

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ESCUELA POLITÈCNICA SUPERIOR DE ALCOY



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

CAMPUS D'ALCOI

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**MÁSTER EN INGENIERÍA, PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN
DE MATERIALES**

**“Estudio del proceso de relajación del PPS reforzado con fibra corta de
carbono”**

Autor:

D. Héctor Gregori Díez

Dirigido por:

Dr. Samuel Sánchez Caballero

Noviembre 2020

RESUMEN

“Estudio del proceso de relajación del PPS reforzado con fibra corta de carbono”

El siguiente proyecto aborda la definición y desarrollo de un modelo matemático que permita definir el comportamiento a largo plazo de materiales compuestos de matriz polimérica termoplástica (PPS) y refuerzo de fibra corta multiaxial (Fibra de Carbono). Además, también se estudiará la influencia de los parámetros de fabricación del material en las propiedades resistentes a fluencia del mismo.

Para ello, se fabricarán las probetas del material compuesto en cuestión bajo diferentes parámetros y condiciones de proceso, posteriormente se diseñará y ensamblará una máquina capaz de realizar los ensayos en cuestión, incidiendo en los sistemas y mecanismos utilizados, así como el software de lectura e interpretación de resultados.

Posteriormente se valorarán los diferentes modelos matemáticos utilizados en la actualidad en materiales o fenómenos de carga similares, y se desarrollará uno propio que se adapte de forma fiel al material y el tipo de ensayo que se va a realizar. De esta forma, una vez realizados los ensayos experimentales de relajación de tensiones, se podrán comparar y verificar así la robustez y adaptabilidad del modelo a diferentes condiciones de ensayo y procesado del material.

Por último, se incidirá también en la influencia de los diferentes parámetros de procesado del material en las propiedades finales medidas del mismo.

Palabras clave: PPS; CF; reforzado; inyección; relajación.

SUMMARY

“Study of the relaxation process in short carbon fiber reinforced PPS”

This Project deals with definition and development of a mathematical model that allows defining or predicting the behavior of a time dependent phenomena such as stress relaxation or creep of a polymeric thermoplastic matrix (PPS) reinforced with short multidirectional fiber (Carbon Fiber). In addition, there will also be studied the material samples manufacturing process (injection) parameters in order to check how they influence in the resistant properties of the material itself.

To achieve that goal, some material samples will be produced under different parameters and process conditions, later on it will be designed and assembled a specific machine in order to be able to perform the proposed tests, focusing on the systems and mechanisms used and considering as well the software and the results interpretation.

The next step is to assess the different mathematical models used nowadays in similar materials or stress phenomena, furthermore a new one will be developed that fits the best way possible to the experimental results seen after the tests are done. This way, after the stress relaxation experimental tests are performed, they will be compared against the mathematical model to verify its robustness and adaptability in different essay boundary conditions and material processing parameters.

Key words: PPS; CF; reinforced; injection; relaxation

RESUM

“Estudi del procés de relaxació del PPS reforçat amb fibra curta de carboni”

El següent projecte tracta la definició y desenvolupament d'un model matemàtic que permeta definir o predir el comportament a llarg termini d'un material compost de matriu polimèrica termoplàstica (PPS) reforçat amb fibra curta multiaxial (Fibra de Carboni). A més a més, també s'estudiarà la influència dels paràmetres de fabricació del material en les propietats resistents a fluència d'aquest.

Per a açò, es fabricaran les provetes del material compost en qüestió baix diferents paràmetres i condicions de procés, posteriorment es dissenyarà i ensamblarà una màquina que permeta fer els assajos pertinents, fent incís als sistemes i mecanismes que la componen, així com al software de lectura e interpretació dels resultats.

Posteriorment es valoraran els diferents models matemàtics utilitzats en l'actualitat en materials o fenòmens de càrrega similars, i es desenvoluparà un model propi que s'adapte de forma fidel al material i el tipus d'assaig que es va a realitzar. D'aquesta forma, una vegada realitzats els assajos experimentals de relaxació de tensions, es podran comparar i verificar així la robustesa i l'adaptabilitat del model front a diferents condicions d'assaig i processament del material.

Per últim, s'incidirà també en la influència dels diferents paràmetres de processament del material en les propietats finals mesurades d'aquest.

Paraules clau: PPS; CF; reforçat; injecció; relaxació

Tabla de Contenidos

RESUMEN.....	3
SUMMARY.....	4
RESUM.....	5
ABREVIATURAS.....	9
LISTADO DE FIGURAS.....	10
LISTADO DE TABLAS.....	13
I. INTRODUCCIÓN.....	14
Motivación del trabajo.....	15
Objetivos del proyecto.....	16
Estado del Arte y Referencias Bibliográficas.....	18
Antecedentes.....	18
Estado bibliográfico actual.....	18
Mecánica de comportamiento del material.....	23
Comportamiento Viscoelástico.....	26
Creep y Relajación.....	30
Creep.....	30
Relajación.....	32
Materiales Compuestos.....	33
Interacción Matriz-Refuerzo.....	37
Elección del Material.....	39
Matriz.....	41
Refuerzo.....	44
II. DEFINICIÓN PARTE TEÓRICA.....	45
Modelos matemáticos.....	46
Modelos.....	48
<i>Maxwell</i>	48
<i>KELVIN – VOIGT</i>	52
<i>Conclusiones</i>	56

<i>Modelo de Burgers</i>	57
<i>Modelo solido lineal estándar</i>	59
<i>Modelo generalizado Kelvin – Voigt</i>	60
<i>Modelo generalizado de Maxwell</i>	61
<i>Modelo comportamiento viscoelastoplástico</i>	62
Modelos de creep:	62
<i>Modelo de Findley</i>	62
<i>Ley Bailey-Norton</i>	63
III. PARTE EXPERIMENTAL	64
Fabricación de la máquina de ensayos	65
Proceso Fabricación Probetas	70
Procedimiento Experimental.....	75
IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	99
Análisis de resultados	100
Conclusiones	111
Referencias.....	115

ABREVIATURAS

PPS	Polisulfuro de Fenileno
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tm	Temperatura de fusión
F	Fuerza (N)
S	Área o sección (mm ²)
σ	Tensión aplicada (MPa).
ξ	Módulo elástico del material (MPa).
ϵ	Deformación unitaria (mm/mm)
μ	Constante viscosa (MPa· s)
CI	Circuito Integrado
W	Peso (g)

LISTADO DE FIGURAS

Ilustración 1: Publicaciones por año en WoS de “PPS”	19
Ilustración 2: Publicaciones por año en Scopus de “PPS”	20
Ilustración 3: Publicaciones por año en WoS de “PPS” y “reinforced”	20
Ilustración 4: Publicaciones por año en Scopus de “PPS” y “reinforced”	21
Ilustración 5: Publicaciones por año en WoS de “creep”, “FRP” y “fiber reinforced polymer”	21
Ilustración 6: Publicaciones por año en Scopus de “creep”, “FRP” y “fiber reinforced polymer”	22
Ilustración 7: Publicaciones por año en WoS de “creep”, “PPS” y “short carbon fiber”	22
Ilustración 8: tensión y deformación en fase.	26
Ilustración 9: deformación en desfase con la tensión.	27
Ilustración 10: deformación remanente plástica en fase con la tensión.....	28
Ilustración 11: deformación remanente plástica en desfase con la tensión.	29
Ilustración 12: etapas del creep (Ibertest).....	30
Ilustración 13: relajación de tensiones en el tiempo. (UPV)	32
Ilustración 14: humectabilidad según la energía superficial del material.....	38
Ilustración 15: esquema químico del PPS [7]	43
Ilustración 16: representación de un elemento elástico (muelle).....	47
Ilustración 17: representación de un elemento viscoso (émbolo o dashpot).....	47
Ilustración 18: modelo de Maxwell	48
Ilustración 19: representación gráfica de fluencia.	50
Ilustración 20: representación gráfica de relajación de tensiones.....	51
Ilustración 21: representación gráfica recuperación elástica y remanente plástica.	52
Ilustración 22: representación Modelo Kelvin-Voigt.....	52
Ilustración 23: representación gráfica de fluencia	54
Ilustración 24: relajación de tensiones en rango elástico (no se aprecia decrecimiento del nivel de tensión si la fuerza aplicada es suficientemente baja).....	55
Ilustración 25: representación gráfica de la recuperación dimensional plástica tras el cese de tensiones.	56
Ilustración 26: modelo de Burgers.	57

Ilustración 27: representación gráfica simplificada del modelo de sólido lineal estándar. [10].....	59
Ilustración 28: modelo generalizado de kelvin-Voigt [10]	60
Ilustración 29: modelo generalizado de Maxwell. [10]	61
Ilustración 30: guía de riel lineal.....	66
Ilustración 31: detalles del CAD de la máquina.	68
Ilustración 32: esquema partes de la máquina.	69
Ilustración 33: esquema proceso de inyección de PPS (los parámetros varían según fabricante). [11] [12]	71
Ilustración 34: relación entre cristalinidad y temperatura del molde durante la inyección. [11] [12]..	71
Ilustración 35: contracción del PPS en la inyección. [11] [12]	72
Ilustración 36: temperatura de deflexión térmica según temperatura del molde durante la inyección. [11] [12]	72
Ilustración 37: resistencia del PPS según la temperatura del molde durante la inyección. [11] [12] ...	72
Ilustración 38: probeta de PPS con 20% de Fibra de Carbono.	73
Ilustración 39: medición de la temperatura del molde en la inyección.	74
Ilustración 40: indicadores de la temperatura del calentador del molde.	74
Ilustración 41: posición de la probeta en la máquina en el proceso de ensayo.....	76
Ilustración 42: visualización de resultados del ensayo sin refinamiento.....	78
Ilustración 43: resultados del ensayo tras la aplicación de la escala logarítmica en el eje X.	79
Ilustración 44: Test 090.....	80
Ilustración 45: Test 867.....	80
Ilustración 46: test de creep y de relajación. (Ibertest/UPV)	81
Ilustración 47: tipo de modelo a utilizar por MatLab.	82
Ilustración 48: detalles del cuadro de resultados tras el “fit” o ajuste de MatLab.	82
Ilustración 49: definición de variables en el programa MatLab	88
Ilustración 50: definición de parámetros de graficación de MatLab.	89
Ilustración 51: introducción de la ecuación en MatLab.	89
Ilustración 52: acotación de la búsqueda del valor de variables previo al cálculo.....	90
Ilustración 53: resultados, valores de las variables y representación gráfica del ajuste.	91
Ilustración 54: tabla de resultados con sus errores relativos que ofrece Matlab tras el ajuste.....	92

Ilustración 55: Gráfica del ensayo de creep.....	94
Ilustración 56: comportamiento teórico de creep con sus 3 etapas bien diferenciadas. (Obtenida de Ibertest)	97
Ilustración 57: Nomenclatura de las medidas de la probeta.....	101
Ilustración 58: Ensayo 000.....	102
Ilustración 59: Test 000.....	103
Ilustración 60: Test 711.....	103
Ilustración 61: Test 867.....	103
Ilustración 62: Test 146.....	105
Ilustración 63: Test 695.....	105
Ilustración 64: Test 090.....	106
Ilustración 65: Test 789.....	106
Ilustración 66: Test 922.....	107
Ilustración 67: Test 284.....	108
Ilustración 68: Test 588.....	109

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: propiedades del PPS [7]	42
Tabla 2: propiedades físicas de las probetas de este grupo.	101
Tabla 3: parámetros del ensayo para cada probeta.	101
Tabla 4: resultados del ensayo para cada probeta.	101
Tabla 5: resultados del ensayo para cada probeta.	102
Tabla 6: propiedades físicas de las probetas de este grupo.	104
Tabla 7: parámetros del ensayo para cada probeta.	104
Tabla 8: resultados del ensayo para cada probeta.	104
Tabla 9: propiedades físicas de las probetas de este grupo.	106
Tabla 10: parámetros del ensayo para cada probeta.	106
Tabla 11: resultados del ensayo para cada probeta.	106
Tabla 12: propiedades físicas de las probetas de este grupo.	107
Tabla 13: parámetros del ensayo para cada probeta.	107
Tabla 14: resultados del ensayo para cada probeta.	107
Tabla 15: propiedades físicas de las probetas de este grupo.	108
Tabla 16: parámetros del ensayo para cada probeta.	108
Tabla 17: resultados del ensayo para cada probeta.	108
Tabla 18: probetas con la fuerza aplicada durante el ensayo y el porcentaje de relajación a un período de tiempo.	110
Tabla 19: probetas con la fuerza aplicada durante el ensayo y el porcentaje de relajación a un período de tiempo. Ordenados por magnitud de fuerza.....	110

I. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Motivación del trabajo

El motivo principal de la elección de analizar, cuantificar y elaborar modelos de predicción para el fenómeno de relajación, es debido a la gran dificultad inherente a este fenómeno, ya que el mismo se produce principalmente a largo plazo (desde 10.000h llegando hasta 350.000h), de conseguir una caracterización completa del mismo. Por ello, se suelen realizar una serie de ensayos de “corta duración” relativamente al tiempo en que se puede suceder dicho fenómeno, y con los resultados que se obtienen se realiza una posterior extrapolación con el fin de lograr predecir de forma considerablemente fiable el comportamiento del material en períodos tan largos.

Por este motivo, existen muy pocos ensayos y trabajos de índole académica que traten este tema, ya que el coste y la dificultad de disponer de recursos y tiempo para su caracterización hacen de este fenómeno uno de los grandes desconocidos de la Ingeniería de Materiales hoy en día. No obstante, este fenómeno es uno de los comportamientos que más requiere de una comprensión teórica y elaboración de modelos, ya que su conocimiento a largo plazo consiste pura y únicamente de lo fiables que puedan ser las predicciones basadas en estos modelos o teoremas.

Debido a esto, no solo se pretende hacer un estudio de los modelos matemáticos existentes y predominantes en la actualidad, sino que se intentará ir más allá, proponiendo modelos que se ajusten mejor a los resultados obtenidos experimentalmente, con el fin de reflejar de forma más realista el comportamiento del material que se ensayará.

Además, otra de las principales necesidades y motivaciones de este trabajo, es el intento de aportar información acerca del comportamiento de los polímeros termoplásticos reforzados bajo situaciones de carga que impliquen largos períodos de tiempo sin variación. Como se ha expuesto previamente, existen multitud de aproximaciones y suposiciones acerca del comportamiento de los mismos bajo acciones de relajación de tensiones, fluencia, creep,... No obstante, las propiedades o parámetros intrínsecos de los modelos matemáticos utilizados para predecir el comportamiento de estos materiales, son característicos y particulares de cada material analizado, por lo que un modelo en particular se ajusta mejor a un material que a otro. De este modo, para cada tipo de material que se desee analizar es requerido un proceso de modelización matemática y de caracterización completa, ya que, a diferencia de ensayos simples de caracterización como el de tracción que únicamente implican factores resistencia de enlaces interatómicos (Módulo de Young), en los ensayos de “creep” o relajación se implican además fenómenos de difusión atómica, movilidad molecular y demás conceptos que añaden complejidad al proceso de simulación teórica del comportamiento del material.

Objetivos del proyecto

La motivación principal de este proyecto surge de la necesidad de obtener datos representativos de materiales compuestos con refuerzo de fibra de carbono en bajos porcentajes y en forma de fibra corta, embebidos en una matriz polimérica, formada por el termoplástico PPS (Poly Phenylene Sulfide) cuando son sometidos a situaciones de cargas constantes en el tiempo, donde, como aliciente, puede influir el aumento de la temperatura para así determinar los valores de resistencia de este material para este tipo de condiciones.

La necesidad de obtención de valores de resistencia del material bajo situaciones de carga constante en el tiempo, viene motivada debido a que existen pocos estudios de caracterización de materiales compuestos y sus propiedades en este tipo de situaciones, y son estrictamente necesarios para algunas aplicaciones, ya que por la naturaleza de este tipo de composites (de matriz termoplástica) los valores de resistencia que se pueden obtener mediante los ensayos clásicos de caracterización (tracción, flexión,...) no son representativos del comportamiento del material cuando las cargas son aplicadas de forma invariable en el tiempo donde fenómenos como la fluencia, "*creep*",... son los que definen las propiedades resistentes del compuesto bajo estas hipótesis de carga a largo plazo.

Estos datos de comportamiento son necesarios debido a que, bajo las restricciones de tendencia actual, donde las simulaciones mediante métodos de elementos finitos cobran tan significativa relevancia en los procesos de diseño y desarrollo en los sectores o ámbitos de tan elevada exigencia como automoción o aeroespacial, es necesario definir modelos de comportamiento que puedan ser modelizados y estudiados para predecir el desempeño que un componente tendrá durante el desarrollo de su vida útil, ya que, los datos obtenidos mediante otros tipos de ensayos de caracterización en aplicación de cargas variables en el tiempo no son representativos de la realidad, y por tanto no permiten conocer el comportamiento real del material en estos casos tan concretos.

Por otra parte, se desea estudiar el comportamiento bajo las hipótesis de carga mencionadas previamente, de un material como el PPS, ya que se pretende establecer este tipo de termoplástico técnico como una de las principales alternativas a los predominantemente utilizados termoestables para el conformado de la matriz de diferentes tipos de composites, con el fin de abaratar costes de materia prima, permitir la fabricación de geometrías más complejas y proporcionar factibilidad a uno de los problemas más destacados de los últimos tiempos, la reciclabilidad. Por todas estas razones, se pretende observar si el PPS se puede consolidar como una alternativa más que viable bajo situaciones de comportamiento como las ya mencionadas con anterioridad en sectores de la más elevada exigencia.

Además, a modo de objetivos más específicos sobre el proyecto en cuestión, se pretende determinar si la orientación aleatoria de las fibras de refuerzo en composites con bajos porcentajes de refuerzo influye de manera significativa en el comportamiento bajo condiciones de fluencia, relajación de tensiones, "*creep*" y demás fenómenos que se caracterizarán durante el transcurso del proyecto, con el fin de definir útiles parámetros de diseño y fabricación en componentes que vayan a verse sometidos a situaciones en que los fenómenos aquí descritos cobren especial relevancia.

Por otra parte, como objetivos específicos del proyecto, también se pueden incluir los siguientes:

La elaboración (diseño y ensamblaje) de una máquina que pueda realizar los ensayos mencionados anteriormente y proporcionar una medición y monitorización de los resultados durante el tiempo de ejecución del ensayo. Para ellos se hará uso del material existente en el laboratorio donde se llevará a cabo la completa ejecución del proyecto. La elaboración de este tipo de máquina, de la cual se hablará en un apartado posterior, responde a las necesidades tan especiales que requieren este tipo de ensayos en particular, ya que las máquinas tradicionales de ensayos universal con las que hasta ahora se contaba, no pueden satisfacer las necesidades de este tipo de ensayos de aplicación de cargas durante grandes períodos de tiempo.

La obtención de parámetros resistentes del material bajo las hipótesis de carga correspondientes a las situaciones y fenómenos físicos que se desean ensayar, con la finalidad de poder establecer una correlación con la mayor aproximación posible a la realidad con los modelos matemáticos evaluados y poder determinar una forma teórica de simular y predecir el comportamiento del material en los casos de carga mencionados de forma fiable.

La influencia de los parámetros de procesado del material en los valores de resistencia referentes a fenómenos de larga duración como la fluencia lenta y la definición de que parámetros de procesamiento son óptimos para asegurar la mejor estabilidad dimensional del material bajo la acción de cargas constantes en el tiempo.

Estado del Arte y Referencias Bibliográficas

Antecedentes

Como se ha mencionado en los apartados previos, la necesidad del estudio de este tipo de fenomenología cobra cada vez más relevancia en la actualidad, sobre todo cuando se habla de aplicaciones de elevadas exigencias técnicas.

El uso tradicional de materiales metálicos o aleaciones de los mismos, ha sido la idea predominante hasta hace relativamente poco tiempo. No obstante, en la actualidad, con la cada vez más creciente investigación en materiales compuestos y la necesidad de usar productos que disminuyan el peso del sistema, así como los costes económicos y energéticos asociados al proceso de producción del material, se puede apreciar un cambio de tendencia a usar materiales más avanzados que posean características similares a los llamados “tradicionales”.

Por estas razones es por las que cada vez se puede observar un uso más extendido de diferentes composites, ya que, dada su naturaleza, poseen una flexibilidad extrema debido a la posibilidad de combinación de diferentes matrices con diferentes refuerzos, para ajustar así un material de forma muy específica a una aplicación o una necesidad.

No obstante, si bien los materiales tradicionales metálicos y sus aleaciones eran relativamente fácil de cuantificar y predecir su comportamiento bajo diferentes condiciones o situaciones, en el caso de los composites es muy diferente. Los diferentes fenómenos de interacción entre matriz y refuerzo, además de su marcado carácter anisotrópico en muchos casos y que diferentes características del mismo vienen definidas por la matriz y otras por el refuerzo, hacen que la determinación de modelos de predicción de comportamiento de estos materiales sea mucho más compleja, y por lo tanto exista una bibliografía muy inferior respecto a este tema que con los ya extendidos materiales tradicionales.

Estado bibliográfico actual

Como se ha mencionado en el correspondiente apartado, este proyecto está centrado en el uso del PPS (Poly-Phenylene Sulfure) reforzado con fibra de carbono corta multidireccional, ya que este compuesto presenta una serie de propiedades muy interesantes, las cuales permiten la utilidad de este material en multitud de aplicaciones con medias-elevadas exigencias mecánicas.

Como se conoce, el refuerzo de fibra de carbono provee de excelentes propiedades mecánicas al polímero con el que se mezcla. No obstante, gran parte de las propiedades estructurales dependen de la matriz, y que en este caso particular (PPS), son especialmente particulares, ya que se trata de un termoplástico técnico.

Algunas de las propiedades que hacen a este polímero tan atractivo para determinados usos son:

- Elevada rigidez a temperatura ambiente, debido a su alta temperatura de transición vítrea ($T_g = 80^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$).

- Gran resistencia térmica y posibilidad de sometimiento a altas temperaturas de trabajo, debido a su elevada temperatura de fusión ($T_m = 270^{\circ}\text{C} - 280^{\circ}\text{C}$).
- Posibilidad de reciclado del composite, ya que, al ser la matriz termoplástica, permite su fusión y vuelta al ciclo de conformado.
- Gran resistencia a ataques químicos y agentes ambientales. No existe disolvente para el PPS por debajo de 200°C .

Además de las propiedades que caracterizan este composite, el hecho de poder reutilizarlo para el conformado de nuevos componentes, permite la utilización de material reciclado en aplicaciones con menor carga estructural, por lo que su aplicación puede ser extendida a ámbitos donde el elevado coste del material virgen ocasionaría su descarte automático, debido a los pocos requerimientos mecánicos de la aplicación, ya que el proceso de reutilización del material ocasiona una disminución significativa de los costes de adquisición de materia prima.

Es debido a esta serie de factores que en la revisión bibliográfica realizada se ha podido observar un cada vez mayor número de publicaciones sobre estudios acerca de este material, tanto puro como reforzado.

En primer lugar, se ha realizado una búsqueda tanto en Web of Science, como en Scopus, introduciendo como única palabra clave “PPS”, con el fin de observar la cantidad de publicaciones que incluyen este material como objeto de investigación. Los resultados de las publicaciones en el rango de los últimos 12 años se pueden apreciar en las siguientes gráficas:

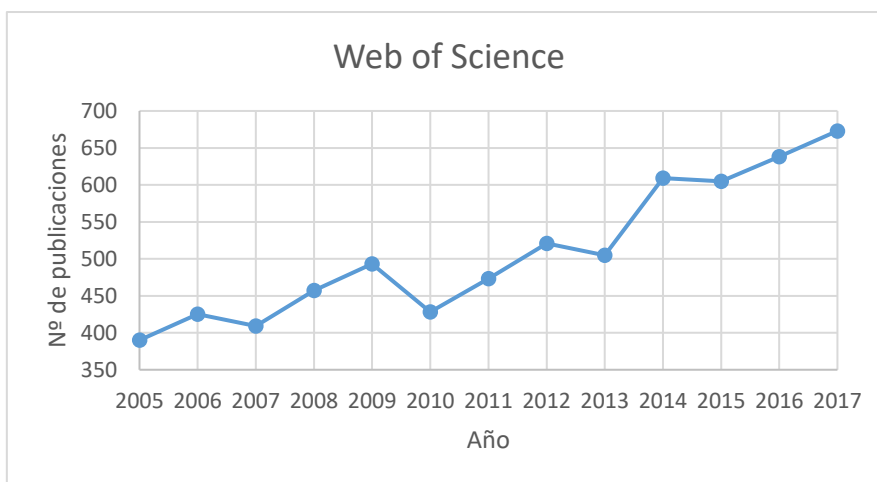


Ilustración 1: Publicaciones por año en WoS de “PPS”

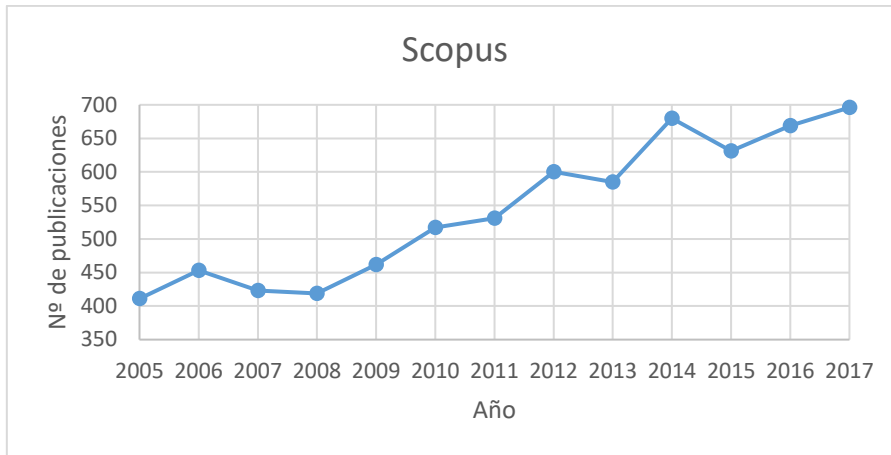


Ilustración 2: Publicaciones por año en Scopus de "PPS"

En estas gráficas se puede observar un creciente número de publicaciones en los últimos años, lo que indica que este polímero goza de un papel cada vez más importante en el mundo de los plásticos técnicos, debido a las propiedades anteriormente descritas.

En segundo lugar, se ha realizado una búsqueda en los mismos servidores mencionados previamente, con las palabras clave "PPS" y "reinforced". Con esta búsqueda se pretende cuantificar la cantidad de publicaciones que estudian bien el comportamiento, propiedades o potenciales aplicaciones del PPS al reforzarlo con diferentes tipos de fibras. Los resultados de la búsqueda se presentan a continuación:

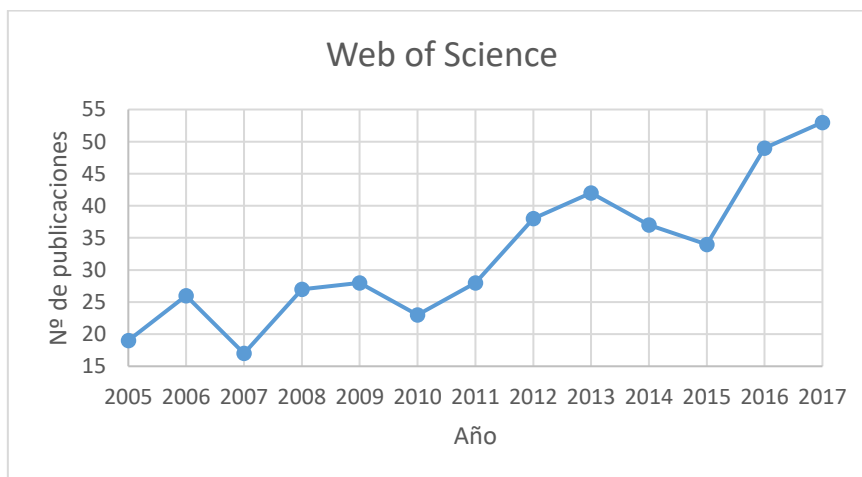


Ilustración 3: Publicaciones por año en WoS de "PPS" y "reinforced"

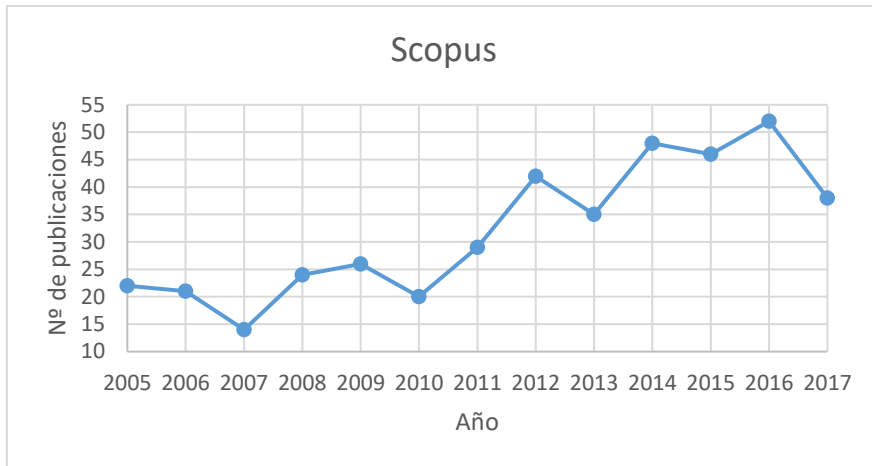


Ilustración 4: Publicaciones por año en Scopus de “PPS” y “reinforced”

Aquí se puede observar, como a excepción de las publicaciones de la base Scopus que decrecen ligeramente en el último año, generalmente, la evolución temporal en los últimos tiempos, indica que han sufrido una creciente tendencia a investigar o caracterizar composites con matriz de PPS. Por ello se puede determinar que existe una cada vez más creciente implementación en diferentes sectores los termoplásticos técnicos de grandes prestaciones como el PPS con refuerzos de fibras.

Por último, al ser el objetivo principal de este proyecto la caracterización del “creep” del material, se ha realizado una búsqueda en ambos repositorios de artículos que traten acerca del estudio del *creep* en la familia de materiales de compuestos, y, posteriormente en el composite analizado en el presente proyecto, con el fin de obtener modelos de estudio donde basarse en la realización de los métodos experimentales, y la posibilidad de comparar resultados y verificar la correcta ejecución de los ensayos realizados.

La primera búsqueda se ha realizado introduciendo las palabras clave “creep” y “FRP”, cuyas últimas siglas hacen referencia a “*fiber reinforced polymer*”, con el fin de estudiar la cantidad de publicaciones que hacen referencia a ensayos de *creep* o fluencia en materiales compuestos, independientemente del material que usen para el refuerzo, y cuyos resultados se exponen a continuación:

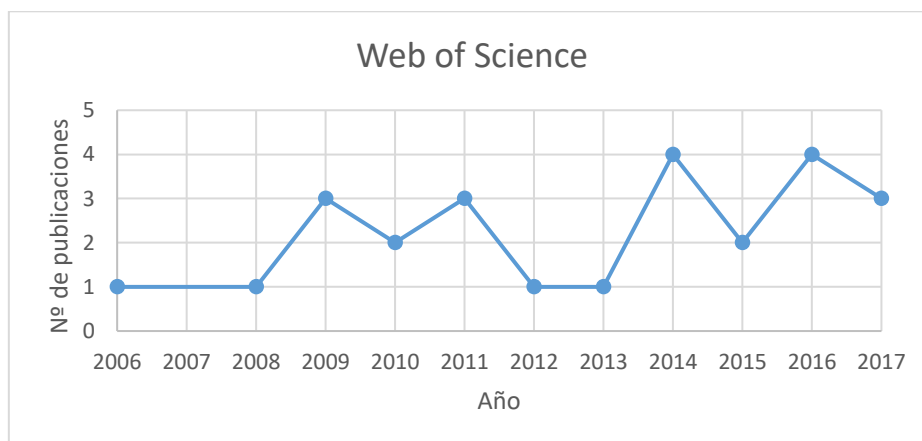


Ilustración 5: Publicaciones por año en WoS de “creep”, “FRP” y “fiber reinforced polymer”

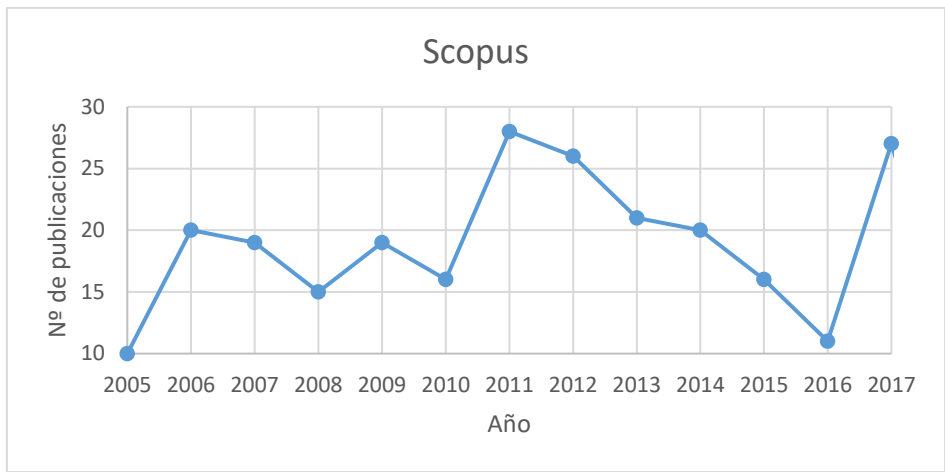


Ilustración 6: Publicaciones por año en Scopus de “creep”, “FRP” y “fiber reinforced polymer”

En este caso se puede observar como en la base de datos Web of Science el número de publicaciones posee una tendencia creciente, no obstante, en la base de datos Scopus se aprecia una tendencia decreciente en los últimos años, que, sin embargo, comienza otro crecimiento a partir del 2017 (último año analizado). Con ello se puede determinar que existe una creciente incentivación en el estudio de esta propiedad de fluencia de cadenas poliméricas bajo aplicación de cargas constantes en el tiempo (*creep*), sobre todo en materiales compuestos (FRP).

La última búsqueda realizada se ha llevado a cabo introduciendo las palabras clave “*creep*”, “*short carbon fiber*” y “*PPS*”. Con el fin de poder comprobar si existen estudios realizados de este tipo, y poder así establecerlos como precedentes para la observación de proceso experimental y la comparación de resultados. Los resultados se presentan a continuación:

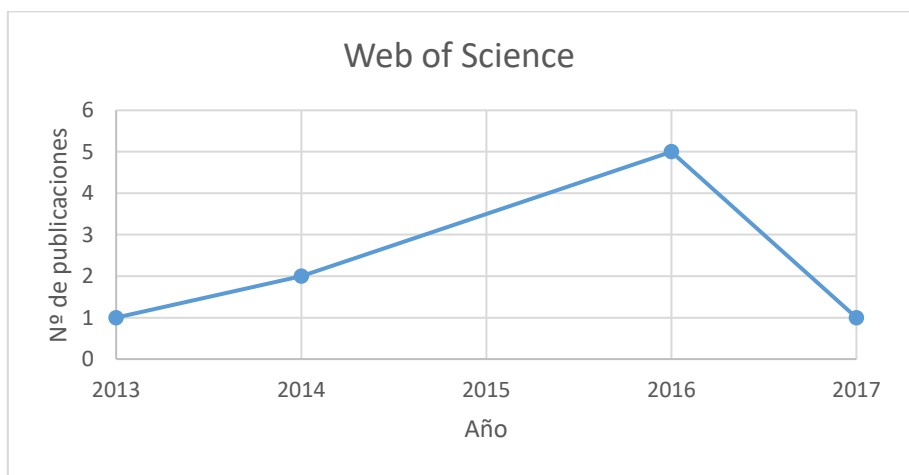


Ilustración 7: Publicaciones por año en WoS de “creep”, “PPS” y “short carbon fiber”

Aquí se puede observar que existen muy pocos estudios realizados que tengan en cuenta la caracterización del *creep* u otros fenómenos de larga duración en composites de fibra de carbono con matriz de PPS, con lo que se puede determinar que es un campo de investigación aún muy inexplorado.

Por otra parte, buscando en base a “PPS”, “Stress Relaxation” y “Short carbon fiber” no se ha obtenido ningún resultado en ninguno de los mencionados repositorios. [1]

Mecánica de comportamiento del material

En primer lugar, la teoría clásica de elasticidad de materiales siempre había tenido en cuenta como históricamente, el comportamiento de los materiales que hoy conocemos como viscoelásticos se podía modelar con ecuaciones completamente independientes de la variable tiempo. No obstante, estos modelos no representaban de forma fidedigna los datos obtenidos experimentalmente en la realidad.

Por este motivo se planteó la posibilidad de asemejar el comportamiento de este tipo de materiales a dos elementos completamente diferentes, y cuya mecánica de funcionamiento se conoce perfectamente. Estos son: un resorte o muelle, el cual asemeja un comportamiento puramente elástico, es decir, la energía de deformación se almacena en el seno del material, y se libera cuando cesa el estado tensional. El otro elemento es un cilindro amortiguador o “dashpot”, el cual asemeja un comportamiento puramente viscoso, es decir, el mismo comportamiento que un líquido no newtoniano, de forma que la energía de deformación es casi completamente disipada por efectos de fricción interna, en forma de calor, produciendo que tanto la deformación inicial como la relajación hasta el estado inicial posea un desfase temporal con la aplicación o cese de la tensión aplicada, conllevando que exista la dependencia del tiempo en la modelización de este sistema.

Por una parte, se encuentra el comportamiento puramente elástico, este se basa en la proporcionalidad entre tensiones aplicadas a un sólido y las deformaciones producidas en él. Este comportamiento se representa mediante la Ley de Hooke, e indica que un material sufre una deformación de forma instantánea cuando se aplica una tensión sobre él, y vuelve a su estado original inmediatamente cuando la tensión es suprimida (si la tensión no supera el límite elástico).

Por otra parte, se encuentra el comportamiento puramente viscoso, el cual está basado en fenómenos de esfuerzos de cizalla en el seno del material, los cuales producen una disipación energética en forma de pérdidas por calentamiento, lo que se traduce en una deformación dependiente del tiempo (y normalmente no lineal) del material bajo la acción de tensiones externas.

Los materiales viscoelásticos poseen una combinación de las dos propiedades descritas anteriormente, en estos materiales, los fenómenos de elasticidad están ligados a las uniones atómicas existentes dentro de los planos cristalográficos, mientras que los fenómenos de viscosidad están ligados a la difusión de átomos en la estructura del material.

Dentro de la relación existente en un material viscoelástico como un termoplástico, estos se pueden catalogar según diferentes tipos de comportamiento o relación entre tensiones y deformaciones:

- Newtonianos: Si el material muestra una respuesta lineal, es decir, las deformaciones son directamente proporcionales a la magnitud del estado tensional aplicado.
- No Newtoniano: Si el material muestra una respuesta no lineal entre las tensiones y deformaciones.

También cabe mencionar que los materiales puramente viscoelásticos poseen una serie de propiedades particulares, como las que se muestran a continuación:

- Se produce un ciclo de histéresis en un ciclo de carga y descarga del material. Es decir, cuando el material es sometido a una tensión, alcanza una deformación, sin embargo, al suprimir el estado carga aplicada, la deformación no decrece proporcionalmente, sino que lo hace siguiendo un camino distinto, es decir, con otra relación entre tensión deformación. El área encerrada en el interior de la curva de este fenómeno, corresponde a la energía disipada por efectos de fricción interna debido a las tensiones de cizalla producidas en el seno del material. En la imagen se ilustra gráficamente.
- Se produce una relajación de tensiones. Este fenómeno sucede al aplicar una carga constante en el tiempo, observándose a su vez, que el estado tensional existente en la probeta de material disminuye a medida que avanza el ensayo. El efecto es debido principalmente a que, al aplicar una carga constante a un material termoplástico, este sufre una reordenación de su estructura interna hasta alcanzar el estado de mínima energía. Como se ha expuesto previamente, los materiales termoplásticos están formados por cadenas lineales de monómeros que a menudo se encuentran replegadas o enrolladas formando estructuras que necesitan la mínima cantidad de energía para mantener su forma en estado de reposo. No obstante, al aplicar una carga, estas se desenrollan o despliegan hasta formar una estructura manteniendo el estado de mínima energía para el nuevo estado tensional aplicado sobre el material. Por eso, este fenómeno es dependiente del tiempo, ya que la reestructuración interna no es un proceso inmediato, sino que las cadenas moleculares van variando su estructura lentamente en función de la carga aplicada, manteniendo siempre el equilibrio entre la tensión aplicada externamente y la tensión de unión atómica entre las cadenas.

Debido a esto, cuando la carga es superior al límite en que el material es capaz de reestructurarse manteniendo la integridad de su forma, la probeta sufre una estricción, sucedida de una rotura.

Este fenómeno se acrecienta a medida que se incrementa la temperatura, ya que de este modo las cadenas poseen menor compacidad (menor densidad) y poseen mayor libertad de movimiento.

- Se produce el fenómeno conocido como “creep”, objeto principal de estudio en este proyecto. Este consiste en un proceso similar al explicado en la relajación de tensiones, aplicado a un tipo distinto de ensayo.

En este caso, el ensayo consiste en la pretensión de una probeta a un estado tensional constante en el tiempo. Debido al efecto de la reordenación de la estructura interna expuesto anteriormente, para mantener el estado tensional constante en el tiempo, y debido a que la probeta sufre una deformación

en el sentido de aplicación de la carga uniaxial, sufre una disminución progresiva de su sección, por lo que, considerando que el estado tensional es igual a la fuerza aplicada dividida entre la superficie normal a la que es aplicada ($s = F/S$), al disminuir el área de la sección, se debe ir reduciendo la carga aplicada, con el fin de mantener la tensión en un valor constante.

Por lo tanto, este ensayo consiste en la disminución de la carga de forma progresiva, manteniendo la tensión constante en el seno del material, observando como por efectos de la reordenación interna de cadenas poliméricas, este sufre una deformación dependiente del tiempo.

A modo de disminución de la susceptibilidad a sufrir este fenómeno, existen diferentes mecanismos de actuación para otorgar a materiales termoplásticos una mejor resistencia al "creep". Por una parte, el aumento del peso molecular del polímero causa un mayor de uniones o "bonding" entre los radicales de las cadenas poliméricas, es decir, posee un mayor número de oportunidades para acoplamiento entre cadenas, lo que le confiere una mayor resistencia a fenómenos de reordenación interna. Así pues, el mayor grado de cristalinidad de un polímero confiere una mayor resistencia a "creep". Por otra parte, la adición de anillos aromáticos a la estructura le confiere mayor rigidez estructural y evitan que el efecto de la reordenación de cadenas sea tan abrupto. Ambos métodos se suelen utilizar para conferir estabilidad térmica a los materiales poliméricos.

Existen dos tipos de "creep" para cargas de trabajo ubicadas en la parte inferior del límite elástico del material: Creep lineal dependiente del tiempo, Creep logarítmico dependiente del tiempo. Esto es característico de cada material según su estructura interna.

Comportamiento Viscoelástico

A modo de definición de lo que comprende el comportamiento viscoelástico, se pueden definir varios tipos de respuesta o comportamientos individuales, que, al ser combinados, otorgan la propiedad de viscoelasticidad en un material. Más adelante se proporcionará una perspectiva más focalizada de estos tipos de respuesta, aplicadas a cada una de las fases de comportamiento que se pretenden analizar en los ensayos que se van a ejecutar para la realización de este proyecto.

Estos tipos de respuesta se pueden organizar o clasificar de la siguiente manera:

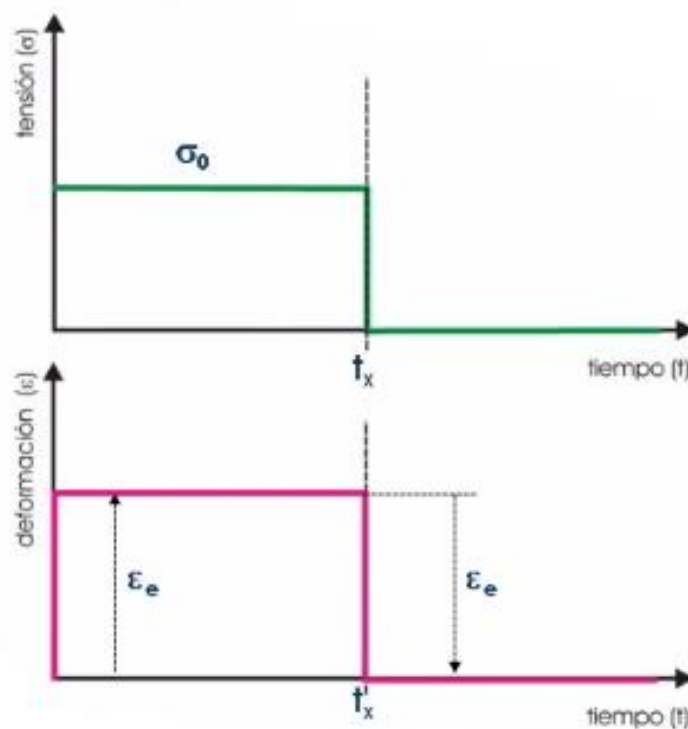


Ilustración 8: tensión y deformación en fase.

- Componente elástica: respuesta inmediata. Esta se produce únicamente siempre en el tramo lineal de una curva de tensión – deformación de un material. El comportamiento en esta zona de actuación se sucede de la siguiente manera, una fuerza siempre inferior al límite elástico del material es aplicada, en consecuencia, el material sufre una respuesta o deformación de carácter inmediato. Además, una vez la tensión es removida, el material retorna a su forma original, ya que la energía utilizada en la aplicación de la carga, es almacenada y revertida completamente por el material.

- Componente viscoelástica: respuesta retardada en el tiempo. Este tipo de comportamiento es apreciado en materiales cuyo comportamiento no es elástico puramente, sino que poseen una componente viscosa. Este fenómeno se basa principalmente en la existencia de un desfase temporal entre la aplicación de tensiones y la generación de deformaciones en el material, es decir, se produce

una respuesta dependiente del tiempo. Por este motivo, se puede apreciar como al aplicar una carga a un material se produce una primera respuesta de deformación elástica e inmediata, y posteriormente continua con el proceso de deformación, creciente en el tiempo (bajo la aplicación de una carga constante) hasta alcanzar el máximo valor. De igual forma sucede cuando se elimina la carga previamente aplicada, el proceso de relajación consta de dos partes, una elástica en la que el material recupera una parte de la deformación producida de forma instantánea, y una segunda fase donde la recuperación hasta el estado deformacional inicial se produce de forma dependiente del tiempo (siempre que no se haya superado el límite elástico como se explicará a continuación).

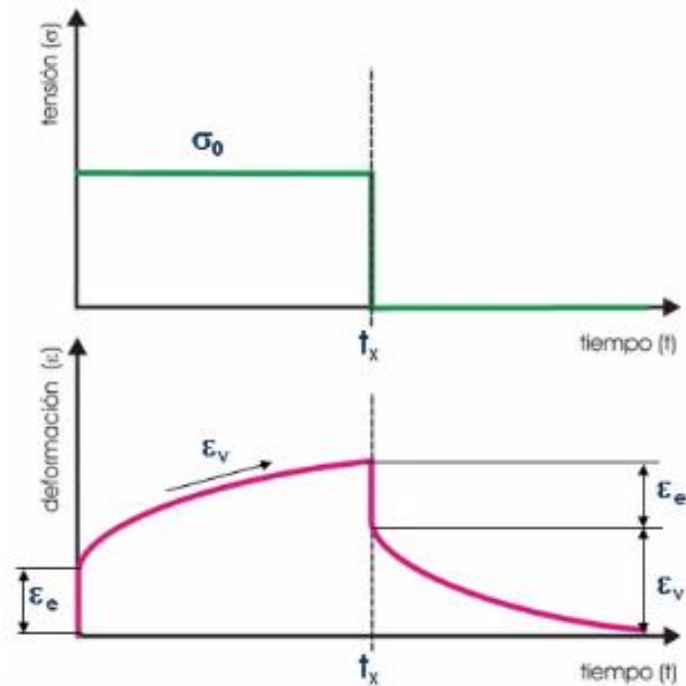


Ilustración 9: deformación en desfase con la tensión.

- Componente plástica: respuesta no recuperable. La respuesta del tipo plástica empieza a darse a partir de que se supera el límite elástico del material, y por consecuencia, se excede de la zona lineal elástica. Esto da lugar a dos fenómenos, el primero es que en esta zona la relación entre tensiones y deformaciones deja de ser lineal, para modelizar este tramo de comportamiento se deben utilizar ecuaciones del tipo exponenciales (por ejemplo, ecuación de Hollomon). El segundo, es que una vez alcanzada esta zona de trabajo en un material, cuando se elimina la carga aplicada, el material, en su proceso de relajación, no vuelve completamente al estado inicial, ya que, debido a las características de la deformación plástica, existe una parte de la deformación que es permanente.

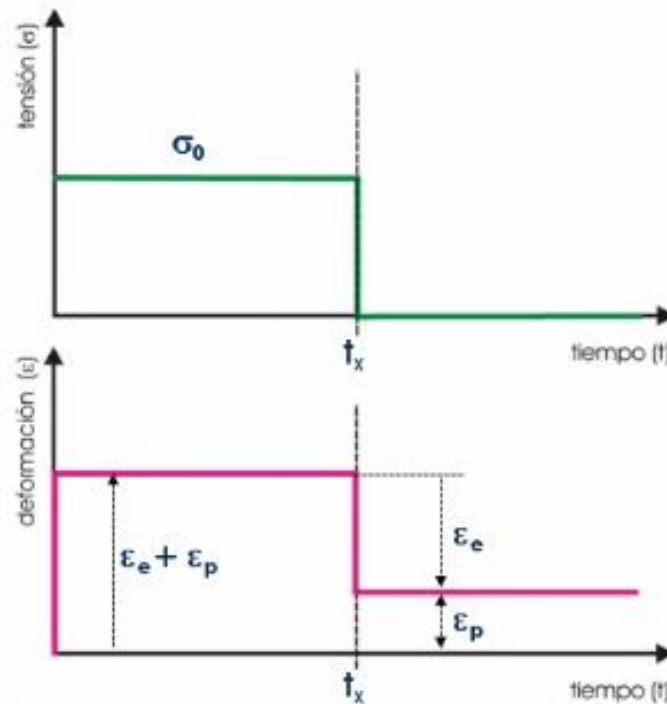


Ilustración 10: deformación remanente plástica en fase con la tensión.

- Componente viscoplástica: Comportamiento viscoelástico con deformaciones permanentes. Por último, queda añadir el comportamiento que engloba todos los anteriores: el comportamiento viscoplástico. Este comportamiento se caracteriza por sucederse cuando se supera el límite elástico del material, y el estado tensional se mantiene en el tiempo. Debido a este fenómeno, el comportamiento sigue las mismas pautas descritas en el viscoelástico, con la adición de poseer una parte de las deformaciones de carácter permanente. Cuando se aplica una carga superior al límite elástico del material, y se deja constante en el tiempo, el material sufre una deformación inicial elástica e inmediata, y secuencialmente sufre una deformación viscosa dependiente del tiempo. Seguidamente, al eliminar la carga aplicada al material, este sufre una primera relajación instantánea y lineal, seguida de una relajación lenta dependiente del tiempo (debido a la viscosidad), no obstante, a diferencia del comportamiento viscoelástico, esta relajación no se produce hasta que el estado deformacional del material es equivalente al estado inicial del mismo, sino que la relajación viscosa se produce de forma asintótica hasta alcanzar un valor diferente a 0, es decir, se produce la existencia de deformaciones remanentes y de carácter permanente en el material.

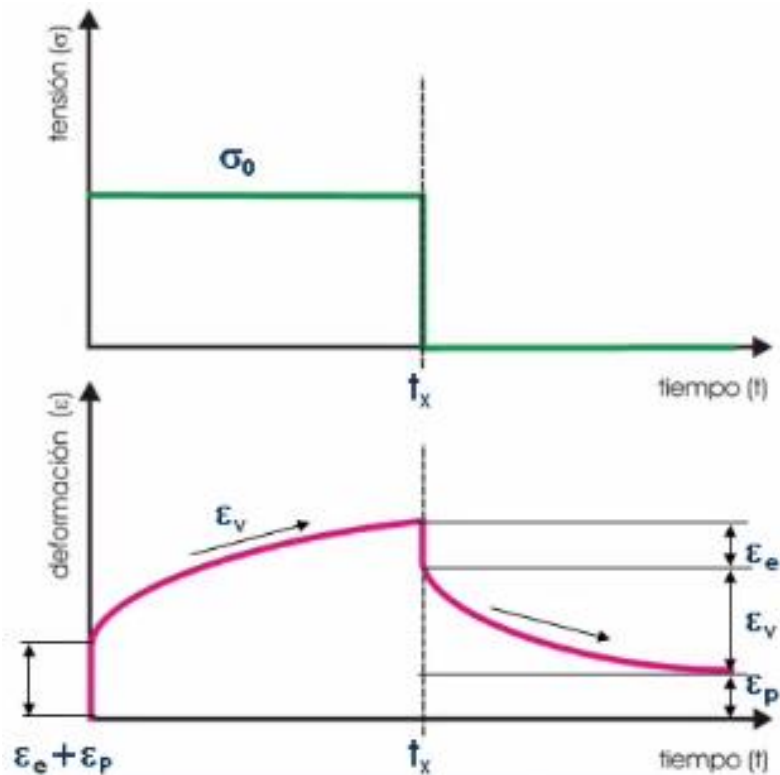


Ilustración 11: deformación remanente plástica en desfase con la tensión.

Los tipos de comportamiento elástico y plástico puramente, son modelos de comportamiento que se asemejan al comportamiento real de los metales, ya que poseen elasticidad y plasticidad, pero debido a que su estructura se basa en la ordenación de cristales en subestructuras llamadas granos, la única forma de estos de variar permanentemente su estructura es mediante fenómenos de dislocación, los cuales no dependen puramente de la variable tiempo, sino en el exceso de fuerza con respecto a la resistencia de unión atómica. De este modo, se puede definir que en los materiales metálicos los fenómenos de “creep” o deformaciones dependientes del tiempo son menos comunes que en los materiales poliméricos, y de grado no tan acusado como estos últimos.

Por otra parte, se encuentran los materiales poliméricos, en especial los termoplásticos, que se ajustan más a los modelos de comportamiento representados por los fenómenos de viscoelasticidad y viscoplasticidad (además de la elasticidad y plasticidad) cuando entra en juego la variable tiempo. Esto se debe principalmente a que, a diferencia de los metales, la estructura interna de los polímeros está formada por largas cadenas moleculares, cuya unidad de repetición es el monómero. Estas cadenas se encuentran con plegadas o enrolladas sobre sí mismas, de modo que, al aplicar una carga, estas poco a poco (después de la fase de respuesta elástica) se desenrollan, hasta alcanzar un estado de equilibrio entre las fuerzas internas de unión molecular y las cargas aplicadas de forma externa. Así se produce el fenómeno de “creep” que se observa tan a menudo en estos materiales. [2]

Creep y Relajación

Creep

Otro apartado interesante a analizar, es la graficación e interpretación de los ensayos de creep. Cuando se realiza un ensayo de caracterización de creep, normalmente suele tener una estructura como la que se mostrará en la siguiente tabla. La correcta interpretación de esta información en su división por tramos o partes puede resultar de gran ayuda para comprender el comportamiento de un material sometido a este tipo de ensayos, además de conocer las diferentes etapas del proceso de creep.

Observando la imagen modelo, se puede dividir el ensayo en tres etapas bien diferenciadas:

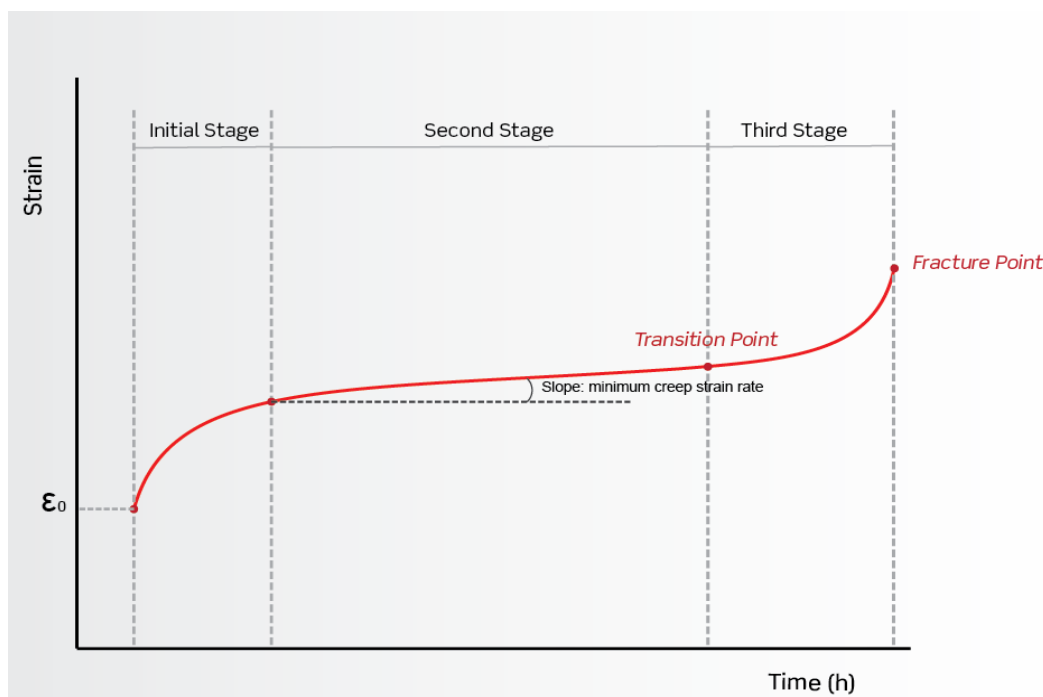


Ilustración 12: etapas del creep (Ibertest)

- Creep primario. Este es el primer tramo de la curva, el cual se puede apreciar que posee una pendiente muy elevada, lo que ocasiona que la deformación o relajación en este material se produzca en un período de tiempo muy corto, es decir, este tipo de deformación no posee dependencia de la variable tiempo. Esto se debe a que en esta primera fase de la deformación o relajación que sufre un material tras la aplicación de una tensión o el cese de la misma, el comportamiento del material se encuentra en el rango elástico, por lo que, como se ha explicado en apartados anteriores, su efecto es de inmediata apreciación. Por otra parte, esto también indica que al estar las deformaciones del material comprendidas en el tramo elástico, su recuperación se realiza de forma íntegra y sin ocasionar deformaciones residuales permanentes. Todos los materiales poseen esta etapa, ya que todos los materiales, incluso los polímeros que poseen un marcado carácter plástico, contienen un rango de

elasticidad que permite la deformación y recuperación inmediata. También cabe mencionar, que este tramo del ensayo será más importante o ocupará una mayor parte de la gráfica en aquellos materiales cuya estructura interna sea amorfa, con respecto a los materiales cuya estructura posea un elevado grado de cristalinidad. Esto se debe a la mayor cantidad de deformación que proporciona el desenrollado de las cadenas poliméricas en estos materiales, que poseen menor cantidad de enlaces de entrecruzamiento de cadenas, lo que les confiere mayor capacidad de movimiento.

- Creep secundario. En este segundo tramo de la gráfica se puede observar como la deformación instantánea (elástica) inicial llega a su límite, e inmediatamente las siguientes fases de elongación transcurren en un período más largo de tiempo en el que la pendiente de la función en este tramo es constante. Esta fase empieza cuando la elongación elástica del material llega a su tope para la tensión definida por el ensayo, y es aquí cuando empiezan a sucederse los fenómenos más trascendentales y a la vez perjudicadores del creep en los polímeros: El desplazamiento de cadenas. Esto consiste, como ya se ha explicado previamente, en la reorganización de las cadenas poliméricas en el seno del material para alcanzar el mínimo nivel de energía tras verse sometido a un nuevo estado tensional. Este es un proceso de relajación, ya que a medida que incrementa la deformación en el material, se reduce el estado tensional medido en el seno del material. La capacidad de las cadenas para “moverse” de forma relativa entre ellas depende fundamentalmente de la cantidad de enlaces que existan entre ellas, además de los grupos radicales laterales. Es por este motivo que los polímeros termoplásticos, los cuales suelen estar constituidos por cadenas lineales, con pocos enlaces relativos entre ellas, poseen mucha facilidad de deformación en estas circunstancias, o lo que es lo mismo, poseen baja resistencia a fenómenos de deformación bajo tensiones constantes (relajación o creep). Por ello, una de las principales soluciones que se implementan para la mejora del comportamiento de estos materiales frente a este tipo de situaciones, es provocar fenómenos de entrecruzamiento entre cadenas (mediante curados o aditivos) y asemejar al máximo posible la estructura a la que caracteriza a los materiales termoestables: estructura de cadenas reticuladas. De esta forma, al haber mayor cantidad de enlaces entre las diferentes cadenas, existe mayor dificultad en romper o dislocar los mismos y consentir así la deformación mencionada. Por otra parte, en los materiales que poseen un mayor grado de cristalinidad, esta parte de la función no se presenta de la misma forma, ya que debido al fenómeno de “strain hardening” que tiene lugar, cada vez que se produce un movimiento en la estructura interna (deformación) es equilibrado por el endurecimiento debido a la plasticidad del material, por lo que la sucesión de deformaciones en este tramo, van sucediéndose en orden de velocidad decreciente, a medida que el endurecimiento por deformación va incrementando. Por lo tanto, en este tramo, para este tipo de materiales, no será una recta con pendiente fija (lineal), sino que irá acercándose a un límite de forma asintótica.

Creep terciario. En este último tramo de la gráfica, se puede apreciar un cambio en la pendiente de la función, la cual deja el estado de deformación a velocidad constante bajo el que se encontraba hasta este punto, y empieza un nuevo tramo con una velocidad de deformación muy superior hasta que finaliza con la rotura del material. Este fenómeno se debe a que bajo la acción de los efectos de

movimiento de cadenas poliméricas, se llega a un estado en el que en el punto de máxima concentración de tensiones la deformación es tan elevada que imposibilita el alcance de una situación de equilibrio entre la tensión aplicada de forma externa y el estado tensional alcanzado en el seno del material, lo que conlleva a una estricción de la zona más crítica implicada, y subsecuentemente el fallo por rotura del material en dicha zona.

Relajación

En cuanto al fenómeno de relajación de tensiones, este fenómeno se puede explicar en base a algunas de las definiciones dadas en apartados anteriores. Normalmente los materiales que se ven sometidos a un estado tensional suelen reorganizar su estructura interna mediante dislocaciones en caso de metales, así como en movimiento de cadenas en el caso de polímeros, con la finalidad de reducir el estado tensional (inducido por una tensión externa) en el seno del material hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio entre el material y la fuerza aplicada al mismo.

Este fenómeno es lo que caracteriza el proceso de relajación de tensiones. Para el caso que ocupa a este proyecto, la relajación que se produce en un material compuesto de matriz termoplástica es debido a la reorganización o movimiento de las cadenas poliméricas que componen el material. Por ello se puede observar cómo en una gráfica representativa de este fenómeno existe, desde el momento en que se aplica una tensión externa, una caída en el estado tensional en el interior del material, proporcional a la elongación del mismo, hasta alcanzar un punto en el que, debido a la igualación de tensiones o estado de equilibrio entre el material y la fuerza externa aplicada, las tensiones dejan de decrecer. Esto confiere a la función de relajación de tensiones un carácter asintótico.

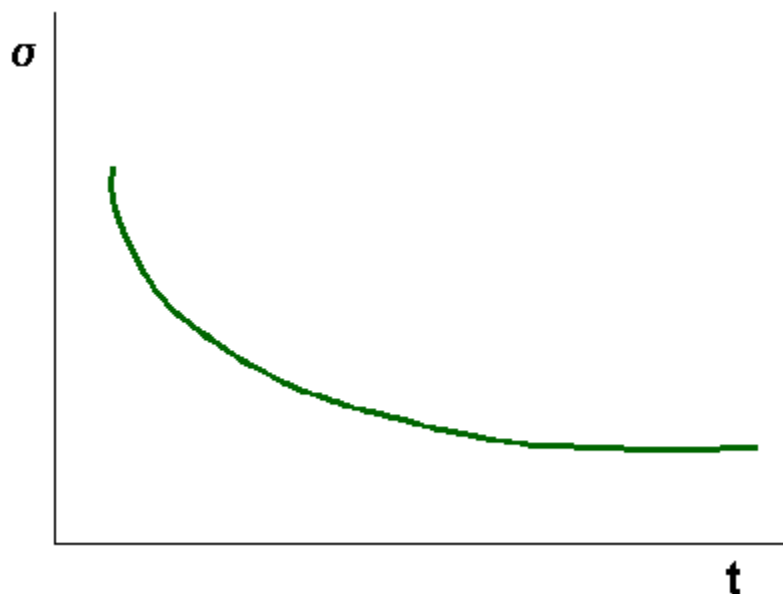


Ilustración 13: relajación de tensiones en el tiempo. (UPV)

Materiales Compuestos

En este apartado, a modo de introducción, se definirá amplia y detalladamente el concepto de materiales compuestos o composites, definiendo sus características principales, así como una clasificación atendiendo a diferentes criterios y los métodos de procesado existentes.

En primer lugar, se realizará una revisión acerca de la propia definición de material compuesto, ahondando en el paradigma del mismo y las variedades con las que se pretende trabajar a lo largo de este proyecto.

Un material compuesto o composite, es una unión de varios materiales, con naturalezas y propiedades muy diferentes entre ellos, cuyas propiedades conjuntas (es decir, en el material resultante después de la unión) son superiores a las de los materiales por separado.

Este tipo de materiales es ampliamente utilizado debido principalmente a las ventajas que presentan en el ámbito de propiedades mecánicas y resistentes con relación a su peso. Estos materiales son extremadamente resistentes a la vez que ligeros, y el hecho de que al estar compuestos principalmente por matrices poliméricas, cuyos procesos de fabricación se basan en los procesos de fabricación de polímeros tradicionales, ofrece un amplio abanico de formas y geometrías, lo que, junto con sus excelentes propiedades específicas, les confiere el carácter de materiales avanzados y con gran capacidad de uso en multitud de aplicaciones que los diferencia de los demás materiales utilizados tradicionalmente.

El refuerzo suele ser el material que mayor porcentaje en volumen y peso posee en el compuesto en los laminados, no obstante, existen composites de fibra corta troceada, lo que les confiere la característica de ser compuestos de carácter multiaxial, donde el porcentaje del compuesto es considerablemente inferior que el de la matriz. Por otra parte, en este tipo de compuestos también las propiedades mecánicas son muy inferiores, ya que la parte del refuerzo en los laminados es un tejido continuo que aporta una transmisión de las tensiones por toda su estructura, lo que beneficia al comportamiento del material ya que el refuerzo suele tener mejores propiedades de resistencia mecánica que la matriz. Sin embargo, en los composites de fibra corta, la fase de refuerzo no es continua, por lo que la tensión no se puede transmitir completamente por el seno del refuerzo, sino que debido a sus discontinuidades la matriz debe actuar también como transmisor de esfuerzos, lo que causa la generación de zonas o puntos débiles o de menor resistencia en el material, ocasionando a su vez una disminución de carácter general de sus propiedades resistentes, ya que la función principal del refuerzo es proporcionar las principales propiedades mecánicas del compuesto, en cargas de tracción.

Por otra parte, se encuentra la matriz. Esta es la encargada de aglomerar el material de refuerzo y conferirle rigidez y estabilidad dimensional. Además, se encarga de transferir los esfuerzos al refuerzo (en caso de poseer estos componentes de tracción). La matriz es la encargada de soportar los esfuerzos de compresión.

En cuanto a clasificación, en primer lugar, el material de refuerzo se puede clasificar según sea la naturaleza del mismo.

Atendiendo al criterio de clasificación del refuerzo, se pueden encontrar los siguientes tipos de refuerzo según la geometría o forma de los mismos:

- Refuerzos en forma de partículas: El material de refuerzo se encuentra en forma de partículas con formas geométricas irregulares, los cuales poseen un tamaño significativamente pequeño en relación al conjunto del material en cuestión. Este tipo de refuerzo se encuentra disperso en la matriz que lo embebe, actuando como potenciador de propiedades de la propia matriz. En esta misma línea de clasificación se pueden incluir los nanocomposites, es decir, composites cuyas partículas de refuerzo son de tamaño nanométrico, por las propiedades que la materia ofrece a este orden de escala. Este tipo de refuerzo proporciona unas características peculiares al compuesto. Por una parte, la mejora de las propiedades del material final no es tan significativa como cuando se combina la matriz con otros tipos de refuerzo (como los expuestos a continuación), debido a la forma de este, y a la inferior proporción existente en el composite con respecto a otras morfologías de refuerzo utilizadas. No obstante, por otra parte, existe la ventaja de que el composite resultante, al hallarse el refuerzo distribuido de forma uniforme en el seno de la matriz, brinda la característica al material final de poseer un comportamiento isótropo, es decir, igual en cualquier dirección. Además, los procesos de fabricación de estos tipos de composites son tecnológicamente menos complejos, y por lo tanto posee una menor implicación en costes del mismo.

- Refuerzos en forma de fibras: En este grupo de clasificación se pueden encontrar dos grandes subgrupos, fibras largas continuas que forman un tejido, y fibras cortas aleatorias, que forman una dispersión en la matriz que se embeben.

En primer lugar, se encuentran los materiales compuestos de fibras largas o continuas, los cuales forman el mayor porcentaje tanto en volumen como en peso del material, ya que es este refuerzo el que proporciona las propiedades más significativas al composite. En este caso la matriz sirve únicamente para dar rigidez, forma y estabilidad dimensional al conjunto, además de transmitir las cargas que se puedan generar en cualquier dirección del material al refuerzo y soportar las cargas de compresión.

En esta familia suelen encontrarse los comúnmente denominados laminados, ya que estos se basan en la aplicación de una capa textil del refuerzo adaptándose a la geometría que se pretende conseguir, y posteriormente se realiza la transfusión de resina con la finalidad de conferirle al material la rigidez y estabilidad dimensional que necesita.

En lo que respecta a los procesos de fabricación ligados a este tipo de composites, su complejidad aumenta de forma considerable con respecto a los compuestos de fibra corta. Esto se debe principalmente a que en la producción de este tipo de laminados, de la forma en que se ha explicado previamente, se introduce la capa textil de refuerzo adaptando la misma a la geometría de la matriz o molde cuya forma se pretenda copiar, para posteriormente realizar una transfusión de resina sin curar que impregne todo el volumen de refuerzo aplicado en el molde previamente. La complejidad de estos métodos radica principalmente en la capacidad de impregnar todo el volumen de fibras (especialmente si es un laminado compuesto de varias capas) y de asegurar una buena estabilidad dimensional acorde a las medidas que se pretenden obtener. Por ello, para garantizar la máxima confiabilidad en las piezas obtenidas mediante estos procesos, se aplican procesos secundarios, como el curado a elevada presión

y temperatura (autoclave) o la infusión de resina asistida por vacío (VARTM). Subprocesos que a su vez incrementan el costo y la complejidad de fabricación de este tipo de materiales.

En segundo lugar, se encuentran los composites formados por fibras cortas. Estos materiales compuestos son similares a los reforzados por partículas, ya que básicamente se componen de una matriz en la que se embeben partículas de fibras troceadas y dispersas en la misma. Para conseguir este tipo de materiales, las fibras, normalmente en forma de tejidos, se particulan o trocean a un tamaño preestablecido, para después introducir las en la matriz, bien mediante la formación de una estructura tipo sándwich (sheet compound) para pre-pregs o introduciéndolo directamente en la máquina de inyección junto con la granza de la matriz (inyección). Este tipo de procesos disminuyen considerablemente su complejidad y coste a diferencia de los utilizados para el conformado de composites con refuerzo de fibra larga, ya que están basados en los métodos de producción tradicionales, y no requieren de procesos secundarios.

Por otra parte, este tipo de composites poseen varias ventajas respecto a los reforzados con fibra larga. Una de ellas es la posibilidad, siempre que un plástico termoplástico actúe como matriz, el material puede ser reciclado, es decir, bien puede separarse la matriz del refuerzo mediante la fusión de la primera, o fundir y volver a inyectar ambos (sin separarlos). Otra, es la capacidad que poseen estos compuestos de eludir el carácter anisótropo por el que se caracterizan la mayoría de materiales compuestos. Esto es debido a que la fibra corta puede ser embebida en la matriz con orientación aleatoria, por lo que no posee una marcada dirección principal como en los composites de refuerzo de fibra larga, convirtiéndose así en materiales prácticamente isotrópicos. Por contra, este tipo de composites no poseen propiedades tan buenas (a nivel de resistencia mecánica) como los reforzados con fibra larga.

No obstante, aunque normalmente a este tipo de refuerzo esté ligado el hecho de la aleatoriedad de la orientación de las fibras cortas embebidas en la matriz, existe la capacidad de poder orientar las fibras, a pesar de la escasa longitud de las mismas. Este es un tema bastante importante, además de ser uno de los principales objetivos de este proyecto.

El objetivo principal de los estudios que se pretenden realizar durante el transcurso de este proyecto, es la determinación del papel que juega la orientación de las fibras en las propiedades generales del compuesto. Es decir, se pretende determinar si los diferentes ángulos de orientación de las fibras de refuerzo con respecto de la dirección principal del esfuerzo aplicado a las muestras con las que se realizarán los ensayos, influirán significativamente en las propiedades mecánicas del conjunto, y más concretamente en el desempeño del material bajo situaciones de “creep” o fluencia lenta.

Una vez definidos los tipos de refuerzo que pueden encontrarse, se procede a explicar los tipos de matrices que se pueden encontrar a día de hoy, clasificándolas según la familia de materiales a las que pertenezcan.

En esta clasificación, se pueden diferenciar las matrices según estén compuestas por materiales cerámicos, metálicos o poliméricos.

En el caso particular que atañe a este proyecto, el grupo de interés es el que refiere a las matrices de origen polimérico. Por ellos es en las que se centrará la definición y principal clasificación.

Generalmente, los composites con matriz polimérica son utilizados como materiales con una elevada resistencia debido al refuerzo, y de bajo peso, debido principalmente a la matriz, ya que los materiales poliméricos poseen valores de densidad considerablemente inferiores a la mayoría de materiales de similares prestaciones. Por esta razón principalmente es que existe un espectro tan amplio en la actualidad de materiales compuestos utilizados en los sectores más exigentes en cuanto a prestaciones (aeroespacial, automoción,...), además de una gran variedad de líneas de investigación abiertas sobre desarrollo de materiales de esta naturaleza, debido a las posibilidades que ofrecen en problemas de la actualidad.

Dentro del grupo de matrices poliméricas, se pueden diferenciar varios tipos de polímeros, como termoplásticos, termoestables y elastómeros.

En este grupo de materiales, las matrices más comúnmente utilizadas en la elaboración de composites FRP (Fiber Reinforced Polymer), tradicionalmente han sido las de naturaleza termoestable. Esto se debe principalmente a su mayor resistencia, propiedades mecánicas y rigidez, ya que, con este tipo de matriz, el compuesto posee mayor resistencia.

No obstante, los composites de matriz termoplástica, aunque de menor resistencia, son un campo que cada vez puede cobrar mayor relevancia en la consecución de objetivos dentro del marco de las nuevas legislaciones a nivel mundial, sobre todo, en lo referente a políticas anticontaminación, reciclado, energía limpia,... Esto es debido principalmente a varios factores característicos de los composites de matriz termoplástica, entre los que se encuentran:

- Una menor energía para ejecutar los procesos de fabricación de estos materiales con respecto a los composites laminados, ya que la fibra corta puede ser mezclada con la matriz (fundida a temperatura superior a T_m por ser termoplástico) en las primeras etapas del proceso de conformado, posibilitando la reducción de pasos o subprocesos, y la posibilidad de integrar estos materiales en procesos tradicionalmente utilizados para el conformado de termoplásticos sin refuerzo. Esto a su vez, se traduce en una no necesidad de inversión en procesos o equipamientos complejos.
- Otra ventaja que presentan los composites de matriz termoplástica es la posibilidad de reciclaje de los mismos, ya que, mediante la fusión del material, este puede volver a ser granceado para conformar, y que, si bien no posee la totalidad de las propiedades consideradas en el material virgen (efectos de degradación) si posee suficientes para utilizar este tipo de material tras su reciclaje en aplicaciones de menor sollicitación estructural (por ejemplo componentes de interior de automóviles).

Por estas razones es que los composites de matriz termoplástica, al ser poseer menor coste de material y de procesamiento, y la posibilidad de poder reproducir formas igual de complejas que en los procesos de conformado tradicionales (a diferencia de los composites de matriz termoestable), pueden ser utilizados ampliamente en multitud de aplicaciones que no posean excesiva carga estructural, y cuya ventaja principal sea el abaratamiento final del producto o la optimización de peso del mismo.

Interacción Matriz-Refuerzo

Uno de los principales factores a tener en cuenta a la hora de considerar las propiedades mecánicas de un material compuesto, es la interacción entre la matriz y el refuerzo, ya que este fenómeno será el que defina la capacidad de transmitir cargas entre ambos componentes, y con ello determinar el comportamiento final del conjunto.

Este es uno de los parámetros de mayor importancia en el material, ya que la interacción entre refuerzo y matriz es la que definirá la cohesión entre los dos materiales que forman el composite, y con ello, sus propiedades.

La relevancia de esta propiedad o fenómeno dentro del material se debe principalmente a que la resistencia de un material compuesto se radica principalmente en la capacidad de transmitir las cargas desde el elemento que se encarga de aportar la forma estructural (matriz) al elemento encargado de suministrar la resistencia mecánica al conjunto.

Esto se debe principalmente a que la matriz y el refuerzo de un composite son materiales de muy distinta naturaleza, lo que impide que posean buena miscibilidad. Por ello, al no poder mezclarse como un "blend", las dos fases del composite quedan bien diferenciadas en el seno del material, interaccionando entre ellas a través de fenómenos como los que se mencionan más adelante.

Al no poseer esta interacción que caracteriza, por ejemplo, a los blends, la acción de cargas considerablemente elevadas puede ocasionar un desprendimiento del refuerzo del seno de la matriz, ocasionando la rotura o fallo del material en condiciones muy inferiores a sus valores límites de resistencia.

Por ello, se debe asegurar una buena interacción entre el refuerzo y matriz, ya que de lo contrario no existen mejora en las propiedades resistentes del material compuesto respecto de los dos componentes por separado.

Los principales factores que influyen en la interacción entre matriz y refuerzo son la ordenación atómica y las propiedades químicas (energía superficial, generación de radicales,...) de ambos, por lo que hay que asegurar esta interacción en cada composite de forma específica, ya que estas propiedades dependen estrictamente de los materiales que lo componen y no todos los componentes (matriz y refuerzo) son capaces de combinar entre sí para dar lugar a un compuesto de características mecánicas elevadas.

Los fenómenos que hay que tener en cuenta para evaluar la interacción entre matriz y refuerzo son: Energía superficial, interdifusión, enlace químico, adhesión mecánica y atracción electrostática.

Energía superficial: En esencia, la energía superficial es el grado de atracción o repulsión que ejerce la superficie de un material frente a otro. Cuanto mayor es la fuerza de atracción entre los materiales, mayor es la adhesión de los mismos. [4]



Ilustración 14: humectabilidad según la energía superficial del material. [4]

Interdifusión: Cuando tanto matriz como refuerzo poseen cadenas poliméricas que pueden entrelazarse entre ellas.

Enlace Químico: Se da cuando la superficie del refuerzo tiene grupos químicos compatibles con los grupos químicos alojados en la matriz. La resistencia de la unión depende del número de uniones por unidad de área.

Adhesión Mecánica: Este fenómeno se debe a la existencia de irregularidades o imperfecciones en la superficie del refuerzo y en el interior de la matriz que al producir un relieve en ambas superficies permiten el acoplamiento físico de ambos materiales, ayudando a aumentar las fuerzas de unión e interacción entre los mismos.

Atracción Electrostática: Este término hace referencia al efecto de unión que se produce cuando ambos materiales del compuesto tienen cargas eléctricas de diferente signo.

Por otra parte, referente a la interacción de la matriz y refuerzo, otro de los principales factores de influencia que influyen de forma decisiva en el comportamiento del composite es la longitud de las fibras que se encuentran en el seno de la matriz.

Este fenómeno está condicionado principalmente debido a que las fibras poseen mayor interacción en el centro de la fibra, y menor en los extremos de esta. Por esta razón, una fibra con mayor longitud poseerá una mayor región central en comparación con los extremos de esta, y, por lo tanto, poseerá mayor superficie de contacto óptimo.

Además, la orientación de las fibras de refuerzo también juega un papel fundamental, ya que, si las mismas se encuentran orientadas longitudinalmente en la dirección en la que se produce un esfuerzo, existe una mayor superficie de contacto entre toda la dimensión longitudinal del refuerzo, mientras que encontrándose esta en sentido transversal a la dirección del esfuerzo, la dimensión transversal es la que se encuentra en contacto con la matriz en el sentido de deformación. Esto implica que al ser menor la superficie de contacto entre matriz y refuerzo en el sentido del esfuerzo, exista una menor interfaz de interacción entre ambas, y con ello, que exista una menor transmisión de esfuerzos entre ambos componentes, lo cual puede causar una pérdida de propiedades resistentes del material con respecto a las esperadas para el mismo.

Por ello, si la longitud de la fibra de refuerzo es muy pequeña, la matriz sufre deformación alrededor de la misma, causando como consecuencia que no se lleve a cabo la correcta transmisión de esfuerzos entre la matriz y el refuerzo.

Un parámetro que sirve para determinar la óptima longitud de la fibra para la correcta transmisión de esfuerzos entre matriz y refuerzo, siempre teniendo en cuenta variables como el diámetro de la propia fibra, su resistencia a tracción y la interacción entre ésta y la matriz, se llama longitud de fibra crítica, con la que se optimiza la interacción entre los dos componentes del material compuesto y, por lo tanto, la resistencia del propio material.

Normalmente, los valores óptimos de longitud crítica de la fibra suelen ser muy elevados, de forma que solo cumplen con este requisito los composites de fibra larga (conocidos como laminados), mientras que los valores habituales de este parámetro en composites de fibra corta suelen ser muy inferiores, de hasta el punto de considerarse pobre el valor de refuerzo añadido por la fibra al composite.

Elección del Material

En primer lugar, para respaldar la elección de una matriz termoplástica en lugar de una de naturaleza termoestable, como es habitual actualmente en composites de elevadas prestaciones, se expondrán diferentes conceptos que justifican la elección de una matriz perteneciente a este tipo de polímeros.

Aunque como bien es conocido, las matrices termoestables poseen propiedades mecánicas inigualables por otros materiales poliméricos pertenecientes a la familia de termoplásticos, sin embargo, estas poseen algunas características, que, lejos de posicionar a esta familia de materiales en una situación ventajosa respecto de las matrices termoplásticas, hace que existan argumentos justificantes para decantarse por este segundo grupo de materiales.

Uno de los principales problemas que derivan del uso de matrices termoestables es la dificultad de control del proceso de reticulación, ya que es muy costoso tanto técnicamente como económicamente generar las condiciones adecuadas para que el proceso de reticulación de la resina tras su infusión sea el deseado y pueda proporcionar las propiedades esperadas en el material en cuestión.

Otro gran problema estrechamente relacionado con lo mencionado anteriormente, es el largo proceso de curado. Este factor implica que se demoren de forma excesiva los tiempos de reticulación completa de la matriz termoestable, o bien se utilicen recursos como el uso de catalizadores, lo cual añade complejidad y coste al proceso, o el uso de equipo específico para el correcto curado del material (autoclaves) lo cual añade mucha complejidad y coste al proceso también.

Además, normalmente, el proceso que se suele utilizar para el conformado de composites de matriz termoestable, suele realizarse mediante métodos manuales (hand lay-up), lo cual puede conllevar numerosos defectos (impurezas, inclusiones, poros,...) que generan una pérdida de fiabilidad en las propiedades del material, ya desde el propio proceso de fabricación. No obstante, para paliar este tipo de riesgo de generar defectos en el material, se suelen someter los componentes a operaciones de

postprocesado, los cuales incrementan notoriamente el coste tanto económico como de tiempo en la fabricación con este tipo de materiales.

Los materiales termoplásticos también poseen la ventaja de poder ser reprocesados, es decir, vueltos a utilizar como material de granza, ya que a diferencia de los termoestables, que una vez completado su proceso de reticulación o curado no pueden ser reutilizados para volver a conformar nuevos composites, estos sí pueden ser reutilizados prolongando así su vida útil, lo cual abre las puertas a procesos de reciclado de estos materiales, y por consiguiente, a la disminución del uso de recursos en esta industria, como ya se ha explicado en apartados anteriores.

Por otra parte, las matrices termoestables poseen multitud de problemas al enfrentarse a elevadas temperaturas, ya que estas comienzan su fase de degradación sin suscitar previamente ningún cambio en su comportamiento morfológico (ya que no poseen transiciones intermedias como la “fusión”) lo cual puede conllevar a deterioro del material y pérdida de propiedades de forma súbita sin previo aviso.

Por todas estas razones, una buena opción para garantizar alternativas viables a este tipo de materiales utilizados a modo de matriz, son algunos polímeros termoplásticos técnicos de elevadas prestaciones como el PPS para el caso concreto del presente trabajo, el cual, como se ha explicado previamente, posee excelentes propiedades para soportar elevadas temperaturas sin pérdida de funcionalidad.

Además, la facilidad de procesado de los termoplásticos permite el conformado de piezas mediante métodos de fabricación tradicionales, permitiendo la obtención de geometrías muy complejas, que no se pueden reproducir mediante procesos de fabricación específicos utilizados en resinas termoestables.

Por otra parte, materiales termoplásticos como el PPS cuya temperatura de transición vítrea (T_g) se encuentra a 90°C , igual que resinas termoestables como la epoxy, permiten tener el mismo comportamiento físico que los materiales termoestables a los que sustituyen, ya que esto indica que el carácter cristalino, y por tanto, rigidez y fragilidad de ambos tipos de materiales serán similares en los mismos rangos de temperaturas.

Otra gran ventaja que presentan los materiales termoplásticos para su uso como matrices en materiales compuestos respecto a los polímeros termoestables, es su capacidad para ser almacenados, es decir, que con el paso del tiempo no pierden sus propiedades mecánicas ni su procesabilidad, a diferencia como lo que ocurre con los termoestables.

No obstante, este tipo de materiales termoplásticos no quedan exentos de problemas. Entre ellos los que hay que tener en mayor consideración serían:

- La elevada viscosidad que poseen incluso después de superar su temperatura de fusión (T_m). Lo cual dificulta la completa impregnación de todas las fibras del material correctamente, por lo que es necesario realizar el proceso de conformado sometiendo a la matriz termoplástica a muy elevadas temperaturas con la finalidad de disminuir al máximo su viscosidad, aumentando su fluidez así. Con esto, el principal inconveniente es que muchos de los equipos no poseen la capacidad de alcanzar tan elevadas temperaturas para proporcionar unas condiciones óptimas para el procesado del material, o, que este aumento de temperatura en el equipo genere un sobrecoste energético durante el procesado.

- Otro gran problema es que para el conformado de laminados, las técnicas de fabricación utilizadas en materiales compuestos de matriz termoplástica son muy similares a los de matriz termoestable, por lo que para la fabricación de laminados siguen existiendo el mismo tipo de problemas (gran cantidad de trabajo manual, pobre control de parámetros de proceso,...) [5] [6]

Matriz

El PPS es un material semicristalino, que posee una gran cantidad de excelentes propiedades, incluyendo la resistencia a elevadas temperaturas, buena resistencia a ataques químicos, baja viscosidad, buena estabilidad dimensional, capacidad retardante de llama además de buenas propiedades eléctricas. Debido a estas excelentes propiedades algunos de los usos más comunes que se le suelen dar son como aislante de componentes eléctricos en condiciones de altas temperaturas, y de protección de componentes bajo ataques de disolventes químicos. No obstante, de ser un termoplástico, posee una elevada fragilidad a temperatura ambiente, por lo que normalmente se utiliza reforzado con diferentes tipos de fibras para mejorar sus propiedades de resistencia mecánica.

El proceso básico de obtención de PPS se produce mediante una reacción de sulfato de sodio (Na_2S) y diclorobenceno en un solvente polar como la N-metilpirrolidina en un ambiente de alta temperatura (sobre 250°C). Actualmente los métodos de obtención del polímero son más sofisticados, y poseen ligeras variaciones según sea la variante del material que se desea obtener.

Debido a su baja viscosidad, posee la ventaja de poder ser inyectado con altas cargas o porcentajes de refuerzos.

El PPS puede presentarse comercialmente bajo diferentes variedades o tipos. Algunos se denominan a continuación:

- PPS normal, el cual posee un peso molecular dentro de la media de este material, el cual es ampliamente utilizado en productos de recubrimientos.
- PPS curado, el cual ha sido calentado a más de 300°C durante la inyección, en presencia de oxígeno, el cual ocasiona fenómenos de reticulación en sus cadenas poliméricas, conocida por el nombre de reticulación oxidativa. Esto resulta en la aportación al polímero de algunas propiedades propias de los termoestables, las cuales se han mencionado previamente, y son estabilidad térmica, estabilidad dimensional y buena resistencia química.
- PPS de elevado peso molecular, el cual, como su nombre indica, posee hasta el doble de peso molecular que el PPS corriente. Esta variante del material mejora en sus propiedades de elongación y resistencia al impacto.
- PPS de elevado peso molecular ramificado, el cual posee también un mayor peso molecular que el PPS corriente, pero además posee multitud de ramificaciones en sus cadenas a lo largo de sus principales cadenas estructurales. Esto mejora sus propiedades mecánicas.

Entre estos diferentes tipos o variantes de PPS, aquellas que han experimentado, durante su conformado, procesos de reticulación en sus cadenas poliméricas, adquieren no solo mejores propiedades mecánicas, sino que además mejoran su comportamiento de deformación bajo la acción de cargas constantes (creep) debido a que la reticulación entre cadenas aporta mayor grado de restricción entre las mismas, disminuyendo su movilidad, lo que confiere al material mayor rigidez o menor deformación debido a fenómenos de fluencia.

Sus principales propiedades podrían ser resumidas de la siguiente manera:

- Posibilidad de resistir en uso continuado a temperaturas alrededor de 220°C
- Excelentes propiedades dimensionales.
- Transparencia.
- Buenas propiedades frente a impacto y robustez.
- Excelente estabilidad frente a la absorción de agua.
- Resistencia a agrietamiento y fractura.
- Resistencia química.
- Resistencia al fuego (retardante de llama) VOL:43-47%
- Baja energía superficial.
- Suele poseer una cristalinidad comprendida entre el 30 y el 45%.
- Su densidad media se encuentra alrededor de 1,35 g/cm³, lo que implica que es un material ligero.
- Sus principales temperaturas de transición se recogen en la siguiente tabla:

Glass Transition Temperature (Tg)	85 - 95 °C
Crystallization on Heating (Tc-h)	120 - 140 °C
Cristallite Melting (Tm)	275 - 285 °C
Recrystallization on cooling (T c-c)	255 - 225 °C
Density	1.35 g/cm ³

Tabla 1: propiedades del PPS [7]

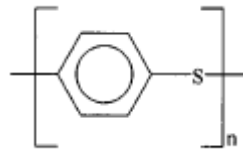


Ilustración 15: esquema químico del PPS [7]

Por otra parte, el PPS puede ser procesado en un rango de temperaturas desde los 300°C hasta los 350°C, lo que supone poder contar con equipamiento técnicamente cualificado para realizar este proceso, ya que este rango de temperaturas es considerablemente elevado en comparación con los demás termoplásticos.

Para operaciones de moldeo, normalmente es aconsejable realizar un pre-curado a un rango de temperaturas de entre 120°C– 160°C durante varias horas, con la finalidad de mejorar aspectos como el acabado. La necesidad de realizar este pre-proceso es acentuada en materiales que conlleven embebidos refuerzos como la fibra de carbono, ya que estas pueden absorber humedad en exceso, causando variación de propiedades en el material.

Particularmente en procesos de inyección, los parámetros que se suelen utilizar están recogidos a continuación:

- Temperatura del husillo: 300-320°C.
- Temperatura del molde: 140-170°C, para garantizar una buena cristalización.
- Presión de inyección: 40-70 Mpa.
- Velocidad del husillo: 40-100 rpm.

Además, para el incremento del ratio de producción, se puede establecer la temperatura del molde a unos 50°C, siguiendo a la inyección un proceso de recristalización a 200°C. No obstante, aunque factible, este procedimiento no es recomendable por la variación dimensional que puede ocasionar el proceder de esta forma. [7]

Concretamente para este proyecto el material escogido ha sido el LUVOCOM 1301-7449 cuyas propiedades y características se pueden pedir en la página web de la propia compañía (Lehmann&Voss&Co).

Refuerzo

Para este proyecto, y siendo su principal interés el estudio del comportamiento del polímero PPS, la elección del refuerzo ha sido la fibra de carbono en forma de refuerzo de fibra corta dispuesta de forma aleatoria.

La elección de este refuerzo se ha basado en dos factores principalmente:

- Por una parte, las excelentes propiedades resistentes de a fibra de carbono le procuran un estatus que es difícilmente igualable por ningún otro tipo de refuerzo en la actualidad. Esta ventaja se ve considerablemente acentuada cuando el principal objetivo del proceso de refuerzo de este polímero el otorgarle propiedades resistentes que puedan seguir actuando bajo la acción de elevadas temperaturas. Este es un material ideal para ser utilizado con estos propósitos, ya que posee una muy elevada resistencia, y al ser una fibra de naturaleza cerámica, tiene una buena resistencia a elevadas temperaturas.

Por ello, ya que este tipo de composite es óptimo para uso en situaciones bajo la acción de grandes situaciones de esfuerzo y a elevadas temperaturas, es el tipo de refuerzo que mejores resultados se prevé que proporcione al ser combinado con la matriz termoplástica.

- Por otra parte, el hecho de que exista una buena interacción entre este refuerzo y el polímero que actuará como matriz, ha dispuesto todo a favor de la fibra de carbono sea considerada como la mejor opción para la ejecución de este proyecto. Además, al ser el composite basado en un refuerzo mediante fibra corta multiaxial, se conoce que la fibra de carbono es ampliamente utilizada en este tipo de disposiciones (troceada) en multitud de aplicaciones, y, también posee facilidad de ser inyectada junto con la matriz mediante el método de moldeo por inyección de termoplásticos, con lo que este refuerzo no presentará ninguna dificultad de ser procesado para la obtención de las probetas que se pretenden utilizar para llevar a cabo el proceso experimental del proyecto.

Por ambas razones se ha considerado utilizar el refuerzo de fibra de carbono con el polímero PPS, no obstante, tras realizar las correspondientes búsquedas en las diferentes páginas de almacenamiento de producción científica, se ha encontrado una considerable cantidad de resultados, así como muestras comerciales de aplicaciones de este tipo de material en multitud de sectores y usos. Por ello, al ser este composite un material bien conocido en la actualidad, si bien no cuenta con multitud de estudios realizados acerca de las propiedades que se pretenden caracterizar en este proyecto, se puede determinar que su amplia utilidad y buen rendimiento son, por tanto, indiscutibles.

II. DEFINICIÓN PARTE TEÓRICA

DEFINICIÓN PARTE TEÓRICA

Modelos matemáticos

Previamente a la ejecución de los ensayos experimentales de comportamiento a “creep” o fluencia, se va a definir el modelo matemático para describir el comportamiento del material en deformaciones dependientes del tiempo.

Este apartado es de vital importancia en las fases previas del lanzamiento de ensayos experimentales, ya que, al comparar las funciones de comportamiento extraídas de los mismos con el modelo matemático definido, se podrá predecir el comportamiento del material bajo un estado tensional constante en el tiempo, sin necesidad de realizar ensayos experimentales cada vez que se desee utilizar el material en cuestión.

Para la elección del modelo matemático que mejor se adapte al comportamiento del material en el tiempo bajo la acción de cargas constantes, existen diferentes opciones o diferentes modelos, que predicen parcialmente el comportamiento del material según el intervalo temporal del ensayo que se analice, no obstante, también existen modelos que son capaces de predecir de forma muy acertada el comportamiento del material durante todo el proceso de ensayo. En este apartado se analizarán todas las opciones posibles y se seleccionará como válida aquella que mejor se adapte al tipo de ensayo que se pretende ejecutar en este proyecto.

Para la elección del modelo matemático que sea capaz de representar de forma más fiel a la realidad el comportamiento del material, uno de los principales factores que debe tenerse en cuenta es la naturaleza viscoelástica de los materiales poliméricos.

Esta propiedad característica de los materiales poliméricos implica que, en su comportamiento, bajo la aplicación de cargas, se generen dos tipos diferentes de respuestas: Una de naturaleza elástica, lo que significa que las deformaciones van a ser inmediatas i de carácter proporcionar a la magnitud de la carga aplicada. Otra de naturaleza viscosa, lo que significa que existirá una deformación complementaria a la anterior, que será dependiente del tiempo y no presentará una relación lineal con la magnitud de la carga aplicada.

Por este motivo el modelo matemático seleccionado debe ajustarse a estas dos fases de deformación características de los materiales poliméricos bajo la acción de cargas constantes en el tiempo. Para ello debe presentar diferentes parámetros que sean capaces de cuantificar en la misma ecuación todos los intervalos temporales de comportamiento viscoelástico del material.

Como se mostrará a continuación, existen diferentes modelos que únicamente se adaptan de forma considerablemente aceptable a una de las fases, y no a las demás. Por otra parte, también existen modelos que se adaptan a todas las fases del comportamiento de forma significativamente aceptable, ya que se conforman de los modelos parciales, agrupándolos en el mismo modelo. En este apartado se verán y explicarán todos ellos, razonando cuál será la elección que se ajuste mejor a los objetivos a desarrollar en este proyecto.

En primer lugar, se detallará una explicación acerca de la modelización matemática de ambos tipos de comportamiento: Elástico y viscoso.

Para el comportamiento elástico se produce una respuesta por parte del material de carácter lineal y proporcional al del estado tensional aplicado. Este comportamiento se suele representar gráficamente como el de un muelle, y cuya ecuación de gobierno es la Ley de Hooke:



Ilustración 16: representación de un elemento elástico (muelle)

$$\sigma = \xi \cdot \varepsilon \quad \text{Eq.1}$$

Donde:

σ = Tensión aplicada (MPa).

ξ = Módulo elástico del material (MPa).

ε = Deformación unitaria (mm/mm)

Por otra parte, para modelizar el comportamiento viscoso se utiliza la ecuación:



Ilustración 17: representación de un elemento viscoso (émbolo o dashpot)

$$\sigma = \mu \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{Eq.2}$$

Donde:

μ = Constante viscosa (MPa·s).

$d\varepsilon/dt$ = Deformación dependiente del tiempo. (mm/mm·s)

Modelos

Definidos los comportamientos elástico y viscoso, se procede al análisis de los diferentes modelos matemáticos.

Maxwell

El primer modelo analizado será el modelo de Maxwell, el cual define que el comportamiento viscoelástico se puede aproximar mediante la similitud de un sistema compuesto por un muelle y un amortiguador en serie.

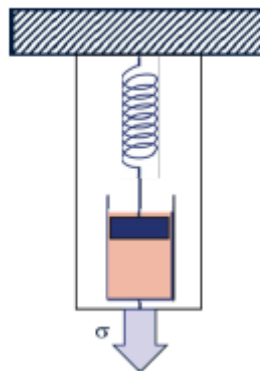


Ilustración 18: modelo de Maxwell

Por lo que, siendo sus respectivas ecuaciones las mencionadas anteriormente (muelle – componente elástico; amortiguador – componente viscoso), el modelo quedaría de la siguiente forma:

Al ser dos elementos colocados en serie, la deformación total del sistema será la suma de sus deformaciones parciales.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

Por esta razón, las tensiones en cada elemento serán igual a la tensión total soportada por el sistema, e iguales entre sí.

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$$

Debido a que el sistema lo que trata es de cuantificar el fenómeno de “creep”, se debe de tener en cuenta la variable tiempo “t” en el modelado del sistema, por lo que se deben emplear ecuaciones diferenciales, quedando de la siguiente forma:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

La primera de sus componentes corresponde a la Ley de Hooke, y siendo un fenómeno variable en el tiempo, la ecuación parcial del primer término quedaría de esta forma:

$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} = \frac{1}{\xi} \cdot \frac{d\sigma_1}{dt}$$

Seguidamente, se hace lo propio con el segundo término de la ecuación, el cual corresponde a la Ley de Newton, quedando de la siguiente forma:

$$\frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{1}{\mu} \cdot \sigma_2$$

Por lo que sustituyendo en la ecuación X, la cual contempla la suma de ambas deformaciones regidas por los dos fenómenos o Leyes descritas anteriormente, queda:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\xi} \cdot \frac{d\sigma_1}{dt} + \frac{1}{\mu} \cdot \sigma_2 \quad \text{Eq.3}$$

Siendo $\sigma_1 = \sigma_2$, ya que como se ha descrito previamente, al ser elementos conectados en serie, la tensión es la misma en ambos elementos.

Una vez establecido el modelo matemático de Maxwell, se puede aplicar a dos tipos diferentes de variantes para determinar el fenómeno de “creep” del material: Fluencia y Relajación.

FLUENCIA

En el caso de la fluencia, se establece que, en los métodos experimentales utilizados para la cuantificación de este fenómeno, el principio fundamental es la constancia del parámetro de tensión. Esto se debe a que, en los ensayos de fluencia, la tensión se mantiene constante durante todo el ensayo, siendo la deformación de la probeta la que sufre variación con respecto del tiempo. Bajo este precepto, la aplicación del modelo de Maxwell presenta las siguientes condiciones de contorno:

$$\sigma = cte$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = 0$$

Integrando estos principios en el modelo:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\mu} \cdot \sigma_2$$

En forma de integral:

$$\int \frac{1}{\mu} \cdot \sigma_2 dt$$

Conociendo que σ es constante, se integra:

$$\varepsilon = \frac{1}{\mu} \cdot \sigma_2 \cdot t + k$$

Debido a que la constante de integración k corresponde a la respuesta inmediata de la deformación bajo la aplicación de una tensión externa en el sistema, esta se podría representar como:

$$k = \frac{\sigma_2}{\xi}$$

Por lo que sustituyendo en la ecuación general para fluencia, queda:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_2}{\mu} \cdot t + \frac{\sigma_2}{\xi} \tag{Eq.4}$$

De aquí se puede deducir que el modelo estipula una relación lineal para el comportamiento a fluencia, lo que implicaría que, durante el transcurso de la fluencia permanente del material, la deformación elástica y viscosa de la deformación del material, aun habiendo entrado en régimen plástico, se realizaría a una velocidad lineal. No obstante, se conoce que la deformación elástica se realiza al instante, sin embargo, las deformaciones plásticas dependen puramente del tiempo. Por este motivo podría determinarse que este modelo no es apto para el modelizado del comportamiento a fluencia, ya que es capaz de predecir la deformación inicial del material, pero no se ajusta a la relación no lineal que se produce con la fluencia viscoelástica real.

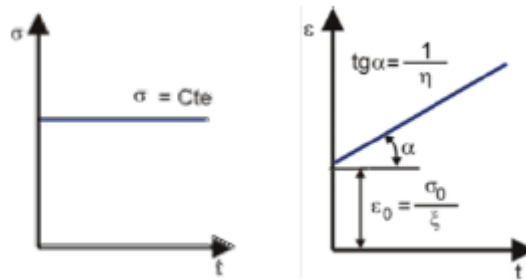


Ilustración 19: representación gráfica de fluencia.

RELAJACIÓN

Este fenómeno consta del mantenimiento de un incremento de la deformación del material constante, bajo la acción de la variación del estado tensional al que se ve sometido el material. Esto se debe a que a medida que se produce la deformación en una probeta, y con ello se va generando la estricción en una parte de su geometría, se va produciendo un concentrador de tensiones en esta zona. Por ello, a medida que se va disminuyendo la sección útil de la probeta, se debe realizar un descenso de las tensiones a las que se ve sometida la misma, para mantener el ratio de deformación constante. Por ello, se estipulan las siguientes condiciones de ensayo.

$$\varepsilon = cte$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$$

Integrando estos principios en el modelo:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\xi \cdot \frac{1}{\mu} \cdot \sigma_2$$

Integrando:

$$\sigma(t) = \sigma \cdot e^{-\frac{\xi}{\mu}t} \quad \text{Eq.5}$$

Bajo las condiciones expuestas del comportamiento a relajación, se puede observar como el modelo de Maxwell posee una relación exponencial decreciente entre las tensiones y el tiempo, por lo que se puede determinar que este modelo se ajusta bien a la realidad bajo las premisas de un ensayo de relajación de tensiones.

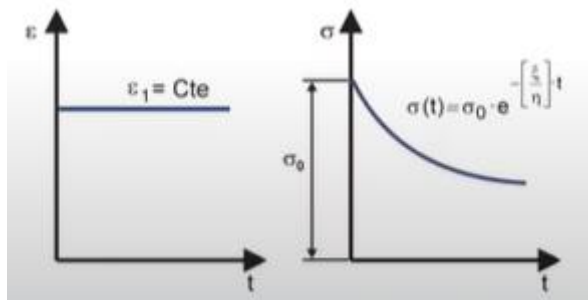


Ilustración 20: representación gráfica de relajación de tensiones.

RECUPERACIÓN

En este tipo de ensayo, se supone la hipótesis de la supresión del estado tensional al que se ha sometido la probeta, y se observa la disminución de la deformación con respecto del tiempo. Por ello, las condiciones del proceso son las siguientes:

$$\sigma = 0$$

Que aplicadas al modelo general de Maxwell e integrando se obtiene:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\xi} \cdot \frac{d\sigma_1}{dt} + \frac{1}{\mu} \cdot \sigma_2 \quad \text{Eq.6}$$

$$\int 0 dt = 0 + k$$

$$\varepsilon = k$$

Por lo que se puede determinar que una vez suprimido el estado tensional al que se ha sometido la probeta, la recuperación de la deformación, hasta las dimensiones originales se realizará de forma lineal, sin discriminar el que se haya entrado o no en el régimen plástico. Por ello, se puede afirmar que el modelo no se ajusta a la realidad bajo esta hipótesis de comportamiento, ya que, habiendo entrado en el régimen plástico, la disminución de la deformación seguiría una relación dependiente del tiempo.

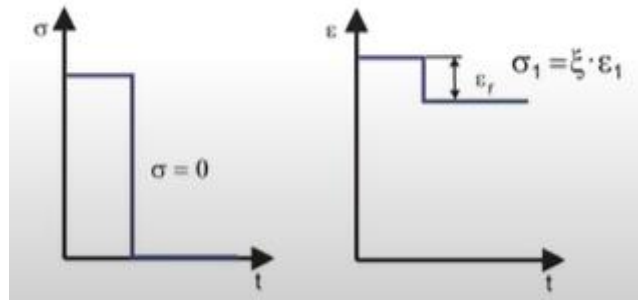


Ilustración 21: representación gráfica recuperación elástica y remanente plástica.

KELVIN – VOIGT

Como se ha podido comprobar, el modelo de Maxwell no satisface todas las condiciones en las que se puede modelar el “creep”, por ello, se requiere de otro modelo que pueda subsanar los errores o limitaciones del modelo de Maxwell. Para ello, uno de los modelos más conocidos para la formulación matemática del fenómeno estudiado en este proyecto, es el modelo de Kelvin – Voigt.

A diferencia del modelo de Maxwell, el modelo de Kelvin – Voigt se caracteriza por la aproximación del comportamiento de un polímero con la colocación de un sistema de muelle y émbolo, esta vez en paralelo.

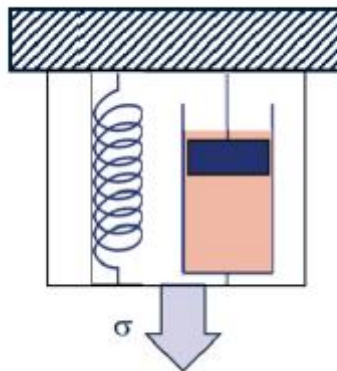


Ilustración 22: representación Modelo Kelvin-Voigt

Esto implica, que, bajo la aplicación de un estado tensional, la tensión se vea repartida entre el émbolo y el muelle, pero la deformación será solidaria en ambos elementos, por lo que estas serán las restricciones que presentará este modelo:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

Por lo expuesto anteriormente, de forma preliminar, se puede hacer ya una valoración acerca de las limitaciones y ventajas de este modelo. Al poseer un émbolo y un muelle en paralelo, se conoce que el

comportamiento implicará que parte de la energía aplicada al modelo bajo un estado tensional, sea almacenada por el muelle, y parte será disipada por los fenómenos de fricción interna del émbolo viscoso, por lo que se presentará como una deformación dependiente del tiempo. En los procesos de relajación, se producirá un comportamiento puramente no lineal, debido al componente viscoso. Por ello, se puede vaticinar que bajo las situaciones de recuperación, el comportamiento será representativo de la realidad, al contrario de las situaciones de fluencia y relajación.

De la misma forma que en el modelo de Maxwell, se conocen los dos sistemas que componen el modelo, siendo el muelle y émbolo (representación más simple), no obstante, despejando esta vez la tensión de cada elemento, ya que posteriormente se sustituirá sobre la ecuación de tensiones del sistema completo.

La primera de sus componentes corresponde a la Ley de Hooke, y siendo un fenómeno variable en el tiempo, la ecuación parcial del primer término quedaría de esta forma:

$$\sigma_1 = \xi \cdot \varepsilon_1$$

Seguidamente, se hace lo propio con el segundo término de la ecuación, el cual corresponde a la Ley de Newton, quedando de la siguiente forma:

$$\sigma_2 = \mu \cdot \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

Por lo que, sustituyendo términos en la ecuación de comportamiento, queda:

$$\sigma = \varepsilon_1 \cdot \xi + \frac{d\varepsilon_2}{dt} \cdot \mu \quad \text{Eq.7}$$

FLUENCIA

En esta hipótesis de ensayo, bajo las mismas condiciones de contorno expuestas en el modelo de Maxwell, la situación de fluencia se produce bajo cargas constantes e incremento de la deformación con dependencia del tiempo. Por ello, las restricciones iniciales serán las mismas que se han definido previamente:

$$\sigma = cte$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = 0$$

Por lo que al reemplazar términos en el modelo general de Kelvin – Voigt la ecuación resultante bajo la hipótesis de fluencia es:

$$\sigma = \frac{d\varepsilon}{dt} \cdot \mu + \varepsilon \cdot \xi$$

E integrando resulta:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\xi} \cdot \left[1 - e^{-\frac{\xi}{\mu}t} \right] \quad \text{Eq.8}$$

Como se puede observar en la ecuación resultante, el modelo de Kelvin – Voigt subsana las deficiencias del modelo de Maxwell para poder representar las deformaciones que se producen dependientes del tiempo, es decir, en la región de plasticidad (no lineal). No obstante, este modelo es incapaz de cuantificar la respuesta elástica del material, que se produce inmediatamente con la aplicación de la carga, por lo que se puede determinar que este modelo no sería el más adecuado para representar el comportamiento a fluencia de un material termoplástico.

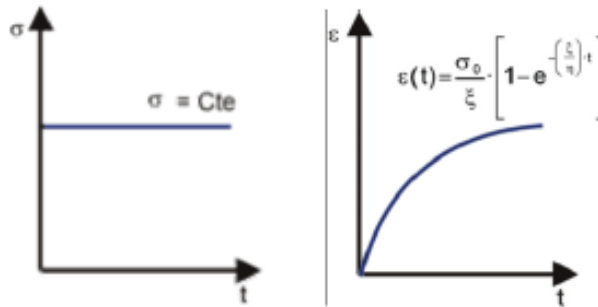


Ilustración 23: representación gráfica de fluencia

RELAJACIÓN

Esta hipótesis, como se ha expuesto anteriormente, consiste en la aplicación de una tensión hasta llegar a una deformación, alcanzada la cual se detienen el incremento de carga. Esto causa, que, por efecto de la fluencia, las cadenas poliméricas se reordenen para ajustarse al nuevo estado tensional existente en el material. Con ello se consigue que paulatinamente, la tensión generada en el seno del material vaya disminuyendo a medida que la estructura interna del mismo sufre una reordenación. Bajo este precepto, las restricciones consisten en dejar la probeta sometida a una deformación sin variación en el tiempo, tal y como se muestra a continuación:

$$\varepsilon = cte$$

Por lo que sustituyendo en el modelo general resulta:

$$\sigma = \xi \cdot \varepsilon_1 \tag{Eq.9}$$

En este caso se puede comprobar como la ecuación resultante del modelo de Kelvin – Voigt para el caso de relajación de tensiones únicamente incluye el comportamiento lineal del material, sin tener en cuenta la posibilidad de haber entrado en el rango de plasticidad, cuyo comportamiento sería no lineal. Por ello, se puede afirmar que este modelo no se ajusta debidamente al comportamiento real del material bajo esta hipótesis de ensayo.

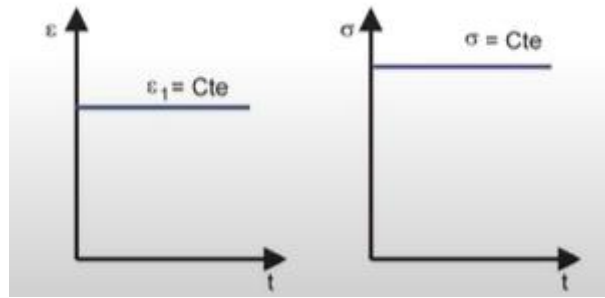


Ilustración 24: relajación de tensiones en rango elástico (no se aprecia decrecimiento del nivel de tensión si la fuerza aplicada es suficientemente baja)

RECUPERACIÓN

En esta hipótesis, tal como se ha explicado anteriormente, se produce una supresión del estado tensional existente en el material, con la finalidad de que este retorne al estado de deformación inicial. Por ello, las restricciones son las siguientes:

$$\sigma = 0$$

Sustituyendo:

$$\sigma = \frac{d\varepsilon}{dt} \cdot \mu + \varepsilon \cdot \xi$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} \cdot \mu + \varepsilon \cdot \xi = 0$$

Integrando:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \left[e^{-\frac{\xi}{\mu}t} \right] \quad \text{Eq.10}$$

Observando la ecuación resultante que deriva del modelo de Kelvin – Voigt para una situación de recuperación, se puede apreciar como consta de una parte decreciente exponencial, la cual explica perfectamente el decrecimiento de la deformación en función del tiempo. Además, también se puede observar el término de deformación inicial que posee la ecuación, lo cual permite afirmar que este modelo responderá bien tanto al decrecimiento de deformaciones de forma no lineal, así como asumirá una deformación inicial, causada bajo la hipótesis de haber entrado en el tramo plástico conllevando así una deformación residual. Por lo tanto, se puede afirmar que este modelo responderá bien al comportamiento bajo la hipótesis de recuperación.

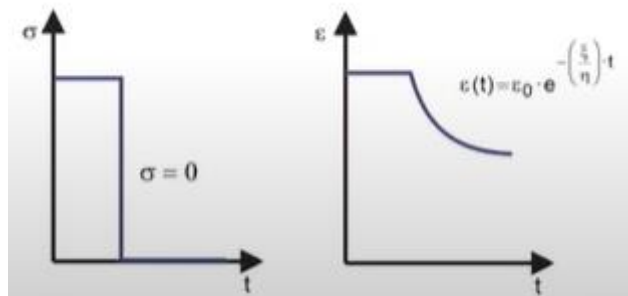


Ilustración 25: representación gráfica de la recuperación dimensional plástica tras el cese de tensiones.

Conclusiones

A modo de análisis sobre los dos métodos vistos anteriormente, se puede concluir que ninguno de los dos modelos matemáticos analizados podría satisfacer las necesidades de poder modelizar por completo el comportamiento de un material termoplástico bajo hipótesis de “creep”.

Esto se debe principalmente a las limitaciones que ambos modelos poseen. Como se puede sintetizar del análisis anterior, el modelo de Maxwell (ejemplificado como el comportamiento de un conjunto de muelle – amortiguador colocados en serie) es capaz de predecir el comportamiento del material, de forma significativamente aceptable, en los tramos elástico o lineal, es decir, la deformación instantánea del material bajo la aplicación de esfuerzos. No obstante, este modelo no posee la robustez suficiente para poder simular el comportamiento del material en los tramos en que se produce deformación plástica o no lineal, de forma que se pueda asemejar al comportamiento real.

Por otra parte, se puede observar como el modelo de Kelvin – Voigt posee una elevada fiabilidad en la modelización del comportamiento del material termoplástico dentro del régimen no lineal bajo ensayos de “creep”, ya que las componentes resultantes del modelo adaptado a cualquiera de las situaciones vistas anteriormente son decrecientes exponenciales y poseen dependencia del tiempo, lo cual se ajusta a los datos correspondientes a ensayos físicos ubicados en este rango de comportamiento del material.

No obstante, este modelo también posee limitaciones importantes, ya que, aunque logra asemejar a la realidad el comportamiento del material en el rango no lineal, es incapaz de predecir el comportamiento del mismo en el tramo inicial de los ensayos mencionados, cuando la relación entre tensiones y deformaciones es proporcional y no dependiente del tiempo, es decir, cuando el comportamiento descrito es gobernado principalmente por las ecuaciones del elemento elástico (cuando únicamente se produce almacenamiento, no pérdidas). Por esta razón, el modelo no posee la robustez necesaria para representar el comportamiento no lineal a partir de una deformación inicial producida de forma instantánea, correspondiente a la deformación elástica, y no directamente desde un estado de deformaciones igual a 0.

Por los motivos mencionados anteriormente, ante la incapacidad de los modelos descritos de representar el comportamiento del material en todos los rangos de operatividad existentes en los ensayos que se pretenden llevar a cabo en este proyecto, surge la necesidad de encontrar un modelo

matemático con la robustez necesaria para simular el comportamiento del material a lo largo de todas las fases de los ensayos que se van a ejecutar, para dar cabida tanto a las deformaciones instantáneas lineales iniciales con la aplicación de un estado tensional, como a las deformaciones no lineales y dependientes del tiempo que se producen a largo plazo en los polímeros como consecuencia de la reordenación de cadenas poliméricas.

Bajo estas premisas, y teniendo en consideración las ventajas y limitaciones establecidas para cada modelo anteriormente descrito, la solución óptima sería encontrar un modelo que posea las ventajas de cada uno de los anteriores, ya que, por separado, estos modelos son capaces de describir las diferentes etapas de comportamiento del material bajo las condiciones de ensayo descritas.

Modelo de Burgers

Un modelo capaz de proporcionar las ventajas de los dos modelos descritos anteriormente es el modelo de Burgers. Este modelo combina las ventajas de los dos modelos anteriores, eliminando así las limitaciones que ambos poseen por separado, debido a que el mismo se compone de un sistema que simula el comportamiento a “creep” de un material termoplástico asemejando su comportamiento al de un sistema compuesto por un resorte elástico y un cilindro amortiguador en serie, seguido del mismo sistema distribuido en paralelo, ambos conectados uno al otro en serie.

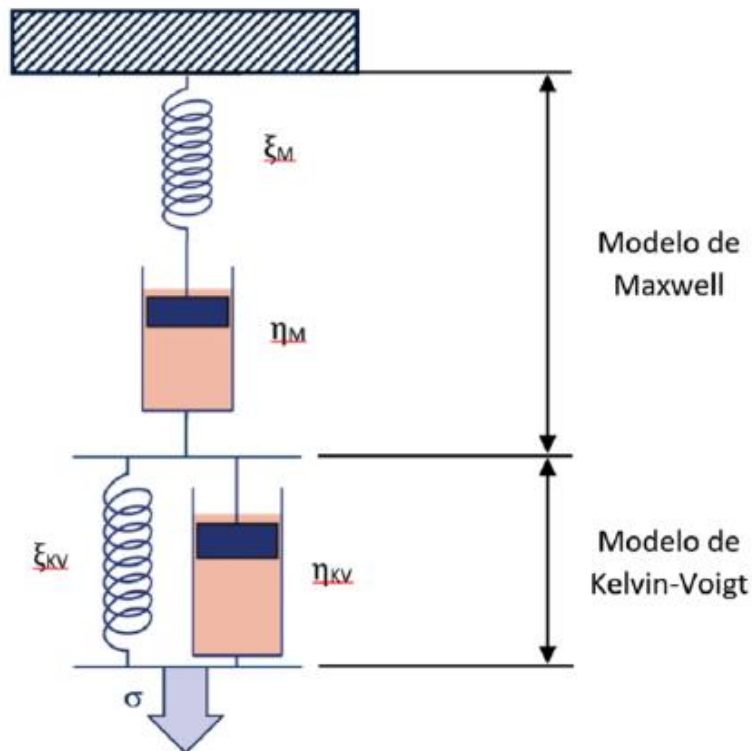


Ilustración 26: modelo de Burgers.

De esta forma el modelo posee la capacidad de predecir el comportamiento del material bajo los tipos de ensayo descritos en este apartado, ya que puede simular el comportamiento tanto del tramo lineal de deformaciones no dependientes del tiempo, como el no lineal, dependiente del tiempo.

Como se ha explicado previamente, al ser un modelo compuesto por los dos modelos descritos en el apartado en disposición en serie, su ecuación general será la suma de las deformaciones de los dos modelos parciales y cuya ecuación general resultante se muestra a continuación:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_M + \varepsilon_{KV} \\ \varepsilon &= \frac{\sigma_0}{\xi_M} + \frac{\sigma_0 \cdot t}{\mu_M} + \frac{\sigma_0}{\xi_{KV}} \cdot \left[1 - e^{-\frac{\xi_{KV}}{\mu_{KV}} \cdot t} \right]\end{aligned}\quad \text{Eq.11}$$

En conclusión, el modelo combinado de Maxwell y Kelvin – Voigt o modelo de Burgers, es el mejor candidato a utilizar para predecir el comportamiento del material compuesto a ensayar para el caso de creep. Para determinar o cuantificar todas las variables que intervienen en este modelo, se obtendrán a partir de los datos experimentales de los ensayos realizados más adelante, es decir, las constantes para cada material, se obtendrán o calcularán en base a los resultados experimentales obtenidos tras la realización de los ensayos. [8]

No obstante, aunque el modelo de Burgers sea perfectamente capaz de representar gráficamente el comportamiento de un material polimérico termoplástico, sin representar un costo de cálculo o computación elevado, existen otros modelos que también asemejan de forma muy realista el comportamiento real de esta familia de materiales, a costa de la adición de complejidad al modelo mediante la repetición (tanto en serie como en paralelo) de los conjuntos básicos de modelos más simples. A continuación, se presentan algunos de ellos.

Modelo sólido lineal estándar

Este modelo consiste en la colocación de un elemento elástico (resorte) en paralelo a un modelo simple de Maxwell. Ya que debido a las carencias de los modelos tradicionales de Maxwell y Kelvin-Voigt, es necesario buscar modelos que combinen características de ambos (como el modelo Burgers).

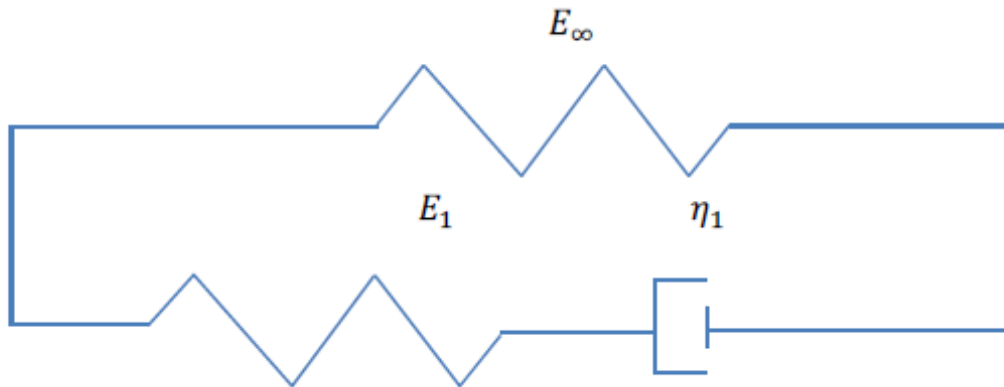


Ilustración 27: representación gráfica simplificada del modelo de sólido lineal estándar. [10]

Este modelo combina propiedades de ambos modelos debido a la necesidad de cubrir sus carencias de forma individual. Por una parte, el modelo de Maxwell es capaz de reaccionar inmediatamente a una tensión aplicada, pero no recupera de forma completa tras eliminar la fuerza. Por otra parte, el modelo de Kelvin-Voigt es capaz de recuperar completamente su estado inicial tras eliminar la tensión, pero no es capaz de reaccionar inmediatamente (parte elástica) al aplicar la tensión ni de representar de forma fiel la relajación.

Por ello, tal como se aprecia en la imagen superior la combinación de un modelo de Kelvin -Voigt para asumir la deformación y recuperación (parte viscoelástica) seguido de un muelle, para asumir la deformación instantánea, parece a primera vista un modelo que sería capaz de cubrir estas carencias que cada modelo posee de forma individual. De esta forma queda un modelo que, aunque simplificado, cubre las diferentes etapas de un proceso de deformación viscoelástica. [9] [10]

La ecuación constitutiva de este modelo queda de la siguiente forma:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0(K_e + K_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad \text{Eq.12}$$

Donde:

K_e = constante elástica del muelle en paralelo

K_1 = constante elástica del muelle de Maxwell

$$\tau = \frac{\mu}{k_1}$$

μ = Constante viscosa del émbolo

De esta forma, cuando se da la deformación elástica inmediata al aplicar una carga ($t=0$):

$$\sigma(0) = \varepsilon_0(K_e + K_1 \cdot e^{-\frac{0}{\tau}})$$

Quedando:

$$\sigma(0) = \varepsilon_0(K_e + K_1)$$

Como se puede apreciar, es una respuesta proporcional a las tensiones aplicadas, lo que satisface la necesidad de comportamiento elástico del modelo.

Por otra parte, en la ecuación general también se puede apreciar como sigue el mismo criterio para deformaciones a largo plazo, lo cual se puede apreciar cuando $t=\infty$

$$\sigma(\infty) = \varepsilon_0(K_e + K_1 \cdot e^{-\frac{\infty}{\tau}})$$

Quedando:

$$\sigma(\infty) = \varepsilon_0(K_e)$$

Modelo generalizado Kelvin – Voigt

Este modelo se basa en la colocación de múltiples modelos simples de Kelvin – Voigt en serie. [15]

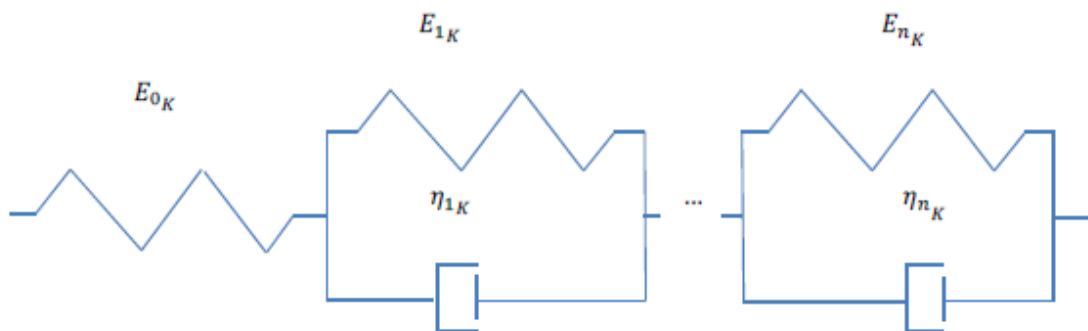


Ilustración 28: modelo generalizado de kelvin-Voigt [10]

Y cuya ecuación constitutiva es:

$$J = \frac{1}{E_{0K}} \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{E_{0K}}{E_{iK}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\frac{\eta_{iK}}{E_{iK}}}} \right) \right) \quad \text{Eq.12}$$

De esta ecuación se puede deducir que el modelo es capaz de predecir por una parte el comportamiento del material en rangos donde actúan los fenómenos viscoelásticos debido al segundo operador de la ecuación, y que el mismo seguirá una función exponencial.

Por otra parte, en referencia a la respuesta inmediata, es decir, bajo acción del comportamiento elástico del material ($t=0$), el segundo operador o término de la ecuación quedaría reducido a 0, por lo que solo actuarían los primeros términos, correspondientes a la constante elástica del muelle, lo que conferiría al modelo la capacidad de reaccionar bajo la acción de cargas instantáneas y, por lo tanto, de predecir también el comportamiento del material en el rango elástico.

De esto se deduce que este modelo es a su vez capaz de predecir también el comportamiento del material polimérico en todas sus fases de deformación, por lo que también sería un candidato válido para su uso en este proyecto. No obstante, debido a que en el rango elástico este modelo solo estaría sustentado por la acción del primer muelle aislado, su predicción no sería tan precisa como en otros modelos mencionados anteriormente en este apartado.

Modelo generalizado de Maxwell

Este modelo se basa en la colocación de múltiples modelos simples de Maxwell en paralelo. [10]

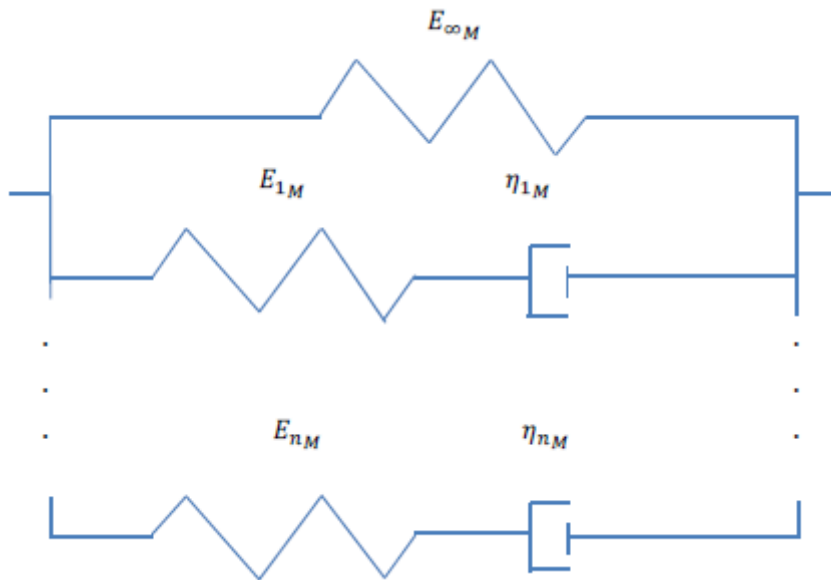


Ilustración 29: modelo generalizado de Maxwell. [10]

Y cuya ecuación constitutiva es:

$$Y = \left(E_{\infty M} + \sum_{i=1}^n E_{iM} \right) \left(1 - \sum_{i=1}^n \frac{E_{iM}}{E_{\infty M} + \sum_{i=1}^n E_{iM}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{iM}}} \right) \right) \quad \text{Eq.13}$$

De este modelo se puede deducir, igual que en el anterior, que debido al último operador exponencial que posee, será capaz de predecir una respuesta no lineal del material, correspondiente al comportamiento viscoelástico del mismo.

No obstante, a diferencia del anterior, el modelo generalizado de Maxwell, cuando intenta predecir el comportamiento elástico del material, es decir, para $t=0$, al ser una consecución de elementos elásticos (muelles) en paralelo, el primer término u operador de la ecuación (que queda intacto) es capaz de predecir de forma más robusta el comportamiento del mismo ya que comprende todos los elementos elásticos del sistema a la vez.

Modelo comportamiento viscoelastoplástico

Este modelo consta de la suma de las deformaciones que se pueden ocasionar en cada rango de comportamiento del material bajo las condiciones de ensayo de “creep”. [15]

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{vi} + \varepsilon_{pl} \quad \text{Eq.14}$$

Donde:

ε_{el} – Deformación elástica.

ε_{vi} – Deformación viscosa.

ε_{pl} – Deformación plástica.

Este modelo, aunque comprende todas las fases de la deformación en materiales poliméricos, no posee partes exponenciales, por lo que, en base a la bibliografía consultada hasta el momento, y a los demás modelos expuestos aquí, este modelo no poseería suficiente robustez para predecir de forma fiel a la realidad el comportamiento del material.

Modelos de creep

A continuación, se exponen también varios modelos formulados exclusivamente para la modelización del comportamiento a “creep” de algunos materiales poliméricos y composites. [10]

Modelo de Findley

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + F_1 \cdot t^{F_2} \quad \text{Eq.15}$$

ε_0 – Deformación instantánea elástica.

F_1 – Primer coeficiente.

F_2 – Segundo coeficiente.

Ley Bailey-Norton

$$\varepsilon = BN_1 + \sigma^{BN_2} \cdot t^{BN_3} \quad \text{Eq.16}$$

BN₁ – Primer coeficiente.

BN₂ – Segundo coeficiente.

BN₃ – Tercer coeficiente.

En ambos modelos de creep, se puede observar cómo poseen un carácter marcado exponencial, completamente necesario para la predicción del comportamiento en las fases secundarias y terciarias del creep del material.

La principal diferencia entre ellos radica en la cantidad de términos exponenciales utilizados para la modelización del comportamiento, de lo cual se vería beneficiado el modelo Bailey-Norton. No obstante, la mayoría de modelos de creep están fuertemente enfocados en la predicción de comportamiento bajo cargas térmicas, lo cual excede al propósito de este proyecto.

III. PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

Fabricación de la máquina de ensayos

Debido a que el tipo de ensayos a realizar en este proyecto son muy característicos y difieren de los métodos de ensayo tradicionales, este trabajo cuenta con la dificultad añadida de necesitar un equipo especial, ya que las máquinas de caracterización mecánica de materiales con las que actualmente se cuenta en la UPV (EPSA) no son capaces de satisfacer los requerimientos y necesidades de los tipos de ensayos que se pretenden realizar.

Esto es principalmente debido a la necesidad de dejar la máquina en un punto de trabajo que requiere de situación de bloqueo y su permanencia en la misma durante períodos prolongados de tiempo. Esto resulta en un consumo energético desmedido por las máquinas universales de ensayos (las utilizadas en ensayos de tracción) debido a que sus sistemas de accionamiento de las bancadas móviles son neumáticos, los cuales necesitarían de un constante bombeo de fluido al interior de los cilindros de desplazamiento para contrarrestar la fuerza de resistencia del material a ser deformado que tendería a devolver las partes móviles de la máquina a su posición inicial.

Para evitar este efecto, ya que los ensayos de relajación que se van a realizar sí requieren de la fijación de la máquina en un punto fijo e inmóvil durante todo el tiempo de duración del ensayo, se ha decidido optar por un sistema que permita la fijación en un punto durante largos períodos de tiempo sin requerir para ello un consumo de energía adicional al dejar el movimiento de la máquina en estático.

El principio en el que se ha basado para crear un equipo capaz de cumplir con los requerimientos expuestos anteriormente es la capacidad autoblocante que poseen sistemas como los tornillos.

Esta propiedad que poseen algunos de estos, se debe al ángulo del “hilo” comúnmente llamado a los surcos del tronco del mismo en forma de hélice que a su vez permiten el atornillado de los mismos. Este principio permite que con cierto ángulo en el “hilo” del tornillo, una vez se encuentre en una posición de roscado, hay que aplicar una fuerza tangencial (como la realizada con un destornillador) para devolverlo a su posición inicial, no obstante, fuerza axial aplicada en dirección contraria a la dirección de atornillado puede devolver este a su posición inicial, incluso cuando la fuerza tangencial aplicada en contraposición de la fuerza axial es 0.

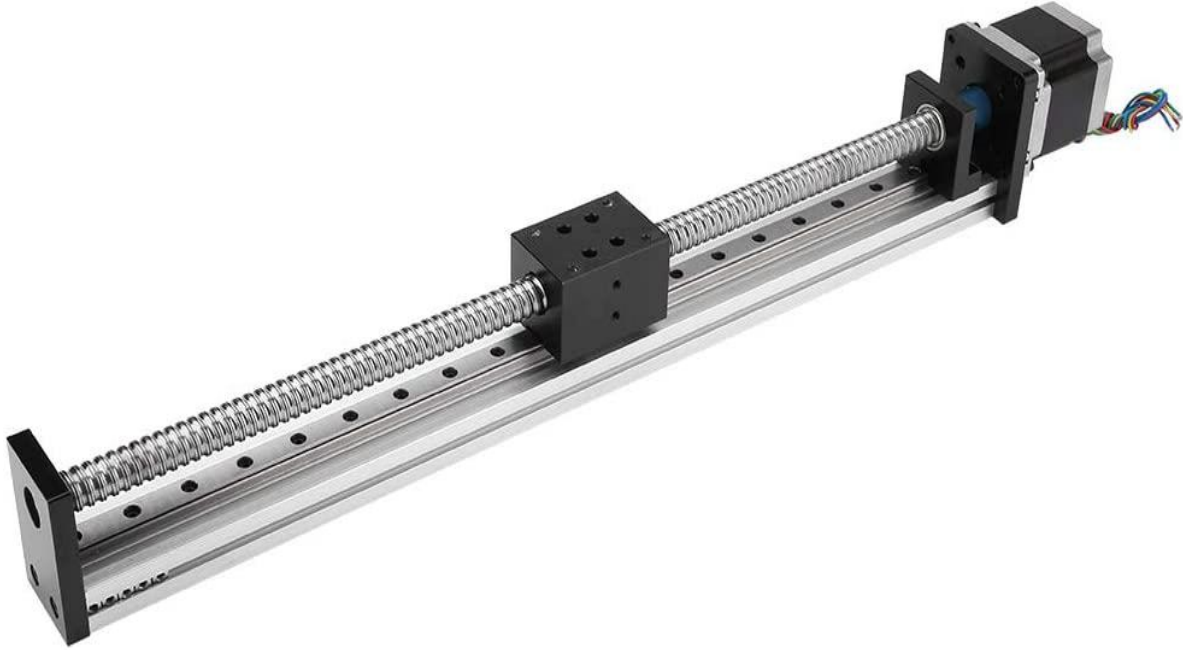


Ilustración 30: guía de riel lineal.

$$\text{Rendimiento} = F_{\text{ENTRADA}} - F_{\text{SALIDA}}$$

$$\eta = P \cdot D - W \cdot d$$

$$\eta = \frac{F \cdot L}{T \cdot 2\pi} < 0,5 \quad \text{Eq.17}$$

Donde:

η – Rendimiento entre la fuerza de accionamiento (torque) y la carga axial capaz de levantar (peso).

F – Fuerza lineal o peso a vencer para levantar o mover mediante la guía móvil.

L – Longitud del paso entre niveles del hilo o rosca del tornillo.

T – Torque o fuerza tangencial aplicada al husillo para girar al mismo y desplazar así la fuerza axial.

Como se puede apreciar en la fórmula final de la eficiencia o rendimiento de este tipo de máquinas, para que la máquina posea la propiedad de irreversible, el rendimiento debe ser inferior al 50%, es decir, la fuerza axial a mover por la máquina debe ser superior al torque necesario para mover la máquina, ya que así, debido a la elevada fuerza axial, se generará también una elevada fuerza de fricción sobre el “hilo” del tornillo, que impedirá el desplazamiento o giro del mismo por sí solo.

A modo de resumen, la fuerza de fricción en el “hilo” del tornillo generado por la fuerza axial a soportar, debe ser mayor que la componente tangencial que la fuerza axial genera en el “hilo” del tornillo (ya que este actúa como un plano inclinado).

Por esta razón, se ha definido esta propiedad de este tipo de máquinas como la más favorable a utilizar para dejar la máquina en un punto de funcionamiento en situación de bloqueo y garantizar así la inamovilidad de la misma durante el ensayo. Mismamente se ha definido el tronillo sinfín la máquina más adecuada para la ejecución de los ensayos para este proyecto.

Así pues, se ha tenido que diseñar, ensamblar y programar una máquina de ensayos que pueda proporcionar las características necesarias en un equipo para poder realizar ensayos de creep y fluencia. Dicho proceso ha sido posible gracias a la colaboración y el trabajo de los integrantes del MechLab (compañeros de estudio de Ingeniería Mecánica) y de su coordinador y, a su vez, tutor de este proyecto, Samuel Sánchez Caballero.

Estas características especiales de los ensayos a llevar a cabo que requería de la utilización de un equipo completamente diferente del que se dispone en la actualidad, eran, principalmente, la necesidad de parada y mantenimiento de la posición durante la carrera del ensayo de tracción, como ya se ha explicado. Por ello, la máquina que se ha diseñado debe de tener similitud con las máquinas tradicionales de ensayos de tracción que cuentan, como se ha definido, con un sistema hidráulico o neumático que mediante la introducción de presión en un sistema de cilindro – émbolo es capaz de desplazar una parte móvil a la cual va fijada la mordaza, de forma que se desplaza a una velocidad determinada (mientras la bancada se queda fija) hasta que la probeta se rompe. Las únicas variables en este proceso son la velocidad de desplazamiento y la fuerza aplicada a la probeta (a través de la galga de fuerza).

Sin embargo, este tipo de ensayos no contemplan la posibilidad de desplazar la parte móvil de la máquina hasta una posición determinada, y mantenerla en esa posición constante en el tiempo, ya que los ensayos de tracción se deben realizar a una velocidad determinada, hasta la rotura, para no incurrir en la sucesión de otro tipo de fenómenos, los cuales se producen bajo la acción de cargas constantes en el tiempo (fluencia, creep,...) los cuales son el objeto de este proyecto.

Para ello, la máquina debe permitir el bloqueo en una situación dada, y a su vez el movimiento axial en un eje para llevar las probetas a una posición en la que se generen fuerzas de tracción, ya que para los ensayos en los que se desean medir fenómenos como la fluencia lenta o el creep, no sirve que el equipo únicamente pueda desplazar la parte móvil respecto de la fija hasta su final de carrera hasta romper la probeta, sino que necesitan detenerse a una determinada posición, y mantener la misma, mientras el equipo de adquisición de medidas de desplazamiento y de fuerza sigue funcionando.

Esto se debe porque, como ya se ha explicado previamente, este tipo de ensayos se basan en la detección y cuantificación de los fenómenos de relajación, los cuales empiezan a originarse en el seno del material cuando una carga se mantiene constante por un largo período de tiempo. Por ello, es necesario desplazar la parte móvil del equipo, deformando la probeta (sin llegar a su punto de rotura) y mantener constante la posición en el tiempo. De esta forma, al estar sometida la probeta a una deformación sin variabilidad en el tiempo, las tensiones que esta situación genera, provocan el

desplazamiento y movilización de las cadenas poliméricas del material, haciendo que la estructura interna del material se adapte a la situación de cargas externas a las que se somete a la probeta.

Conociendo las necesidades que se desean tener en el equipo de medición, se plantea que el mejor sistema que puede proporcionar esa característica al equipo es el movimiento de la parte móvil de la máquina mediante un conjunto de tornillo sinfín fijo y una parte móvil con una rosca con capacidad de autorretención de esta forma, se evita el deslizamiento de la parte móvil de la máquina en ambas direcciones, a no ser que sea accionado el servomotor que produce la rotación del husillo.

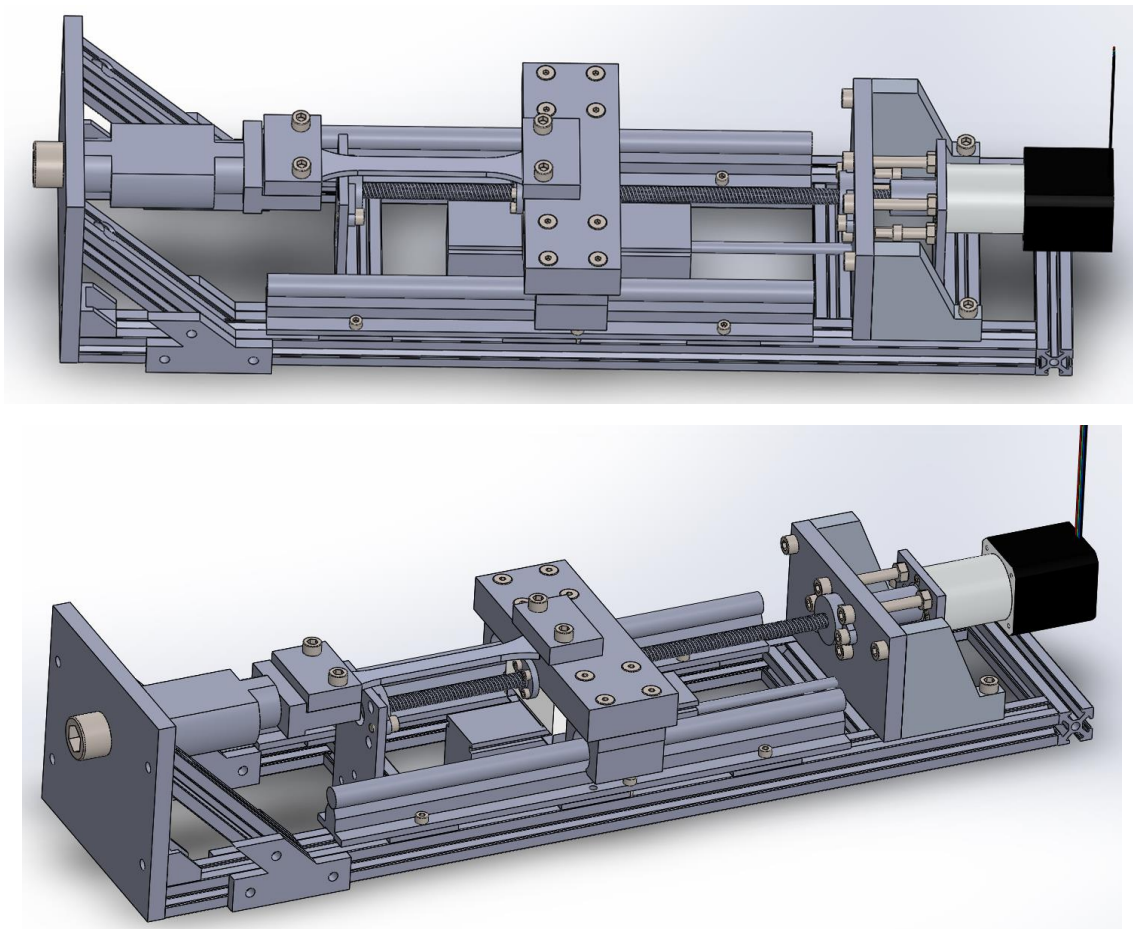


Ilustración 31: detalles del CAD de la máquina.

Por ello, esta máquina, al contar con este sistema de movimiento, puede ser accionada y desplazada su parte móvil hasta una posición determinada, para, únicamente siendo necesario detener el avance del motor eléctrico, esta es capaz de parar en dicha posición y mantenerla sin la ayuda de ninguna fuerza ni sistema externo que pueda suponer un riesgo si se corta su alimentación.

Además de este sistema de movimiento, la máquina cuenta con varios sistemas de lectura y adquisición y monitorización de datos. Para ello cuenta con dos sensores diferentes posicionados en la máquina.

Por una parte se encuentra la galga de fuerza. Esta es similar a cualquier galga utilizada en las máquinas universales de ensayo. Sirve para la medición del esfuerzo que se está produciendo entre la parte móvil de la máquina y la bancada o parte fija. Este valor de fuerza es indicativo del estado tensional al que se está sometiendo a la probeta en todo momento, y cuyo valor servirá para la obtención de una correlación entre tensión y deformación. El sensor de fuerza será el principal actuador en los ensayos de creep y relajación, ya que al posicionar la parte móvil de la máquina a una longitud de recorrido determinada, y encontrarse la probeta en un estado de deformación por debajo del límite elástico, la estructura interna del material irá reorganizándose (movilidad de cadenas) hasta alcanzar un estado de equilibrio. Esto implica una disminución del estado tensional en el seno del material, y, por ende, una evolución en la fuerza que medirá la galga a lo largo del ensayo. Esta disminución de fuerza que se obtendrá a lo largo del ensayo, será debido a las deformaciones por fluencia que se originen en la probeta de material, brindando así los parámetros de correlación y estudio de este proyecto.

Por otra parte, está el sensor de desplazamiento, el cual va unido por un extremo a la parte móvil de la máquina, y por el otro, a la bancada o parte fija de la misma, y se extiende a lo largo del vástago que utiliza la máquina a modo de guía para garantizar un movimiento rectilíneo. Este sensor se utilizará para conocer la longitud inicial de deformación de la probeta, y establecer con ello el porcentaje de deformación bajo el cual se produce la evolución de la fluencia durante el estudio. Este está conectado al equipo de adquisición y monitorización, desde el cual, se monitorizan todas las mediciones que el equipo realiza a lo largo del ensayo.

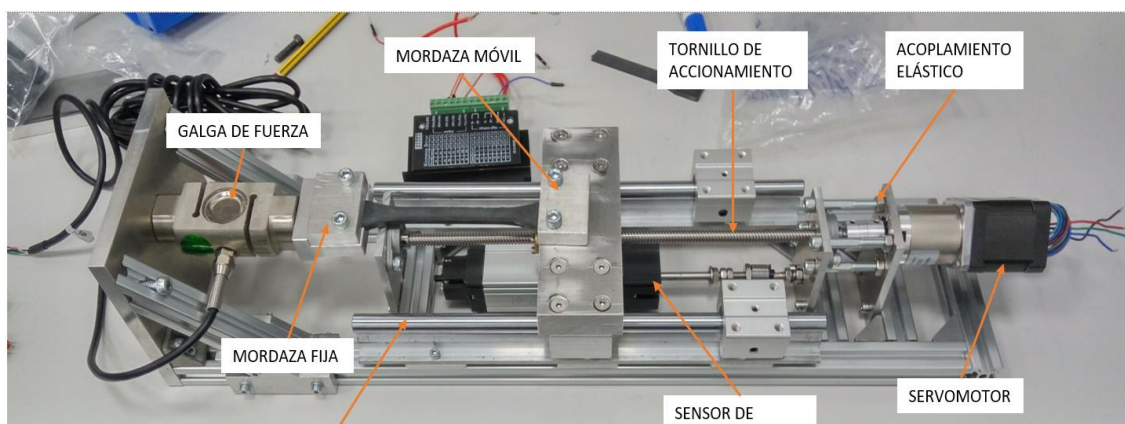


Ilustración 32: esquema partes de la máquina.

Proceso Fabricación Probetas

En este apartado se pretende describir el proceso final por el cual se obtuvieron las probetas para realizar los diferentes ensayos llevados a cabo a lo largo de este proyecto.

En primer lugar, hay que destacar que la primera opción concebida fue la de subcontratar a alguna empresa de inyección y procesado de polímeros para la fabricación de las probetas en cuestión, con los materiales especificados para el proyecto, ya que, además, tanto la universidad como seguramente la mayoría de empresas disponían de moldes con la geometría de las probetas que se pretendía ensayar, dado que estas son las probetas estándar de los ensayos de tracción universales.

No obstante, tras consultar varias empresas de la zona e incluso ver catálogos de diferentes proveedores de piezas de inyección a nivel internacional, la respuesta siempre fue la misma: una negativa a poder inyectar las probetas con el material indicado con unos ratios de producción tan bajos. Además de la no viabilidad por parte de los requerimientos de producción, también existe una elevada complejidad técnica para el procesamiento del material elegido para este proyecto.

Debido a que el material a tratar es el PPS (Polisulfuro de Fenileno) reforzado con Fibra de Carbono corta multiaxial en porcentajes de alrededor del 20% del volumen, existe, por una parte, la complejidad en el proceso de inyección en sí, ya que debido a la naturaleza de la Fibra de Carbono en pequeñas fibras y su carácter rígido y resistente, además de duro por ser un material cerámico, causa serios problemas de abrasión en la boquilla del inyector de la máquina. Por ello, se debe invertir bastantes recursos, bien en un inyector de mayor resistencia a la abrasión, o bien en reposición de las piezas dañadas periódicamente por este fenómeno. Algo, a su vez, difícil de asumir para un volumen de producción tan bajo como el demandado para este proyecto.

Por otra parte, algo que también suponía una dificultad tecnológica, es la capacidad de calentamiento del molde para procurar la inyección a una determinada temperatura. Este proceso no es algo tan aislado, no obstante, no suele adaptarse a moldes tan simples que producen productos de tan bajos requerimientos como lo son las probetas de ensayos a tracción. Debido a que no es tan habitual la fabricación de este tipo de probetas de materiales de elevadas características técnicas como lo es el PPS, no está ampliamente difundido la utilización de estos sistemas de calentamiento para este tipo de moldes (más acostumbrados a inyectar plásticos “commodities”).

No obstante, en el caso que ocupa a este proyecto y con dicho material, ya que su última finalidad es el estudio de una propiedad mecánica del mismo, el factor de temperaturas tanto de procesado como de inyección posee gran relevancia en la adquisición de propiedades mecánicas resistentes del material tras su solidificación.

A continuación, se expone un estudio de variación de propiedades de PPS reforzado con fibras cerámicas (en este caso vidrio) según los parámetros, concretamente temperatura, durante el proceso de inyección. Aunque no sea el mismo refuerzo que el utilizado en este proyecto, es interesante ver la comparación entre diferentes formas de procesamiento de la matriz polimérica (misma que en este estudio: PPS) y las propiedades obtenidas para el mismo material. Este estudio es realizado por una de

las principales empresas químicas suministradoras de materiales plásticos. Ambos estudios se encuentran en la bibliografía [11] [12].

Por una parte, se determina el gradiente de temperaturas a lo largo del proceso de inyección, incluyendo el molde, si se desea obtener piezas con PPS cristalizado. Como ya se ha expuesto en apartados anteriores, un elevado grado de cristalinidad y, por lo tanto, de ordenación en las cadenas poliméricas del material implica mejores características mecánicas.

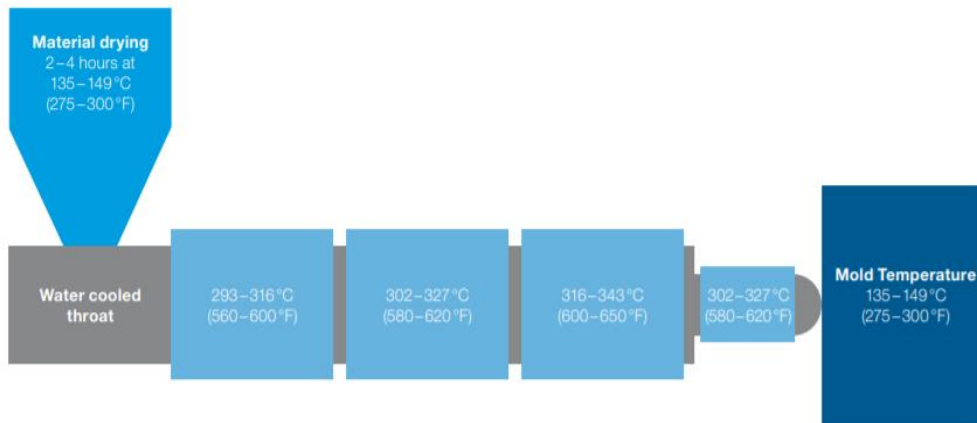


Ilustración 33: esquema proceso de inyección de PPS (los parámetros varían según fabricante). [11] [12]

Por lo que se puede apreciar en este estudio, el rango óptimo de calentamiento del molde se encuentra por encima de 135°C preferiblemente.

Por otra parte, no solo una mejora de propiedades mecánicas resistentes se puede obtener de inyectar PPS a temperaturas de molde como las mencionadas previamente, en estos mismos estudios se puede también encontrar una serie de características que se ven mejoradas:

Porcentaje de cristalinidad:

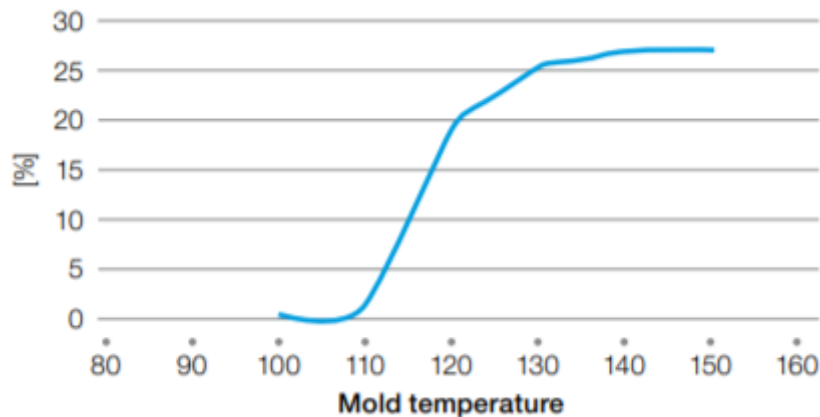


Ilustración 34: relación entre cristalinidad y temperatura del molde durante la inyección. [11] [12].

Contracción (estabilidad dimensional):

Mold Temperature	Additional Axial Shrinkage	Additional Transverse Shrinkage
Cold < 100 °C	0.21 %	0.52 %
Hot > 135 °C	0.13 %	0.10 %

Ilustración 35: contracción del PPS en la inyección. [11] [12]

Temperatura de deflexión térmica:

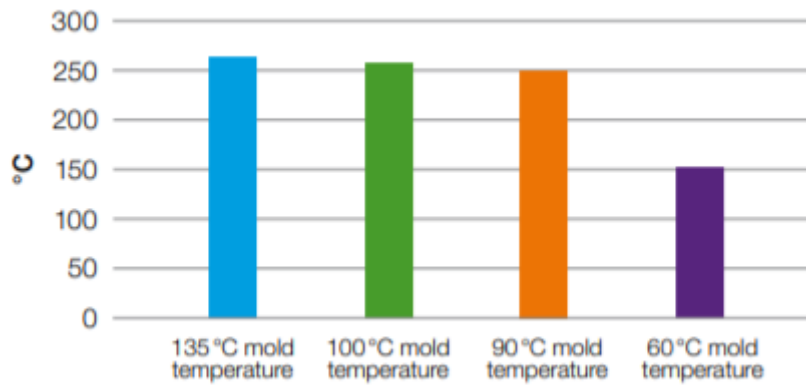


Ilustración 36: temperatura de deflexión térmica según temperatura del molde durante la inyección. [11] [12]

Así como resistencia a la rotura por tracción:

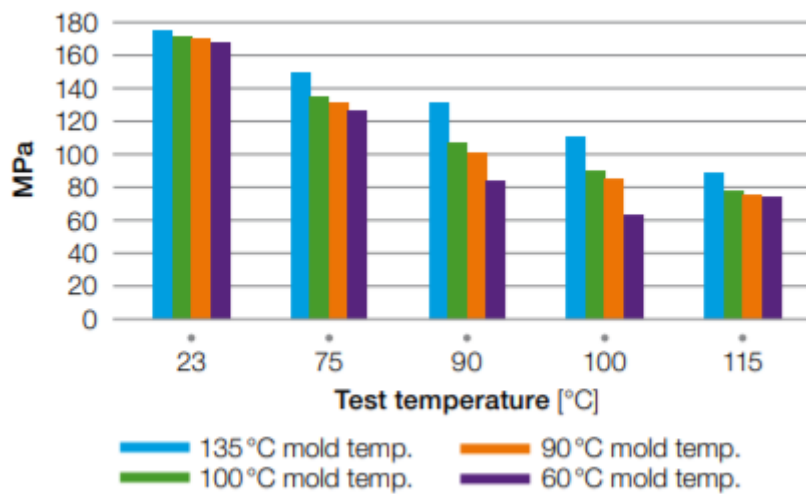


Ilustración 37: resistencia del PPS según la temperatura del molde durante la inyección. [11] [12]

No obstante, para la elaboración de probetas de material PPS con CF, es necesario controlar un parámetro muy importante del procesado: El grado de cristalinidad. Al inyectar el material en un molde

a temperatura ambiente, este sufre un enfriamiento muy rápido, lo cual condiciona la estructura cristalina del material una vez extraído del molde, y con ello, sus propiedades mecánicas.

Por todas estas razones, es por lo que al final se opta por decidir inyectar el material y fabricar las probetas en los propios laboratorios de la UPV. Una vez más, hay que agradecer a los profesores Samuel Sánchez y Miguel Ángel Peydró del departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la UPV su enorme aportación a la realización de este proyecto.

Una vez tomada la decisión de crear el molde por cuenta del propio departamento, se procede primero, con el diseño y mecanizado del bloque principal, en el cual irán alojados la “cavidad” del molde y los diferentes sistemas de apertura y cierre.

Ya finalizada la fabricación del molde, se inyectaron varias series de probetas, tanto para validar el funcionamiento del molde como la calidad de las probetas. Estas sirvieron para una primera tanda de ensayos que se realizaron con probetas inyectadas bajo proceso “normal”, es decir, sin alterar la temperatura de inyección del molde cuando se introduce el polímero en su interior.



Ilustración 38: probeta de PPS con 20% de Fibra de Carbono.

Posteriormente, se modificó el molde para albergar en su interior el sistema de resistencias y control electrónico para el calentamiento de la cavidad del molde, por lo que se pudieron inyectar posteriormente varias tandas de probetas inyectadas a temperaturas elevadas, tal como se muestra en las imágenes inferiores. Como se explica anteriormente, para poder controlar la estructura del material y con ello sus propiedades, se procede a inyectar series de probetas a temperaturas de molde elevadas para favorecer la cristalización, tal como se puede apreciar en las imágenes inferiores:



Ilustración 39: medición de la temperatura del molde en la inyección.



Ilustración 40: indicadores de la temperatura del calentador del molde.

Por último, cabe remarcar que, durante los ensayos y el posterior tratamiento de datos obtenidos de los mismos, se puede diferenciar las diferentes propiedades y valores de resistencia del material bajo los diferentes métodos o temperaturas de inyección.

En el siguiente apartado de análisis de resultados, se exponen y diferencian los resultados de las distintas probetas clasificadas, entre otras, por su proceso de fabricación.

Procedimiento Experimental

ENSAYOS O PARTE EXPERIMENTAL

Una vez el material se ha inyectado bajo los parámetros de proceso deseados para este proyecto, y la máquina ha sido montada, configurada y es plenamente operativa, se ha procedido a la ejecución de los ensayos experimentales.

En este apartado cabe recalcar que debido a que no se dispone del equipamiento oficialmente aprobado o recomendado para la ejecución de este tipo de ensayos, y los mismos se van a realizar con los equipos diseñados para tal función (dentro de los recursos disponibles en el departamento) no se ha podido aplicar la normativa de referencia para los mismos (ASTM E328).

De todas formas, este aspecto carece de notoria relevancia, ya que la finalidad principal de los ensayos no es la caracterización de un material bajo un estándar en sí, sino su uso para generar datos experimentales con los que poder validar la funcionalidad de los modelos matemáticos propuestos para la predicción de comportamiento del material bajo los fenómenos de carga ya mencionados.

PROCEDIMIENTO DE ENSAYO (RELAJACIÓN DE TENSIONES)

En primer lugar, se coloca la probeta en las mordazas de la misma forma que en las máquinas de tracción convencionales. Seguidamente, se ajustan las mismas de forma que aprisionen la probeta con la suficiente fuerza para que no quede libre. No obstante, se debe tener en cuenta no apretar en exceso la probeta, ya que esta mordida si se produce en exceso, podría degenerar en un estado tensional adicional en esta zona de la probeta (aplastamiento) derivando en una zona de concentración de presiones, que puede dar lugar a la fractura de la probeta por esta parte, lo cual resultaría en un ensayo no válido.

Una vez la probeta está colocada y bien fijada, desde el control se prefija la fuerza a la que se va a someter a la probeta mediante la introducción de la distancia que se van a separar ambas mordazas (mediante la bancada móvil de la máquina) ya que según la arquitectura de la máquina este es el parámetro que se puede modificar desde el control.

Una vez se deja la probeta distensada, y sometida a un estado tensional definido por la fuerza que se produce debido al alejamiento de las mordazas entre sí, se empiezan a medir los datos de los diferentes sensores ubicados en la máquina.

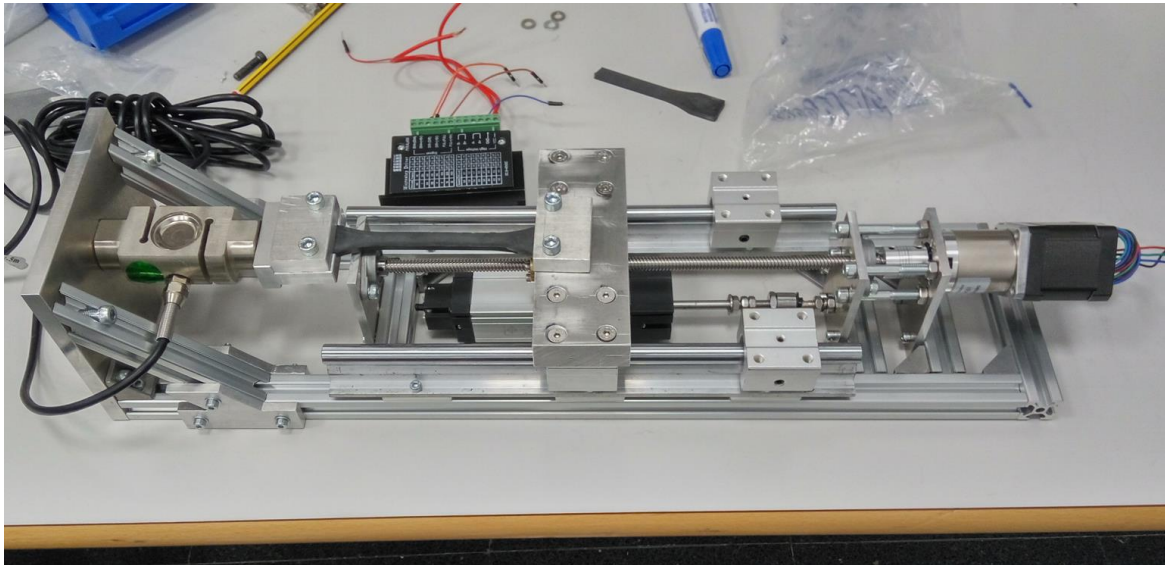


Ilustración 41: posición de la probeta en la máquina en el proceso de ensayo.

Por una parte, se encuentra el de desplazamiento, que indica la posición relativa de las dos mordazas entre ellas (una fija y otra móvil). No obstante, este sensor actúa hasta que la mordaza ubicada en la bancada móvil se desplaza hasta la posición deseada en el ensayo, una vez alcanzada esta posición, la mordaza permanece inmóvil durante el resto del ensayo, por lo que la lectura que ofrecerá el sensor de posición durante toda la duración del ensayo no variará, por lo que esta magnitud no será una de las variables del ensayo, sino una constante que no influirá en los parámetros medibles o de interés del ensayo.

Por otra parte, se encuentra el sensor de fuerza, el cual va unido a la mordaza fija y al cuerpo de la máquina. Este sensor es el que mide la fuerza con la que la mordaza móvil tira de la probeta, y por lo tanto, mediante la división de este valor entre el área transversal de la probeta, se puede determinar que esta magnitud es representativa y proporcional al estado tensional en el que se encuentra el material ensayado. Este valor se utilizará para ver la evolución del estado tensional (para el caso de los ensayos de relajación de tensiones, como su nombre indica, será decreciente a medida que progrese el ensayo) y junto con el tiempo transcurrido durante toda la duración del ensayo, el cual también se cuantifica, se elaborarán las tablas de resultados que después se graficarán para su posterior estudio.

Falta mencionar que el sensor de fuerza se ha programado para que teóricamente mida la señal a una frecuencia de 6Hz, no obstante, debido a la larga duración de los ensayos (lo cual se explica a continuación) únicamente se considera una medición cada pocos segundos (entre 6 y 8), para no

poseer excesiva información que no aporte ningún tipo de valor trascendente para el ensayo, y que, además, dificulte su posterior tratamiento, ya que en este tipo de ensayos, el fenómeno estudiado tiene una evolución muy lenta, y por lo tanto, no existe ningún tipo de variación entre dos mediciones en tan cortos intervalos de tiempo.

En cuanto a la duración de los ensayos, tras observar las primeras pruebas, se decidió establecer una duración de poco más de una semana, es decir, de 7 a 9 días de mediciones en el estado inalterado de la probeta, ya que se pudo observar que la última parte del ensayo (en la representación gráfica) que corresponde a una estabilización del valor de tensión en el tiempo (con un comportamiento de carácter asintótico), no se alcanza hasta períodos de duración del ensayo del orden de magnitud mencionado anteriormente. Por esta razón se decidió extender los ensayos hasta que esta parte de la relajación se vea reflejada en la adquisición de datos, ya que, por el contrario, el futuro modelo de predicción de comportamiento, si no contempla esta parte, puede no ajustarse de forma correcta y ofrecer una predicción considerablemente errónea en comportamiento a largo plazo del material.

Por otra parte, explicar también que finalmente se decidió empezar por realizar los ensayos de relajación de tensiones en lugar de los ensayos habituales de creep (Estado tensional constante y deformación creciente en el tiempo) para caracterizar el comportamiento del material bajo la condición de cargas constantes en el tiempo, ya que existe muy poca variedad de ensayos e investigaciones que sigan este mismo camino. Por lo que, para ofrecer un nuevo punto de vista desde la perspectiva científica a la caracterización de materiales compuestos de termoplásticos con refuerzo de fibras cerámicas, se escogió empezar por caracterizar el comportamiento del material bajo cargas constantes a partir de ensayos de relajación de tensiones.

No obstante, también se realizarán ensayos de creep, a modo de comparación con los de relajación, para poder determinar la conveniencia de realizar unos u otros.

Una vez recogidos los datos de los ensayos, y guardados en un fichero de texto, se procede al análisis y tratamiento de datos. Para ello y los posteriores pasos del tratamiento de datos se ha utilizado el software MatLab.

En primer lugar, el primer paso realizado con el archivo de lectura del ensayo, es su representación gráfica para así poder observar que tendencia posee la función que describe el comportamiento del material durante el ensayo. Al representarlo, debido a que los valores de tiempo del ensayo son adquiridos en segundos, y el ensayo ha sido programado para tener una duración de alrededor de una semana (con la finalidad de poder apreciar el comportamiento en un tiempo suficientemente largo para poder definir un modelo capaz de predecir el comportamiento a largo plazo del material) el primer aspecto visual que presenta este gráfico no es muy entendible, debido a que los valores de tiempo (eje X) son considerablemente elevados.

Al representarlo, el ensayo posee la siguiente forma:

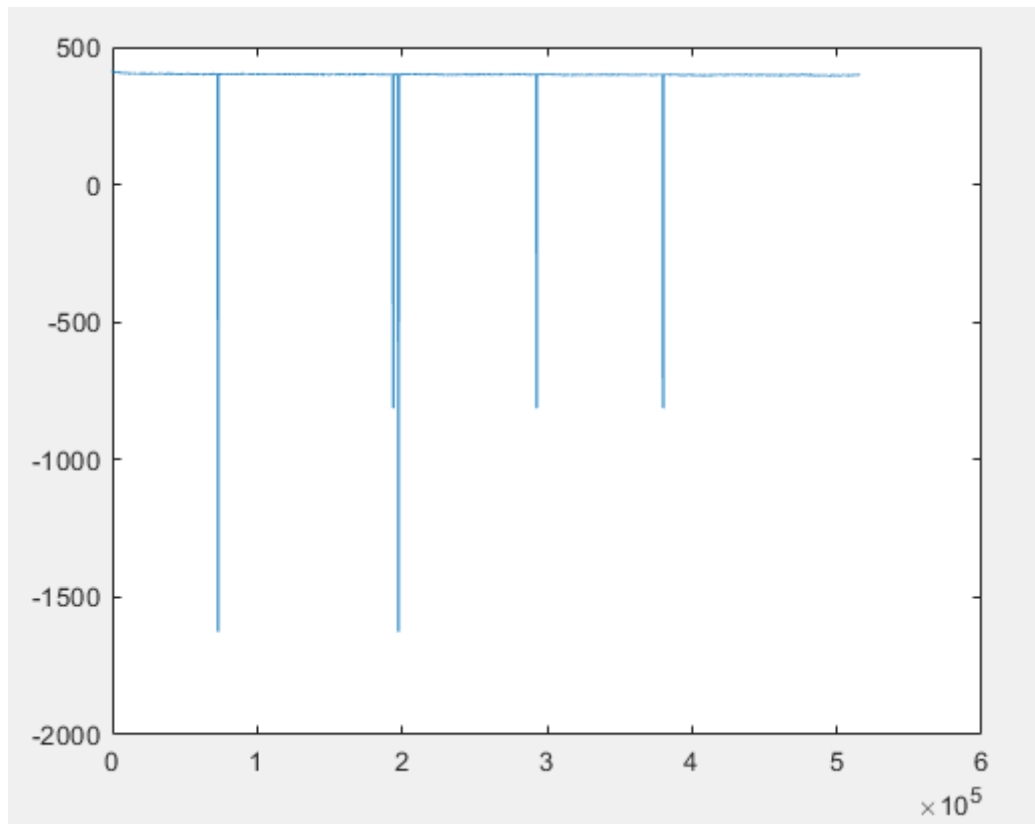


Ilustración 42: visualización de resultados del ensayo sin refinamiento.

Una vez representado el ensayo, se procede a la parte más importante del proyecto de caracterización: definir un modelo que sea capaz de ajustarse a los resultados y sea lo suficientemente robusto para poder predecir con un elevado grado de confiabilidad el comportamiento a largo plazo del material en cuestión.

Tras realizar una primera representación de los datos obtenidos durante los ensayos, lo primero que se puede apreciar en la figura mostrada más abajo es una falta de coherencia entre lo esperado y el tipo de gráfica obtenido. Esto es debido a que los valores de fuerza o tensión en el seno del material a lo largo de la duración del ensayo son considerablemente menores que los valores de tiempo recogidos durante todo el período de duración, ya que dicha magnitud se mide en segundos. Por ello, en primer lugar, se ha procedido a aplicar una escala logarítmica en el eje X, con el fin de mostrar gráficamente, de forma apreciable la caída de tensión que se producía en la probeta a lo largo del ensayo.

Tras esto, la gráfica queda de la siguiente forma:

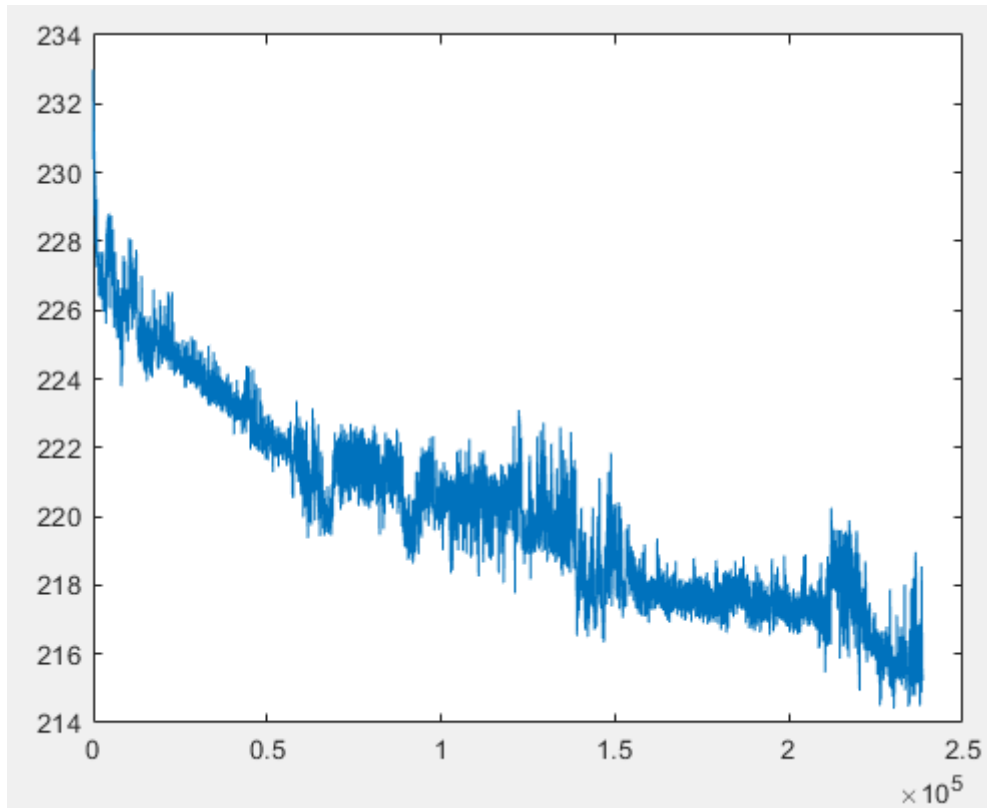


Ilustración 43: resultados del ensayo tras la aplicación de la escala logarítmica en el eje X.

Otra diferencia que se puede apreciar entre los primeros ensayos y los posteriores es la linealidad de la gráfica obtenida. En los primeros ensayos se puede apreciar una gran cantidad de oscilación de los valores recolectados del ensayo, lo que hacía pensar un excesivo “ruido” debido a tensiones parasitarias, las cuales se redujeron mediante la instalación de un núcleo de ferrita en el cable de lectura de datos del sensor al CI, por parte del tutor del proyecto, Samuel. La apreciación de la gráfica a partir de los ensayos posteriores a la aplicación de esta medida no sólo es de carácter visual (mejorando la línea de tendencia) sino que, al haber menor variabilidad en los puntos de una misma región, también permitió el aumento del valor numérico del parámetro R^2 , el cual es uno de los indicadores fundamentales en los que se ha basado el error del ajuste de un modelo matemático a los valores reales tomados en el ensayo.

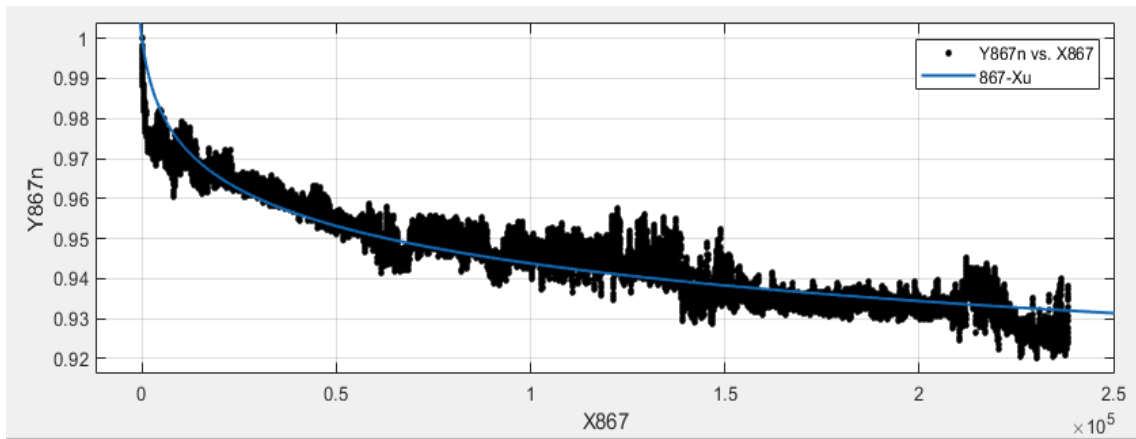


Ilustración 45: Test 867

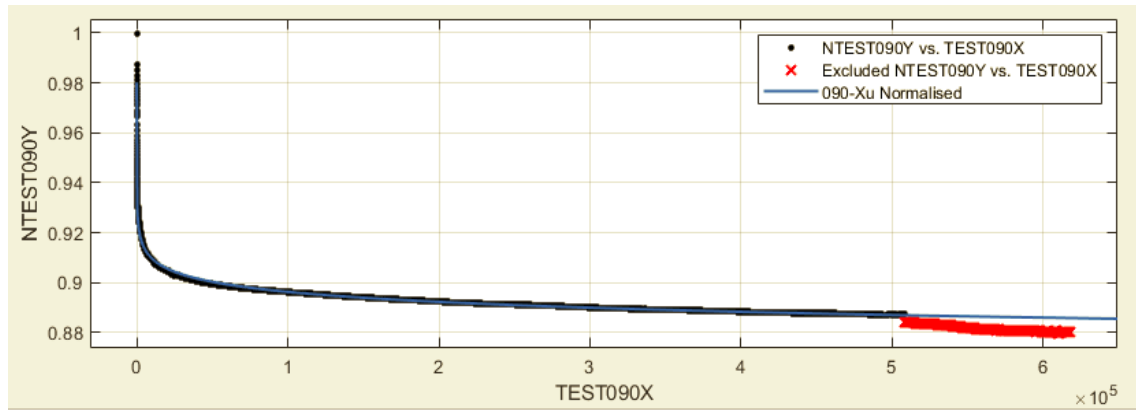


Ilustración 44: Test 090

Al observar la forma de la gráfica se puede adivinar el tipo de función que se ajustará de forma más fiel a la misma, y que, por lo tanto, podrá tener una mayor fiabilidad en la predicción del comportamiento del material a largo término.

Por ello, la primera observación que se puede apreciar tras la graficación de los datos obtenidos en los ensayos experimentales, es que el modelo de la curva descrito en la gráfica corresponde a una función del tipo exponencial o logarítmica decreciente. Por ello, el hecho de que el comportamiento del material se ajuste más a una función de este tipo, hace que inmediatamente se tengan que descartar los modelos clásicos (Maxwell, Kelvin-Voigt, Burgers,...) ya que estos no corresponden con funciones de este carácter.

Esto causa que los modelos que teóricamente predominan en cuanto a descripción y predicción del comportamiento de los materiales poliméricos en situaciones de creep y relajación, en este caso particular de relajación carezcan completamente de rigor, y que, por lo tanto, se consideren no válidos a la hora de buscar e identificar posibles modelos que se ajusten a los datos mostrados en estos ensayos.

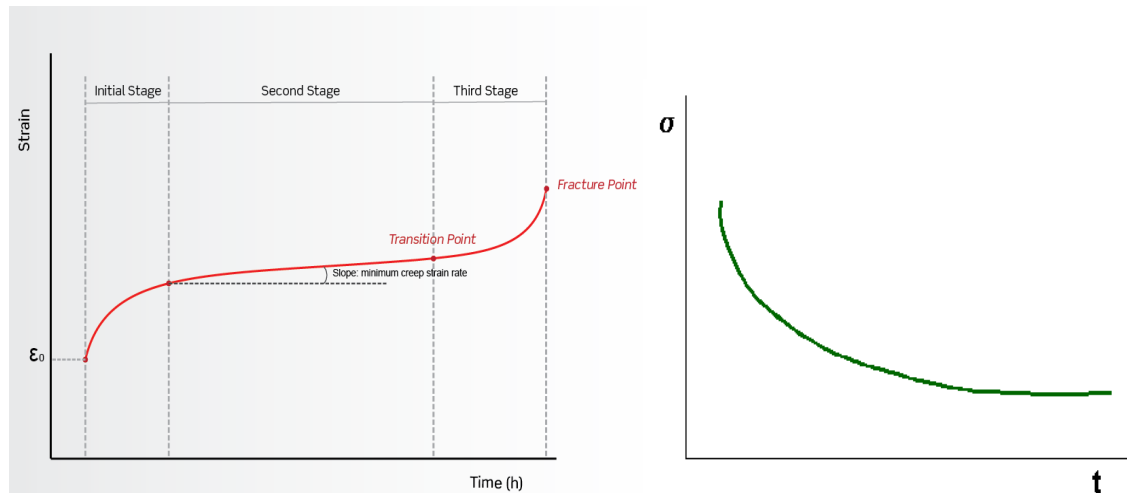


Ilustración 46: test de creep y de relajación. (Ibertest/UPV)

Los modelos anteriormente descritos, aunque es cierto que son más enfocados a la caracterización del fenómeno de “creep” en lugar de la relajación, no poseen la capacidad de ajustarse a la tendencia que en los primeros ensayos de prueba se ha podido observar.

Esto es debido a que la mayoría de estos modelos al partir de los modelos de Maxwell o de Kelvin-Voigt poseen la diferenciación entre una parte elástica cuya parte de la función es lineal, y otra parte plástica cuya parte de la función es exponencial. No obstante, como se ha mencionado anteriormente, al ser modelos enfocados a la descripción de creep, no funcionan para el fenómeno de relajación.

Tras observar los primeros ensayos se ha podido apreciar claramente como la tendencia de la función que describe el comportamiento del material a largo plazo, posee carácter exponencial (concretamente para el ensayo de relajación, el decrecimiento de tensión en el tiempo es el que posee carácter exponencial).

Por este motivo, se procede a comprobar si alguno de los otros modelos descritos en el apartado anterior de la memoria como de menor relevancia o menos fidedignos, puede poseer mejor afinidad a los datos son sacados de los ensayos.

El primer paso tras comprobar que los modelos clásicos o más establecidos no eran de utilidad en este proyecto, fue intentar encontrar el mejor modelo (que más se ajustara) dentro del directorio del propio MatLab. Solo un tipo de modelo o función matemática se aproximó lo suficiente como para mostrar un alto grado de confiabilidad en los parámetros de ajuste, y por lo tanto, definir el camino y los siguientes pasos en la búsqueda de modelos de la misma índole. El modelo en cuestión fue el Power, el cual se consta de una función exponencial representada como: $a \cdot x^b + c$.

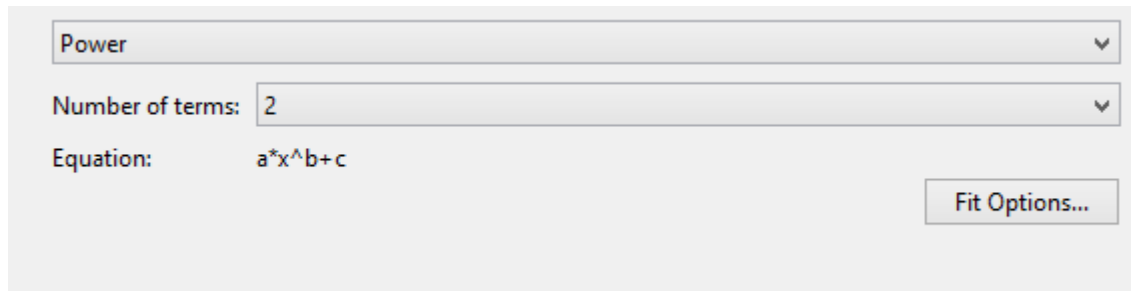


Ilustración 47: tipo de modelo a utilizar por MatLab.

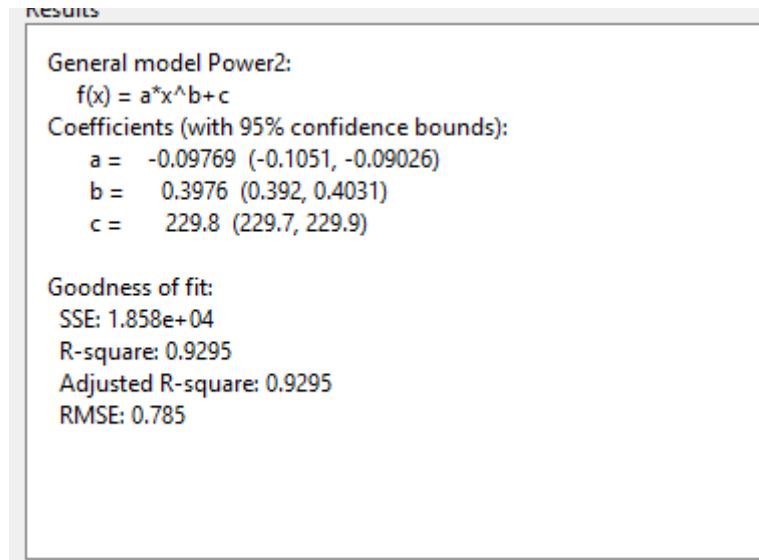


Ilustración 48: detalles del cuadro de resultados tras el "fit" o ajuste de MatLab.

En vista de que el tipo de modelo exponencial es el que mejor se ajusta (mejores valores de parámetros de ajuste) y observando la morfología de la gráfica obtenida en los primeros ensayos, se decide buscar modelos exponenciales que representen el citado comportamiento del material de forma más fiel la realidad que con respecto a los modelos tradicionales.

En primera instancia, se puso la vista en el modelo Bailey-Norton, brevemente descrito en el apartado de modelos matemáticos. No obstante, este no acaba de convencer, porque, a pesar de ser también un modelo exponencial (el cual es el más representativo de este tipo de ensayos) se cree esta ecuación no va a representar exactamente el comportamiento en todas sus fases en este tipo de ensayo. Además, este modelo está muy centrado en la representación del fenómeno "creep". No obstante, queda patente que debe ser alguna variante de este modelo la que mejor se ajuste a los ensayos de este proyecto.

Una vez conocido este dato, se profundiza en una búsqueda más exhaustiva de bibliografía que contenga modelos exponenciales en investigaciones de relajación o fluencia en materiales poliméricos.

Una vez realizada la búsqueda, el único modelo que llama la atención por la forma de su ecuación y por el potencial ajuste que se percibe que puede tener con respecto a los datos de los ensayos

realizados hasta el momento, es el modelo de Xu, obtenido de la referencia [14]

No obstante, aunque parece que este modelo vaya a ser el que mejor se adapte a la representación de los resultados obtenidos en los ensayos, debe adaptarse a los mismos, es decir, tiene que buscarse una solución basada en este modelo para este caso concreto.

Es por ello que se decide realizar un desarrollo matemático acerca de la derivación del modelo del que este proviene (ya que se basa en el Bailey-Norton) y comprobar así si se puede formular una ecuación que permita el ajuste de la mejor y más fiel forma posible a los resultados de los ensayos, con la finalidad de proporcionarle al modelo la robustez necesaria para que sea capaz de realizar predicciones del comportamiento del material a más largo plazo del que es viable realizar los ensayos, siempre acorde a la tendencia de la fluencia del material en períodos de larga duración.

Para realizar el desarrollo, se parte del modelo de Maxwell generalizado para el caso en que la deformación posea carácter exponencial, ya que como se ha podido observar, esta es la tendencia que se puede apreciar en los ensayos que se han realizado.

$$\sigma = \sigma_1 \cdot \varepsilon^n$$

Despejando:

$$\varepsilon = \frac{\left(\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)^{\frac{1}{n}}}{\frac{1}{n}} = \frac{\sigma_1^{-1/n}}{\frac{1}{n}} \cdot \frac{\sigma^{1/n}}{\frac{1}{n}}$$

Si se considera:

$$m = \frac{1}{n}$$

Entonces la ecuación queda de la forma:

$$\varepsilon = \sigma_1^{-m} \cdot \sigma^m$$

Derivando:

$$\frac{d\varepsilon_2}{d\sigma} = \frac{m \cdot \sigma^m}{\sigma_1^{-m}}$$

$$\frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{m\sigma^m}{\sigma_1^{-m}} \cdot \frac{d\sigma}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{\sigma(t)}{\eta} + \frac{m\sigma(t)}{\sigma_1^{-m}} - \sigma'(t)$$

En el ensayo de relajación $\varepsilon = \text{constante}$ por lo que $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$ por lo que:

$$0 = \frac{\sigma(t)}{\eta} + \frac{m\sigma(t)}{\sigma_1^{-m}} - \sigma'(t)$$

$$\sigma(t) = [\sigma_0^{-m} + \frac{(1-m)\sigma_1^m}{m\eta} t]$$

$$\sigma(t) = \frac{[\sigma_0^{m-1} + \frac{\sigma_0^{m-1}}{\sigma_0^{m-1}} \frac{(1-m)\sigma_1^m}{m\eta} t]^1}{m-1}$$

$$\sigma(t) = \frac{\sigma_0 [1 + \frac{(1-m)}{m} \frac{\sigma_1^m}{\sigma_0^{m-1}\eta} t]^1}{m-1}$$

$$\frac{\sigma_1^m}{\sigma_0^{m-1}\eta} = a$$

Se sustituye esta parte de la ecuación por a, ya que es constante.

$$\sigma(t) = \frac{\sigma_0 [1 + \frac{(1-m)}{m} at]^1}{m-1}$$

Con ajuste normalizado:

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \frac{[1 + \frac{(1-m)}{m} at]^1}{m-1}$$

Las constantes de ajuste m y a se corresponden con las constantes básicas:

$$\frac{\sigma_1^m}{\sigma_0^{m-1}\eta} = a \quad \frac{1}{m} = n$$

Conocidas σ , σ_0 , m se puede calcular η

$$\eta = \frac{\sigma_1^m}{\sigma_0^{m-1}a} \quad \text{Eq.20}$$

No obstante, la ecuación general que resulta, no se aproxima a la idea del modelo que se quiere adoptar para estos ensayos. Por lo que se prueba a desarrollar el modelo de Xu, ya que existe mayor probabilidad de adaptación de este a los resultados graficados.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_{Elástica}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{Plástica}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{Creep}}{dt} \quad \text{Eq.21}$$

$$\frac{d\varepsilon_{Plástica}}{dt} = 0$$

$$\varepsilon_{Elástica} = \frac{\sigma}{E} \rightarrow \frac{d\varepsilon_{Elástica}}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt}$$

Bailey – Norton propusieron:

$$\frac{d\varepsilon_{Creep}}{dt} = B \cdot \sigma^m$$

Reemplazando el término en la primera ecuación:

$$\frac{d\varepsilon_{Elástica}}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + B \cdot \sigma^m$$

En el ensayo de relajación $\varepsilon = \text{cte}$, por lo tanto, $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$. Luego:

$$\frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + B \cdot \sigma^m = 0 \rightarrow \frac{d\sigma}{dt} = -E \cdot B \cdot \sigma^m$$

$$\frac{\int_0^{\sigma(t)} d\sigma}{\sigma^m} = \int_0^t -E \cdot B \cdot dt$$

Resolviendo la integral

$$\left(\frac{1}{-m+1} \cdot \sigma(t)^{-m+1} \right) - \left(\frac{1}{-m+1} \cdot \sigma_0^{-m+1} \right) = ((-E \cdot B \cdot t) - (-E \cdot B \cdot 0))$$

$$\sigma(t)^{-m+1} - \sigma_0^{-m+1} = -(-m+1) - (-E \cdot B \cdot t)$$

$$\sigma(t)^{-m+1} = \sigma_0^{-m+1} (m-1)(E \cdot B \cdot t) \cdot \frac{\sigma_0}{\sigma_0}$$

$$\sigma(t)^{-m+1} = \sigma_0^{-m+1} \left(1 + \frac{E \cdot B}{\sigma_0^{m-1}} (m-1)t \right)$$

$$\frac{E \cdot B}{\sigma_0^{m-1}} = cte$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \frac{(1 + a(m-1)t)^1}{1-m}$$

En su forma normalizada:

$$\sigma(t) = \frac{\sigma_0}{\sigma(t)} \frac{(1 + a(m-1)t)^1}{1-m}$$

$$\sigma(t) = \frac{(1+a(m-1)t)^1}{1-m} \quad \text{Eq.22}$$

Una vez este modelo ha sido definido, se propone la utilización de su forma normalizada, con la finalidad de poder realizar posibles futuras comparaciones entre diferentes probetas, cuyos parámetros de inyección y procesado sean diferentes, y, por lo tanto, exista cierta variación en sus propiedades finales. Con esta ecuación (normalizada) se consigue paliar este efecto, no obstante, para poder ajustar las representaciones gráficas a este modelo, hay que añadir un paso más al pretratamiento de datos.

Con el fin de posibilitar una comparación equitativa entre los parámetros de ajuste obtenidos para las diferentes probetas, se decide normalizar el modelo matemático de Xu, por lo que, a los datos del ensayo obtenidos directamente de este, se debe aplicar una división de la magnitud de la fuerza entre su valor máximo, con el fin de reducir este parámetro a la unidad, y conseguir así que todas las gráficas de los diferentes ensayos se vean encuadradas dentro del mismo rango de datos.

$$\sigma(t) = \frac{\sigma_0}{\sigma(t)} \cdot \frac{(1 + a(m - 1)t)^1}{1 - m}$$

$$\sigma(t) = 1 \cdot \frac{(1 + a(m - 1)t)^1}{1 - m}$$

Con esto se consigue que los parámetros de ajuste para las diferentes probetas, si bien no son siempre los mismos, son del mismo orden de magnitud. Esto proporciona una ventaja tanto a la hora de realizar comparaciones entre diferentes probetas, como a la hora de tener que introducir valores límite (inferior y superior) en el módulo de procesamiento de MatLab, con la finalidad de restringir la búsqueda del valor de la variable, consiguiendo mayor precisión en el resultado y reduciendo tiempo de cálculo en este proceso.

Una vez definido el modelo que se va a utilizar y todos los pasos de adquisición de los datos provenientes del ensayo, el siguiente paso es definir su tratamiento.

Debido a la potencia, facilidad de uso, interfaz fácil de usar y a todos los conocimientos previos adquiridos sobre el uso de este software durante la carrera y el posterior máster, se ha decidido como mejor opción utilizar el programa MatLab para realizar el procesamiento de datos y la obtención de resultados.

En primer lugar, se importa el archivo de texto obtenido durante el ensayo. Una vez se guarda en el espacio de trabajo de MatLab, se puede empezar a trabajar con él. Lo primero que debe hacerse, previo al ajuste de un modelo a la gráfica generada, es la generación de las variables que se representarán en los ejes X e Y.

Para ello, se definen estas variables con el siguiente comando. Conociendo cuál es la posición de cada columna (variable) en el archivo de texto del ensayo.

```
%Graficar%  
TEST588X=(A.data(:, 1));  
TEST588Y=(A.data(:, 2));  
TEST588YN=(A.data(:, 2))/NMax;  
-- -- --
```

Ilustración 49: definición de variables en el programa MatLab

Una vez se aprecia que en el “Workspace” o espacio de trabajo de MatLab ambas nuevas variables son reconocidas, se procede al inicio del módulo de “Curve Fitting”.

Una vez iniciada esta aplicación, el primer paso debe ser indicar que el eje X poseerá una escala logarítmica, como ya se ha explicado previamente, debido a la gran duración del ensayo, y a que la adquisición de datos de esta variable se realiza en segundos. Esto se hace de la siguiente forma:

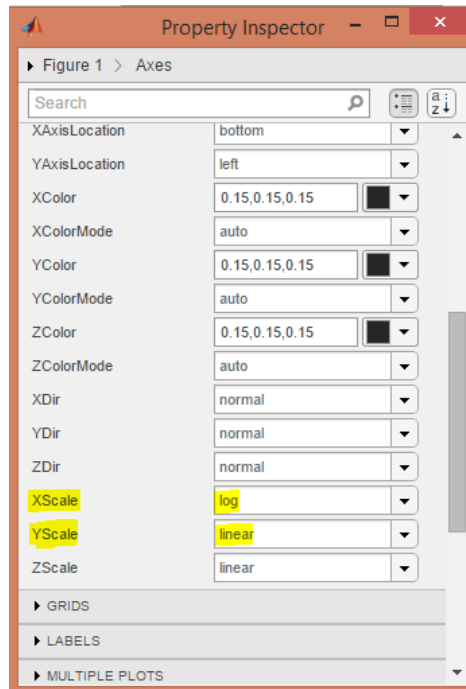


Ilustración 50: definición de parámetros de graficación de MatLab.

Una vez ajustada la escala en la que se va a representar el ensayo, se procede a indicar el modelo matemático que se pretende ajustar al ensayo. Para ello, desde el apartado fit model (se puede ver en la imagen inferior) se indica modelo personalizado, ya que ninguno de los modelos existentes en el software MatLab por defecto posee tan elevado grado de similitud con las gráficas de los ensayos realizados como el modelo de Xu definido previamente en este mismo apartado.

Una vez seleccionado el tipo de modelo personalizado, se introduce el modelo de Xu en el recuadro, quedando de la siguiente manera:

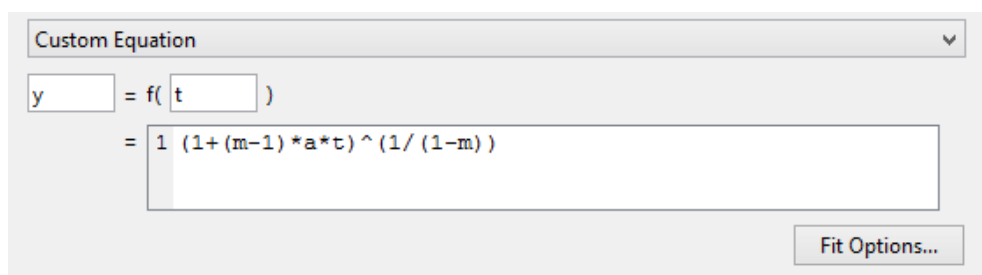


Ilustración 51: introducción de la ecuación en MatLab.

Cuando ya se ha introducido, aún falta un último paso por realizar antes de que el software empiece a hacer los cálculos pertinentes, este es la introducción de los límites.

Con este paso lo que se pretende es introducir una serie de valores límites de búsqueda del modelo para cada variable existente en este, de forma que se reduzca considerablemente la complejidad y el tiempo de cálculo para realizar el ajuste.

Para encuadrar cada variable en unos valores límite que tengan cierto tipo de rigor, se utilizaron ensayos previos, de menor duración, con lectura de datos menos refinada y una serie de parámetros que aún no se habían depurado, para empezar con la obtención y aproximación de un orden de magnitud de los valores que toman las variables con este tipo de ensayos. Una vez realizados estos ensayos de prueba y obtenidos unos valores de referencia, estos son los que se imputan en este apartado del proceso de Curve fitting.

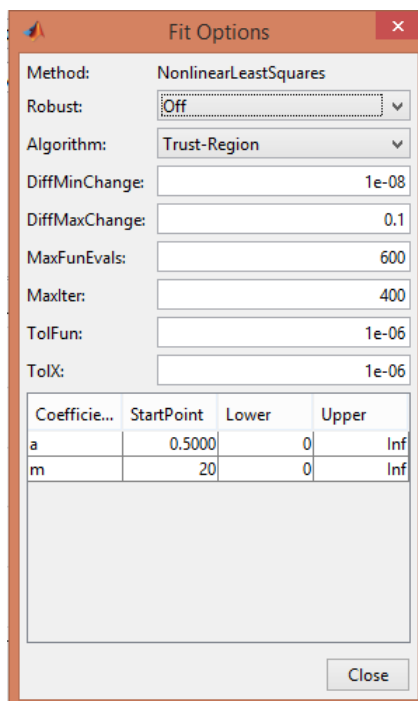


Ilustración 52: acotación de la búsqueda del valor de variables previo al cálculo.

Una vez introducidos todos los datos necesarios, el programa empieza con el ajuste, y el resultado de dicho proceso lo muestra tanto numéricamente como gráficamente (Ilustración 54).

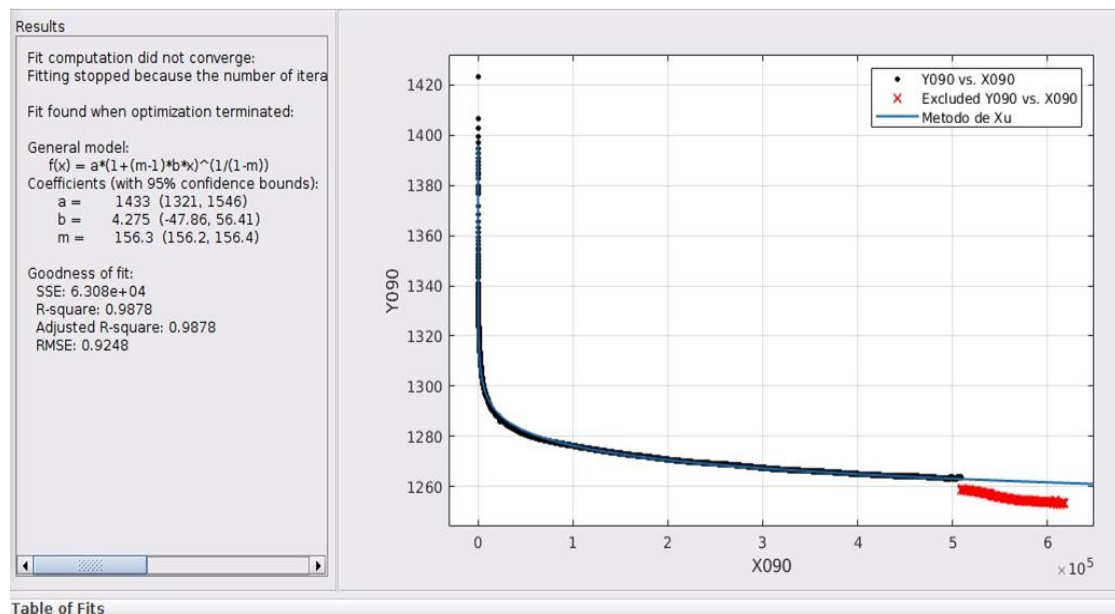


Ilustración 53: resultados, valores de las variables y representación gráfica del ajuste.

Como se puede apreciar, la representación gráfica del modelo de Xu sigue de forma considerablemente fiel la tendencia de la gráfica de los resultados del ensayo, no obstante, en los datos numéricos que ofrece, se encuadran una serie de parámetros que se deben utilizar como indicadores de la fiabilidad de los datos obtenidos. Aquí se explican los diferentes parámetros considerados por el software de ajuste y si de los valores de este proceso se puede deducir que el modelo seleccionado es suficientemente robusto para la misión que se le asigna.

```
Results
General model:
f(t) = (1+(m-1)*a*t)^(1/(1-m))
Coefficients (with 95% confidence bounds):
a = 9.84e-05 (9.779e-05, 9.901e-05)
m = 98.18 (98.1, 98.26)

Goodness of fit:
SSE: 0.3525
R-square: 0.9746
Adjusted R-square: 0.9746
RMSE: 0.001543
```

Ilustración 54: tabla de resultados con sus errores relativos que ofrece Matlab tras el ajuste.

SSE: Suma de cuadrados del error. Mejor cuanto más próximo a 0 es (indica menor diferencia entre valores de la regresión).

R-Square: Coeficiente de determinación. Mejor cuanto más próximo a 1 es (indica mayor exactitud entre el modelo y los valores de la gráfica).

RMSE: Raíz del error cuadrático medio. Mejor cuanto más próximo a 0 es (indica la diferencia entre las medidas predichas por un modelo y los valores reales). [13]

Por una parte, se puede observar como la mayoría de ensayos se ajustan bastante bien al modelo de Xu, ya que los parámetros de control del grado de fiabilidad son bastante ajustados, además de unos valores de error bastante pequeños.

Por otra parte, también se han recolectado los datos de todos los ensayos realizados durante toda la duración del proyecto, especificando cada tipo de probeta según su procesado u origen, para al final realizar una comparación entre todos estos, observando si existe una similitud entre ellos, y así poder determinar el ajuste de un modelo de Xu general para el mismo tipo de material, que proporcione de forma fidedigna una predicción de comportamiento de materiales de este tipo bajo la acción de cargas duraderas.

Esto se tratará en el apartado de resultados.

ENSAYOS DE CREEP

Por otra parte, para intentar dar un alcance superior a este proyecto, y probar todos los tipos de ensayos posibles para la caracterización del comportamiento bajo cargas constantes sostenidas en el tiempo, se decidió también intentar reproducir en algunas probetas ensayos de “creep”.

Como se ha mencionado y explicado en apartados anteriores de este proyecto, los ensayos de creep son aquellos en el que se aplica una fuerza a la probeta de carácter constante y valor fijo, y se sostiene en el tiempo (por períodos considerablemente largos) para observar un aumento de la deformación del material (tanto elástica como permanente).

Por ello, se procede a cambiar el tipo de programa utilizado para la unidad de control de la máquina de ensayo, así como para la ejecución de las lecturas que los sensores realizan a lo largo de todo un ensayo.

Una vez modificados estos parámetros, se introduce la probeta inyectada en el mismo lote que las utilizadas previamente en los otros ensayos de relajación, y con idénticas propiedades y características, y se procede a la realización del ensayo.

La duración del mismo se establece como igual a los ensayos realizados de relajación hasta la fecha (del orden de un poco superior a una semana).

Tras finalizar el ensayo, y extraer el fichero de lectura de señal de la unidad de control de la máquina, se procede a su tratamiento y evaluación, utilizando las mismas herramientas y procedimientos que en los ensayos de relajación.

Tras abrir este fichero en MatLab, se han podido observar diferentes divergencias respecto a los ensayos de relajación practicados hasta el momento.

Por una parte, debido a que el procedimiento de ensayo es diferente en cuanto aplicación y mantenimiento de cargas, respecto al ensayo de relajación, la curva esperada también es diferente. En esta prueba se ha podido observar, si bien con cierta dificultad, ya que existe mucho “ruido de fondo” en la gráfica, como la función sigue una tendencia creciente en el tiempo, aunque muy poco pronunciada.

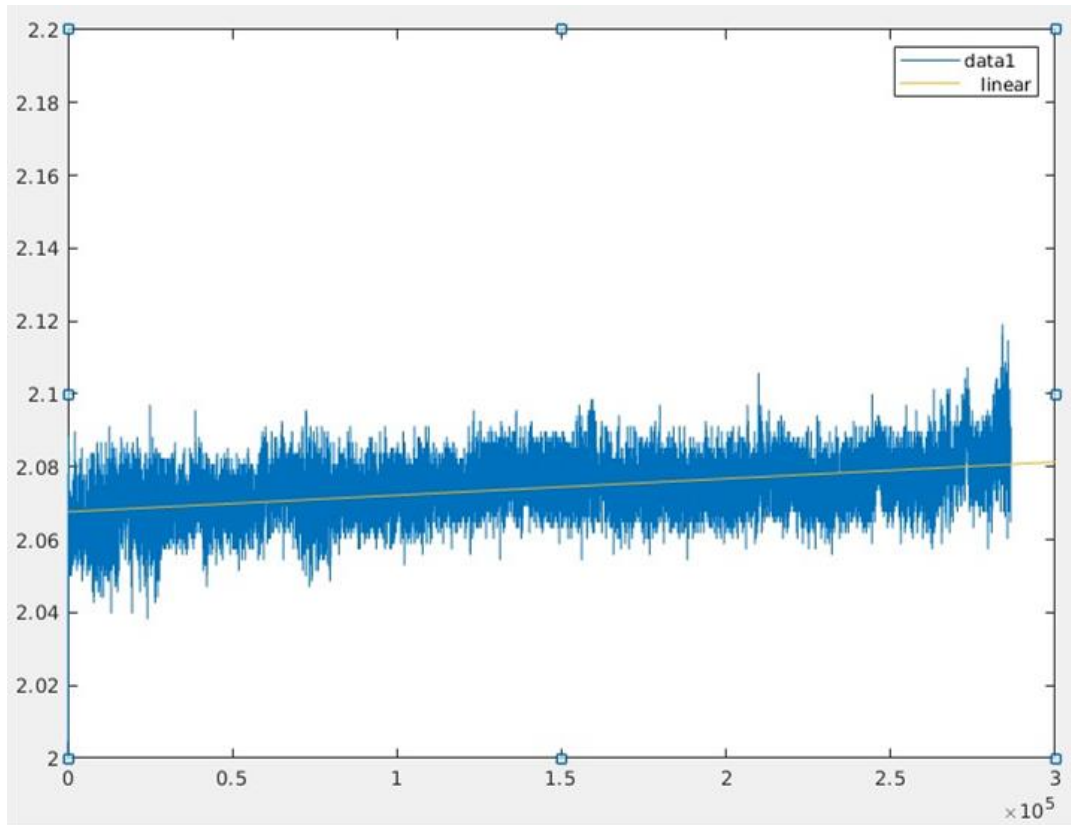


Ilustración 55: Gráfica del ensayo de creep

Debido a la diferencia de tipo de ensayo con los de relajación, los modelos matemáticos empleados ahora en la definición del comportamiento bajo estas circunstancias, no son los mismos que en la relajación. Esta vez será necesario basarse en algunos de los modelos definidos en el apartado inicial de modelos matemáticos, donde algunos de ellos son capaces de predecir las diferentes partes del fenómeno creep en este tipo de materiales.

Concretamente, acorde a los modelos propuestos en este apartado y según la bibliografía encontrada acerca de estos ensayos, se puede determinar que la parte graficada del ensayo aquí expuesto corresponde a la primera y segunda fase de creep en materiales. A continuación, se detalla un desglose de las diferentes partes de la gráfica en cuestión, así como la correspondencia a cada uno de los fenómenos de deformación encontrados en cada una de ellas. [ver ilustración 56]

En la gráfica se puede observar, en primer lugar, una pequeña crecida inicial muy pronunciada, la cual es debida a la deformación elástica inicial de la probeta. Este es el primer tramo que se observa cuando un estado tensional es aplicado a cualquier material, independientemente de cuál sea su naturaleza.

En esta primera parte, se produce una respuesta inmediata en el tiempo, y en fase con la tensión aplicada. Esto quiere decir, que el “retardo” existente entre la deformación del material y la fuerza que se le aplica es inexistente, y que se corresponde con la parte elástica de las propiedades del material.

En este tipo de ensayos, en los cuales la elevada duración de la aplicación de las cargas es el principal factor y componente a estudiar, esta primera fase elástica de la deformación representa una parte muy pequeña del ensayo, que, a menudo, es incluso despreciable. No obstante, fundamental para identificar la tensión en la que un material comienza a deformar plásticamente, ya que de esta forma se podrá ofrecer, de forma aproximada, un valor del límite elástico del mismo.

En la segunda parte de la gráfica, se puede observar cómo se reduce drásticamente la pendiente de la primera parte, y se mantiene prácticamente constante durante todo este tramo. Aquí se puede determinar que es un proceso con incremento constante (proporcional) y continuo en el tiempo.

Cabe remarcar que se va a adoptar la línea de tendencia obtenida tras el procesamiento de datos como el valor más fiable de la gráfica, ya que, los datos obtenidos del ensayo, como bien se puede apreciar en el gráfico, poseen una gran variación e irregularidad, debido a la posible mala lectura en este procedimiento o a la existencia de interferencias durante el ensayo. En este tipo de ensayos, se ha decidido no “refinar” la adquisición de parámetros, debido a la ejecución de solo un ensayo, ya que, su coste en tiempo era excesivo para un tipo de análisis que solo se va a ver de forma genérica (para realizar la pertinente comparación) en este proyecto.

Volviendo a la tendencia que se observa en esta parte del ensayo, esto es debido al fenómeno de deformación viscoelástica. Esto se produce cuando la tensión externa aplicada obliga a las cadenas de polímeros a reorganizarse con la finalidad de igualarse al estado de equilibrio con la tensión externa. De esta forma, si esta tensión se aplica gradualmente y de forma suficientemente lenta, deja tiempo a la estructura interna del polímero a reorganizarse hasta estar en equilibrio con la tensión externa, y, a medida que esta aumenta, repetir el proceso continuamente hasta que se produzca una estricción en el material (en este caso la probeta) que cause finalmente su rotura por la reducción de sección.

Este fenómeno puede producirse tanto dentro del campo elástico del material, como del plástico, ya que aunque la tensión aplicada no supere el valor del límite elástico del material, estos deslizamientos de cadenas poliméricas pueden llegar a ser irreversible, es decir, convertirse en deformación plástica que no se recuperará una vez liberada la tensión externa aplicada.

Este proceso, como se ha explicado, al ser lento y constante, dibuja una gráfica creciente en el tiempo, con una pendiente constante. El valor de la tangente de esta curva dependerá fundamentalmente de las propiedades del polímero, concretamente del valor de las fuerzas de unión entre átomos/cadenas (Módulo de Young) por lo que los polímeros más rígidos o con valores de Módulo de Young más elevado poseerán un deslizamiento de cadenas menos acusado, es decir, la parte creciente lineal de la curva será tendrá menor pendiente.

En este caso, el PPS es un material con una rigidez muy superior a otros termoplásticos más comunes, es por esta razón que en la gráfica obtenida tras el procesamiento de datos de este ensayo, la línea de tendencia no posee una gran pendiente, es decir, el movimiento de cadenas poliméricas es bastante lento y no muy elevado.

Por esta razón también se puede definir que este material no posee un elevado valor de alargamiento a la rotura, ya que bajo la acción de cargas elevadas, debido a su baja movilidad intermolecular, será más fácil que se produzca una rotura más semejante a materiales frágiles que a los demás polímeros termoplásticos, es decir, sin mucha estricción.

Esto, además, combinado con que el polímero base está reforzado con fibra de carbono corta multiaxial, la cual posee propiedades aún más rigidizadoras y resistentes al compuesto, provocan que el material resultante tenga un comportamiento muy discreto frente al alargamiento causado por fuerzas inferiores a su límite elástico durante un período sostenido de tiempo largo. Con todo esto, quedan patentes las causas de por qué la pendiente en esta segunda fase de “creep” no es muy pronunciada.

Hasta este punto, la explicación dada responde al comportamiento del material durante las dos primeras fases del comportamiento de deformación bajo cargas constantes en el tiempo. No obstante, existe una tercera fase que no se puede adivinar en este ensayo.

Esta tercera fase suele constar de, dependiendo de la magnitud de la tensión aplicada desde el exterior, una crecida de las deformaciones, y, en el caso de que las tensiones sean suficientemente elevadas para causar una estricción en el material, posteriormente su rotura. Por el contrario, en el caso de que las tensiones no sean suficientemente elevadas para generar este fenómeno, al menos se debe observar una estabilización, ya que como se ha explicado un poco antes, las tensiones internas del material tienden a buscar el equilibrio con las tensiones aplicadas al mismo desde una fuente externa. Por este motivo, si el material en su seno es capaz de estabilizar e igualar las tensiones externas, debería existir un equilibrio entre el material y el exterior, y producir así un cese de las deformaciones, lo cual implicaría que en la gráfica, la curva de la función tuviera un comportamiento o tendencia asintótica en el valor de deformación o desplazamiento.

Como se puede observar en la gráfica, esto no se puede apreciar aquí, ya que el final del ensayo tiene lugar cuando la gráfica de la deformación en el tiempo, aún sigue en fase creciente, es decir, aún no ha alcanzado ni una pendiente muy elevada que pudiera representar una estricción en el material y una posterior rotura súbita, ni una estabilización o comportamiento asintótico respecto un valor de deformación que pudiera reflejar el cese de deformaciones en el material por la igualación de tensiones en el interior y exterior del material. A continuación, se puede apreciar una gráfica del comportamiento teórico de un material en ensayo de Creep.

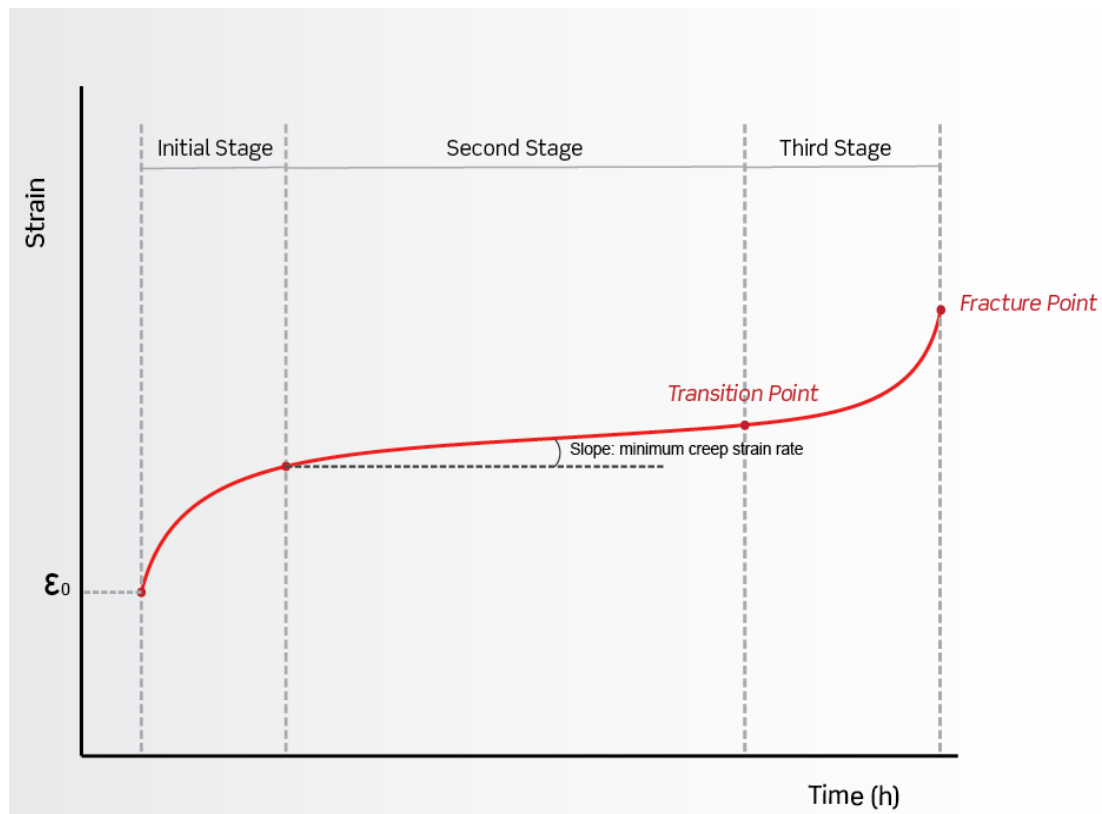


Ilustración 56: comportamiento teórico de creep con sus 3 etapas bien diferenciadas. (Obtenida de Ibertest)

Por esta razón, se puede determinar que este ensayo requeriría de mayor tiempo de ejecución para poder llegar a una parte de la gráfica que aportara información suficiente del comportamiento completo del material bajo la hipótesis de carga propuesta en cada estudio.

Por el contrario, solo con esta información, si se intentara adaptar un modelo matemático a esta gráfica, lo más probable es que la predicción de comportamiento que ofreciera a más largo plazo, fuera siempre una tendencia creciente de deformaciones, sin estabilizarse o sin romperse, cuando es claro que esta circunstancia no puede suceder en la vida real (un material no puede deformarse indefinidamente).

No obstante, cuando se han realizado los ensayos de relajación en el mismo material, con la misma duración que el ensayo de "creep", se ha llegado a una zona en la que las tensiones en este caso, decrecen de forma asintótica, es decir, se aproximan a un valor en el cual se estabilizarán y dejarán de decrecer.

Teniendo esta condición, se puede aproximar un modelo matemático que no solo se ajuste al comportamiento del material durante todo el rango del ensayo, sino que además, sea capaz de predecir el comportamiento del mismo en un período de tiempo superior al que se ha ensayado, ya que se conoce que el valor de tensión (al tener una tendencia asintótica) será muy similar al que pueda arrojar

un modelo con un elevado grado de ajuste a la gráfica del ensayo.

Al no tener esta condición en el ensayo de “creep”, no se puede garantizar la fidelización de los valores de tensión del material en tiempos superiores al analizado en el ensayo, por lo que cualquier intento de predicción de comportamiento basándose en este ensayo sería deficiente y no se ajustaría a la realidad.

Con el fin de evitar esta situación para el caso de los ensayos de “creep”, la solución pasaría por realizar ensayos de mayor duración, al menos, hasta encontrar que tendencia sigue el material pasada esta segunda fase de “creep”. No obstante, esto demoraría mucho la realización de este proyecto e incrementaría el uso de recursos tanto de material como energéticos del departamento.

Es por esta razón, como ya se ha mencionado con anterioridad, que se debe descartar el tipo de ensayos de “creep” para la caracterización del comportamiento de un material polimérico reforzado bajo la acción de cargas constantes en el tiempo, ya que el otro procedimiento empleado, el estudio de la relajación de tensiones, es igualmente válido para esta finalidad, y presenta mayor factibilidad de ejecución.

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Análisis de resultados

Una vez explicado el procedimiento que se ha seguido en los ensayos experimentales, y cuáles son los modelos utilizados para su cruzado y comparación de datos, en el siguiente apartado se pretende exponer todos los resultados obtenidos en todos los ensayos realizados, haciendo hincapié en su interpretación, sus diferencias dependiendo del proceso de producción en incluso su coincidencia según el modelo matemático utilizado, justificando así la elección realizada.

En primer lugar, se recuerda que el propósito del proyecto es buscar un modelo que se pueda adaptar a las necesidades de la predicción del fenómeno de relajación de tensiones en materiales compuestos de matriz polimérica termoplástica y refuerzo de fibras cortas multiaxiales. Para ello, se ha realizado un “benchmarking” de diversos modelos existentes en la actualidad, y se ha desarrollado y adaptado el que mejores posibilidades tenía de adaptarse de la forma más fiel posible a la realidad (modelo de Xu), por lo que ahora se busca ver como los resultados para este modelo encajan con los resultados de los ensayos ejecutados comprobando así su robustez.

Para ello, se han definido una serie de variables, en el modelo Xu adaptado al caso que ocupa este proyecto, en el cual se estudiará si los valores obtenidos experimentalmente en dichas variables para cada ensayo son suficientemente fiables y precisos y si siguen algún tipo de tendencia.

A continuación, se muestran los datos de los diferentes ensayos realizados, agrupados en “batches” según el procedimiento o parámetros de fabricación.

En las primeras “tiradas” de inyección, como se ha explicado en los apartados anteriores se realizaron aún sin tener en el molde la tecnología para su calentamiento y así poder inyectar a elevada temperatura de cavidad. Por ello, en las primeras inyecciones se realizan a temperatura normal.

Además, algunos ensayos de este grupo, no reflejados en la memoria, ya que han sido descartados por su no validez, son los que se utilizaron para establecer algunos de los parámetros de ensayos, tales como la duración del mismo, o la fuerza aplicada por las mordazas a la probeta. Así como también para determinar el camino o la forma para realizar el posterior postratamiento de los datos y el análisis de resultados para cada ensayo (como la supresión de outliers, la no consideración de los puntos de medición durante la carga, ya que perjudica la calidad del ajuste final del modelo con los datos del ensayo).

Por otra parte, también se han definido las propiedades físicas de la probeta, detallándose los siguientes parámetros:

Estudio del proceso de relajación del PPS reforzado con fibra corta de carbono

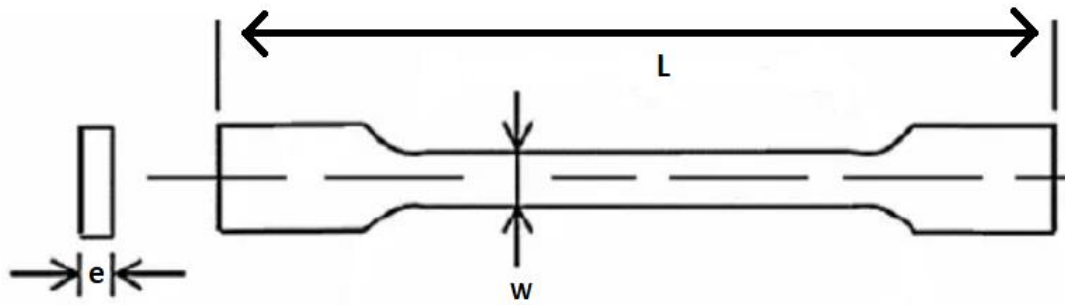


Ilustración 57: Nomenclatura de las medidas de la probeta.

Donde:

L = Longitud

w = Anchura

e = espesor

Ensayos:

Los datos obtenidos de este primer grupo (S04) son los siguientes:

Grupo	w (mm)	e (mm)	L (mm)	W (g)	S (mm ²)
S01	9,9	4,8	110	12	47,52

Tabla 2: propiedades físicas de las probetas de este grupo.

Ensayo	F (N)	σ (Mpa)
TEST000	263,858	5,55
TEST711	414,807	8,73
TEST867	232,995	4,90

Tabla 3: parámetros del ensayo para cada probeta.

A partir de estas imágenes se pueden recopilar en otra tabla las variables del ajuste que actúan como indicadores de la fiabilidad o robustez del modelo y de su ajuste a cada probeta ensayada, otorgando valores que miden la exactitud con la que se aproxima a la realidad.

En primer lugar, se prueban modelos de ajuste como el potencial libre, para comprobar que tendencia siguen las gráficas de los resultados del ensayo, así como determinar qué modelo de ecuación se ajusta más a la tendencia de la gráfica.

Ensayo	R ²	a	m
TEST000	0,8458	263,3 (263,1 ; 263,4)	-0,006781 (-0,006838 ; -0,006724)
TEST711	0,8717	423,5 (423,4 ; 423,5)	-0,004664 (-0,004676 ; -0,004652)
TEST867	0,839	252,3 (252,2 ; 252,5)	-0,01195 (-0,01201 ; -0,01189)

Tabla 4: resultados del ensayo para cada probeta.

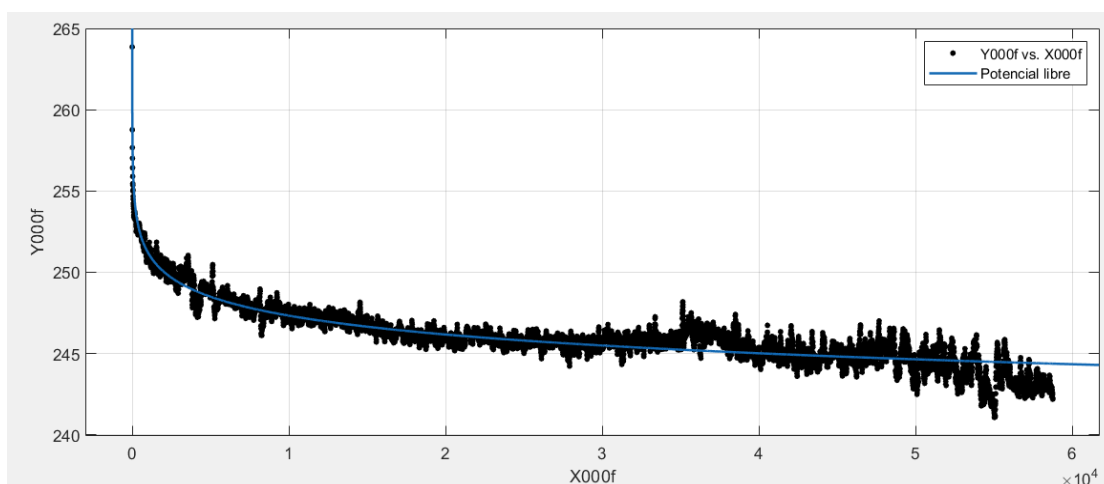


Ilustración 58: Ensayo 000.

Aquí se pueden observar unos parámetros de ajuste con muy poca variación en su rango de aceptación, además de un valor de regresión bastante próximo a 1 considerando que es el primer ensayo y que aún queda mucho por refinar.

Otra cosa que se puede observar es que la tendencia o función de resultados no es muy fina, sino que posee una elevada dispersión de datos. Esto también está dificultando el proceso de ajuste con los modelos matemáticos.

En segundo lugar, se reajusta el postratamiento de los ensayos en base a dos premisas: la primera normalizar los valores de deformación de los mismos con el fin de ofrecer una comparación más realista entre probetas con diferentes parámetros de procesado y diferentes valores de tensión aplicada. Y la segunda, probar el modelo Xu como el referente para el “fit” con las gráficas de los ensayos, con el fin de corroborar que este modelo es el que mejor se ajusta a los mismos, basando la comparación en el rango de variación de los parámetros de ajuste y de calidad de la regresión.

Ensayo	R ²	a	m
TEST000	0,8592	0,007025 (0,006514 ; 0,007537)	143,9 (142,7 ; 145)
TEST711	0,8903	5,05E-05 (4,962E-05 ; 5,13E-05)	212,3 (211,8 ; 212,9)
TEST867	0,9009	7,45E-06 (7,333E-06 ; 7,567E-06)	69,21 (68,87 ; 69,56)

Tabla 5: resultados del ensayo para cada probeta.

Estudio del proceso de relajación del PPS reforzado con fibra corta de carbono

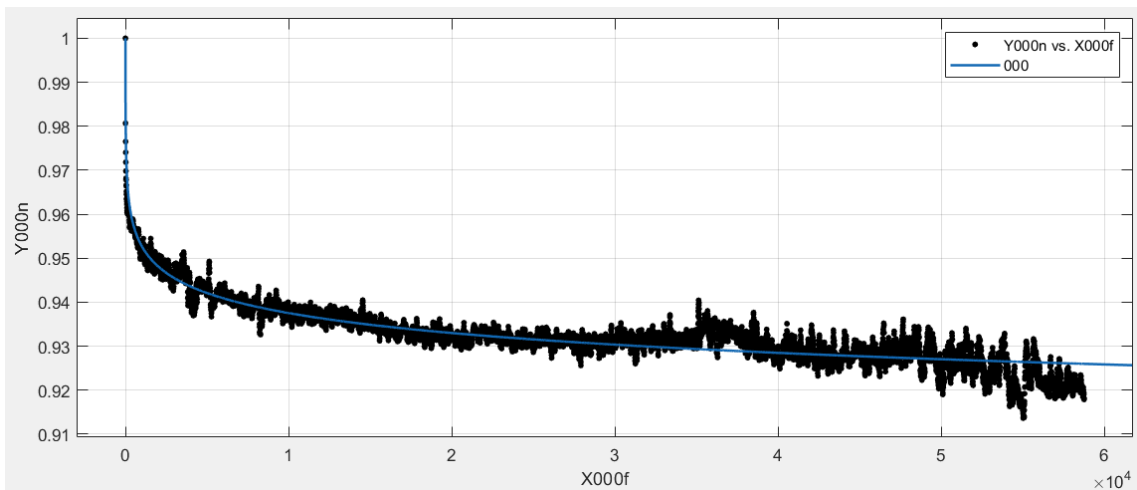


Ilustración 59: Test 000

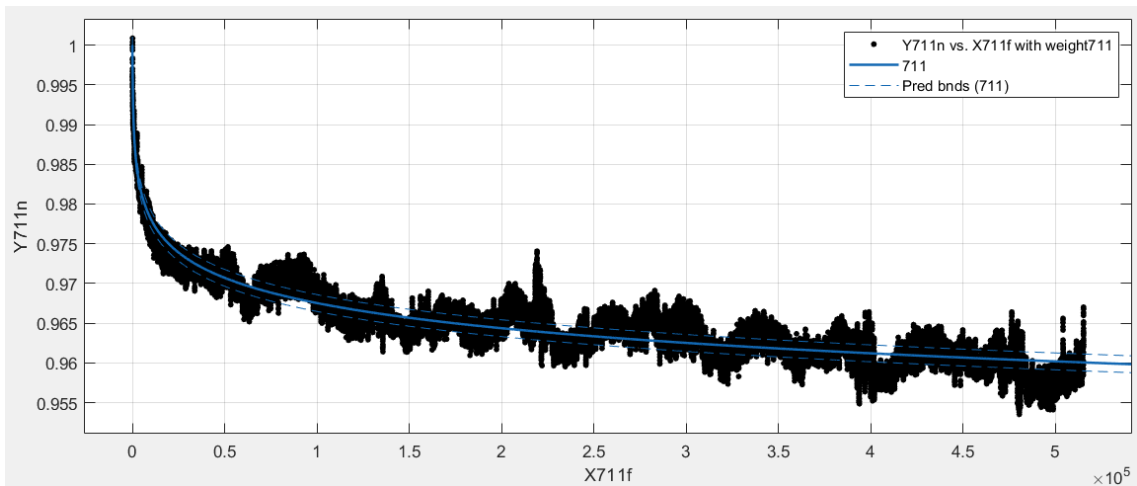


Ilustración 60: Test 711

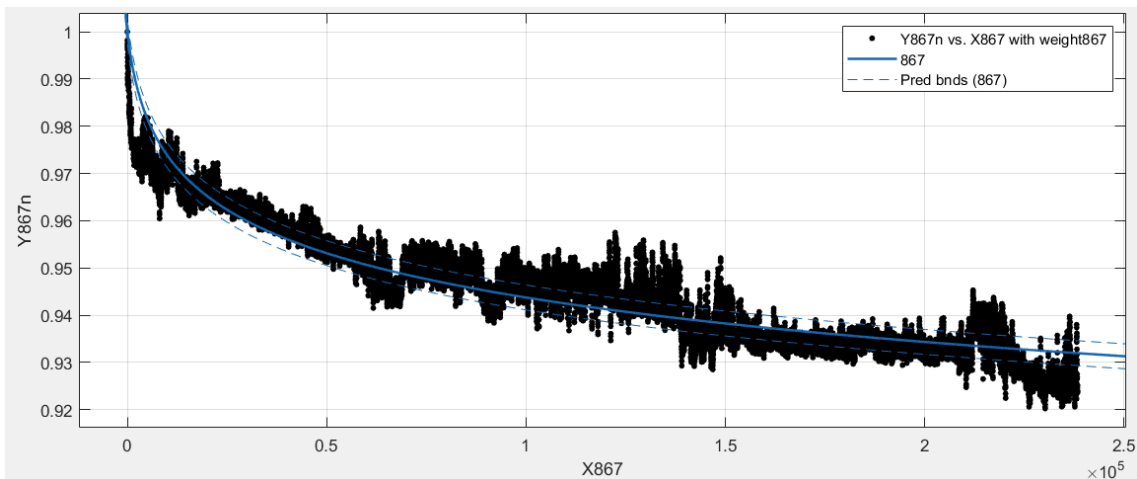


Ilustración 61: Test 867

De estos datos se puede deducir que el modelo de Xu, por una parte, encaja mejor en el ajuste de los datos obtenidos de los ensayos, además posee unos valores más próximos a la unidad en los parámetros de regresión, con lo que se puede determinar que la predicción de comportamiento futuro

que es capaz de proveer el modelo de Xu será mucho más fiable y ajustada a la realidad que otros modelos.

Por otra parte, la normalización realizada, va a permitir la posibilidad de realizar una comparación entre las diferentes probetas, sacando a la luz así las diferencias existentes en el comportamiento según los parámetros de procesado de las mismas. Esto servirá para poder cuantificar y valorar las diferencias visibles en el comportamiento del material acorde a sus parámetros de inyección.

También cabe indicar que los resultados de la graficación en este primer grupo de probetas poseían una destacable variación en los valores debido muy probablemente a interferencias en las lecturas de los sensores. Esto impide un ajuste limpio, y, por supuesto, empeora el resultado de dicho proceso, creando una regresión no tan ajustada a la tendencia en sí, sino a donde se encuentra el punto medio de los valores obtenidos. Esto puede crear cierta divergencia entre el resultado obtenido y el real, incluso siendo que el modelo es suficientemente robusto.

Para evitar esta complicación en los resultados de los siguientes grupos de probetas, se decide intentar mitigar el problema de la dispersión, asumiendo como causa raíz del problema las corrientes parásitas que puedan haber en el circuito electrónico de lectura de señal de los sensores, por lo que se implementa la colocación de un núcleo de ferrita en el cable que conecta los mismos con el núcleo de procesamiento.

En segundo lugar, se han recopilado los datos del segundo “batch” de probetas fabricadas:

Grupo	w (mm)	e (mm)	L (mm)	W (g)	S (mm ²)
S02	10,2	4,1	110	12	41,82

Tabla 6: propiedades físicas de las probetas de este grupo.

Ensayo	F (N)	σ (Mpa)
TEST695	691,28	16,53
TEST146	1381	33,02

Tabla 7: parámetros del ensayo para cada probeta.

Para este “batch” de probetas se introdujeron en la máquina de ensayos unas nuevas cartelas de refuerzo en las mordazas, de forma que la mayor capacidad de aprisionamiento de la probeta provocada por las mismas permitió el incremento del valor nominal de fuerza utilizado para el ensayo. Esto se puede apreciar en las tablas de resultados, tanto en la fuerza como en las tensiones generadas en la sección más estrecha o crítica de la probeta.

Ensayo	R ²	a	m
TEST695	0,9666	2,707E-05 (2,688E-05 ; 2,726E-05)	41,9 (41,84 ; 41,96)
TEST146	0,9815	0,0003311 (0,0003278 ; 0,0003345)	112,6 (112,5 ; 112,8)

Tabla 8: resultados del ensayo para cada probeta.

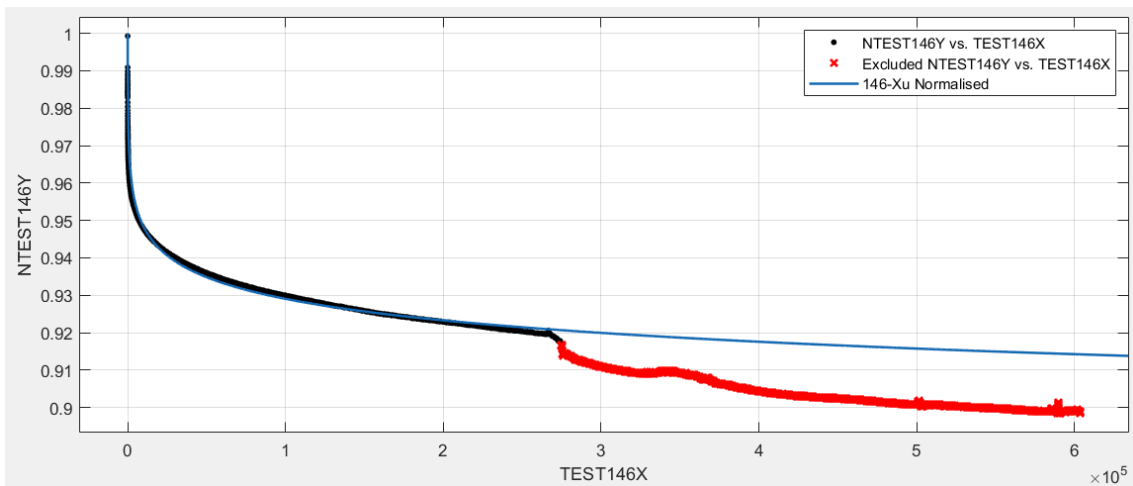


Ilustración 62: Test 146

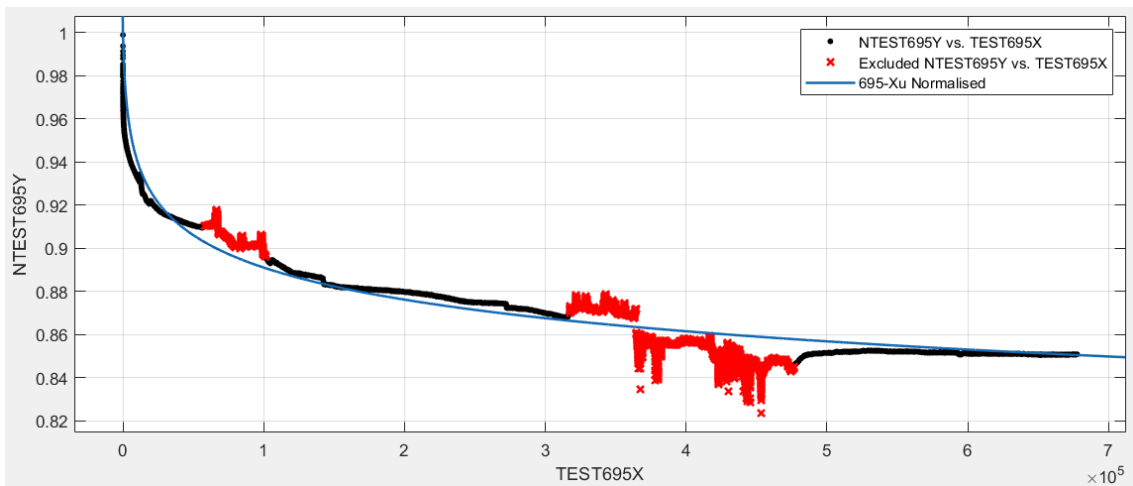


Ilustración 63: Test 695

En estos ensayos se puede observar como la existencia de irregularidades en la adquisición de datos por parte de los sensores crean variabilidades considerables en los valores de los resultados de la graficación. Esto puede deberse perfectamente a fluctuaciones en el sistema eléctrico tanto como a estímulos o factores externos no deseados ni controlados, por lo que la mejor forma de evitar que dichos fenómenos pongan en riesgo la integridad del ajuste, es despreciándolos. Para ello, MatLab posee una herramienta llamada Outliers, en la cual se pueden indicar zonas de la gráfica que se desean no considerar para el ajuste, haciendo que la función del modelo se adapte a las zonas de interés solamente.

Esto proporciona unos resultados, si bien no tan precisos respecto a los resultados experimentales, más fidedignos a la tendencia real que debe seguir el comportamiento del material ensayado. Por esta razón, se decide aplicar este método en los futuros ensayos que posean este tipo de irregularidades.

En la siguiente tirada de probetas, se intentó repetir el proceso de fabricación de las mismas, así como el de ensayo para comprobar y asegurar la repetibilidad del mismo. Los valores resultantes se pueden apreciar abajo:

Estudio del proceso de relajación del PPS reforzado con fibra corta de carbono

Grupo	w (mm)	e (mm)	L (mm)	W (g)	S (mm ²)
S03	10	4	110	12	40
S04	10	4	110	12	40

Tabla 9: propiedades físicas de las probetas de este grupo.

Ensayo	F (N)	σ (Mpa)
TEST090	1423	35,58
TEST789	1423,7	35,59

Tabla 10: parámetros del ensayo para cada probeta.

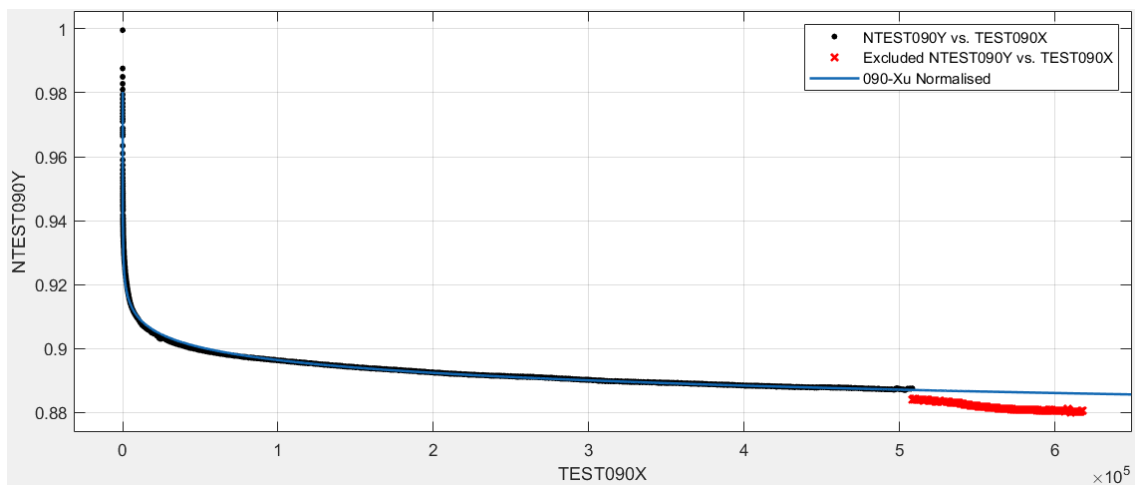


Ilustración 64: Test 090

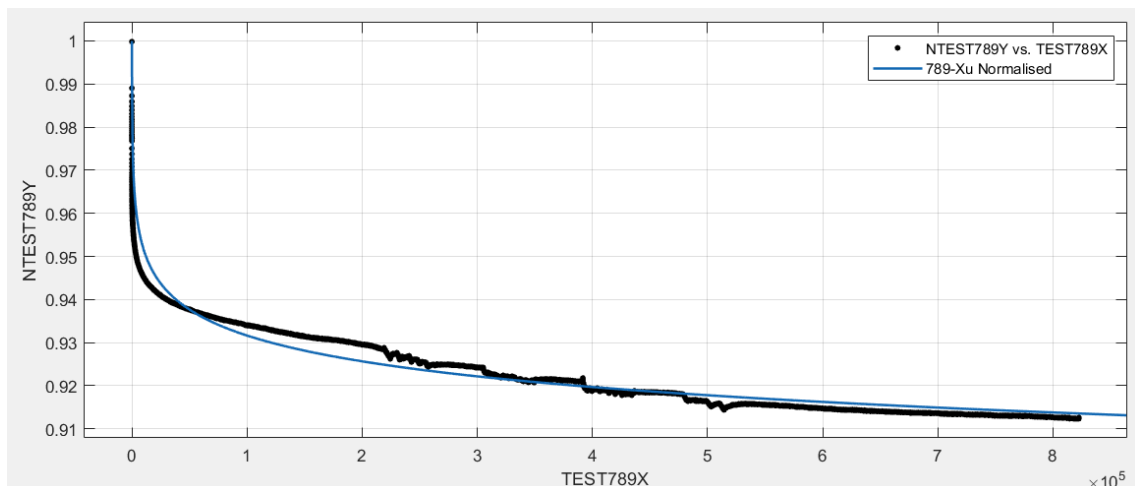


Ilustración 65: Test 789

Ensayo	R ²	a	m
TEST090	0,987	1,507 (1,487 ; 1,528)	156 (155,9 ; 156,2)
TEST789	0,9343	0,0001873 (0,0001851 ; 0,0001895)	108,5 (108,3 ; 108,6)

Tabla 11: resultados del ensayo para cada probeta.

Estudio del proceso de relajación del PPS reforzado con fibra corta de carbono

A partir de este momento, las siguientes tiradas de probetas, se empiezan a fabricar en el molde una vez ha sido modificado para alojar el sistema de calentamiento del mismo. No obstante, las primeras tiradas se realizan sin el accionamiento de este sistema, para corroborar que tras este cambio no ha sufrido ninguna modificación que perjudique a la calidad de las probetas.

Esto se puede apreciar en las siguientes tiradas.

Grupo	w (mm)	e (mm)	L (mm)	W (g)	S (mm ²)
05-03-0V	10,2	5,2	110	14	53,04

Tabla 12: propiedades físicas de las probetas de este grupo.

Ensayo	F (N)	σ (Mpa)
TEST922	730	13,76

Tabla 13: parámetros del ensayo para cada probeta.

Ensayo	R ²	a	m
TEST922	0,9746	9,48E-05 (9,78E-05 ; 9,9E-05)	98,18 (98,1 ; 98,26)

Tabla 14: resultados del ensayo para cada probeta.

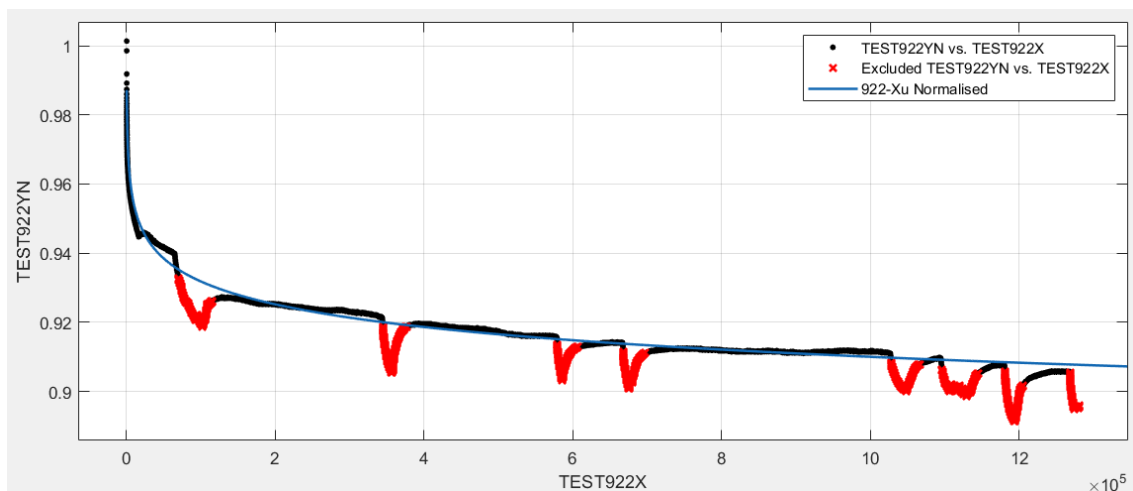


Ilustración 66: Test 922

Habiéndose comprobado que el molde sigue siendo capaz de fabricar las probetas sin ninguna alteración significativa, como se ha podido comprobar tras la realización de los ensayos, el siguiente paso es realizar la inyección de las probetas en el molde y realizar un post-procesamiento de calentamiento de las mismas durante 4 horas.

Este post-procesado se pretende que otorgue a las probetas una nueva estructura interna a través del proceso de recristalización de las cadenas poliméricas del mismo material.

Con esto se podrá comprobar la afectación que tiene el grado de cristalinidad en el comportamiento del material frente a fenómenos de fluencia de cadenas poliméricas.

De esta forma se pretende no solo caracterizar y encontrar un modelo que encaje en la simulación o descripción teórica del comportamiento de un material frente a este tipo de fenómeno, sino que

Estudio del proceso de relajación del PPS reforzado con fibra corta de carbono

además se pretende estudiar cómo afectan algunos factores al comportamiento del propio material con el fin de encontrar la mejor combinación de los mismos que pueda dar unas mejores propiedades resistentes al composite.

Los parámetros de este conjunto de probetas tras la realización de los ensayos, se pueden encontrar a continuación:

Grupo	w (mm)	e (mm)	L (mm)	W (g)	S (mm ²)
S05	9,9	4	110	12	39,6

Tabla 15: propiedades físicas de las probetas de este grupo.

Ensayo	F (N)	σ (Mpa)
TEST284	730	18,43
TEST588	1423	35,93

Tabla 16: parámetros del ensayo para cada probeta.

Ensayo	R ²	a	m
TEST284	0,9396	0,001943 (0,001916 ; 0,00197)	102,3 (102,2 ; 102,5)
TEST588	0,9631	2,64E-05 (2,624E-05 ; 2,657E-05)	61,02 (60,95 ; 61,09)

Tabla 17: resultados del ensayo para cada probeta.

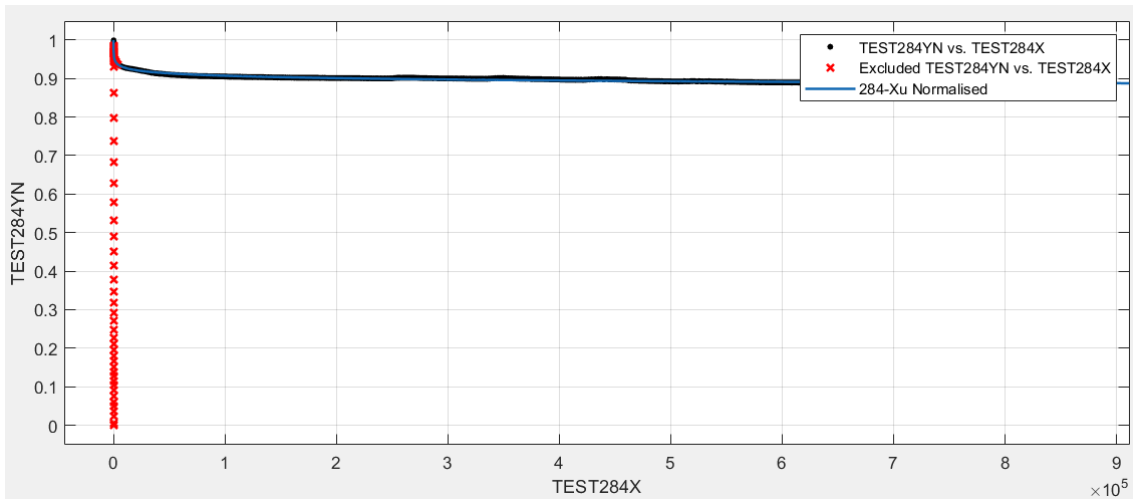


Ilustración 67: Test 284

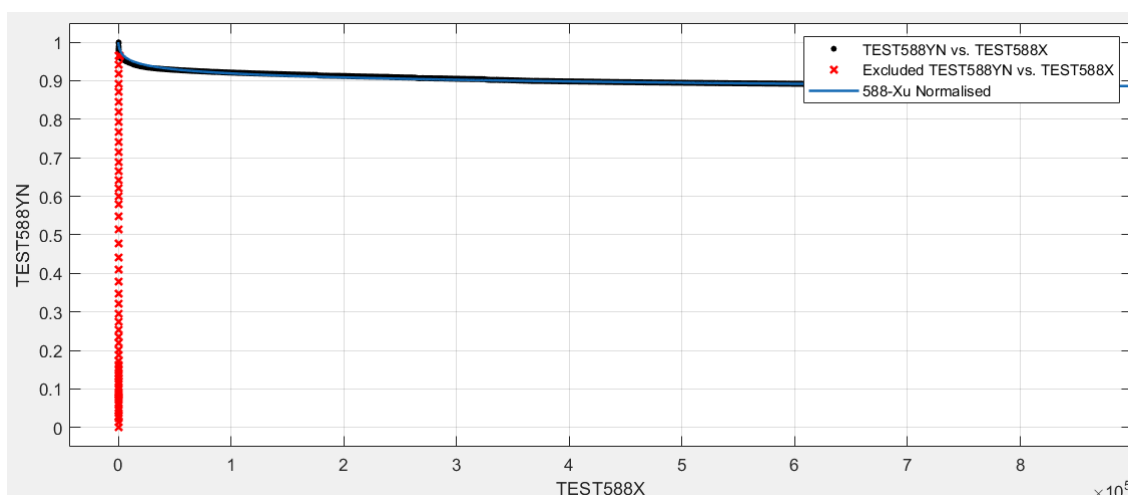


Ilustración 68: Test 588

En estos ensayos se intentó incluir en el ajuste el primer paso del ensayo, consistente en la carga (o estiramiento) de la probeta. Este es el paso en el que se elonga la probeta desde su posición de reposo hasta la posición inicial de pretensión para empezar el ensayo. Esto fue útil para entender mejor el proceso de carga del material, y estudiar así tanto el tiempo que tarda en elongarse hasta la posición establecida y cual es el valor máximo real de fuerza al que se ve sometida la probeta. No obstante, para el proceso de ajuste del modelo con los resultados del ensayo es completamente perjudicial, ya que la ecuación no está preparada (no posee ninguna componente ni parte de la ecuación) para ajustarse a esa primera fase de carga lineal creciente en tensiones. Por ello, para el estudio de la relajación de tensiones que ocupa a este proyecto, se decidió despreciar esta parte del ensayo mediante la herramienta de outliers explicada anteriormente.

Tras analizar las diferentes gráficas extraídas de los ensayos de relajación, se ha planteado el incluir otro parámetro en la comparación entre diferentes probetas y sus parámetros de procesado. Este parámetro sería la relación entre la fuerza aplicada en el ensayo y el valor de fuerza final en el mismo intervalo de tiempo.

Este parámetro indicaría la resistencia del material a ser deformado mediante el fenómeno de movimiento de cadenas poliméricas en el tiempo bajo la acción de un estado tensional, ofreciendo una relación entre cristalinidad y resistencia.

A continuación, se puede observar la tabla de relación entre las probetas cuyos parámetros de procesamiento se indican a lo largo de este apartado, y su porcentaje de relajación de tensiones respecto al valor inicial en diferentes intervalos de tiempo medidos a lo largo de la duración del ensayo.

Estudio del proceso de relajación del PPS reforzado con fibra corta de carbono

Test	Fuerza (N)	Relajación (% del valor inicial)		
		1 ^{er} día	4 ^o día	7 ^o día
TEST711	414,81	97%	96%	0%
TEST867	233,00	95%	92%	0%
TEST695	691,28	90%	87%	85%
TEST146	1381	93%	91%	90%
TEST090	1423	90%	89%	88%
TEST789	1423,7	94%	92%	91%
TEST922	730	92%	91%	91%
TEST284	730	91%	90%	90%
TEST588	1423	92%	90%	89%

Tabla 18: probetas con la fuerza aplicada durante el ensayo y el porcentaje de relajación a un período de tiempo.

Test	Fuerza (N)	Relajación (% del valor inicial)		
		1 ^{er} día	4 ^o día	7 ^o día
TEST867	233,00	95%	92%	0%
TEST711	414,81	97%	96%	0%
TEST695	691,28	90%	87%	85%
TEST922	730	92%	91%	91%
TEST284	730	91%	90%	90%
TEST146	1381	93%	91%	90%
TEST588	1423	92%	90%	89%
Test090	1423	90%	89%	88%
Test789	1423,7	94%	92%	91%

Tabla 19: probetas con la fuerza aplicada durante el ensayo y el porcentaje de relajación a un período de tiempo. Ordenados por magnitud de fuerza.

En la tabla se pueden apreciar los valores de tensión o fuerza remanente en la probeta para cada día en concreto.

En esta columna se puede apreciar dos tendencias en las que se incidirá en el siguiente apartado de conclusiones:

- La primera es referente al comportamiento del material acorde a la fuerza inicial aplicada. Aquí se puede observar cómo los ensayos en los que el valor nominal de la fuerza inicial aplicada es mayor, la diferencia de relajación entre el inicio y el final del ensayo (es decir, el incremento) es mayor, al

menos en los ensayos de la parte inferior de la tabla, correspondientes a las inyecciones de material realizadas en el molde nuevo y con el enfriamiento y recalentamiento controlados.

- La segunda, es que las probetas inyectadas en el nuevo molde y con su consiguiente post-procesado (recalentamiento) para obtener un mayor grado de cristalinidad (correspondientes a los valores de la parte inferior de la tabla), poseen una menor variación entre el grado de relajación inicial y el final.

Conclusiones

En este apartado se pretende ofrecer una conclusión al proyecto y sus propósitos, tras la ejecución de los diferentes ensayos y haber analizado los diferentes resultados expuestos en el apartado anterior, se expondrá y argumentará una valoración de los mismos, argumentando y discutiendo la postura final alcanzada para los diferentes objetivos planteados en el presente trabajo.

En primer lugar, cabe recordar los objetivos que se persiguen en el presente proyecto, para así hacer luego alusión a la conclusión final para cada uno de los mismos tras la finalización de los ensayos realizados y su análisis de los resultados obtenidos.

Por una parte, se pretendía obtener, mediante la caracterización de materiales, la cuantificación en un modelo matemático capaz de predecir el comportamiento a fluencia de un material compuesto a base de matriz polimérica termoplástica y refuerzo de fibra corta cerámica multiaxial, bajo la aplicación de cargas continuas en el tiempo durante períodos de larga duración, donde se tienen también en cuenta fenómenos de movimiento de cadenas y creep. Para ello se diseñó una máquina con el propósito de realizar los ensayos de fluencia, realizándose los mismos posteriormente con probetas del material mencionado anteriormente bajo diferentes condiciones de procesado. Finalmente, se desarrollaron a partir de modelos matemáticos existentes para cuantificar este tipo de propiedades en materiales, diferentes ecuaciones capaces de la predicción a largo plazo del comportamiento de los materiales pertenecientes a esta familia, con la finalidad de no necesitar excesiva inversión de recursos y tiempo en la determinación de sus propiedades de forma experimental.

Este objetivo surge de la necesidad de, como se ha expuesto en el párrafo anterior, predecir el comportamiento de este tipo de materiales frente al tipo de cargas descritas anteriormente de forma que se ahorren multitud de recursos y tiempo para conocer las especificaciones de un material y su comportamiento a largo plazo. Se define este como objetivo principal del proyecto, ya que, las aplicaciones de este tipo de materiales están cada vez más al alza en sustitución de algunos de los plásticos o aleaciones metálicas tradicionales en sectores sometidos a cargas de trabajo constante durante elevados períodos de tiempo (años). No obstante, pese a que estos innovadores materiales están siendo cada vez más utilizados, existe escasa información acerca de su caracterización en algunos campos (como se puede apreciar en el apartado de estudio bibliográfico).

Por esto, se decide realizar este proyecto, para cada vez más, ir incrementando la bibliografía y los estudios para este tipo de materiales que parece que sean los designados para ir reemplazando a los tradicionalmente utilizados en aplicaciones de elevados requerimientos técnicos, e ir así configurando una fuerte base de datos sobre los mismos que permitan su mejor conocimiento por la comunidad científica y los ingenieros.

Por otra parte, aprovechando que se ha tenido que fabricar las probetas del material bajo diferentes modos o características de procesamiento, por necesidades técnicas, se ha propuesto incluir la valoración de la influencia de dichos parámetros en los resultados obtenidos de los ensayos de caracterización, y por extensión en las propiedades resistentes del material a largo plazo. De esta forma se incluye una más amplia caracterización del material basado además en función de las características de su conformado.

Conclusiones:

En primer lugar y referente al objetivo principal perseguido en el proyecto caracterización de comportamiento a fluencia de un composite de PPS reforzado con fibra de carbono, se pretendía encontrar un modelo que fuera capaz de predecir el comportamiento del material bajo efectos de la fluencia lenta.

Como ya se ha explicado, este fenómeno se produce cuando bajo la acción de cargas constantes durante largos períodos de tiempo, (por debajo del límite elástico del material) de modo que no es posible, o la menos factible, ensayar un material durante tan largos períodos para conocer con certeza el comportamiento que va a tener. De aquí viene la necesidad de encontrar y definir un modelo predictivo que sea capaz de ahorrar ese trabajo experimental y sustituirlo por una simple simulación con un modelo de ajuste.

Para empezar con la parte experimental del proyecto, el primer reto fue diseñar, ensamblar y programar una máquina capaz de realizar los ensayos en cuestión, ya que por su “rareza” o poca difusión dentro del mundo de la caracterización, no se poseía ninguna máquina capaz de ejecutar dichos ensayos.

Una vez el equipo estaba preparado y listo, se dispusieron los principales o más ampliamente difundidos modelos de comportamiento viscoelástico (característico de los polímeros) encontrados en la escasa bibliografía existente. No obstante, tras las primeras simulaciones de prueba llevadas a cabo la primera conclusión alcanzada en esta fase del proyecto es que los modelos convencionales de predicción de fluencia o relajación de tensiones no son útiles para este tipo de ensayos.

Por ende, y tras investigar modelos menos conocidos y más avanzados o complejos matemáticamente, se encuentra un modelo capaz de satisfacer dichos requerimientos, el modelo de Xu. Para adaptarlo y ajustarlo con la mayor precisión posible a las necesidades de los ensayos ejecutados en el proyecto, se deduce una variante de dicho modelo con base en algunos supuestos o premisas, las cuales están expuestas en el apartado de modelos matemáticos, de forma que dicha variante sea lo más representativa posible del comportamiento de este material en concreto.

No obstante, se puede afirmar que, en materiales de la familia de polímeros termoplásticos o composites de matriz polimérica termoplástica, cuyo comportamiento sea característico y similar al observado en el proyecto, el modelo primitivo a partir del cual se debe iniciar el desarrollo de las ecuaciones constitutivas (específicas) de cualquier modelo de predicción, es el de Xu.

Por otra parte, está el factor de duración de los ensayos. Para ello se realizaron diferentes pruebas con distintas duraciones en cada una de ellas intentando encontrar una duración de los ensayos que sea representativa y ofrezca suficiente información para que el modelo en cuestión, en base a esta parte

experimental de representación gráfica del fenómeno de relajación, sea capaz de predecir el comportamiento futuro del material. Para ello, se decide concluir los ensayos cuando la gráfica o función de la relajación de la tensión en el seno del material tiende a estabilizarse en un valor de forma asintótica. Es decir, se asume que, bajo la fuerza aplicada al material en cada caso, existe un valor que actúa como asíntota y que nunca se rebasa (ya que en todo momento se trabaja en niveles de tensión inferiores al límite elástico y de rotura del material) por lo que el modelo matemático es capaz de predecir el comportamiento del material a partir de este punto con notable precisión, ya que se puede adivinar la tendencia que el mismo sigue a partir de este momento.

Por otra parte, como segundo objetivo o finalidad de este proyecto tras realizar los diferentes ensayos con diferentes tipos de procesado en las probetas ensayadas, se propone estudiar la influencia del proceso de inyección en el comportamiento final del material bajo efecto de relajación de tensiones. Tras estudiar y analizar los resultados de las diferentes probetas ensayadas en diferentes niveles de carga y siendo inyectadas bajo diferentes parámetros de procesamiento, se ha podido observar una tendencia que diferencia claramente el comportamiento según tanto la tensión aplicada como el tipo de procesamiento seguido.

En primer lugar, se puede observar como la influencia del nivel de fuerza o tensión aplicado a la probeta no es significativamente relevante, ya que como se pueden observar en los datos del apartado anterior, la relajación de tensiones de la probeta se encuentra en el mismo orden de magnitud en probetas con los mismos parámetros de procesamiento y diferentes valores de carga. Por lo que se puede intuir que el factor más relevante es el proceso de fabricación en sí mismo el que confiere un carácter (resistente) u otro al material.

Por otra parte, como se puede observar en los datos extraídos de los ensayos, las probetas inyectadas en el molde sin ningún tipo de calentamiento, es decir, actuando la cavidad del molde como cámara de enfriamiento, el nivel de relajación de tensiones de la probeta para una misma duración del ensayo es notablemente superior. Esto significa que dicha probeta ha sufrido una deformación mayor, ya que el procedimiento de deformación interna del material incrementando las tensiones internas hasta entrar en una situación de equilibrio con las tensiones aplicadas de forma externa, da a entender que es menos rígida debido a la mayor capacidad de movilidad de sus cadenas poliméricas. Esto, por lo tanto, implica que el material, bajo estas condiciones de proceso sea más dúctil y posea menor resistencia frente a fenómenos como el creep.

No obstante, cuando se observan las probetas en las que se ha producido una segunda fase de procesamiento, es decir, que se ha inyectado el material estando la cavidad del molde a mayor temperatura, o incluso calentándose las probetas inmediatamente después de ser extraídas de la cavidad del molde, se puede observar que la relajación de tensiones para el mismo período de tiempo es algo menor que las probetas sin post-procesar.

Es decir, con ese post-procesado en forma de calentamiento del material tras ser inyectado, se favorece la cristalización del material. Esto implica un grado de ordenación mayor en las cadenas poliméricas que se encuentran en el mismo. Con este mayor grado de cristalinidad y reticulación, la estructura de las cadenas se encuentra mucho más ordenada, y, por lo tanto, es más difícil que las cadenas posean deslizamiento entre sí al aplicar una tensión externa. Es por este motivo que a mayor grado de

Estudio del proceso de relajación del PPS reforzado con fibra corta de carbono

cristalinidad cabe esperar una mayor resistencia a la deformación y estabilidad dimensional frente a tensiones constantes en el tiempo como bien se ha podido observar en este proyecto.

Con todo esto, se puede concluir que los materiales que posean mayor grado de cristalinidad, incluso siendo reforzados (composites), poseerán mejores propiedades resistentes frente a cargas constantes y sostenidas en el tiempo por debajo del valor de su límite elástico.

Referencias

- [1] Fíla, Tomáš & Koudelka, Petr & Kytyr, Dan & Hos, Jiri & Sleichrt, Jan. (2016). Creep behaviour of a short-fibre C/PPS composite. *Materiali in tehnologije*. 50. 413-417. 10.17222/mit.2014.208.
- [2] Universitat Politècnica de Valencia – UPV. (2013, October 12). Comportamiento Elástico, Plástico y Viscoso en Polímeros | 51/93 | UPV [Archivo de video] <<https://www.youtube.com/watch?v=V1cs5NByF10>> [Accessed 18 November 2020].
- [3] Universitat Politècnica de Valencia – UPV. Unidad 2. Características mecánicas de los materiales. Directorio de Cursos online. <https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm02/fcm2_3.html> [Accessed 18 November 2020].
- [4] Blanco, P., 2018. *¿Qué Es La Energía Superficial Y Cómo Influye A La Hora De Seleccionar La Cinta Adhesiva? - Trayma*. [online] Trayma. Available at: <<https://www.trayma.es/que-es-la-energia-superficial/>> [Accessed 18 November 2020].
- [5] Vieille, B., Aucher, J. and Taleb, L. (2011), Carbon fiber fabric reinforced PPS laminates: Influence of temperature on mechanical properties and behavior. *Adv. Polym. Technol.*, 30: 80–95. <<https://doi.org/10.1002/adv.20239>>
- [6] Diez-Pascual, Ana & Naffakh, Mohammed. (2012). Tuning the properties of carbon fiber-reinforced poly(phenylene sulphide) laminates via incorporation of inorganic nanoparticles. *Polymer*. 53. 2369–2378. 10.1016/j.polymer.2012.04.010.
- [7] Polyphenylene Sulfide (PPS) Plastic: Properties & Applications. (2020). Retrieved 18 November 2020, from <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyphenylene-sulfide-pps-plastic-guide>.
- [8] FOMBUENA, V. et al. Utilidad de los modelos de viscoelasticidad en el aprendizaje de la ingeniería de materiales poliméricos. *Modelling in Science Education and Learning*, [S.l.], v. 10, n. 1, p. 137-148, ene. 2017. ISSN 1988-3145. Disponible en: <<https://polipapers.upv.es/index.php/MSEL/article/view/6315>> . Fecha de acceso: (19 nov. 2020) doi: <https://doi.org/10.4995/masel.2017.6315>.

[9] Ed Gatzke. (2016, October 24). Viscoelastic Models [Archivo de video] <<https://www.youtube.com/watch?v=csy3Qwlg7p4>> [Accessed 18 November 2020].

[10] Àguila, A.S. (2013). Propuesta de nuevos modelos constitutivos para caracterización viscoelástica de materiales termoplásticos. <https://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/127157/TESI_ALBERT_SERRA_URL.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

[11] Greer, M., Reaume, A. and Kowalski, G., 2010. The Importance Of Mold Temperature On The Properties Of PPS Parts. [online] Society of Plastics Engineers. Available at: <https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/2018-08/Ryton-PPS-Mold-Temperature_EN-v1.0_0.pdf> [Accessed 18 November 2020].

[12] Solvay (Solvay.com). Online. <<https://www.solvay.us/en/binaries/Ryton-PPS-Injection-Molding-205302.pdf>> [Accessed 20 August 2020]

[13] Mathworks Help Center. Online. <<https://es.mathworks.com/help/>> [Accessed 18 November 2020]

[14] Xu, Xianzhong & Hou, Jinping. (2010). A stress relaxation model for the viscoelastic solids based on the steady-state creep equation. Mech. Time-Depend. Mater.. 15. 29-39. 10.1007/s11043-010-9122-9. <https://www.researchgate.net/publication/225617902_A_stress_relaxation_model_for_the_viscoelastic_solids_based_on_the_steady-state_creep_equation>