

TESIS DOCTORAL

FABRICACIÓN MEDIANTE PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE RESINA Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE MATRICES POLIMÉRICAS REFORZADAS CON FIBRAS DE BASALTO

por

René HOTO

presentada en la

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DEL DISEÑO

para la obtención del Título de

Doctor por la UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALENCIA

Programa de Doctorado en Diseño, Fabricación y Gestión de proyectos industriales

Especialidad: Fabricación Avanzada con Plásticos y Composites

Directores:

Dr. J.A García Manrique

Dr. J. Andrés de la Esperanza

Valencia 2015

Índice general

1. Introducción general	10
1.1. Objetivos	13
1.2. Organización del manuscrito	13
2. Aspectos generales de materiales compuestos obtenidos por vía líquida	17
2.1. Materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzos fibrosos . .	17
2.1.1. Clasificación de los materiales compuestos	18
2.1.2. Ventajas y limitaciones de los materiales compuestos	22
2.1.3. Materiales constituyentes	23
2.1.4. La fibra de basalto como refuerzo para materiales compuestos	30
2.1.5. Procesos de moldeo por vía líquida	35
2.2. Conclusión	39
3. Determinación experimental de la permeabilidad	40
3.1. Introducción	40
3.2. Medios porosos	41
3.2.1. Medios porosos	41
3.2.2. Porosidad de los medios porosos fibrosos	42
3.3. Análisis de flujo en medios porosos	44
3.3.1. Ecuaciones de Navier-Stokes	44
3.3.2. La Ley de Darcy	45
3.3.3. Rango de validez de la Ley de Darcy	48
3.3.4. Adaptaciones de la Ley de Darcy	50

3.3.5. Volúmenes elementales representativos	52
3.4. Aspectos básicos de homogeneización	53
3.4.1. Promedios de magnitudes	54
3.4.2. Obtención de la Ley de Darcy a partir de leyes de comporta- miento microscópico	56
3.4.3. Mecanismos de desplazamiento de fluidos a través de un medio poroso	59
3.5. Estudio bibliográfico sobre la medición de la permeabilidad	62
3.5.1. Métodos de medición	62
3.5.2. Determinación experimental de la permeabilidad de muestras multicapas	65
3.6. Métodos experimentales	67
3.6.1. Descripción de los materiales	67
3.7. Montaje experimental	69
3.7.1. Dispositivo de medición	69
3.7.2. Procedimiento experimental	75
3.7.3. Tratamiento de datos experimentales	75
3.8. Resultados	80
3.8.1. Valores de permeabilidad efectiva (Composite Lab)	80
3.9. Discusión	82
3.9.1. Comparación de los resultados obtenidos a 0°	83
3.9.2. Comparación de los resultados obtenidos a 90°	85
3.9.3. Intercomparación de los resultados obtenidos a 45°	86
3.9.4. Valores principales del tensor de permeabilidad	88
3.10. Conclusión	92
4. Simulación numérica de la fabricación de material compuesto a par- tir de una matriz APA6 reforzada con tejido de basalto	94
4.1. Introducción	94
4.2. Estado del arte	96
4.2.1. Polimerización aniónica por apertura de anillo	96
4.2.2. Presentación de los fenómenos involucrados durante el proce- sado de piezas vía RTM	101

4.2.3.	Conceptos básicos de simulación de procesos de conformación de materiales compuestos por vía líquida	101
4.2.4.	Modelización matemática para la simulación del llenado de moldes	102
4.3.	Modelización del contenido en vacíos	105
4.3.1.	Modelos monofásicos	105
4.3.2.	Modelos bifásicos	110
4.4.	Modelización de la etapa de curado	112
4.5.	Optimización numérica del contenido de defectos en forma de vacíos .	114
4.6.	Caso de aplicación de la optimización a la simulación de fabricación .	117
4.6.1.	Contexto del estudio	117
4.6.2.	Presentación de la pieza	118
4.6.3.	Metodología	122
4.7.	Resultados	123

5. Materiales compuestos a partir de matrices Epoxi y pCBT reforzadas con fibras de basalto: comportamiento frente a impacto de baja velocidad **127**

5.1.	Introducción	127
5.2.	Estudio bibliográfico	128
5.2.1.	Materiales compuestos a matriz polimérica	128
5.2.2.	Técnicas de producción de materiales compuestos a partir de matrices termoplásticas	132
5.2.3.	Polimerización <i>in-situ</i> del butilén tereftalato cíclico	134
5.2.4.	Respuestas de laminados sometidos a impacto de baja velocidad	136
5.2.5.	Mecanismos de daño de laminados sometidos a impactos . . .	139
5.2.6.	Velocidad de impacto	143
5.2.7.	Tipo de impactor	144
5.2.8.	Condiciones límites	145
5.2.9.	Geometría del laminado	145
5.3.	Métodos y técnicas experimentales	146
5.3.1.	Materias primas	146

5.3.2.	Método de conformado	149
5.3.3.	Análisis térmico	151
5.3.4.	Densidad	151
5.3.5.	Fracción volumétrica de fibras y contenido de vacíos	152
5.3.6.	Resistencia a cortadura interlaminar	153
5.3.7.	Ensayo de impacto de baja velocidad	156
5.4.	Resultados	165
5.4.1.	Procesado	165
5.4.2.	Densidad, porcentaje de fibras y vacíos	166
5.5.	Propiedades mecánicas	168
5.5.1.	Resistencia a cortadura interlaminar	168
5.5.2.	Ensayos de impacto de baja energía	172
5.5.3.	Resultados y análisis de los ensayos de impacto de baja velo- cidades del BF-pCBT	178
5.5.4.	Análisis de los diagramas de carga máxima en función de la energía incidente para probetas BF-epoxi y BF-pCBT	186
5.5.5.	Análisis del diagramas del perfil energético para el BF-epoxi y BF-pCBT	187
5.6.	Conclusión	188
 6. Comportamiento a flexión y absorción de agua de sandwich a partir de fibras naturales y aglomerado de corcho		189
6.1.	Introducción	189
6.2.	Estudio bibliográfico	190
6.3.	Métodos experimentales	194
6.3.1.	Descripción de los materiales de partida	194
6.3.2.	Método de procesado	196
6.3.3.	Caracterización mecánica	197
6.3.4.	Determinación de propiedades acústicas	200
6.4.	Resultados	205
6.4.1.	Efecto del procesado sobre la densidad del material obtenido	205

6.4.2. Comportamiento a flexión	205
6.4.3. Absorción de agua	208
6.4.4. Comportamiento acústico	210
6.5. Conclusión	212
7. Conclusiones	214
7.1. Desarrollos futuros	217
Publicaciones	219
Bibliografía	221

Lista de figuras

1.1. Marco de Concepción y Fabricación Asistida por ordenador de materiales compuestos de altas prestaciones y bajo impacto medioambiental	16
2.1. Ejemplo de utilización de materiales compuesto AD en la arquitectura. Casino de Valencia	19
2.2. Aplicación de composites en el sector aeronáutico	20
2.3. Aplicación sector automoción: exposición JEC 2014	20
2.4. Tejidos unidireccionales NCF	29
2.5. Principales tipos de tejidos: Tafetán (a), Sarga (b), Satén (c)	29
2.6.	32
2.7. Esquema funcional de la producción de fibras de basalto (Fuente: web Composite material)	33
2.8. Etapas principales del proceso RTM	37
2.9. Proceso de moldeo por infusión VARI	38
2.10. Procesos de moldeos por transferencia de resina[27]	38
3.1. Ilustración de diferentes tipos de poros: abiertos(a), ciegos(b), cerrados(c)	42
3.2.	43
3.3.	46
3.4.	50
3.5. Tensión superficial de un liquido dentro de un tubo capilar	60
3.6. Inyección unidireccional	63
3.7. Inyección radial	64
3.8. Componentes principales del tensor de permeabilidad	67

3.9. Refuerzo <i>HexForce</i> [®] G0986 D1200	67
3.10. Direcciones de referencia para la medición	69
3.11. Representación tridimensional del conjunto molde	70
3.12. Conjunto del sistema experimental de medición de la permeabilidad: El molde esta incorporado dentro de un sistema manual de cierre hidráulico	70
3.13. Proceso de comprobación de la presión en el interior del recipiente presurizado	72
3.14. Sistema de control de presión	73
3.15. Proceso de calibración del sensor de presión: (1) Sensor de presión, (2) Generador de presión, (3) Lectura del generador de presión, (4) Lectura del voltaje generado por el sensor de presión.	74
3.16. Curva de calibración	74
3.17. Proceso de carga del molde: colocación y sellado	76
3.18. Progresión del fluido de inyección a través del refuerzo y evolución del frente de avance	76
3.19. Gráfica ilustrativa del <i>Squared Flow Front Method</i>	77
3.20. Permeabilidad efectiva K^{0° según el método <i>SFF</i>	84
3.21. Permeabilidad efectiva K^{0° según el método <i>LSF</i>	84
3.22. Permeabilidad efectiva K^{90° según el método <i>SFF</i>	85
3.23. Permeabilidad efectiva K^{90° según el método <i>LSF</i>	86
3.24. Permeabilidad efectiva K^{45° según el método <i>SFF</i>	87
3.25. Permeabilidad efectiva K^{45° según el método <i>LSF</i>	87
3.26. Valor principal K_1 del tensor de permeabilidad según el método <i>SFF</i>	88
3.27. Valor principal K_1 del tensor de permeabilidad según el método <i>LSF</i>	89
3.28. Valor principal K_2 del tensor de permeabilidad según el método <i>SFF</i>	90
3.29. Valor principal K_2 del tensor de permeabilidad según el método <i>LSF</i>	90
3.30. Anisotropía K_1/K_2 según el método <i>SFF</i>	91
3.31. Anisotropía K_1/K_2 según el método <i>LSF</i>	92
4.1. (a) hexametileno, (b) caprolactamato, (c) hidruro de sodio	98
4.2. Etapa 1: Formación del anión de caprolactamato de sodio	99
4.3. Etapa 2: Propagación de la carga y polimerización	100

4.4.	109
4.5.	114
4.6. Conjunto triciclo	118
4.7. Detalle del techo.	119
4.8. Etapa previa al mallado: simplificación de la pieza original.	120
4.9. Vista de la malla	121
4.10. Mallado del perímetro para simular el canal preferencial a lo largo de del borde de la pieza	122
4.11. Estrategia de inyección para la simulacion del llenado.	124
4.12. Simulación de llenado a presión constante, $P_{inj} = 3Bar$	125
4.13. Simulación de llenado a caudal constante, $c = 2e^{-4}m/s$	126
4.14. Simulación de la optimización de la velocidad del frente de avance . . .	126
5.1. Estructura polimérica: (a) ramificada - (b) reticulada	129
5.2. Evolución del módulo de Young en función de la temperatura y del grado de cristalinidad	130
5.3.	131
5.4.	134
5.5. Viscosidad dinámica de polímeros termoplásticos tradicionales y reac- tivos	135
5.6. Respuestas clásicas de probetas a sometidas a impacto con rebote del impactor	137
5.7. Respuestas clásicas de probetas a sometidas a impacto con perforación	138
5.8.	140
5.9. Daños en laminado refuerzo unidireccional: (a) Laminado grueso, (b) Laminado fino [111]	146
5.10.	148
5.11. Refuerzo equilibrado	148
5.12. Montaje experimental para la fabricación de composites vía VARTM	150
5.13.	150
5.14. Geometría probetas para ensayos tipo ILSS	154
5.15. Montaje experimental para ensayos de resistencia interlaminar ILSS .	155

5.16. Dispositivo de ensayo por caída de dardos instrumentados Fractovis Plus	158
5.17. Curva Fuerza-Tiempo	159
5.18. Curva Aceleración-Tiempo	160
5.19. Curva Velocidad-Tiempo	161
5.20. Curva Desplazamiento-Tiempo	161
5.21. Curva Energía-Tiempo	162
5.22. Diagrama esquemático de las curvas típicas de F-t y E-t para un ensayo de impacto por caída de dardo instrumentado.	164
5.23. Diagrama del perfil energético típico de un material compuesto caracterizado frente a impactos de baja velocidad.	165
5.24. Evolución temporal de la temperatura de proceso de la resina pCBT .	166
5.25. Micrografía de SEM de las superficies pulidas mostrando la distribución geométrica 2D de las fibras, la dispersión y la calidad de la impregnación de las fibras en una muestra de BF-pCBT obtenido vía VARTM.	167
5.26. Curvas Fuerza-Desplazamiento registradas durante los ensayos ILSS del BF-epoxi	169
5.27. Curvas Fuerza-Desplazamiento registradas durante los ensayos ILSS del BF-pCBT	170
5.28. Comparativa de las curvas Fuerza-Desplazamiento registradas durante los ensayos ILSS	171
5.29. Termograma del DSC del pCBT extraído de los materiales compuestos de BF-pCBT con calentamiento a 100°C/min	172
5.30. Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos subcríticos del BF-epoxi para el rango de energía de impacto desde 1.02J hasta 2.41J. . .	175
5.31. Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos subcríticos del BF-epoxi para el rango de energía de impacto desde 3.41J hasta 6.01J. . .	176
5.32. Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos supercríticos del BF-epoxi para el rango de energía de impacto 20.06J hasta 49.81J. . . .	177
5.33. Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos supercríticos del BF-epoxi para el rango de energía de impacto desde 69.77J hasta 147.59J.	178

5.34. Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos del BF-pCBT para el rango de energía de impacto desde 1.02J hasta 1.43J.	180
5.35. Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos supercríticos del BF-pCBT para el rango de energía de impacto desde 2.84J hasta 3.21J.	181
5.36. Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos supercríticos del BF-pCBT para el rango de energía de impacto desde 5.21J hasta 7.02J.	182
5.37. Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos supercríticos del BF-pCBT para el rango de energía de impacto desde 10.09J hasta 29.87J.	183
5.38. Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos supercríticos del BF-pCBT para el rango de energía de impacto desde 39.68J hasta 59.30J.	184
5.39. Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos subcríticos del BF-pCBT para el rango de energía de impacto desde 78.92J hasta 147.59J.	184
5.40. Fractografías representativas del fallo de las probetas de BF-pCBT después de los ensayos de impacto por caída de dardo a diferentes energías incidentes: (a)3.12J, (b)6.02J, (c)78.92J, (d)96.80J, (e)147.59J	185
5.41. Evolución carga máxima en función de la energía incidente para BF-epoxi y BF-pCBT	186
5.42. Diagrama del perfil energético del BF-pCBT y BF-epoxi	188
6.1. (a) Viga sólida sometida a flexión, (b) Estructura sandwich	192
6.2. Distribución de los esfuerzos en una viga sándwich sometida a flexión	192
6.3. Efecto sandwich. Debido a la baja densidad del núcleo, el aumento de peso es despreciable	193
6.4. Etapa de curado del proceso de laminado manual asistido por vacío	197
6.5. Ensayo de flexión 3 puntos	198
6.6. Configuración de los ensayos de flexión	198
6.7. Esquema del montaje del método de las dos fuentes	200
6.8. Montaje experimental del método de las dos fuentes	203
6.9. Detalle del portamuestras	203
6.10. Probetas utilizadas para los ensayos acústicos: (a) Sandwich de Basalto, (b) Sandwich de lino	204
6.11. Detalle de la infiltración de resina a través del material del núcleo de sándwich	205

6.12. Curvas Carga-Desplazamiento características de los ensayos de flexión 3 puntos para sandwich con núcleo modificado	207
6.13. Curvas Carga-Desplazamiento características de los ensayos de flexión 3 puntos para sandwich con núcleo no-modificado	208
6.14. Evolución temporal de la absorción de agua para el núcleo de corcho .	209
6.15. Evolución temporal de la absorción de agua para material tipo sándwich	209
6.16. Índice STL para probetas sandwich con pieles de basalto	210
6.17. Índice STL para probetas sandwich con pieles de lino	211
6.18. Absorción acústica para los sándwich de lino y de basalto	212

Lista de tablas

2.1.	Características principales de las resinas termoestables mas comunes[11]	26
2.2.	Tabla comparativa de la composición química [17]	31
2.3.	Tabla comparativa de propiedades ingenieriles: Basalto Vs Vidrio[23]	35
3.1.	Características del refuerzo estudiado <i>Hexcel[®]HexForce[®] G0986D1200</i>	68
3.2.	Permeabilidad 0°	80
3.3.	Permeabilidad 90°	81
3.4.	Permeabilidad 45°	82
3.5.	Participantes del Permeability Benchmark II	83
4.1.	Parámetros cinéticos del modelo auto-catalítico una resina AP6.	114
5.1.	Propiedades mecánicas de la resina epoxy EPOLAM 5015 endurecida con el catalizador EPOLAM 5014. Ciclo de curado: 16H@80°C	147
5.2.	Propiedades de la resina <i>CBT[®]160</i>	147
5.3.	Densidad, porcentaje de fibras y vacíos en volumen del BF-epoxi y BF-pCBT conformados vía VARTM	167
5.4.	Valores de resistencia a cortadura interlaminar de viga corta para BF-epoxi y BF-pCBT	171
5.5.	Grado de cristalinidad, temperatura de fusión y entalpia para el pCBT extraído del material compuesto y calentado a 100°C/min	172
5.6.	Valores de E_i , F_{max} , t_c y E_{abs} para los ensayos de impacto a baja velocidad del BF-epoxi realizados a diferentes valores de energía incidente	174
5.7.	Valores de E_i , F_{max} , t_c y E_{abs} para los ensayos de impacto a baja velocidad del BF-pCBT realizados a diferentes valores de energía incidente	179

6.1. Propiedades mecánicas del núcleo <i>Corecork</i> [®] <i>NL 200</i> (datos del fabricante)	195
6.2. Propiedades mecánicas de la resina bio-epoxi <i>Supersap</i> [®] 100/1000 curada durante 24 horas a 25°C (datos del fabricante)	196
6.3. Resumen ensayos	197

Agradecimientos

Esta tesis es el resultado de unos estudios científicos tutorizados por J.A. García Manrique y Javier Andrés de la Esperanza. Les estoy agradecido por su apoyo y sus valiosos consejos, pero sobretodo por darme la oportunidad de poder alcanzar unos de mis sueños.

Me gustaría también dar las gracias las a diferentes instituciones que han hecho posible el desarrollo del presente trabajo, gracias a Jon Aurrekoetxea por abrirme las puertas de su laboratorio

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi amigo y colega, Don. Iñigo Ortiz, por quien siento una gran estima y un profundo respeto, por compartir conmigo sus conocimientos y por adiestrarme en la caracterización de composites frente a impactos (y algunas que otras freakadas!!!), por todos los buenos momentos que hemos compartido; espero que sigas siendo un *geek* de los composites.

A mi querido amigo Juanma Ruiz por su aportación durante la medición experimental de la permeabilidad, a Gurutze Furundarena por su empeño durante el estudio de los Green Composites, a Carlos Orero por la ayuda prestada durante los ensayos acústicos, siempre os seré agradecido.

A mis compañeros y amigos del Poli, Miguel Vicente, Horacio Pace, Andrés Conejero y Ana Martí, por aguantarme y estar siempre dispuestos a escucharme; Fuerza y Valor para poder seguir vuestras respectivas investigaciones.

A Ana, que además de mantener mi lugar de trabajo limpio, me ha alegrado muchos días.

Gracias a Papa y Maman, este trabajo es el fruto de vuestro esfuerzo...

A mis hermanos: Joël, Borja y Mario, mis hermanas: Michèle y Frédérique; ni os

imaginaís lo que os he echado de menos

Welcome al último miembro de la familia HOTO, Yanis!!

A Donis y Gloria, sin vosotros todo eso no hubiera ocurrido... Muchas gracias!!!

Todos mis agradecimientos a las familias Jiménez-Valenzuela y Valenzuela-González, sois muy especiales para mi

A todos los miembros del *Pack-Packetones*: Sandrita, Sandra y David, Didi y Don Javier, Merce y Pepe, Gracias por hacer que mi vida aquí sea tan cómoda y agradable Carmen, nunca te seré lo bastante agradecido, pero desde lo mas profundo de mi corazón te doy las gracias por tu apoyo y ayuda inestimable.

À ma bien-aimée épouse LAURA, la plus belle et émouvante découverte de ma vie!!

Resumen

En este trabajo, en primer lugar, se ha llevado a cabo un estudio sobre la determinación experimental de la permeabilidad de un refuerzo fibroso. Para llegar a tal fin, se ha concebido y fabricado un banco de ensayo. Después de su calibración y ensayos preliminares, se realizaron unos ensayos dentro del marco de un ejercicio de medición concurrente *Permeability Benchmark II*, que reúne una docena de laboratorios a nivel internacional. Los resultados obtenidos se analizan con el objetivo de determinar los diferentes factores que provocan dispersiones en los resultados recolectados.

Por otra parte, se ha estudiado el comportamiento a impacto de un material compuesto a partir de una matriz de polibutilén tereftalato reforzada con fibra de basalto. El trabajo se ha centrado en dos puntos principales. En primer lugar, la fabricación vía moldeo por transferencia de resina asistida por vacío. Posteriormente se ha realizado una caracterización física para determinar algunas propiedades tan determinantes como la densidad, la cristalinidad, el contenido de vacíos y de fibras. Teniendo en cuenta que para poder realizar una sólida interpretación de la respuesta frente a impactos de los laminados, además de la caracterización a impactos propiamente dicha, se ha estudiado la resistencia interlaminar. El rango de energía incidente cubre desde niveles muy bajos hasta alcanzar la energía de penetración. Cabe destacar que por motivos obvios, se ha realizado un estudio paralelo sobre una matriz epoxi reforzada con el mismo tejido.

Actualmente, por razones relacionadas con el medioambiente, es importante buscar algunas alternativas a los materiales tradicionales utilizados para la fabricación de materiales compuestos. En este trabajo se ha realizado un estudio sobre la fabricación y la caracterización mecánica de un material tipo sándwich asimétrico a partir de una matriz bio-epoxi y refuerzos de lino y basalto, siendo el núcleo de corcho

natural. Se ha estudiado la dinámica de absorción de agua y el comportamiento a flexión. Modificando los parámetros iniciales de ha podido influenciar la infiltración de la resina a través de los poros del corcho lo que modifica la rigidez local y por lo tanto el comportamiento del material.

Abstract

In this work, first, it has been conducted a study on the experimental determination of the permeability of a fibrous reinforcement. To reach this end, a test bench have been designed and mounted. After calibration and preliminary tests, the test bench has been used within the framework of a concurrent measurement exercise, namely "Permeability Benchmark II", in which has taken part a dozen research centers worldwide. The results obtained are analyzed in order to determine the different factors that cause dispersions during experimental determination of permeability values.

Moreover, it has been studied the impact behavior of a composite material from a matrix fiber reinforced polybutylene terephthalate basalt. The work has focused on two main points. First, the manufacturing process via vacuum-assisted resin transfer molding. Subsequently it has been performed some physical characterizations to determine some properties as crucial as the density, crystallinity, void content and fiber properties. In order to make a robust interpretation of the response to impacts of rolling, besides the actual impact characterization, the interlaminar strength characterization has been considered. The range of incident energy ranges from very low levels to achieve energy penetration. For obvious reasons, it has been conducted a duplicate study on a equivalent material made of a commercial epoxy matrix reinforced with the same fabric.

Due to environmental concerns, it is important to find an alternative to traditional materials used for the manufacture of composite materials. In this work, it has been conducted a study on the manufacturing and mechanical characterization of an asymmetric sandwich laminate from a bio-reinforced epoxy and flax and basalt matrix, being the core of natural cork. The dynamics of water absorption and the

flexural behavior have been e experimentally estimated. Modifying the initial parameters allows influencing the infiltration of the resin through the pores of the cork thus changing the local stiffness and therefore the behavior of the material.

Resum

En este treball, en primer lloc, s'ha dut a terme un estudi sobre la determinació experimental de la permeabilitat d'un reforç fibrós. Per a arribar a aquest fi, s'ha concebut i fabricat un banc d'assaig. Després del seu calibratge i assajos preliminars es van realitzar uns assajos dins del marc d'un exercici de mesurament concurrent Permeability Benchmark II, que reuneix una dotzena de laboratoris a nivell internacional. Els resultats obtinguts s'analitzen amb l'objectiu de determinar els diferents factors que provoquen dispersions en els resultats recollits.

Per altra banda, s'ha utilitzat el comportament a impacte d'un material compost a partir d'una matriu de polibutén tereftalato reforçada amb fibra de basalt. El treball s'ha centrat en dos punts principals. En primer lloc, la fabricació via model per transferència de resina assistida per buit. Posteriorment s'ha realitzat una caracterització física per determinar algunes propietats tan determinants com la densitat, la cristal·linitat, el contingut de buits i de fibres. Tenint en compte que per a poder realitzar una sòlida interpretació de la resposta enfront d'impacte dels laminats, a més de la caracterització a impacte pròpiament dita, s'ha estudiat la resistència interlaminar. El rang d'energia incident cobreix des de nivells molt baixos fins a aconseguir l'energia de penetració. Cal destacar que per motius obvis, s'ha realitzat un estudi paral·lel sobre una matriu epoxi reforçada amb el mateix teixit.

Actualment, per raons relacionades amb el medi ambient, és important buscar algunes alternatives als materials tradicionals utilitzats per a la fabricació de materials compostos. En este treball s'ha realitzat un estudi sobre la fabricació i la caracterització mecànica d'un material tipus sandvitx asimètric a partir d'una matriu bio-epoxi i reforços de lli i basalt, sent el nucli de suro natural. S'ha estudiat la dinàmica d'absorció d'aigua i el comportament a flexió. Modificant els paràmetres

inicials s'ha pogut influenciar la infiltració de la resina a través dels porus del suro, el que modifica la rigidesa local i per tant el comportament del material.

Capítulo 1

Introducción general

Hoy en día, se suele asociar el uso de materiales innovadores a una garantía de competitividad en todos los sectores. Pero para la industria del transporte por ejemplo, el verdadero problema es más bien responder a la rarefacción de los recursos provenientes de fuentes agotables. Y eso sin perder de vista aspectos como la reducción de peso, la optimización del rendimiento, el mantenimiento y la reducción del impacto medioambiental a través del reciclaje. Dicho de otro modo, la situación actual es similar a una ecuación particularmente difícil de resolver. Además dicha ecuación introduce una paradoja, la elección del material tiene mucho peso pero tiene que ser muy ligero... Con estos datos de partida, es lógico que los materiales compuestos se hayan impuesto para ciertas aplicaciones debido a las propiedades mecánicas específicas excepcionales y la gran libertad de diseño que ofrecen. Cabe recordar que fueron introducidos hace prácticamente cinco décadas y en esta industria, uno de los retos actuales es el desarrollo de herramientas de simulación para tanto para los procesos de fabricación como para el dimensionamiento de los productos. Esta cuestión, teniendo en cuenta la particularidad de los composites, debe ser considerada al iniciar la etapa de diseño y desde un enfoque funcional con el fin de identificar las características nominales y también las limitaciones. El objetivo es integrar estos parámetros a los procesos de industrialización.

Las prestaciones mecánicas de los componentes hechos de materiales compuestos están directamente relacionadas con los procesos de conformado utilizados. Dichos procesos se pueden agrupar en dos categorías. En primer lugar, están los procesos en

los cuales la mezcla entre el refuerzo y la matriz se realiza a través de un producto semi-acabado denominado *pre-impregnado* antes de la fase de conformación; y los procesos de moldeo por vía líquida (LCM) en los cuales la mezcla entre la resina y el refuerzo se realiza por inyección o infusión durante el moldeo. Los procesos de moldeo por vía líquida permiten reducir de forma considerable los costes asociados a la fabricación. Hoy por hoy, la tendencia es encontrar la forma de poder obtener materiales que tengan las prestaciones de los pre-impregnados pero con unos costes equiparables a los materiales fabricados por transferencia de resina.

Es cierto que en la actualidad los procesos RTM son ampliamente utilizados, sin embargo, en el ámbito industrial siguen existiendo algunos problemas relacionados con la calidad y el control de las prestaciones finales. En el caso de los procesos RTM, las prestaciones mecánicas de las piezas obtenidas están directamente relacionadas con la etapa de impregnación. Los defectos de impregnación son, en efecto, unas desviaciones volumétricas de impregnación que alteran las propiedades mecánicas de la piezas en comparación a sus valores nominales. Para poder corregir estas desviaciones es fundamental entender los mecanismos que rigen el avance de la resina a través del refuerzo, y eso pasa por controlar la permeabilidad de los refuerzos utilizados. La determinación de los valores de permeabilidad es uno de los parámetros claves para simulación y la optimización del llenado de moldes. En este sentido la simulación de los procesos permite reducir el uso sistemático de materiales, de probar la viabilidad de integración de nuevas funcionalidades y de optimizar los propios métodos de fabricación. Además, permite predecir la aparición de defectos, por lo que ayuda a mejorar la calidad de la producción, reduciendo los desechos y el desperdicio de energía.

La falta de estandarización de los métodos actuales de medición experimental de la permeabilidad es un obstáculo poder reducir la disparidad de los resultados obtenidos individualmente. El hecho es que hace falta un mayor número de actores involucrados para tender hacia una estandarización. Los resultados del primer ejercicio de medición concurrente de la permeabilidad fueron bastantes concluyentes: desviación de más de un orden de magnitud entre los resultados obtenidos por los diferentes participantes, que se atribuye principalmente a la falta de cualificación del personal, mala preparación de probetas, falta de caracterización de propiedades básicas. Para

intentar solucionar estos problemas, se propuso un segundo ejercicio de medición concurrente basado en un marco común y según unas condiciones experimentales establecidas de antemano. Parte del trabajo presentado en este documento trata de la participación del CompositeLab en el *Permeability Benchmark II*. El Permeability Benchmark es una iniciativa de la ONERA (Centre Français de la Recherche Aéronautique, Spatiale et de Défense), el objetivo de esta colaboración entre diversos centros de investigaciones, es en primer lugar, entender las causas de las dispersiones de los valores de permeabilidad para poder reducirlos. El segundo desafío es poder iniciar un proceso de normalización de las técnicas de medición experimental de la permeabilidad. El ejercicio de medición concurrente, Permeability Benchmark II (2014), reunió doce instituciones internacionales para realizar la caracterización de un refuerzo de carbono según un documento guía resumiendo los parámetros claves a tener en cuenta para una medición adecuada.

Por otra parte, en comparación con sus competidores directos, que son las matrices termoestables, los termoplásticos tienen muchísimas ventajas. Desde el punto de vista económico, los costes son prácticamente equiparables, además son reciclables y tienen unas prestaciones mecánicas y térmicas muy elevadas. Gracias a sus propiedades las matrices termoplásticas tienden a reemplazar gradualmente a las termoestables en muchas industrias como la automovilística o la aeroespacial. Sin embargo, las técnicas de producción de materiales compuestos a partir de matrices termoplásticas son bastante restringidas y por ahora tienen unos costes elevados. Generalmente, los composites termoplásticos se obtienen por prensado en caliente o por inyección de polímeros previamente sintetizados. El principal problema en estas técnicas es la mala impregnación de los refuerzos, que se debe a la alta viscosidad de los polímeros termoplásticos fundidos. Hay que recordar que los procesos tradicionales de fabricación de composites termoestable aprovechan la baja viscosidad ($\pm 1 Pa.s$) de dichos resinas y se basan exclusivamente en una polimerización *in-situ*. En estos casos la impregnación se ve favorecida, mejorando así las prestaciones mecánicas. En el presente trabajo, se aprovecha el marco experimental ofrecido por el reciente trabajo de Agirregomezkorta sobre la adaptación del proceso VARTM (originalmente desarrollado para matrices termoestables) para su uso en la fabricación de composites a matriz termoplástica. Se introduce también la fibra de basalto con el objetivo de

obtener un material final con aún menos impacto sobre el medioambiente.

1.1. Objetivos

La presente tesis doctoral tiene principalmente un enfoque experimental y uno de los objetivos principales es contribuir a un mejor control de la etapa de llenado en los procesos LCM y disponer de datos fiables para la simulación de los procesos de llenado. Por otra parte, se aborda el tema relativo al uso de materiales compuestos con menor impacto medioambiental tanto desde el punto de vista de la matriz como de los refuerzos utilizados en la conformación de dichos materiales. El refuerzo de referencia en esta tesis es la fibra de basalto. El trabajo en su conjunto se articula alrededor de los siguientes puntos:

- Medición experimental de la permeabilidad: el objetivo es la realización de un medio experimental para la caracterización del tensor de permeabilidad en dos dimensiones. Para llevar a cabo esta tarea el punto de partida fue el documento guía definido dentro del marco del *Permeability Benchmark II*.
- Procesado de material compuesto a partir de un matriz termoplástica pCBT reforzada con fibras de basalto y su posterior caracterización frente a impacto. Este estudio se realizó en las instalaciones de la Mondragon Unibertsitatea.
- Procesado de material compuesto tipo *Sandwich* a partir de una matriz bioepoxi reforzada con fibras de basalto y un núcleo de corcho natural.

1.2. Organización del manuscrito

Este trabajo se integra dentro del proyecto Green Composites, cuyos objetivos estratégicos incluyen el establecimiento de un marco de Concepción y Fabricación Asistida por Ordenador de materiales compuestos de bajo impacto medioambiental. Desde un punto de vista más general este marco cubre prácticamente todo el ciclo de fabricación, desde la propia definición de la pieza hasta lograr el control del proceso a través de las etapas de caracterización, simulación, optimización y finalmente se realiza una caracterización de las propiedades físico-mecánicas con el objetivo de

validar las características ingenieriles del material. Los estudios realizados en este trabajo, tratan con diferentes conceptos claves en el diseño de piezas de composites de altas prestaciones, como lo muestra la figura 1.1.

El capítulo 2 establece el marco general de los materiales compuestos a partir de matrices poliméricas reforzadas y de los materiales de partida asociados. Se hace una clasificación de los materiales compuestos en función de sus prestaciones mecánicas. Por otra parte, se introduce la fibra de basalto como refuerzo de bajo impacto medioambiental y finalmente se describen los procesos de moldeo por vía húmeda.

En el capítulo 3 se presenta un estudio sobre la medición experimental de la permeabilidad realizado dentro de un contexto concurrente denominado *Permeability Benchmark II*. Inicialmente se describen las bases científicas sobre las cuales se basa la concepción del banco de ensayo para la participación del grupo de investigación Composites Lab en el *Permeability Benchmark II*. Se ha hecho hincapié en las ventajas que aportan un enfoque experimental en comparación a la obtención de la permeabilidad por vía analítica. También se una descripción exhaustiva del proceso de medición propiamente dicho y del posterior tratamiento de datos. Finalmente se presentan los resultados obtenidos individualmente y se realiza un análisis de los datos del conjunto de participantes del ejercicio de medición concurrente.

El capítulo 4 refleja las ventajas que aporta la simulación de los procesos de llenado como herramienta para la optimización de las prestaciones mecánicas que ofrecen los materiales compuestos. En efecto este capítulo sirve para aplicar el concepto de permeabilidad, ya que es uno de los parámetros mas importantes para las simulaciones de flujos a través de los medios porosos. En este capítulo se lleva a cabo una simulación compleja del proceso de inyección de una resina termoplástica AP6 sobre un refuerzo de fibra de basalto para la fabricación de un elemento estructural, donde se refleja la posibilidad de mejorar las prestaciones mecánicas a partir de la reducción del contenido de defectos en forma de macro-vacíos. Los análisis se realizan a partir de los patrones de llenado (tiempo y distribución de presiones) y de la cartografía de la distribución de los defectos.

Debido a la relevancia de la respuesta frente a impactos de baja velocidad en la caracterización mecánica de los materiales compuestos, en el capítulo 5 se presenta el proceso de fabricación de un material a partir de una matriz termoplástica pCBT

reforzada con fibras de basalto y de su posterior caracterización a impacto. Considerando las matrices termoestables como referencia, se propone un estudio comparativo de las respuestas mecánicas entre el composite termoplástico (BF-pCBT) y un composite obtenido a partir de una matriz epoxi (BF-epoxi). Los ensayos experimentales se dividen en dos categorías. Por un lado, unos ensayos básicos (ILSS, DSC, contenido de vacíos) para obtener información cualitativa acerca de los materiales estudiados. Y en segundo lugar se realizan los ensayos de impactos a baja energía incidente. Desde el punto de vista de la concepción de estructuras propensas a sufrir daño por impacto esta información puede ser relevante.

El capítulo 6 aborda el concepto de materiales compuestos tipo *sandwich* pero con los siguientes condicionantes: tanto los refuerzos como el núcleo tiene un origen natural y la resina elegida es de bajo impacto medioambiental. Se evalúan las prestaciones del material en base a los resultados obtenidos de los ensayos de flexión, absorción de agua y acústicos.

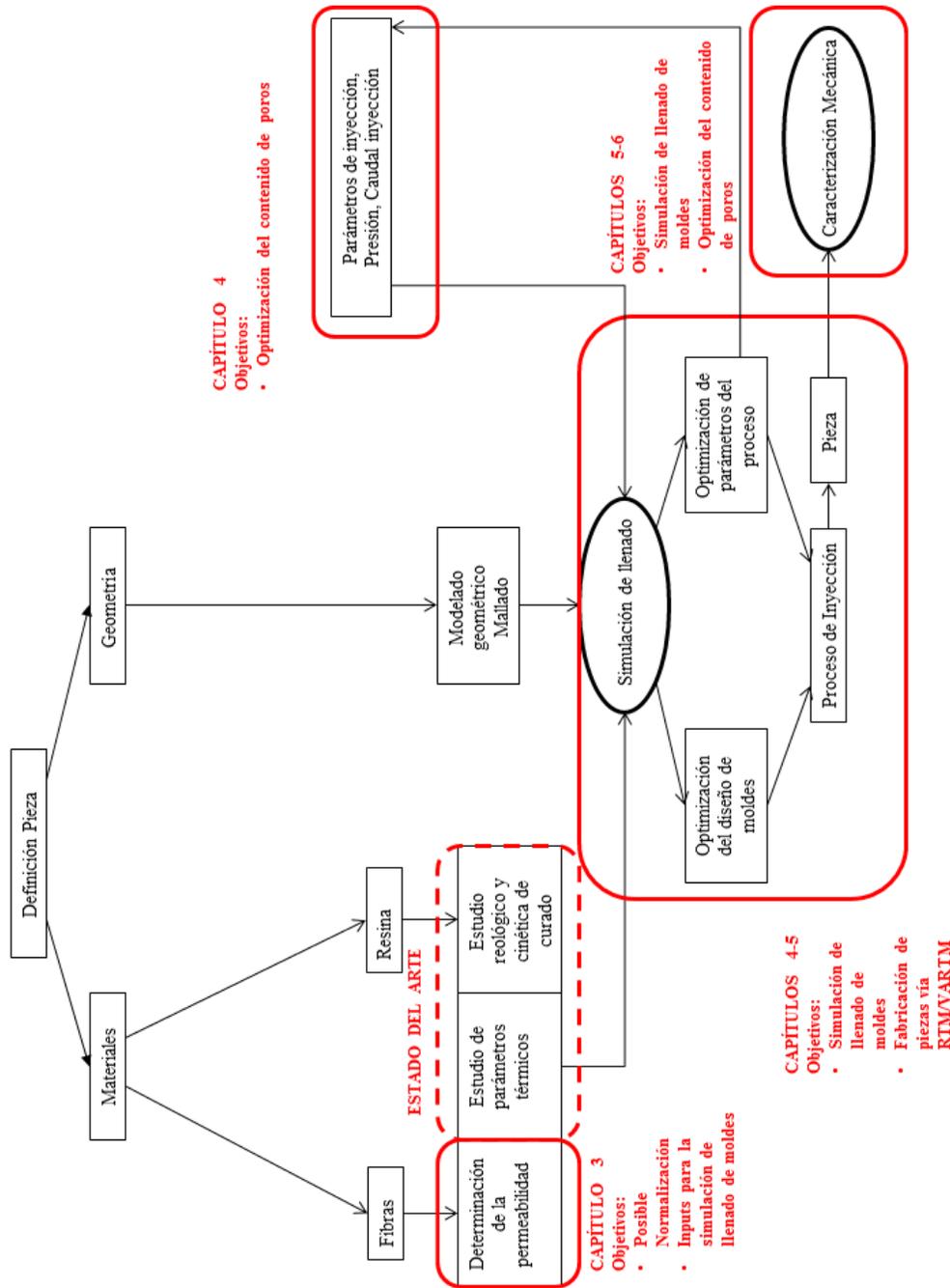


Fig. 1.1: Marco de Concepción y Fabricación Asistida por ordenador de materiales compuestos de altas prestaciones y bajo impacto medioambiental

Capítulo 2

Aspectos generales de materiales compuestos obtenidos por vía líquida

2.1. Materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzos fibrosos

Los materiales compuestos son, por definición, unos materiales que resultan de la combinación de al menos dos componentes inmiscibles. La idea básica detrás de los materiales compuestos, es obtener un material con unas propiedades que ninguno de sus componentes puede alcanzar *per se* [1]. En el caso de los materiales compuestos a base de matrices poliméricas reforzadas de fibras, se trata de aprovechar la baja densidad y las excepcionales propiedades mecánicas del refuerzo protegiéndolo mediante la matriz para crear una nueva clase de material.

De alguna manera, sus elementos constitutivos se ayudan mutuamente para superar las carencias de cada uno de ellos. A menudo, los materiales compuestos se suelen presentar como revolucionarios; pero lo cierto es que es posible encontrarlos en la propia naturaleza, ya sea en el mundo vegetal o en el mundo animal. Podemos citar como ejemplos de materiales compuestos naturales los huesos humanos, que deben su rigidez y bajo peso a una combinación de colágeno y de apatita; también existen

otros materiales compuestos naturales como la madera, en la cual, la combinación de fibra de celulosa y de lignina proporciona mucha resistencia a pesar de su flexibilidad.

2.1.1. Clasificación de los materiales compuestos

En la actualidad, existen tantos tipos de materiales compuestos, que su clasificación puede ser algo complicada. En el presente trabajo se presenta una clasificación en función de las prestaciones: materiales compuestos de alta difusión (**AD**) y materiales compuestos de altas prestaciones (**AP**) [2]. A esta clasificación se le puede sumar una nueva clase emergente de materiales compuestos denominada material compuesto de bajo impacto medioambiental o *Green Composites*.

2.1.1.1. Materiales compuestos AD

En general este tipo de materiales compuestos resulta de la combinación de fibra de vidrio y de resinas poliéster (Figura 2.1). Son materiales que aportan unas características mecánicas y térmicas no muy elevadas, pero con un coste muy asequible. Los composites de alta difusión ocupan alrededor del 90 % del mercado global de los materiales compuestos. Son materiales con un porcentaje de contenido en fibra de unos 30 % y por lo general se utilizan fibras cortas.



Fig. 2.1: Ejemplo de utilización de materiales compuesto AD en la arquitectura. Casino de Valencia

2.1.1.2. Materiales compuestos AP

Los materiales compuestos de altas prestaciones tienen unas características mecánicas y/o térmicas específicas muy superiores a los materiales tipo AD. Este tipo de materiales se obtiene a partir de matrices epóxicas reforzadas con tejidos hechos de fibras de altas prestaciones. El porcentaje en volumen de fibras se sitúa por encima del 50 % y el principal sector de aplicación es la industria aeronáutica (figura 2.2). En cuanto a los costes asociados a la obtención de piezas hechas de materiales compuestos de altas prestaciones, cabe destacar que son mucho más elevados comparados a los materiales compuestos de alta difusión.

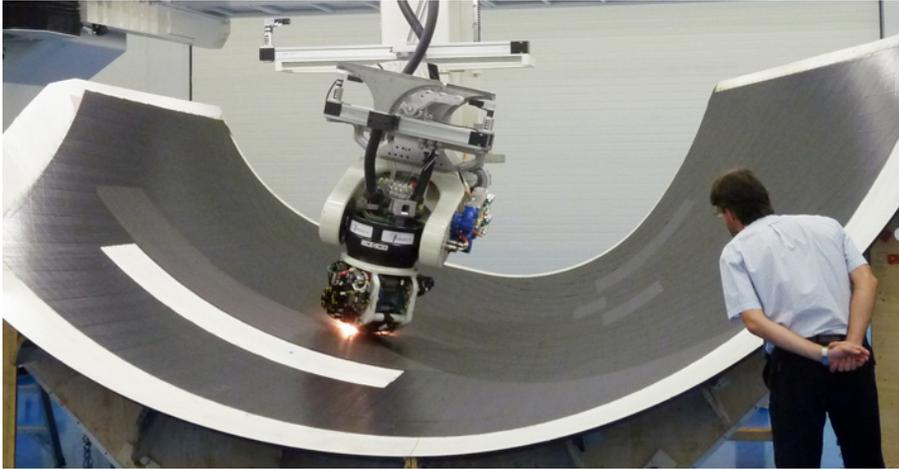


Fig. 2.2: Aplicación de composites en el sector aeronáutico



Fig. 2.3: Aplicación sector automoción: exposición JEC 2014

2.1.1.3. Green Composites

Últimamente, los materiales compuestos basados en refuerzos de origen natural están acaparando el interés de un gran número de investigadores debido a las características que poseen. Existe una amplia gama de recursos naturales que se pueden

utilizar para la fabricación de los denominados Green Composites. En efecto, los Green composites son una clase emergente de materiales compuestos que emplean materiales respetuosos con el medioambiente para su fabricación. Pueden tener diferente impacto medioambiental en función de los materiales constituyentes. Por lo general se suele emplear fibras naturales y matrices bio-poliméricas o termoplásticas. Dependiendo del tipo de polímero utilizado como matriz estos composites pueden ser o no biodegradables. También se valora la posibilidad del reciclado al final de la vida útil de las piezas para el caso de matrices termoplásticas [3]. Las fibras naturales se pueden clasificar en tres grupos: fibras orgánicas (vegetal), animal y mineral. Las fibras naturales orgánicas a su vez pueden provenir del líber (lino, yute), de las hojas (sisal, banana) o de las semillas (algodón). En la categoría de fibras de origen animal tenemos por ejemplo la lana. La fibra de basalto es un ejemplo del uso de fibras minerales como refuerzos. Los materiales de origen natural como el basalto son abundantes en la naturaleza y su disponibilidad es prácticamente ilimitada. En la actualidad, el mayor productor de sisal es Brasil, México destaca por su producción de cáñamo y la India, China y Bangladsh por el yute. Unas de las principales razones por las cuales se han expandido rápidamente el uso de refuerzos de origen natural es el factor económico, en efecto en comparación con los refuerzos sintéticos tradicionales, las fibras naturales resultan más económicas. El objetivo de todas las investigaciones sobre los Green Composites es la obtención de materiales con unas prestaciones elevadas. Sin embargo, existen algunos problemas que impiden el uso masivo de estos materiales: el desarrollo de biopolímeros aún se encuentra en un estado más o menos inmaduro, la alta variabilidad de las propiedades intrínsecas de las fibras naturales y las dificultades para controlar los propios proceso de fabricación [4]. Las fibras naturales de origen vegetal, por ejemplo, tienen tendencia en absorber humedad y esta sensibilidad a la humedad tiene efectos negativos sobre las propiedades finales de las piezas. Otro característica no deseable de las fibras vegetales es que las propiedades físicas dependen en gran medida de factores como las condiciones climatológicas, la situación geográfica y el proceso de transformación. Además cabe recordar que este tipo de refuerzo suele tener cierta incompatibilidad como muchas de las matrices comerciales. Por estas razones en este trabajo el refuerzo de referencia es la fibra basalto (véase sección 2.1.4). Las investigaciones mas recientes en este

campo han demostrado que es posible lograr ambos, beneficio económico y medioambiental, con el uso de Green Composites en piezas de altas prestaciones. La clave está en la combinación efectiva de matrices poliméricas reciclables o bio-degradables y de fibras naturales, para en parte evitar esta dependencia que tenemos de los recursos basados en el petróleo [5] [6].

2.1.2. Ventajas y limitaciones de los materiales compuestos

Desde un punto de vista general podemos considerar los materiales compuestos a partir de refuerzos fibrosos como materiales anisotrópicos, con la excepcional habilidad de tener unas propiedades que pueden ser dimensionadas a medida. Como es sabido, los materiales compuestos tienen unas propiedades que pueden variar según la dirección considerada [7]. Esta característica, intrínseca de estos materiales, proporciona a los ingenieros la posibilidad de concebir y optimizar piezas de acuerdo a las solicitaciones físico-mecánicas previstas durante su funcionamiento [8]. Respecto a este último aspecto se puede afirmar que la aplicación final define el propio material.

Otra propiedad digna de mencionar es la ligereza que ofrecen. En efecto si tenemos en cuenta aspectos como la rigidez y la resistencia, en muchos casos los materiales compuestos ofrecen un relación peso-rigidez-resistencia mucho mejor que algunas soluciones metálicas. La densidad media para este tipo de materiales es del orden de entre 1 y 4 g/cm^3 . El consiguiente ahorro energético que conlleva su baja densidad, a lo que hay que sumar las excepcionales prestaciones mecánicas, hace que los materiales compuestos de altas prestaciones tengan cada vez más aplicaciones en los sectores tecnológicos más punteros, notamente la industria naval, automovilística y sobre todo la aeronáutica.

En general, los materiales compuestos presentan algunas limitaciones, como la propia ejecución de los métodos de fabricación, los problemas relacionados con la unión entre piezas de composites y otros componentes de diferente naturaleza, también cabe mencionar cuestiones relativas al reciclaje y al impacto de los materiales compuestos sobre el medio-ambiente.

Por otra parte, el diseño estructural de piezas a partir de materiales compuestos implica tener en cuenta la orientación del refuerzo en función de los esfuerzos, lo que

hace que esta etapa sea de una complejidad elevada [7]. Hay que recordar también que, estos materiales presentan una resistencia en la dirección del espesor relativamente baja y que sus dos componentes principales, a saber, la matriz y el refuerzo tienen propiedades funcionales (mecánica, térmicas, higroscópicas) muy diferentes. A menudo, aparecen problemas de homogeneidad estructural en las piezas hechas de composites, como por ejemplo la presencia de zonas secas y de zonas con un exceso de resina. Este tipo de defectos pueden provocar una fuerte disminución de las propiedades mecánicas; además, las zonas secas favorecen la absorción de humedad y disminuyen la resistencia a la acción de agentes químicos [9]. En cuanto a las zonas con alto contenido en resina, tienen como consecuencia la creación de variación del coeficiente de dilatación térmica entre diferentes zonas. Por último pero no menos importante, hay que recordar que existe cierta temperatura más allá de la cual un determinado composite deja de ser funcional. Este límite está impuesto por la naturaleza orgánica de las matrices.

2.1.3. Materiales constituyentes

2.1.3.1. Matrices

La misión principal de la matriz es la de transferir los esfuerzos mecánicos al refuerzo. Además de proteger el refuerzo de las condiciones ambientales, ayuda a conformar la forma final de la pieza [10]. Desde el punto de vista industrial, las matrices orgánicas son las más comunes. También podemos encontrar en algunas aplicaciones, matrices cerámicas o metálicas. Conforme al marco del presente trabajo, nos centraremos únicamente en las matrices orgánicas. Dichas matrices se pueden a su vez dividir en dos grupos: los polímeros termoestables y los polímeros termoplásticos.

- **Matrices termoestables**

Los polímeros termoestables están formados por cadenas reticuladas o tridimensionales. Una vez polimerizados, la transformación es irreversible, son infusibles e insolubles. La baja viscosidad que presentan los polímeros termoestables, hace de ellos los candidatos ideales para ser utilizados en procesos de conformado por vía líquida. En el caso del proceso RTM por ejemplo, es

fundamental tener resinas con una viscosidad del orden de 0.1-1 Pa.s. En la actualidad las resinas más utilizadas en los procesos de fabricación de materiales compuestos son las resinas epoxi. La característica de este tipo de resina es que polimerizan desde un estado líquido a un estado sólido de manera irreversible [7]. Después del proceso de polimerización, las cadenas macromoleculares se quedan unidas por unos enlaces químicos muy fuertes. Estos enlaces solo pueden ser destruidos por una acción mecánica y por lo tanto son materiales que no pueden ser reprocesados ya que no se puede destruir los enlaces sin degradar el material. No obstante estas matrices tienen mejores propiedades mecánicas y pueden ser utilizadas a mayor temperatura. Las matrices termoestables suelen ser suministradas en forma de fluidos de baja viscosidad, lo que facilita la impregnación de los refuerzos a baja temperatura, quizá este aspecto explica el hecho de que la mayoría de los materiales compuestos están hechos a partir de resinas termoestables.

En el mercado podemos encontrar una gran variedad de resinas: las resinas poliéster son mayoritariamente utilizadas para la obtención de composites de alta difusión, las resinas fenólicas se utilizan principalmente para aplicaciones donde se exige un buen comportamiento frente a la acción del fuego y las resinas epoxi que son típicas de los composites de altas prestaciones por sus excelentes propiedades mecánicas. A pesar de que solo representan alrededor del 6% del mercado de los composites a causa del coste que suponen (del orden de 5 veces el precio de una resina poliéster) dedicaremos esta sección a las resinas epoxi por su potencial para aplicaciones de altas prestaciones.

Las matrices epoxi son el fruto de una reacción de poli-condensación con generación de calor entre los monómeros y un endurecedor para crear los enlaces químicos necesarios para la formación de una red tridimensional de uniones covalentes no-cristalina.

Las resinas epoxi se utilizan en gran medida para la obtención de composites de altas prestaciones, en gran parte por las altas propiedades mecánicas que poseen. Generalmente, las resinas epoxi son caracterizadas por su cinética de curado y su viscosidad. La cinética de curado describe la evolución de la reacción química que lleva a la polimerización de la matriz.

Por otra parte, el grado de curado o de polimerización del sistema resina-catalizador permite cuantificar la evolución de la reacción química de polimerización, y depende de dos parámetros principales: la temperatura y la composición química. En cuanto a la viscosidad, cabe mencionar que está estrechamente relacionada con la movilidad de las cadenas moleculares, que a su vez dependen del grado de polimerización. Entre las ventajas de las resinas epoxi hay que tener en cuenta entre otros aspectos:

- su buen comportamiento mecánico
- una buena resistencia química a la corrosión
- una mojabilidad muy buena
- su baja absorción del agua
- una excelente adherencia a los metales
- una baja contracción (0,5 – 1,5 %)
- y un buen comportamiento bajo temperaturas elevadas (condiciones de trabajo: 150 – 180°C)

Como limitaciones hay que tener presente que tienen en general:

- un coste elevado
- unos tiempos de polimerización largos
- y una baja resistencia a los impactos

Para concluir este párrafo hay que destacar que existe un verdadero interés de la industria automovilística por el uso de materiales compuestos con el fin de cumplir con sus objetivos de reducción de peso, reducción de las emisiones de CO_2 y reducción del consumo de combustible. Actualmente estamos asistiendo a la irrupción de una nueva generación de resinas epoxi que permiten cumplir con los acelerados tiempos de ciclo de la industria automovilística.

La empresa *Dow Automotive* presentó recientemente (JEC 2014, Paris) un nuevo sistema de resina que permite un tiempo de curado de unos 90 segundos para la obtención de componentes estructurales aptos para la construcción

de vehículos automóviles. Este tipo de resinas amplían la capacidad de los procesos de fabricación gracias a una baja viscosidad que permite reducir de forma notable la etapa de inyección (ver secciones siguientes), permitiendo además una buena impregnación de los refuerzos.

	Poliéster	Fenólica	Epoxi	Poliamida
Resistencia mecánica	Media	Baja	Muy buena	Excelente
Resistencia a impactos	Muy buena	Muy buena	Buena	Muy buena
Resistencia a fatiga	Baja	Baja	Media	Buena
Temperatura Máxima	140°C	130°C	190°C	260°C
Resistencia al fuego	Mala	Buena	Media	Muy buena
Contracción	Importante	Baja	Muy baja	Muy baja
Tiempo de polimerización	Corto	Corto	Largo	Medio
Implementación	Muy fácil	Difícil	Fácil	Difícil
Precio relativo	2	1	5	16

Tabla 2.1: Características principales de las resinas termoestables mas comunes[11]

■ **Matrices termoplásticas**

Los termoplásticos a diferencia de las matrices termoestables están formados por cadenas moleculares unidas entre sí por uniones de Van de Waals, que pueden ser destruidas mediante un aumento de la temperatura. Esto otorga a las matrices termoplásticas la ventaja de poder ser reprocesadas [12]. Dicho de otro modo, las matrices termoplásticas tienen la peculiar capacidad de pasar de forma reversible de un estado sólido a otro más blando, y viceversa. Hasta hace poco el uso de resinas termoplásticas para la obtención de materiales compuestos de altas prestaciones era más bien reducido, en parte, debido a la elevada viscosidad de este tipo de resinas. Sin embargo las excelentes propiedades de los termoplásticos (mejor tenacidad comparada a los termoestables) han despertado el interés de muchos investigadores, existe un gran número de estudios científicos sobre la viabilidad de estos materiales para ser utilizados como matrices mediante procesos de fabricaciones tradicionalmente reservados

a las matrices termoestables [13] [14] [15]. Las principales ventajas que pueden proporcionar los termoplásticos como matrices son:

- la ausencia de emisiones de compuestos orgánicos volátiles durante el procesado
- unos tiempos de ciclos muy cortos
- son potencialmente reciclables
- pueden ser reprocesado en caliente (thermo-forming)
- tienen una buen soldabilidad

Como limitaciones podemos citar:

- su baja resistencia a las acciones químicas
- existe un cantidad limitada de resinas tecnológicamente viables
- tienen un rango de temperaturas de trabajo mas bajo comparado a los termoestables
- sus mecanismos de envejecimiento han sido poco estudiados y a menudo son mas rápidos que en el caso de los termoestables

2.1.3.2. Refuerzos

Aunque existen bajo diversas formas (partículas, láminas, fibras), prestaremos mas atención a los refuerzos fibrosos de acuerdo con el contexto en el cual se ha desarrollado este trabajo. En general, los refuerzos fibrosos son comparables a un esqueleto que sostiene las estructuras hechas de materiales compuestos y tienen un comportamiento mecánico óptimo en la dirección longitudinal de la fibra. De hecho, el punto de partida para la obtención de los refuerzos utilizados en la producción de materiales compuestos de altas prestaciones son unos filamentos continuos, con unos diámetros del orden de unos pocos micrómetros. Desde un punto de vista más técnico, los refuerzos utilizados en la industria de los materiales compuestos se pueden denominar *tejidos de uso técnico* ya que difieren de los tejidos tradicionales en parte por la atención particular de la cual benefician a la hora de elegir sus componentes,

su geometría, los parámetros del proceso de fabricación y el posterior tratamiento superficial para facilitar su adherencia a las diferentes matrices.

- Fibras de origen inorgánico: pueden ser sintéticas o naturales, las mas comunes son la fibra de vidrio y la fibra de carbono. La fibra de vidrio es de lejos la mas empleada en la industria debido a su bajo coste y a que ofrece una buena resistencia mecánica. La fibra de carbono a pesar de su alto precio se utiliza en prácticamente todas las aplicaciones de altas prestaciones ya que proporciona un alto modulo elástico.
- Fibras de origen orgánico: están principalmente compuestas por carbono e hidrógeno, también pueden ser naturales (lino, celulosa) o sintéticas (Kevlar).

En función de su geometría, podemos clasificar los refuerzos en dos subgrupos: las fibras cortas y las fibras largas.

- Fibras cortas: suelen tener una longitud máxima de hasta unos pocos centímetros y se utilizan principalmente para aplicaciones no-estructurales. A menudo, sirven para mejorar las características mecánicas de la matriz, pero el hecho de tener unas orientaciones de fibras tan dispares, hace que la pieza sea isótropa pero con un comportamiento difícilmente predecible.
- Fibras largas: los refuerzos de fibras largas se suelen utilizar para aplicaciones estructurales. En general, tienen un diámetro de entre 1 y 30 μm , pero su longitud varia desde unos pocos metros hasta varios kilómetros para las fibras producidas por extrusión.

Por otra parte, un refuerzo fibroso se compone de un entramado de estructuras discretas que suelen ser fibras (largas en general) o mechas (formadas de hasta miles de fibras). La geometría del refuerzo, está estrechamente relacionada con el tipo de entramado, pero sobretodo con los parámetros que rigen el entramado. En el caso de los refuerzos en forma de tejido, el modo en que las mechas que forman la urdimbre y la trama se entrecruzan determina el tipo de tejido. Podemos encontrar varios tipos de arreglos:

Refuerzos unidireccionales NFC: los refuerzos más sencillos son los unidireccionales (UD), en los cuales las fibras son ensambladas de manera a estar todas

paralelas. Sin embargo este refuerzo no es un tejido, ya que las mechas o fibras son simplemente mantenidas paralelas por un hilo. Estos tipos de refuerzos permiten aprovechar al máximo la resistencia de las fibras (véase figura 2.4). A veces, varias capas de UD se superponen variando la orientación o no, y se cosen para formar lo que se conoce como NCF (Non Crimp Fabric).

Tejidos: los refuerzos en forma de tejido tienen la particularidad de tener las mechas entrelazadas durante el proceso de fabricación. La arquitectura de estos refuerzos los proporciona más rigidez si los comparamos a los NCF, además las mechas tienen la posibilidad de rotar entre ellas en el plano del tejido, lo que es muy importante a la hora de formar estructuras no desarrollables. El comportamiento de un refuerzo en forma de tejido depende en gran medida de sus componentes y de su proceso de obtención. Se pueden caracterizar mediante los siguientes parámetros: el tipo de fibras (material, diámetro de las fibras etc...) y finalmente la contracción del tejido ($\text{contracción} = \frac{\text{longitud mechas} - \text{longitud tejido}}{\text{longitud tejido}}$).

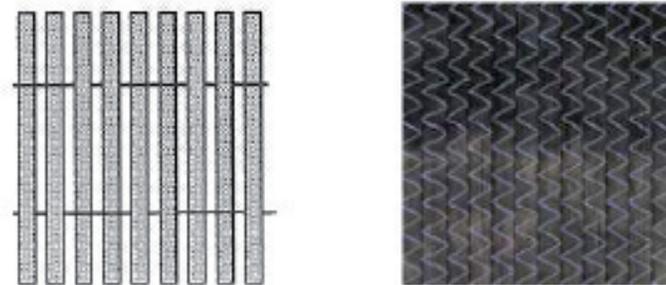


Fig. 2.4: Tejidos unidireccionales NCF

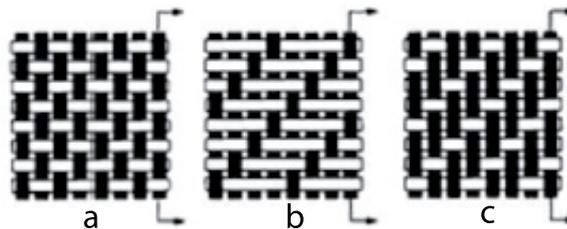


Fig. 2.5: Principales tipos de tejidos: Tafetán (a), Sarga (b), Satén (c)

Existen varios tipos de tejidos, por una parte tenemos los tejidos 2D formados por dos arreglos de mechas perpendiculares (trama y urdimbre) y por otra parte tenemos los tejidos 3D, en los cuales se añaden una red adicional de mechas que conectan diferentes capas entre ellas.

- Tejidos 2D

Los tejidos 2D se puede dividir en tres grandes grupos:

Tafetán: la trama pasa alternativamente por encima y por debajo de cada hilo de la urdimbre. El tejido obtenido es plano y resistente pero poco deformable.

Sarga ($n \times m$): el hilo de la trama pasa por encima de m hilos de la urdimbre, que a su vez pasa por encima de n hilos de la trama. Los puntos de unión sucesivos forman una diagonal. Es un tejido denso y a la vez elástico.

Satén (n): cada hilo de la trama parece flotar por encima de n hilos de la urdimbre y los puntos de unión no son consecutivos. Es un tejido muy elástico y deformable.

- Tejidos 3D

De manera similar a los tejidos 2D, los refuerzos tridimensionales se obtienen mediante un proceso de tejido, pero en lugar de intersectarse en un plano, los hilos de la trama pasan por varios planos de hilos de la urdimbre. De esta forma se obtienen tejidos de hasta 10 centímetros de espesor.

2.1.4. La fibra de basalto como refuerzo para materiales compuestos

2.1.4.1. Composición química

El basalto es la roca volcánica más común, se forma como resultado de las erupciones de lava cerca o en la superficie del suelo y destaca principalmente por su resistencia a altas temperaturas. Los principales componentes son el óxido de silicio (SiO_2) y el óxido de alumina, que también están presente en iguales proporciones

en la fibra de vidrio. Además, la fibra de basalto contiene en menor cantidad otros compuestos químicos como, el óxido de hierro (Fe_2O_3), el óxido de calcio (CaO) y también el óxido de magnesio (MgO) [16] [17] [18].

Una de las propiedades físico-química más importantes del basalto desde el punto de vista de la fabricación de la fibra, es su grado de acidez ya que determina su idoneidad para ser transformada en fibra. El grado de acidez es básicamente el porcentaje en SiO_2 que contiene. En el caso del basalto, se suelen considerar como rocas alcalinas las que tienen un contenido en silicio inferior o igual al 42%, rocas neutras las que contienen entre 43 y 46% de y finalmente tenemos las denominadas ácidas con un contenido en de más del 46%. Cuanto mayor sea el contenido de silicio de la materia prima inicial, mayor será la viscosidad de la masa fundida; lo que facilita el proceso de obtención de las fibras. Como podemos observar en la figura 2.6, la composición química de la fibra de basalto es más compleja que la de la fibra de vidrio común (E-Glass) y se distingue principalmente por su alto contenido en óxidos de hierro y aluminio. En efecto el contenido en silicio afecta de manera sustancial las propiedades físico-mecánicas de las fibras de basalto como la densidad, el color (dependiendo del contenido en óxido de hierro, oscila entre el marrón y el verde) y la conductividad térmica.

Compuesto Químico	% peso(<i>Basalto</i>)	% peso(<i>Vidrio</i>)
SiO_2	51,6 – 57,5	52 – 56
Al_2O_3	16,9 – 18,2	12 – 16
CaO	5,2 – 7,8	16 – 25
MgO	1,3 – 3,7	0 – 5
B_2O_3	–	5 – 10
Na_2O	2,5 – 6,4	0,8
K_2O	0,8 – 4,5	0,2 – 0,8
Fe_2O_3	4,0 – 9,5	$\leq 0,3$

Tabla 2.2: Tabla comparativa de la composición química [17]

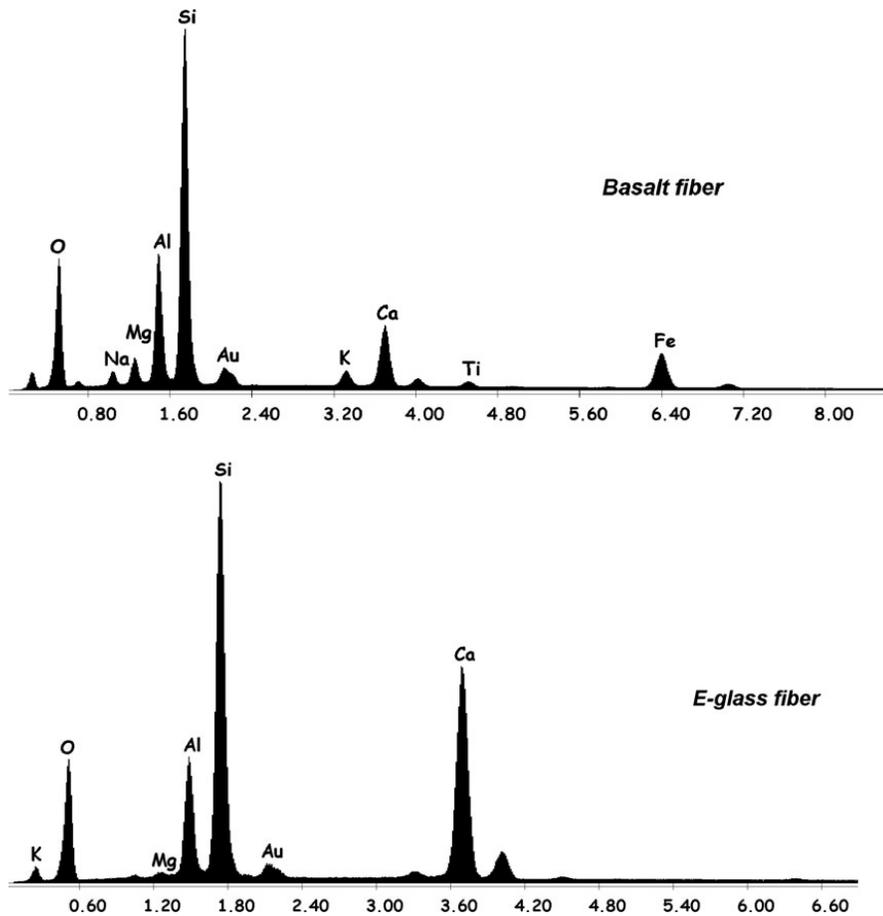


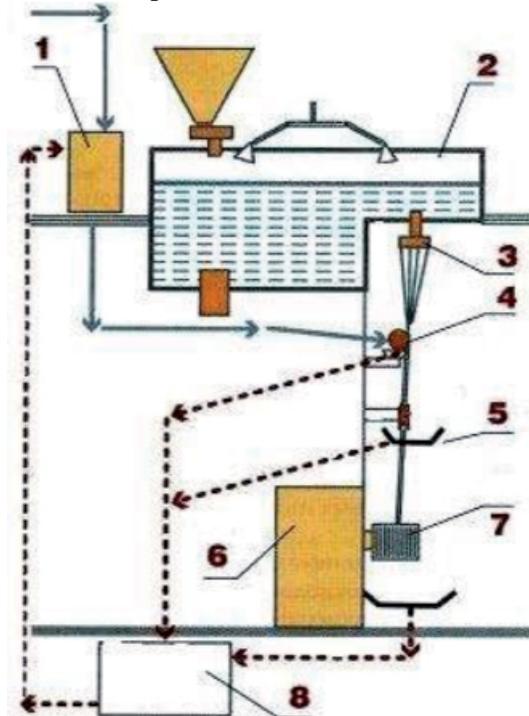
Fig. 2.6: Análisis elemental cuantitativo de la composición química: Basalto Vs Vidrio [19]

2.1.4.2. Proceso de fabricación

El proceso de obtención de la fibra de basalto aunque muy similar al de la producción de fibra de vidrio requiere menos energía. La fibra de basalto se obtiene a partir de la roca fundida sin necesidad de añadir aditivos químicos como es el caso del vidrio. Inicialmente la roca pasa por un proceso de triturado seguido por un lavado con el fin de eliminar impurezas y seguidamente se introduce en un baño de fusión dentro de un horno calentado por gas. La temperatura del baño se sitúa entre 1470°C y 1500°C. La roca fundida presurizada pasa desde el baño a través de un cilindro provisto de entre 200 y 800 micro agujeros (*spinneret*) que determinan el

2.1. Materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzos fibrosos

tamaño de la fibra, este proceso es comparable a una extrusión mediante presión hidrostática. El rango de viscosidad para la formación de las fibras se sitúa entre 10 y 30 Pa.s [20] [21]. Debido a las altas temperaturas el cilindro está fabricado a partir de una aleación de Platino-Rodio. Posteriormente se le aplica a la fibra un ensimaje que facilite principalmente la compatibilidad con las resinas y finalmente se enrolla la fibra en bobinas para su transporte.



- 1:Depósito para ensimaje 2:Horno
3:Spinneret 4:Aplicador de ensimaje
5:Recolector ensimaje 6:Devanadora
7:Bobina 8:Depósito ensimaje usado

Fig. 2.7: Esquema funcional de la producción de fibras de basalto (Fuente: web Composite material)

A diferencia de la fibra de basalto, la fibra de vidrio se obtiene a partir de un combinado principalmente compuesto por cuarzo, sosa, arena caliza y algunos aditivos químicos para influir sobre la viscosidad de la masa fundida. Además los diferentes materiales utilizados deben ser introducidos de forma independiente y previamente

medidos [16].

Las temperaturas de proceso juegan una influencia muy importante sobre las propiedades mecánicas de las fibras obtenidas. Se ha demostrado que las condiciones de procesado de la masa fundida, principalmente los cambios de temperatura y también el tiempo de homogeneización tienen un efecto directo sobre parámetros como el módulo elástico y el límite de rotura de las fibras. Además de sus propiedades mecánicas sobresalientes, el basalto posee una elevada estabilidad química, térmica y es un buen aislante eléctrico y acústico. La capacidad de aislamiento térmico del basalto es tres veces mayor que el amianto. Comparado a su principal competidor que es la fibra de vidrio, la fibra de basalto tiene unas propiedades como aislante eléctrico diez veces superior al vidrio. Su resistencia química es superior y además su rango de utilización es mucho más amplio.

2.1.4.3. Propiedades

La tabla 2.3 muestra una comparativa de las principales propiedades ingenieriles entre la fibra de basalto y la de vidrio. Como se puede observar, la fibra de basalto tiene un módulo elástico alrededor de un 18% más elevado que la fibra de vidrio común (E-Glass) [22] [23]. Por otra parte, el rango de temperaturas en el cual la fibra de basalto puede ser utilizada sin perder sus propiedades (desde -260 hasta 700°C) es sustancialmente más amplio que en el caso del vidrio (desde -60 hasta 250°C) [24] [25]. Otro de los factores por los cuales la fibra de basalto está siendo utilizada cada vez más en ingeniería de la construcción es su buena resistencia a las vibraciones. Siguiendo la misma línea, la fibra de basalto tiene la virtud de ser un buen aislante acústico, por lo que tiene muchas aplicaciones en la industria aeronáutica. A todas las propiedades y características citadas anteriormente, hay que añadir la resistencia de las fibras de basalto frente a sustancias químicas (ácidos).

Propiedades	Fibra de Basalto	Fibra de vidrio(E-Glass)
Rango de aplicabilidad [$^{\circ}C$]	-260 – 700	-60 – 250
Conductividad térmica [$w/m.^{\circ}K$]	0,031 – 0,038	0,038 – 0,042
Diámetro filamentos [μm]	7 – 15	6 – 17
Densidad [kg/m^3]	2560	2500 – 2600
Módulo elástico [Gpa]	76	89
Resistencia a tracción [Gpa]	2,8	1,4 – 2,5
Elongación máx [%]	1,8 – 3,2	3,15

Tabla 2.3: Tabla comparativa de propiedades ingenieriles: Basalto Vs Vidrio[23]

2.1.4.4. Aspectos medioambientales y económicos

El basalto es un material proveniente de una fuente prácticamente inagotable (mas de un tercio de la corteza terrestre) y con un balance energético prácticamente neutro al final de su ciclo de vida. Los composites hechos de fibras de basalto pueden ser reciclados o incineradas debido al punto de fusión de las fibras ($1400^{\circ}C$)[26]. El principal problema de las fibras de vidrio es que se funden durante la incineración por lo tanto su incineración se hace prácticamente imposible. Por otra parte, la producción de las fibras de basalto requiere también menos energía que las de vidrio y eso se refleja en su coste. Cabe destacar también el hecho de que la producción de la fibra de basalto no precisa de aditivos químicos, por lo que se reduce de forma notable el riesgo de contaminación.

2.1.5. Procesos de moldeo por vía líquida

Hoy en día, los materiales compuestos son utilizados como componentes en la mayoría de productos industriales de alto valor añadido. Prácticamente todas las industrias, a saber la industria aeronáutica, la naval, el sector de la energía o el transporte, utilizan o por lo menos tienen como objetivo a corto plazo la introducción de algún tipo de material compuesto en sus productos. Los objetivos principales que suscitan tanto interés son por una parte las ventajas económicas aportadas por el empleo de materiales compuesto y por otra, aspectos relacionados con el medio ambiente debido a las crecientes restricciones impuestas por las políticas medioam-

bientales.

En cualquier industria actual, parte de los enfoques de diseño se basan en aspectos como la reducción de la masa, la reducción de los costes de mantenimiento, la reducción de los costes de producción y también la reducción de piezas a ensamblar. Hoy en día los materiales compuestos ofrecen la ventaja de producir piezas de tamaño considerable, siendo geoméricamente complejas, además permiten influir de forma positiva sobre los cuatro parámetros de diseño mencionados anteriormente. Existe una amplia variedad de procesos de conformación, que siguen evolucionando para poder adaptarse a los nuevos desafíos que presentan las industrias actuales: piezas de grandes dimensiones, geometrías más complejas, etc... y eso cumpliendo con los estándares de calidad. Los procesos tradicionales, como el moldeo por contacto o por proyección, están siendo sustituidos por aplicaciones que ofrecen mejores prestaciones, y eso se debe a las limitaciones intrínsecas que presentan las anteriores: bajas prestaciones, incertidumbres (mecánicas, dimensionales, etc...), acabados de mala calidad.

En este trabajo nos interesaremos principalmente a los procesos de conformado por vía líquida, comúnmente conocidos como procesos LCM (Liquid Composite Molding) [1]. Bajo el término LCM se suelen agrupar una amplia variedad de procesos, que son diferenciables por sus diferentes condiciones de contorno. Los procesos LCM más comunes son: RTM (Resin Transfer Molding), VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding), RFI (Resin Film Infusion)[2]. La característica básica de los procesos LCM es que la introducción de la matriz se realiza por vía líquida sobre los refuerzos fibrosos previamente secos [27]. La clasificación de los procesos LCM, en función de las condiciones de contorno, propuesta por Breard parece la más adecuada en el presente trabajo [27]. En efecto existen dos subfamilias dentro de los procesos LCM: los procesos de fabricación a volumen fijo y los procesos de fabricación a volumen variable.

2.1.5.1. Procesos de fabricación a volumen fijo

El proceso de fabricación a volumen fijo por excelencia desde el punto de vista de su puesta en práctica, es el Resin Transfer Molding (RTM). En el caso del RTM, el molde consta de dos partes rígidas, que por regla general suelen ser concebidos para

suportar presiones de inyección de hasta 10 Bar. Las etapas principales durante el proceso de fabricación RTM se muestran en la figura 2.8:

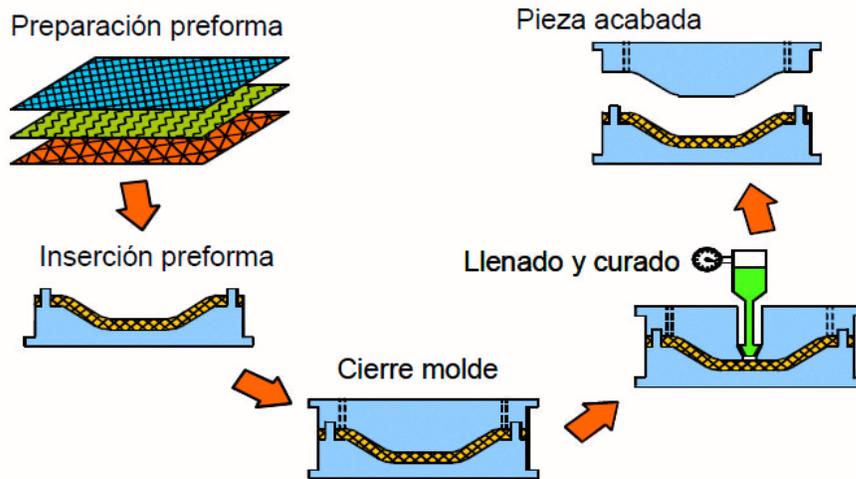


Fig. 2.8: Etapas principales del proceso RTM

En dicha figura el refuerzo fibroso apilado (1) se introduce en el molde (2), después se procede al cierre del molde comprimiendo un poco el refuerzo(3). Posteriormente se introduce la matriz en estado líquido(4) a presión constante o a caudal controlado, impregnando así el refuerzo. Los puntos de inyección y de venteo se posicionan en función del tamaño y de la complejidad de la pieza. Después del llenado del molde, la siguiente etapa, es el proceso de curado. Finalmente se procede al desmoldeo de la pieza (5). Las piezas fabricadas mediante RTM pueden ser de una complejidad geométrica elevada, además, es posible la introducción de insertos metálicos y núcleos para formar estructuras tipo sándwich. Las tolerancias dimensionales y la fracción de volumen de fibras pueden ser controladas. El proceso RTM permite producir piezas de material compuesto de muy alta calidad.

2.1.5.2. Proceso de fabricación a volumen variable

A diferencia del proceso RTM, los procesos de moldeo por infusión de resina (Liquid Resin Infusion, Resin Film Infusion) suelen emplear moldes compuestos por una parte sólida y otra parte flexible (en general, bolsas de vacío de nylon o de silicona). El flujo de la resina en el interior del molde tiene lugar en una especie de

tejido de alta porosidad colocado encima del refuerzo. La impregnación del refuerzo se produce principalmente en la dirección transversal, de esta forma, la resina solo tiene que recorrer muy poca distancia (el espesor de la pieza). Por estas razones los procesos de moldeo por infusión de resina son adecuados para la obtención de piezas con un alto contenido en fibras (baja permeabilidad) con un tiempo de ciclo relativamente corto. Además, la diferencia de presión entre el punto de inyección y el punto de venteo es de alrededor de 1 Bar. Por lo tanto, los moldes pueden ser menos rígidos reduciéndose así los costes de fabricación. Tanto el LRI como el RFI son procesos muy interesantes para la fabricación de piezas complejas y de mayor tamaño que el proceso RTM. Además debido a que son más económicos, están bastante utilizados en PYMES del sector composite.

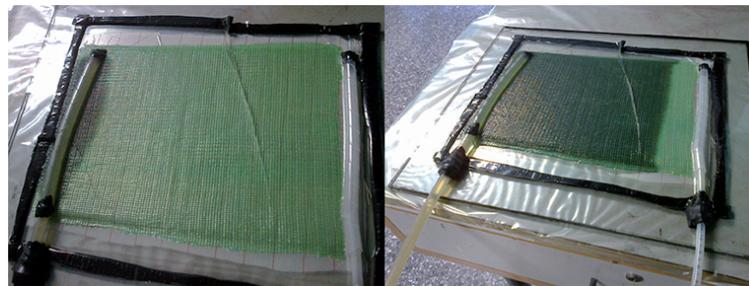


Fig. 2.9: Proceso de moldeo por infusión VARI

Familia de Proceso		RTM	CRTM	RTM Light	Infusión	Proceso
Tipo de Molde		Rígido		Semi-Rígido	Flexible	Transferencia de Resina
Control del Flujo	Longitudinal					VARI
	Longitudinal y Transversal					SCRIMP LRI FASTRAC
	Transversal					RFI
Influencia de las condiciones de contorno	Control del Espesor	Espesor Fijo	Desplazamiento o Esfuerzo Impuesto			
	Tipo de problema	Volumen Fijo	Volumen Variable			

Fig. 2.10: Procesos de moldeos por transferencia de resina[27]

2.2. Conclusión

Los procesos LCM son bastantes prometedores en el sentido en que aportan ventajas tanto económicas como a nivel de prestaciones mecánicas. Sin embargo, dominar estos procesos implica tener controlados multitud de fenómenos complejos que dificultan el uso de herramientas de simulación. Actualmente solo las empresas capaces de asumir los costes pueden realmente aprovechar todo el potencial de los procesos LCM. Para una mayor diseminación en todo el tejido industrial de los composites de altas prestaciones es necesario el control de la etapa de fabricación ya que las prestaciones nominales de la pieza final dependen de ello. Es a este nivel que se sitúa parte de los objetivos de esta tesis: proporcionar al ingeniero una manera fiable de obtener los valores del tensor de permeabilidad para la simulación de los procesos de llenado.

Capítulo 3

Determinación experimental de la permeabilidad

3.1. Introducción

Los procesos de moldeo por transferencia de resina se utilizan cada vez más en las industrias automovilística, aeronáutica e aeroespacial. Básicamente las piezas fabricadas mediante esta familia de procesos se obtienen en cinco etapas: En primer lugar el refuerzo fibroso se recorta de acuerdo con la geometría de la pieza final. La preforma se coloca dentro de la cavidad del molde. Se procede al cierre del molde y el proceso de transferencia de la resina polimérica propiamente dicho tiene lugar a continuación. Después del proceso de curado se puede proceder al desmoldeo de la pieza final. Desde el punto de vista del ingeniero de fabricación la fase del llenado del molde es la más crítica, un llenado óptimo de moldes con formas complejas puede llegar a ser un ejercicio muy complejo. Las principales variables involucradas son las siguientes: posiciones de los puertos de inyección o de venteo, presión de inyección y también fuerza de cierre del molde. Un diseño inadecuado del proceso de moldeo puede resultar en problemas de impregnación del refuerzo, con la formación de micro/macro burbujas en el interior del refuerzo que afectaran las prestaciones mecánicas de las piezas finales. La simulación numérica se ha convertido hoy día en una herramienta indispensable para la reducción de los gastos asociados al desarrollo de los moldes de inyección y de los propios procesos de llenado optimizando así su

rendimiento. Actualmente, existe una gran variedad de programas de simulación como *PAM – RTM*[®] o *LIMS*[®] que nos permiten simular parámetros como tiempos de llenado, formas y tendencias del frente de avance de la resina, presión de llenado y también los campos de velocidad durante el todo el proceso de fabricación. Sin embargo para ejecutar dichas simulaciones es necesario primero entender los diferentes fenómenos asociados al flujo de fluidos viscosos a través de medios porosos, y en segundo lugar disponer de las propiedades que rigen la impregnación del refuerzo fibroso.

3.2. Medios porosos

3.2.1. Medios porosos

Los medios porosos por definición, son sólidos geoméricamente complejos que contienen poros. Por lo general, dichos poros pueden comunicarse entre ellos y pueden llenarse de fluidos líquidos o gaseosos. En la vida corriente encontramos muchos ejemplos de medios porosos: la arena, la miga del pan, los pulmones, la piedra caliza etc...

En cuanto a los poros, los podemos clasificar de acuerdo con su capacidad a ser penetrados o no por un fluido. Los poros que pueden comunicarse directamente o indirectamente con el exterior se llaman poros abiertos. Los poros totalmente aislados se denominan poros cerrados. La presencia de los últimos afecta las propiedades macroscópicas como la conductividad térmica, pero desde el punto de vista del flujo no tienen ninguna influencia.

Las propiedades de transporte a través de un medio poroso están directamente relacionadas con la complejidad geométrica de la estructura espacial de los poros. Dicha estructura se caracteriza por unas propiedades geométricas relacionada, por una parte, con la morfología de los poros y por otra parte con la conexión, desde el punto de vista topológico, entre poros. Los medios porosos se clasifican, por lo general, en función de tres magnitudes geométricas: la porosidad, la superficie interna específica del espacio poral y la tortuosidad [28].

La porosidad se define como la relación del volumen de poros contenido en un cuerpo respecto del volumen total de dicho cuerpo. Desde el punto de vista del flujo a

través de un medio poroso, nos interesa el concepto de porosidad efectiva, que puede ser definida como la relación del volumen de poros abiertos contenido en un cuerpo respecto del volumen total. En el caso de los refuerzos fibrosos, podemos observar la importancia de la conexión entre poros. En efecto, en un refuerzo fibroso todos los poros están interconectados y no existen poros cerrados, lo que simplifica bastante el estudio de fenómenos de transporte.

La superficie interna específica se define como la relación entre la superficie interna de los poros y el volumen total del medio considerado [L^{-1}].

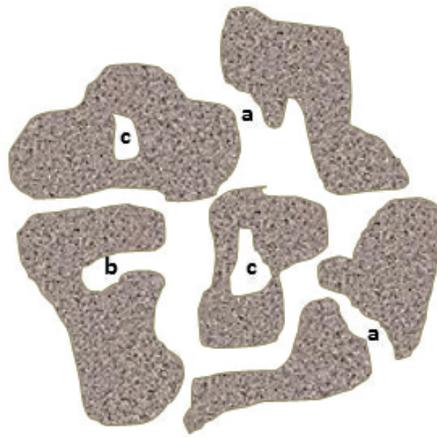


Fig. 3.1: Ilustración de diferentes tipos de poros: abiertos(a), ciegos(b), cerrados(c)

3.2.2. Porosidad de los medios porosos fibrosos

Las diferentes arquitecturas de los refuerzos fibrosos desempeñan un papel muy importante sobre la distribución espacial de los poros. En efecto, podemos afirmar que una misma fracción de volumen de fibras genera una porosidad equivalente independientemente de la arquitectura del refuerzo. Pero en cuanto a la distribución dimensional los poros, no se puede hacer la misma afirmación. Si se toma el caso de un refuerzo tipo mat por ejemplo, tendremos una distribución unimodal, lo que quiere decir que el refuerzo está constituido por fibras con un diámetro idéntico distribuidas de forma aleatoria en el plano. Por lo tanto, tanto el refuerzo tipo mat como los refuerzos unidireccionales tienen solo dos escalas de estudio de comportamiento del flujo: la escala micro (las fibras) y la escala macroscópica (el refuerzo en

sí mismo).

Por lo contrario, la mayoría de los refuerzos fibrosos en forma de tejido tienen una escala intermedia, próxima a la de las mechas: la escala mesoscópica, es la escala que se suele escoger para definir el volumen elemental representativo (véase figura 3.2). Como consecuencia, tenemos la posible generación de macroporosidades entre las mechas que forman el refuerzo, además de las micro-porosidades en el interior de las mismas mechas: es un caso de distribución bimodal de la porosidad [29] [30]. Dicho de otra manera, en un refuerzo en forma de tejido, tenemos las porosidades intra-mechas (aproximadamente del orden del diámetro de la mecha: unos $10\mu m$) y las porosidades inter-mechas (aproximadamente $100\mu m$). Por consiguiente, podemos repartir la porosidad total entre micro-poros y macro-poros. Otro aspecto importante que cabe mencionar, es la repartición entre micro-poros y macro-poros en sí misma, pues esa repartición tendrá mucha influencia sobre algunos fenómenos como la saturación, la capilaridad, y la permeabilidad.

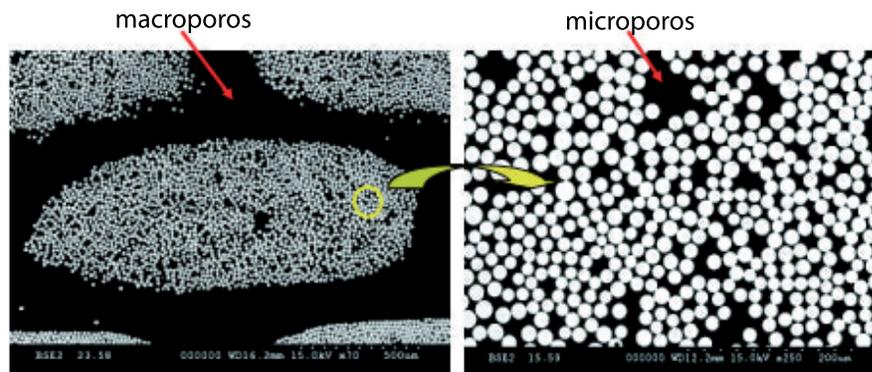


Fig. 3.2: Escalas de porosidad para un refuerzo poroso [31]

3.3. Análisis de flujo en medios porosos

3.3.1. Ecuaciones de Navier-Stokes

Aplicando la ecuación fundamental de la dinámica se obtiene la siguiente expresión [32]:

$$\rho \left[\frac{d\vec{v}}{dt} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right] = \rho \vec{F} + \nabla \cdot \sigma \quad (3.1)$$

en la ecuación anterior, \vec{v} es un vector que representa la velocidad del fluido, σ es el tensor de esfuerzos, ρ es la densidad del fluido y finalmente \vec{F} es el sumatorio de todas las fuerzas actuando sobre el fluido. Para tener en cuenta el comportamiento del fluido, a la ecuación anterior se le puede añadir una ley de comportamiento. En el caso de un fluido newtoniano, dicha ley de comportamiento se expresa de la siguiente forma:

$$\sigma = 2\mu\epsilon(\vec{v}) - pI \quad (3.2)$$

donde μ es la viscosidad dinámica [Pa.s], $\epsilon(\vec{v}) = \frac{1}{2}(\nabla\vec{v} + {}^T\nabla\vec{v})$ es un vector representando la deformación que sufre el fluido, p es la presión e I es la matriz identidad. Finalmente obtenemos la ecuación de Navier-Stokes para la ecuación de la conservación de la cantidad de movimiento:

$$\rho \left[\frac{d\vec{v}}{dt} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right] = \rho \vec{F} + 2\mu\nabla \cdot \epsilon(\vec{v}) - \nabla p \quad (3.3)$$

Por otra parte como las velocidades con las que se trabaja en los procesos de conformado LCM son muy bajas, se puede obviar los términos inerciales de la ecuación de conservación de la cantidad de movimiento. Además, tampoco se tienen en cuenta las fuerzas volumétricas. Por lo tanto las ecuaciones de Stokes se expresan de la siguiente forma:

$$\begin{cases} \mu\nabla \cdot \epsilon(\vec{v}) - p = 0 \\ \nabla \cdot \vec{v} = 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

3.3.2. La Ley de Darcy

La Ley de Darcy es una ley empírica desarrollada en 1856 por el ingeniero francés Henry Philibert Gaspard Darcy y publicada en un libro sobre las fuentes públicas de la ciudad de Dijon [33] [34]. Es curioso observar que Darcy dedicó buena parte del libro, o prácticamente todo el libro en describir sus experimentos y que su famosa ley ocupa sólo una página. La aportación de Darcy fue desde luego magistral, y su ecuación es, hoy en día, la base de la modelización de los flujos en medios porosos.

Los experimentos de Darcy consistían en crear un flujo de agua a través de un lecho de arena en una columna. En la figura 3.3 se puede observar el montaje experimental que utilizó. Darcy observó que el caudal era directamente proporcional al gradiente de presión entre los dos orificios en cada extremo de la columna. Además, el coeficiente de proporcionalidad dependía también del tipo de arena que constituía el lecho poroso. A partir de estas observaciones obtuvo la siguiente ley:

$$Q = -A K_h \frac{\Delta H}{\Delta L} \quad (3.5)$$

donde:

Q : Caudal

K_h : Conductividad hidráulica

H : Carga hidráulica

L : Longitud de la sección de paso

A : Área de la sección

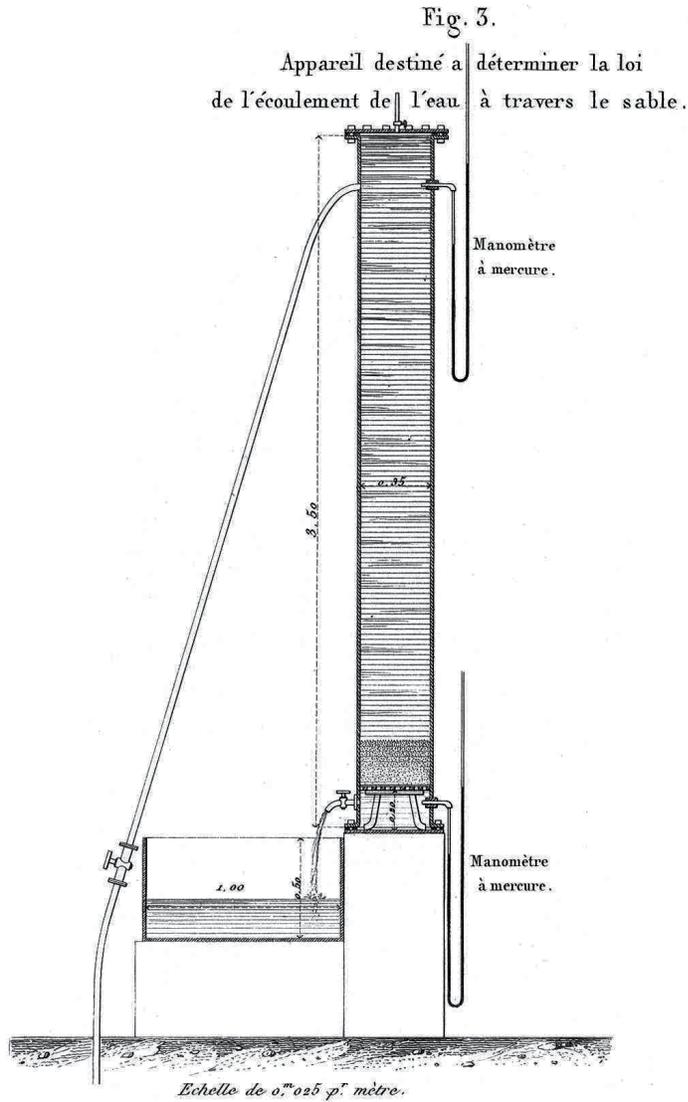


Fig. 3.3: Dispositivo experimental utilizado por Darcy para la obtención de su famosa Ley [33]

Hay que recalcar que Henry Darcy obtuvo sus resultados para un medio poroso totalmente saturado, por lo tanto la conductividad hidráulica es de un término que refleja también la resistencia al flujo provocada por las fuerzas de fricción. Este parámetro depende principalmente de la permeabilidad intrínseca y de la viscosidad

dinámica del fluido [35]:

$$K = K_h \mu \quad (3.6)$$

Posteriormente esta ley fue generalizada a los flujos tridimensionales en medios porosos anisótropos:

$$\vec{v}_f = -\frac{K}{\mu} \nabla p \quad (3.7)$$

en la ecuación, \vec{v} se denomina velocidad de Darcy y es una velocidad promediada sobre toda la sección, K es el tensor de permeabilidad [m^2] y μ es la viscosidad dinámica [$Pa.s$].

La permeabilidad intrínseca, que a partir de ahora pasaremos a denominar permeabilidad, representa la capacidad intrínseca de un medio poroso para permitir el paso de cualquier fluido, mientras que la conductividad hidráulica se refiere a esta misma habilidad cuando se trata de un fluido en particular. Al dividir el caudal Q por la sección A en la ecuación 3.5, obtenemos una velocidad v_f llamada velocidad de Darcy o velocidad de filtración [36]. Veremos mas adelante que es una velocidad ficticia ya que supone que toda la superficie incluyendo la de los poros, está implicada en el flujo.

El pragmatismo de la ley de Darcy se demuestra por el hecho de que los detalles microscópicos en cada poro no se tienen en cuenta, solo se considera la velocidad media del flujo. En efecto, considerando la siguiente expresión general de la Ley de Darcy en su forma vectorial y teniendo en cuenta los efectos inerciales, se obtiene:

$$\vec{v}_f = -\frac{K}{\mu} (\vec{\nabla} p - \rho \vec{g}) \quad (3.8)$$

podemos observar que el campo de velocidades es irrotacional. De hecho,

$$\vec{\nabla} \times \vec{v}_f = -\frac{K}{\mu} (\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} p - \rho \vec{\nabla} \times \vec{g}) = 0 \quad (3.9)$$

Se puede por consiguiente expresar el campo de velocidades por una función potencial:

$$\Psi = (K/\mu)(p + \rho g z) \quad (3.10)$$

teniendo en cuenta que $\vec{v}_f = -\vec{\nabla}\Psi$, finalmente se obtiene:

$$\Delta\Psi = 0 \quad (3.11)$$

y el campo de velocidades \vec{v}_f representa el de un fluido ideal. Por definición, un fluido ideal es aquel que es incompresible con una viscosidad nula y que es deformable cuando se le somete a tensiones cortantes por muy pequeñas que sean. Debido al reducido tamaño de los poros, la influencia de la viscosidad tendría que ser mayor, y el comportamiento real del fluido alejarse mucho del de un fluido ideal. La explicación de esta paradoja es la siguiente: la velocidad de Darcy no es una velocidad local, es más bien una velocidad macroscópica promedia. Según la Ley de Darcy, aunque los efectos viscosos son predominantes a pequeña escala, el flujo medio a través del medio poroso tiene las características de un flujo potencial.

La velocidad real del fluido dentro de los poros suele en general ser superior a la velocidad de Darcy, eso es debido a que la sección real de paso se ve reducida[36]. Así, para un medio poroso determinado con una porosidad ϕ , se obtiene que:

$$\vec{v}_r = \vec{v}_d/\phi \quad (3.12)$$

3.3.3. Rango de validez de la Ley de Darcy

Desde el punto de vista experimental, se ha podido observar que la Ley de Darcy tenía cierta limitación: la relación lineal entre la carga hidráulica y la velocidad se pierde a medida que el caudal va aumentando. Por lo tanto, muchos autores han intentado determinar el rango de validez de la Ley de Darcy [37].

Haciendo una analogía entre el flujo a través de un medio poroso y el flujo dentro de un tubo, es posible encontrar un rango de validez de la Ley de Darcy en función del número de Reynolds. El número de Reynolds en el caso de un flujo a través de un tubo se define como:

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (3.13)$$

teniendo en cuenta que v es la velocidad media del fluido, d es el diámetro de la sección y ρ es la densidad del fluido. El número de Reynolds es un número adimensional que caracteriza los flujos en medios porosos y es la razón de las fuerzas inerciales

a las fuerzas viscosas. Nos permite distinguir los diferentes regímenes de flujo, tales como flujo laminar o turbulento.

El número de Reynolds puede ser calculado de manera similar para el caso de un medio poroso fibroso considerando d como una dimensión característica del medio poroso. La elección de dicha dimensión característica suele ser problemática. También por analogía a los flujo a través de un tubo, la magnitud de d debe caracterizar los canales en los cuales se establece el flujo, en el caso de los refuerzos fibrosos estos canales serían los espacios entre las fibras y también entre las mechas formadas por dichas fibras. De hecho la dimensión de d es muy difícil de obtener salvo que tratemos con medios porosos con una estructura perfectamente definida. Por comodidad, muchos autores se refieren al tamaño de los granos para los medios porosos granulares. Por lo contrario, algunos investigadores prefieren hacer uso de la permeabilidad considerando $d = \sqrt{K/\Phi}$ o $d = \sqrt{K}$, siendo K y Φ la permeabilidad y la porosidad del medio poroso[3]. Por lo general, a bajo número de Reynolds, los flujos suelen ser muy estables y con un perfil bien definido (véase figura 3.4). Se observó que el rango de validez de la Ley de Darcy se extiende hasta un número de Reynolds situado alrededor de 1 (denominado también Rango de Darcy)[38] [35]. Más allá de este límite la ley se desvía progresivamente de la forma lineal [37].

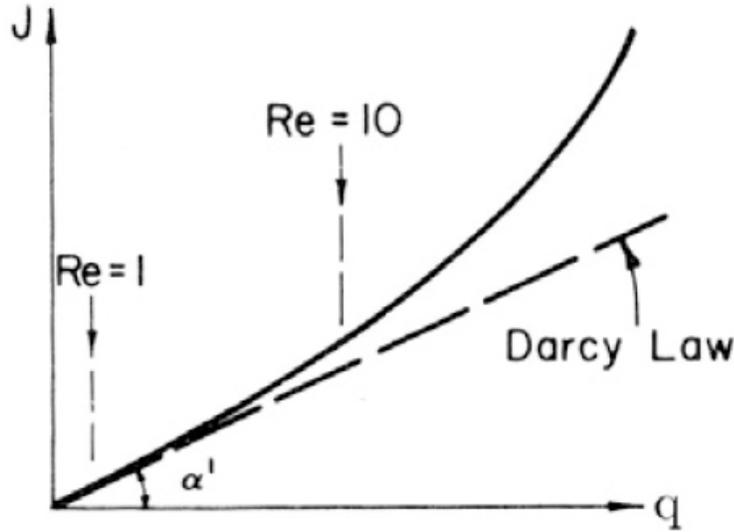


Fig. 3.4: Rango de validez de la Ley de Darcy [37]

3.3.4. Adaptaciones de la Ley de Darcy

Hay ciertos fenómenos físicos que la Ley de Darcy no tiene en cuenta. En la literatura se puede encontrar varias ampliaciones de la Ley de Darcy para considerar algunos fenómenos que ocurren a nivel microscópico.

Una de las más importantes ampliaciones de la Ley propuesta por Darcy es la ecuación de Brinkman. En efecto, la ecuación de Darcy no tiene en cuenta los efectos viscosos tanto en el caso de flujos confinados como en el caso de medios de porosidad elevada. Para desarrollar su ecuación, Brinkman añadió el efecto de la disipación viscosa a la ecuación de Darcy mediante el laplaciano de la velocidad:

$$\nabla p = -\frac{\mu}{K}\vec{v} + \mu'\Delta\vec{v} \quad (3.14)$$

hay que notar que μ' es una viscosidad modificada. La ecuación de Brinkman permite entre otras cosas de introducir la condición límite de no deslizamiento gracias a la presencia del laplaciano en la ecuación.

Para tener en cuenta la desviación de la Ley de Darcy en la zona de transición entre los diferentes regímenes de flujo, Forchheimer añadió la contribución de los efectos

inerciales a la ecuación de Darcy. Introduciendo el término de velocidad de segundo orden, la desviación mencionada anteriormente se puede tener en cuenta:

$$\nabla p = A\vec{v} + B\vec{v}^2 \quad (3.15)$$

En la ecuación de Forchheimer, el primer término es similar al de Darcy. Pero el segundo término es no lineal. Si bien existen varios métodos para determinar los diferentes coeficientes de la ecuación, citaremos como ejemplo a Ergun [39], que propuso las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} A &= 150 \frac{(1 - \Phi^2)}{\Phi^3} \frac{\mu}{d_p^2} \\ B &= 1,75 \frac{(1 - \Phi)}{\Phi^3} \frac{\rho}{d_p} \end{aligned} \quad (3.16)$$

donde d_p es el diámetro de las partículas sólidas y Φ es la porosidad. Cabe destacar que inicialmente estas relaciones fueron determinadas en el contexto de la física de los suelos, por consiguiente, no están adaptadas para ser aplicadas directamente para modelizar los flujos en medios porosos anisótropos, como es el caso de los refuerzos fibrosos

Algunos autores, como Nithiarasu y sus colaboradores propusieron un modelo generalizado para corregir las carencias de la Ley de Darcy [40]. Dicho modelo, expuesto a continuación, es válido para los medios porosos en general independientemente de la porosidad y del número de Reynolds:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \vec{v} = 0 \\ \frac{\rho}{\Phi} \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{1}{\Phi} \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right] = -\nabla p + \frac{\mu}{\Phi} \Delta \vec{v} + \rho - \frac{\mu \vec{v}}{K} - \frac{1,75}{\sqrt{150}} \frac{\rho}{\sqrt{K}} \frac{|\vec{v}|}{\Phi^{3/2}} \vec{v} \end{cases} \quad (3.17)$$

Según los mismos autores, este sistema de ecuaciones permite la resolución de los problemas difásicos fluido/sólido. En efecto, cuando $\Phi \rightarrow 1$ nos situamos en la parte sólida y para $\Phi \rightarrow 0$, estamos en la fase líquida.

3.3.5. Volúmenes elementales representativos

Un medio poroso definido en función de su geometría, puede ser modelado mediante un medio continuo equivalente. Las ecuaciones que rigen el flujo de un fluido, deben por lo tanto ser modificadas para tener en cuenta la presencia de un medio continuo sólido en el interior del fluido, considerado a su vez como otro medio continuo. Para llegar a este objetivo, es necesario definir unas magnitudes macroscópicas a partir de las magnitudes microscópicas. Whitaker y Lui desarrollaron un método para llegar a este fin basado en el promediado de cantidades microscópicas [41] [42]. Básicamente, las ecuaciones de Navier-Stokes son promediadas sobre un volumen elemental representativo (*VER*) para modelizar los flujos a través de un medio poroso. La principal dificultad de este método reside en la propia elección del *VER*, en efecto el *VER* debe ser lo bastante grande para representar adecuadamente la distribución de porosidad y a la vez ser lo bastante pequeño para no eliminar las variaciones a una escala más grande. La distribución de las zonas ocupadas por el fluido dentro del medio poroso puede ser expresada matemáticamente mediante una función característica [43], definida como:

$$\Gamma_f(x) \begin{cases} 1 & \text{si } \in \text{ fase fluida} \\ 0 & \text{si } \in \text{ fase sólida} \end{cases} \quad (3.18)$$

La porosidad promedia dentro del *V.E.R.*, es definida matemáticamente teniendo en cuenta la función característica dada anteriormente:

$$\Phi(x_0, \Omega) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \Gamma_f(x) d\Omega \quad (3.19)$$

donde Ω es el volumen del V.E.R centrado en x_0 . Teóricamente, se puede definir un V.E.R V_0 como:

$$\left. \frac{\partial \Phi(x_0, \Omega)}{\partial \Omega} \right|_{\Omega=\Omega_0} = 0 \quad (3.20)$$

$$\left. \frac{\partial \overline{\tilde{\phi}(x)\tilde{\phi}(x+h)}|_{x_0, \Omega}}{\partial \Omega} \right|_{\Omega=\Omega_0} = 0 \quad (3.21)$$

donde $\tilde{\phi}(x)$ expresa cómo varia $\Gamma_f(x)$ respecto de su valor promedio $\Phi(x)$ y h es

una variación infinitesimal de la posición. A nivel práctico, eso quiere decir que un volumen cualquiera es un *VER* siempre cuando la desviación típica y la varianza de la porosidad son independientes del tamaño del *VER*.

Existe otro concepto muy importante en el estudio de los flujos a través de un medio poroso: la tortuosidad. La tortuosidad es un parámetro que nos permite tener en cuenta la topología de los medios porosos. La complejidad de las trayectorias de flujo a través de los poros y el tamaño característico de estos poros, son factores que afectan de forma notable las propiedades de transporte de materia a través de los medios porosos. Dicho de otra forma, la tortuosidad refleja el hecho de que el fluido no sigue la ruta más corta entre dos puntos cuando fluye a través del medio poroso ya que se ve forzado por la propia geometría a seguir un camino más sinuoso. Se define mediante siguiente expresión:

$$\tau = \frac{C}{L} \quad (3.22)$$

donde C es la distancia real recorrida por las partículas y L es la distancia lineal entre los dos extremos de la trayectoria.

3.4. Aspectos básicos de homogeneización

Cuando un fluido fluye a través de un medio poroso, las partículas que componen dicho fluido forma unos flujos muy complejos que dependen de la estructura del sólido que forma el medio poroso. Está claro que es imposible encontrar soluciones analíticas para este tipo de problemas, a excepción de algunos medios porosos formados por estructuras particularmente ordenadas. Por lo tanto para predecir tenemos dos el flujo en medios porosos dos opciones. La primera consiste en resolver las ecuaciones de Navier-Stokes y para eso necesitamos conocer perfectamente la geometría del medio poroso.

La segunda opción consiste homogeneizar las ecuaciones de Navier-Stokes sobre un volumen característico del medio poroso [44]. La homogeneización nos proporciona unas leyes capaces de modelizar los flujos, utilizando parámetros característicos del medio poroso sobre el volumen de homogeneización [41]. Estos parámetros suele ser, o valores promedios o valores que representan fenómenos cuya escala característica

es más pequeña que la escala del flujo homogeneizado.

Las ecuaciones de Navier-Stokes se suelen denominar ecuaciones microscópicas porque son capaces de modelar el flujo en el interior de los poros. Por lo tanto cuando se trata de describir el comportamiento del flujo en el interior de un medio poroso sólido, es necesario resolver estas ecuaciones.

En cuanto a la ecuación de Darcy, se la suele considerar como una ecuación macroscópica ya que representa un flujo homogéneo y es equivalente el flujo a través del flujo del medio poroso. Básicamente, cuando se considera el promedio de las ecuaciones microscópicas sobre un determinado volumen de homogeneización, eso es, a una escala más grande que la escala característica del flujo dentro de los poros, obtenemos la Ley de Darcy.

El coeficiente de permeabilidad que aparece en la ecuación de Darcy representa de alguna manera las pérdidas de carga provocadas por la interacción a pequeña escala del fluido con las paredes que forman la estructura del medio poroso. Podemos resumir que los flujos descritos a por las ecuaciones macroscópicas, son realmente unos flujos promedios en el interior del VER asociado al medio poroso.

Se puede concluir que las técnicas de homogeneización permiten obtener unas macroscópicas (Brinkman, Darcy) a partir de leyes microscópicas (Navier-Stokes).

3.4.1. Promedios de magnitudes

La utilización de un volumen elemental representativo para promediar magnitudes microscópicas con el objetivo de obtener leyes de comportamiento macroscópicas a partir de otras leyes microscópicas fue propuesto por Whitaker [41]. Por otra parte, varios autores como Tucker y Dessenberger [45], detallan muy bien en algunos de sus trabajos el modo en que se debe promediar adecuadamente diferentes magnitudes de utilidad en la modelización de los flujos en medios porosos. A continuación se define los diferentes promedios necesarios para la obtención de leyes macroscópicas a partir de leyes microscópicas:

- Promedio de una magnitud B definida sobre un volumen dado:

$$\langle B \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} B d\Omega \quad (3.23)$$

- Promedio para una magnitud B_f definida en la fase fluida f

$$\langle B_f \rangle = \frac{1}{\Omega_f} \int_{\Omega} B_f d\Omega_f \quad (3.24)$$

donde Ω_f representa el volumen de fluido contenido en el VER. Es un promedio aplicado sobre el volumen.

- Promedio intrínseco de una magnitud B definida en la fase fluida:

$$\langle B_f \rangle^f = \frac{1}{\Omega_f} \int_{\Omega} B_f d\Omega_f \quad (3.25)$$

es un promedio, aplicado sobre el volumen de fluido, de una magnitud definida en la fase fluida.

- Promedio de un gradiente definido en la fase fluida, en esta ecuación Bf es un escalar:

$$\langle \nabla B_f \rangle = \nabla \langle B_f \rangle + \frac{1}{\Omega_f} \int_{\Omega} B_f \vec{n} dS \quad (3.26)$$

donde dS representa un elemento superficial de la parte sólida en el interior del volumen Ω y el vector \vec{n} es la normal a dicha interfaz de sentido apuntando hacia la parte sólida.

- Promedio de fase de una divergencia, en esta ecuación \vec{B}_f es un vector:

$$\langle \nabla \cdot \vec{B}_f \rangle = \nabla \cdot \langle \vec{B}_f \rangle + \frac{1}{\Omega_f} \int_{\Omega} \vec{n} \cdot \vec{B}_f dS \quad (3.27)$$

- Promedio de la derivada temporal de una magnitud definida en la fase fluida:

$$\left\langle \frac{\partial B_f}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial}{\partial t} \cdot \langle B_f \rangle - \frac{1}{\Omega_f} \int_{\Omega} B_f \vec{u} \cdot \vec{n} dS \quad (3.28)$$

donde \vec{u} es la velocidad superficial sobre los poros. En general a esta ecuación de le suele aplicar una condición de contorno de velocidad impuesta $\vec{u} = 0$.

Pero en el caso de un medio poroso de doble escala, esta velocidad puede no nula.

3.4.2. Obtención de la Ley de Darcy a partir de leyes de comportamiento microscópico

Las principales hipótesis utilizadas en el proceso de obtención de leyes macroscópicas de comportamiento de flujo a partir de leyes microscópicas son las siguientes [45]:

- Le medio poroso es considerado totalmente saturado
- La densidad es constante
- El fluido es newtoniano
- El medio poroso es considerado indeformable e inmóvil

Por otra parte, cabe destacar que, las ecuaciones de Navier-Stokes que se van a ser promediadas para obtener las ecuaciones macroscópicas reflejan únicamente el comportamiento del fluido. Por lo tanto, es obvio que las magnitudes físicas como la densidad o la velocidad tienen que ser definidas en la fase fluida.

3.4.2.1. Ecuación de continuidad

La ecuación microscópica de la continuidad se puede expresar generalmente de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (3.29)$$

Promediando esta ecuación (promedio de la fase fluida):

$$\left\langle \frac{\partial \rho}{\partial t} \right\rangle + \langle \nabla \cdot (\rho \vec{v}) \rangle = 0 \quad (3.30)$$

Aplicando la ecuación 3.28 al primer término y la ecuación 3.27 al segundo término de la expresión anterior obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho \rangle \cdot \langle \rho \vec{v} \rangle - \frac{1}{\Omega} \int_{\partial \Omega_f} \rho \vec{u} \cdot \vec{n} dS + \frac{1}{\Omega} \int_{\partial \Omega_f} \rho \vec{n} \cdot \vec{v} dS = 0 \quad (3.31)$$

siendo \vec{u} la velocidad de la parte sólida . Imponiendo que el sólido es indeformable, obtenemos que $\vec{u} = \vec{0}$. Además si consideramos que $\vec{v} = \vec{u}$, condición de no deslizamiento, se puede llegar a la siguiente expresión:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho \rangle + \nabla \cdot \langle \rho \vec{v} \rangle = 0 \quad (3.32)$$

Para un fluido incompresible, la ecuación anterior se reduce a :

$$\nabla \cdot \langle \vec{v} \rangle = 0 \quad (3.33)$$

Asimismo, cabe destacar que para medios porosos de doble escala, eso es, cuando la propia fase sólida es a su vez un medio poroso con poros a una escala aún más pequeña; en este caso la velocidad del fluido en la superficie de dicha fase sólida ya no es nula y el cuarto término a la izquierda ya no se anula. Este término representa una especie de sumidero para poder modelar la absorción del fluido por los poros a una escala inferior [44]:

$$\nabla \cdot \langle \vec{v} \rangle = -S \quad (3.34)$$

siendo $S = \frac{1}{\Omega} \int_{\partial\Omega_f} \rho \vec{n} \cdot \vec{v} dS$

3.4.2.2. Ecuación de conservación de la cantidad de movimiento

En la presente sección se va a aplicar el mismo método que en la sección anterior a la ecuación de conservación de cantidad de movimiento. Las fuerzas volumétricas no se tienen en cuenta y debido a que las velocidades típicas en los procesos LCM son bajas, podemos también obviar los términos inerciales para finalmente obtener la siguiente expresión:

$$\nabla \cdot \sigma = 0 \quad (3.35)$$

promediando obtenemos:

$$\nabla \langle \sigma \rangle + \int_{\partial\Omega_f} \sigma \cdot \vec{n} dS = 0 \quad (3.36)$$

Desde un punto de vista más general podemos expresar los esfuerzos descomponiéndolos en la suma de su componente esférica y de su componente de esfuerzo deviatorico $\sigma = s - pI$, donde I es la matriz identidad. Finalmente obtenemos:

$$\nabla \cdot \langle s \rangle - \nabla \langle p \rangle + \frac{1}{\Omega} \int_{\partial\Omega_f} \sigma \cdot \vec{n} dS = 0 \quad (3.37)$$

Puesto que la presión que se mide experimentalmente es la presión del fluido, necesitamos únicamente un promedio definido sobre el volumen de fluido, por medio de la siguiente expresión:

$$\langle p \rangle = \Phi \langle p \rangle^f \quad (3.38)$$

donde Φ es la porosidad, de esta manera podemos llegar a :

$$\nabla \cdot \langle s \rangle - \Phi \nabla \langle p \rangle^f - \vec{f}_d = 0 \quad (3.39)$$

siendo \vec{f}_d un término que expresa una fuerza de arrastre. \vec{f}_d tiene la siguiente expresión:

$$\vec{f}_d = \langle p \rangle^f \nabla \Phi + \frac{1}{\Omega} \int_{\partial\Omega_f} \sigma \cdot \vec{n} dS \quad (3.40)$$

El término del gradiente de porosidad, que a su vez proviene del hecho de introducir la expresión 1.32 en la ecuación 1.31 , es obviamente nulo cuando se trata de un medio poroso indeformable. Sin embargo cuando se admiten deformaciones para el medio poroso, este término debe ser incluido. Considerando un fluido newtoniano obtenemos:

$$\nabla \cdot \langle s \rangle = \mu \Delta \langle \vec{v} \rangle \quad (3.41)$$

Por lo tanto la ecuación macroscópica se puede expresar de la siguiente forma:

$$\mu \Delta \langle \vec{v} \rangle - \Phi \nabla \langle p \rangle^f - \vec{f}_d = 0 \quad (3.42)$$

El siguiente paso es encontrar una expresión de \vec{f}_d basada solamente en cantidades promediadas y en las propiedades físicas de los materiales. Autores como Tucker y Dessenberger, a partir de hipótesis acerca de la propia naturaleza de \vec{f}_d y de la resistencia a la deformación del medio poroso llegan, mediante un análisis dimensional,

a la siguiente expresión [45]:

$$\vec{f}_d = \frac{\Phi\mu}{K} \langle \vec{v} \rangle \quad (3.43)$$

Finalmente la ecuación macroscópica mencionada anteriormente se convierte en la ecuación de Brinkman [46] :

$$-\Phi\nabla \langle p \rangle^f + \mu\Delta \langle \vec{v} \rangle - \frac{\Phi\mu}{K} \langle \vec{v} \rangle = 0 \quad (3.44)$$

Suponiendo que el efecto de la viscosidad sobre el propio flujo es despreciable comparado a la resistencia impuesta por el propio medio poroso, obtenemos la famosa Ley de Darcy:

$$\langle \vec{v} \rangle = -\frac{1}{\mu} K \cdot \langle p \rangle^f \quad (3.45)$$

3.4.3. Mecanismos de desplazamiento de fluidos a través de un medio poroso

Los flujos a través de los medios porosos se deben a la acción de un gradiente de presión sobre el fluido que atraviesa dicho medio, el gradiente de presión a su vez puede ser provocado por la acción gravitatoria, por un diferencial de presión entre dos puntos o también por las fuerzas capilares [35]. Dullien [47], define las fuerzas capilares como una especie de discontinuidad de presión a través de la interfaz que separa dos fluidos inmiscibles y su magnitud depende principalmente de la tensión superficial. La presión capilar se puede expresar conceptualmente como:

$$P_c = P_{mojado} - P_{no\ mojado}$$

y se puede determinar a partir de la tensión superficial y del ángulo de contacto. Por otra parte, la tensión superficial refleja el aumento de las fuerzas de cohesión entre las moléculas de un líquido conforme nos aproximamos a su superficie externa. Dentro del líquido, las fuerzas de cohesión entre las moléculas se distribuyen. Las moléculas situadas en la superficie, al no tener más partículas encima, exhiben mayores fuerzas de atracción sobre los átomos de las moléculas que tienen cerca. Se puede decir que la tensión superficial es una medida directa de la energía que necesita un fluido para aumentar o disminuir su superficie y se debe a los efectos de las fuerzas intermole-

culares en el plano de separación entre dos fases. Por ejemplo, en los procesos LCM, la tensión superficial se suele manifestar en el frente de avance de la resina y tiende a oponerse a la ruptura de la superficie de dicho frente.

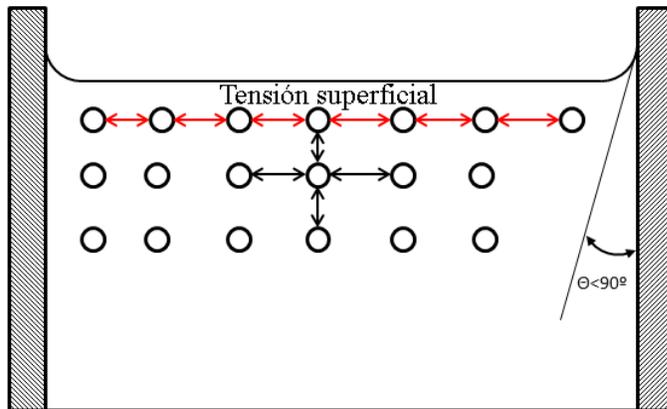


Fig. 3.5: Tensión superficial de un líquido dentro de un tubo capilar

El ángulo de contacto es un ángulo estático definido cuando la interfaz fluido/gas (resina/aire) entra en contacto con un sólido (la fibra, por ejemplo) y se crea un desequilibrio de las fuerzas debidas a la tensión superficial. Cuando el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido está dentro del rango $[0 - 90^\circ]$, se dice que la superficie del sólido es mojable; por lo contrario cuando tenemos un ángulo de contacto superior a 90° , tenemos una superficie no mojable. Desde el punto de vista del fluido, tenemos fluidos mojantes o no mojantes.

Durante un proceso de fabricación vía LCM, cuando la adherencia de la resina al refuerzo es más fuerte que las fuerzas de cohesión intermoleculares, se produce el fenómeno de la capilaridad o acción capilar. En efecto, un líquido mojante tiene un ángulo de contacto pequeño y por lo tanto, produce una fuerza adhesiva elevada; por otra parte el contacto entre la resina y las paredes del refuerzo provocara una fuerza adhesiva en los bordes (ver figura) formando un menisco. Como la tensión superficial actúa de manera a mantener la superficie intacta, por lo que en vez de que se muevan solo los bordes, toda la superficie se verá arrastrada hacia arriba.

Mills, propuso una aproximación de la presión capilar para un refuerzo fibroso a

través de la siguiente expresión [48]:

$$P_c = \frac{4\gamma_{lv} \cos \theta}{D_e} \quad (3.46)$$

donde γ_{lv} es la tensión superficial entre el líquido y el entorno gaseoso, θ es el ángulo de contacto entre el fluido y la fibra, y D_e es el diámetro equivalente de los poros. Por su parte, Ahn y sus colaboradores propusieron otra aproximación de la presión capilar pero esta vez teniendo en cuenta la anisotropía que presentan los refuerzos [49] [50] :

$$P_c = \left(\frac{F}{D_f}\right)\left(\frac{1-\phi}{\phi}\right)\gamma_{lv} \cos \theta \quad (3.47)$$

Se puede evaluar, desde el punto de vista práctico, la contribución de las fuerzas capilares en el mecanismo de desplazamiento de la resina mediante el número capilar (número adimensional). Como se puede ver en la ecuación siguiente, el número capilar es el cociente entre las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares:

$$C_a = \frac{\mu v}{\gamma_{lv}} \quad (3.48)$$

donde μ es la viscosidad de la resina, v es su velocidad promedio y γ_{lv} es la tensión superficial.

A partir de la ecuación anterior, se puede deducir que un número capilar elevado es sinónimo de una velocidad de impregnación elevada. En algunos procesos VARTM, la influencia de la presión capilar se suele despreciar porque las velocidades de flujo son bajas, y aparte se suele tener muy poco control sobre la velocidad. Es un factor a tener en cuenta cuando se trata de conseguir piezas con prestaciones mecánicas elevadas, en estos casos los procesos RTM son más adecuados.

3.5. Estudio bibliográfico sobre la medición de la permeabilidad

3.5.1. Métodos de medición

La mayoría de las técnicas expuestas en la literatura se basan en la monitorización de del flujo de un fluido no reactivo, de viscosidad conocida, a través del refuerzo a caracterizar. La monitorización de dicho flujo se realiza bajo unas condiciones definidas de manera a que la aplicación de la ley de Darcy sea posible para expresar las variables que caracterizan el flujo (presión y velocidad) en función de la permeabilidad, de la viscosidad del fluido y del tiempo. La permeabilidad se calcula posteriormente mediante el ajuste de las predicciones de Darcy a las mediciones experimentales de la presión y de la velocidad.

Las mediciones experimentales se pueden contextualizar de dos maneras; aplicando estrictamente las condiciones de Darcy u optando por monitorizar el frente de avance del fluido durante la impregnación. Cabe recordar, que según las condiciones de Darcy, el refuerzo debe estar totalmente saturado por el fluido. En cuanto al segundo caso, la validez de las mediciones dependerá en gran medida de la influencia de los fenómenos que la Ley de Darcy no tiene en cuenta cuando no acercamos al frente de avance (saturación, efectos capilares, etc...)

Los métodos más utilizados para la determinación experimental de la permeabilidad son el método de flujo unidireccional y el método de flujo radial.

3.5.1.1. Método de flujo unidireccional

El método de flujo unidireccional consiste en inyectar un fluido a través de un refuerzo fibroso situado en una cavidad rectangular. Asumiendo que no se produce ningún flujo hacia los lados, se obtiene un flujo unidireccional en la dirección longitudinal (véase figura 3.6). Es posible efectuar tanto una medición en régimen saturado como insaturado [51] [52].

El experimento en régimen insaturado, a saber, monitorizando el frente de avance del fluido, se puede realizar o bien a presión de inyección constante o a caudal de inyección constante. Cuando se utiliza una presión constante para impulsar el flui-

do a través del refuerzo, el flujo se vuelve inestable a causa de las variaciones del vector velocidad durante el transcurso del experimento. Finalmente se obtiene la permeabilidad mediante la siguiente fórmula [53]:

$$K = \frac{\mu\phi}{2\Delta P} \frac{x_f^2}{t_f} \quad (3.49)$$

aquí, t_f representa el tiempo transcurrido desde el inicio de la inyección, ϕ es la porosidad del refuerzo, K es la permeabilidad en la dirección del flujo, $\Delta P = (p_1 - p_0)$ es la presión de inyección y finalmente x_f es la posición del frente de avance en el tiempo t_f .

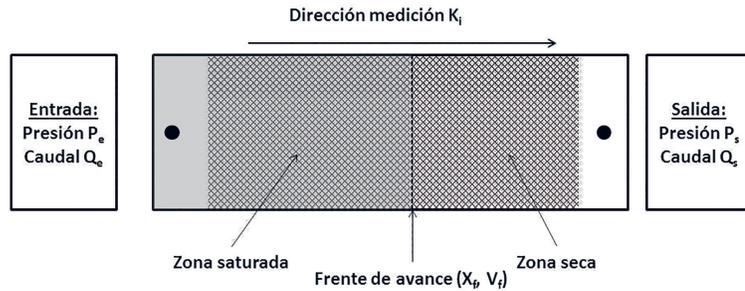


Fig. 3.6: Inyección unidireccional

3.5.1.2. Método de flujo radial

En el método de flujo radial, el fluido es inyectado (presión o caudal constante) a través del refuerzo mediante un punto de inyección situado en el centro de un molde normalmente cuadrado (véase figura 3.7). Se realiza en régimen insaturado. El flujo obtenido es radial. Comparado al método de flujo unidireccional, el método de flujo radial sólo permite la medición experimental de la permeabilidad mediante monitorización del frente de avance.

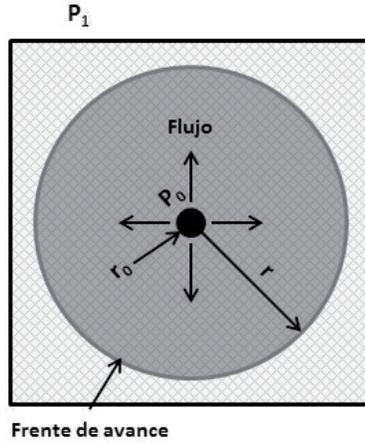


Fig. 3.7: Inyección radial

En el caso de un refuerzo isotrópico, la permeabilidad del refuerzo se calcula mediante la ecuación siguiente [49]:

$$K = (r_f^2 [\ln(\frac{r_f}{r_0} - 1) + r_0^2]) \frac{1}{t_f} \frac{\mu\phi}{4\Delta P} \quad (3.50)$$

donde r_f y r_0 representan respectivamente el radio del frente de avance y el radio del orificio de inyección respectivamente.

Para el caso de un refuerzo ortotrópico, si alineamos las direcciones principales del material con los ejes de referencia de medición las permeabilidades según los ejes principales se pueden expresar según las ecuaciones siguientes:

$$K_x = (x_f^2 [\ln(\frac{x_f}{x_0} - 1) + x_0^2]) \frac{1}{t_f} \frac{\mu\phi}{4\Delta P} \quad (3.51)$$

y

$$K_y = (y_f^2 [\ln(\frac{y_f}{y_0} - 1) + y_0^2]) \frac{1}{t_f} \frac{\mu\phi}{4\Delta P} \quad (3.52)$$

En comparación con el método de flujo unidireccional, el método de flujo radial permite la visualización directa del flujo según las direcciones principales del material. Para un material isotrópico el frente de avance obtenido es circular y en el caso de un material orthotrópico el frente de avance es elíptico.

3.5.2. Determinación experimental de la permeabilidad de muestras multicapas

3.5.2.1. Cálculo de la porosidad

Definimos previamente la porosidad como la fracción de volumen de un material poroso que está ocupado por poros abiertos. La porosidad es por lo tanto la cantidad del espacio que puede ser ocupado por la resina durante un proceso LCM. La porosidad esta a su vez relacionada con la fracción de volumen de fibras, y puede ser calculada de la siguiente forma [54]:

$$V_f = \frac{nW_f}{h\rho} \quad (3.53)$$

siendo n el número de capas de la muestra, W_f el peso por unidad de superficie, h el espesor total de la muestra y ρ la densidad del material de la muestra.

El peso por unidad de superficie se calcula mediante:

$$W_f = \frac{W}{nA_f} \quad (3.54)$$

donde W es el peso de la muestra, finalmente sustituyendo la ecuación 1 dentro de la ecuación 2 obtenemos:

$$V_f = WhA_f\rho \quad (3.55)$$

Finalmente obtenemos la porosidad de la muestra a partir de la expresión siguiente:

$$\phi = 1 - V_f \quad (3.56)$$

El valor de la porosidad es importante relevancia para el posterior cálculo de la permeabilidad, en efecto no permite controlar de alguna forma la fracción de volumen de fibras cuando se pretende trabajar a una porosidad predeterminada.

3.5.2.2. Permeabilidad en el plano de muestras fibrosas

La permeabilidad es uno de los parámetros más importante en la simulación del llenado de moldes para los procesos LCM. En su forma unidireccional, la Ley de

Darcy se puede expresar como:

$$v = -\frac{K}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (3.57)$$

en la ecuación 3.57 v , μ , $\frac{\partial p}{\partial x}$, y K representan respectivamente la velocidad promedio del fluido, la viscosidad dinámica del fluido, el gradiente de presión a través de la muestra y la permeabilidad. Para un material isotrópico, la permeabilidad se representa mediante un escalar, pero para el caso general, la permeabilidad adopta la forma de un tensor de segundo orden \vec{K} . Además, se asume que dicho tensor es simétrico y por lo tanto puede ser diagonalizado de manera a obtener un conjunto de dos direcciones ortogonales que serán los ejes de una elipse. El sistema de coordenadas para dicho conjunto se denomina direcciones principales de la permeabilidad y sus componentes son los valores principales de la permeabilidad [54]:

$$K_{\text{Arbitrario}} = \begin{bmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.58)$$

$$K_{\text{Principal}} = \begin{bmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 \\ 0 & 0 & K_3 \end{bmatrix} \quad (3.59)$$

En general se suele situar las dos primeras direcciones principales en el plano de la muestra, por lo tanto es obvio que el tercer eje este situado en la dirección perpendicular al plano de la muestra (véase figura 3.8). Las componentes de la permeabilidad en el plano de la muestra se denominan permeabilidades en el plano y la componente perpendicular al plano es la permeabilidad trasversal. En el presente trabajo nos interesamos particularmente por la permeabilidad en el plano ya que en la mayoría de los procesos LCM tenemos refuerzos con un espesor relativamente bajo y los flujos que se producen son bidimensionales.

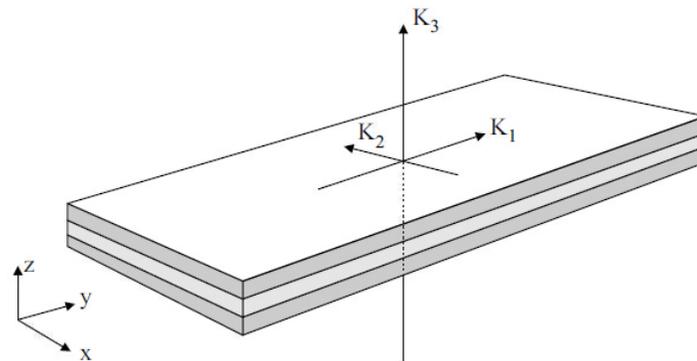


Fig. 3.8: Componentes principales del tensor de permeabilidad

3.6. Métodos experimentales

3.6.1. Descripción de los materiales

3.6.1.1. Refuerzo

El refuerzo estudiado en el presente trabajo es una sarga 2x2 comercializado por *Hexcel*[®] bajo el nombre *HexForce*[®] G0986 D1200. Este refuerzo ha sido elegido como refuerzo de referencia del ejercicio internacional de medición concurrente de la permeabilidad Permeability Benchmark 2 [54].



Fig. 3.9: Refuerzo *HexForce*[®] G0986 D1200

Es un refuerzo estándar, muy utilizado en procesos LCM (infusión e inyección) para la industria aeronáutica. Su manejo es bastante delicado, ya que se deforma con facilidad.

Las características geométricas fueron determinadas según ISO 10120:1991 e ISO 3801:1977. Según el fabricante, el número de filamentos en las mechas de la trama es idéntico al de la urdimbre (tejido equilibrado). La tabla a continuación resume los detalles técnicos sobre la arquitectura del refuerzo.

Como se ha visto anteriormente, el método de flujo unidireccional permite obtener experimentalmente la permeabilidad en la dirección de medición. La identificación de los valores principales de permeabilidad y de sus direcciones principales se obtiene a partir de tres mediciones efectuadas en tres direcciones, seleccionadas de acuerdo con el siguiente procedimiento: la primera dirección de medición se realiza en una dirección arbitraria, dicha dirección se toma entonces como referencia. Las dos otras mediciones se realizan a 45° y 90° de la referencia inicial. En general, la dirección de referencia suele ser paralela a la dirección de la urdimbre, según se muestra en la figura 3.10.

Refuerzo	G0986 D1200 Carbon fabric	
Arquitectura	<i>Sarga</i> 2 × 2	
Densidad superficial [g/m ²]	285	
Densidad Fibra [g/m ³]	1,78 * 10 ⁶	
Estructura Nominal	Trama:	3.5 mechas/cm
	Urdimbre:	3.5 mechas/cm
Distribución de peso	Trama:	50 %
	Urdimbre:	50 %
Trama	<i>CarbonHT</i>	
Tipo	<i>HTA51316K</i>	
Diámetro filamentos	7	
Densidad lineal	400	
Urdimbre	<i>CarbonHT</i>	
Tipo	<i>HTA51316K</i>	
Diámetro filamentos	7	
Densidad lineal	400	

Tabla 3.1: Características del refuerzo estudiado *Hexcel*[®] *HexForce*[®] G0986D1200

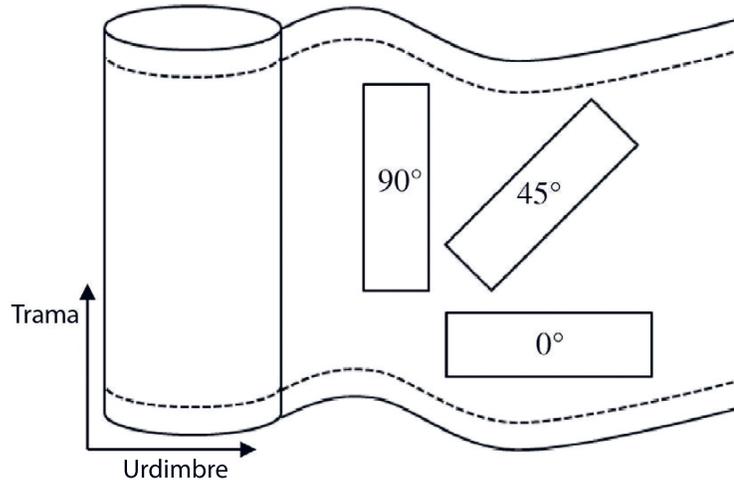


Fig. 3.10: Direcciones de referencia para la medición

3.6.1.2. Fluido de inyección

El fluido de inyección utilizado en el presente trabajo es un aceite de silicona calibrado. El hecho es que a pesar de tener un comportamiento Newtoniano, las resinas termoestables no tienen una viscosidad constante (evaporación de los solventes, polimerización). El uso de un fluido como el aceite calibrado nos garantiza cierta reproductibilidad durante los ensayos. Para el presente trabajo, el fluido de inyección es el producto DOW CORNING 200 FLUID, 100 CST. La viscosidad media de este fluido es de $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ según el fabricante. Por otra parte, las mediciones experimentales indican que los valores de viscosidad varían entre $0,098$ y $0,150 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

3.7. Montaje experimental

3.7.1. Dispositivo de medición

El dispositivo de medición presentado en esta sección ha sido diseñado y construido en las instalaciones del Instituto de Diseño y Fabricación de la Universitat Politècnica de Valencia [52]. Este dispositivo experimental está principalmente formado por los siguientes elementos:

- un conjunto molde, tipo R.T.M

- un recipiente presurizado
- un sistema adquisición de datos.
- un sistema de control de la presión de inyección

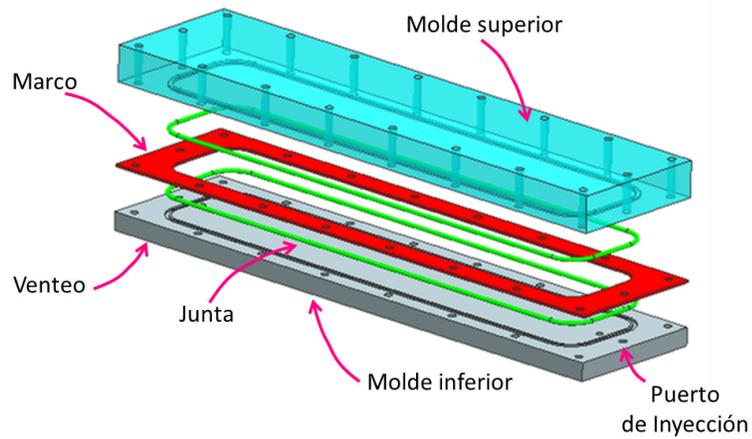


Fig. 3.11: Representación tridimensional del conjunto molde

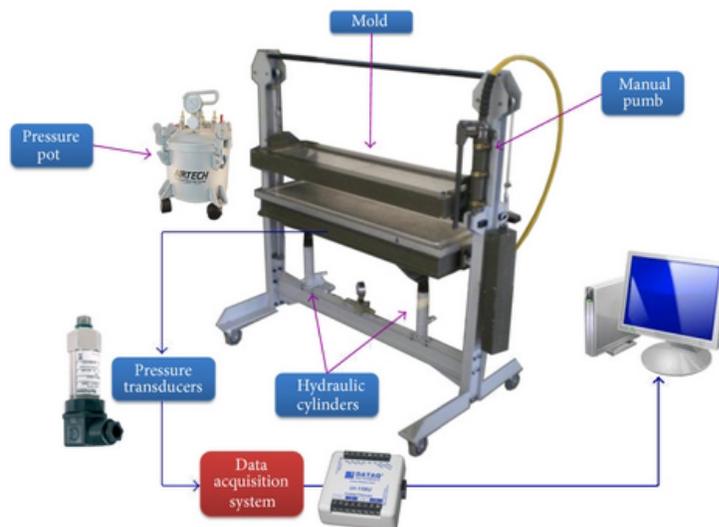


Fig. 3.12: Conjunto del sistema experimental de medición de la permeabilidad: El molde esta incorporado dentro de un sistema manual de cierre hidráulico

3.7.1.1. Conjunto molde

El conjunto molde se compone de dos partes: una placa rectangular de aluminio (parte inferior), provisto de dos orificios equipados con unos conectores rápidos (punto de inyección y punto de venteo). Las dimensiones nominales son de $800 \times 240 \times 25 \text{ mm}^3$. La parte superior del molde está construida a partir de un bloque de PMMA, tiene un espesor de 40 mm y en cuanto a las demás dimensiones, es similar a la parte inferior. Ambas partes van provistas de una ranura (para la inserción de una junta tórica) delimitando la zona de inyección. La cavidad del molde en sí misma se define a partir de unos marcos espaciadores, de manera a que el espesor de la cavidad sean idéntico al del marco. La principal ventaja de este sistema es que, se obtiene un molde capaz de medir a diferentes fracciones de volumen de fibras.

Cabe recordar que el tamaño de la muestra es también un parámetro a tener en cuenta. En efecto, es prácticamente imposible tener un tejido totalmente uniforme, ya que existe cierta dispersión; los procesos de fabricación no son perfectos. La elección del tamaño de muestra se debe hacer teniendo en cuenta los efectos estocásticos mencionados anteriormente. Por otra parte, el ancho de la muestra es determinante para el buen desarrollo de los experimentos. El hecho es que, es más fácil desviarse de las condiciones de flujo unidireccional y frente de avance recto cuando se trata con muestras muy anchas.

El presente dispositivo experimental tiene un área de medición de $700 \times 130 \text{ mm}^2$, que incluye una zona de estabilización del flujo y otra zona de flujo libre.

3.7.1.2. Recipiente presurizado

El recipiente presurizado obtiene la presión a partir de la red de aire comprimido (Pres. Máx=6 Bar) y transmite esta presión al fluido de inyección colocado en su interior. El fluido de inyección, a su vez, llega hasta a un conector "T" insertado en el puerto de inyección del molde mediante un tubo equipado con una válvula de cierre. En el presente trabajo, todos los ensayos se han realizado a presión de inyección constante.



Fig. 3.13: Proceso de comprobación de la presión en el interior del recipiente presurizado

3.7.1.3. Sistema de control de la presión de inyección

Llegado a este punto, es interesante recordar que el problema que se plantea, es un caso de medición experimental de la permeabilidad a régimen insaturado y presión de inyección constante. Además el refuerzo objeto del estudio es un refuerzo a doble escala de permeabilidad. El hecho que sea un refuerzo a doble escala de permeabilidad, indica que es preciso prestar mucha atención a la velocidad de impregnación. En efecto, la impregnación y la saturación del refuerzo dependen tanto del flujo inter-mechas (Flujo de Stokes) como del flujo debido a los efectos capilares. Los dos fenómenos anteriores están muy influenciados por la velocidad de inyección. En definitiva, cualquier variación de la presión de inyección (por consiguiente la velocidad de inyección) afectara notablemente el valor de la permeabilidad, de ahí la necesidad de añadir un sistema de control de la presión de inyección.

El sistema de control de presión consta de un sensor de presión conectado a un controlador lógico programable que a su vez, actúa sobre una electroválvula. Cuando se detecta una sobre presión en el interior del recipiente presurizado, la electroválvula se abre y libera el exceso de presión. Ajustando la histéresis asociada al valor de consigna, se consigue un valor de presión de inyección muy estable.

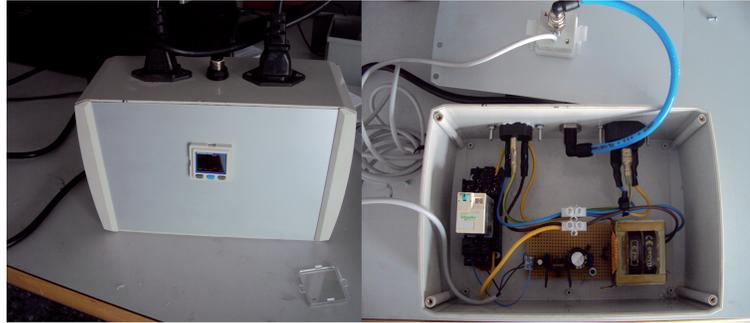


Fig. 3.14: Sistema de control de presión

3.7.1.4. Sistema de adquisición de datos

Los datos de presión utilizados para el cálculo de los valores de permeabilidad se obtienen gracias a un sensor situado junto al puerto de inyección. La situación de este sensor no es casual, permite saber la presión real de inyección durante todo el experimento. La calibración de este sensor en particular se ha realizado en las instalaciones del Centro de Motores Térmicos (CMT) de la Universitat Politècnica de Valencia , con un equipo de calibración homologado.

Se trata de obtener una curva característica del valor de la presión en función del tensión generado por el sensor piezoeléctrico. El molde va también equipado con un sensor de temperatura. Por otra parte, la posición del frente de avance se registra mediante un pulsador. Los datos de los sensores se registran mediante una tarjeta de adquisición *DataQ* vía puerto *RS232*. El tratamiento de los datos de presión y de posición cronológica del frente de avance se realiza mediante una Macro en Excel.

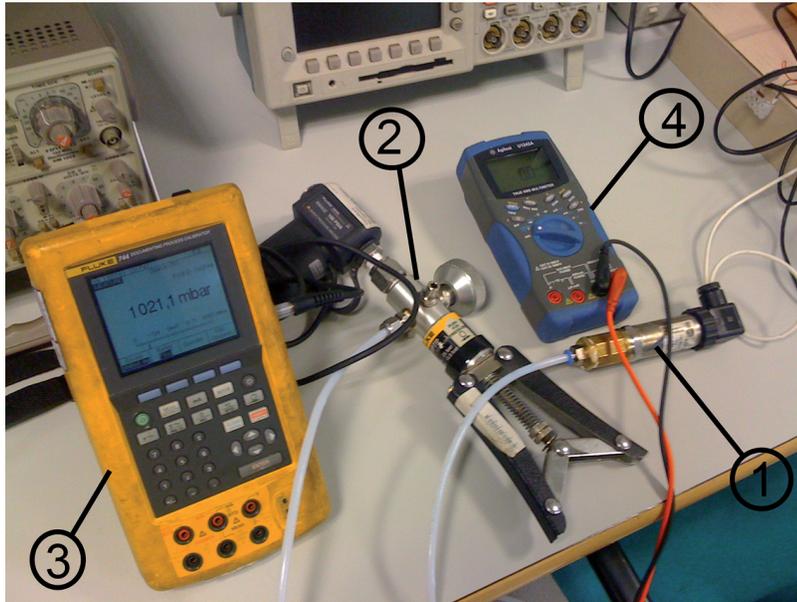


Fig. 3.15: Proceso de calibración del sensor de presión: (1) Sensor de presión, (2) Generador de presión, (3) Lectura del generador de presión, (4) Lectura del voltaje generado por el sensor de presión.

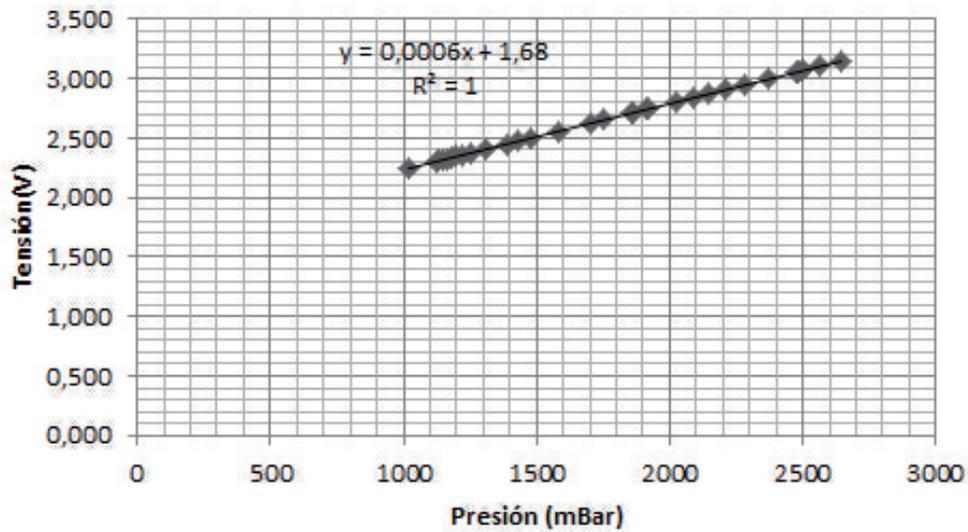


Fig. 3.16: Curva de calibración

3.7.2. Procedimiento experimental

Para la medición de la permeabilidad según una dirección determinada, se cortaron y superpusieron 10 capas de refuerzo de dimensiones 400x130 mm, manteniendo la misma orientación para todas las capas. El corte se realizó con ayuda de una plantilla de dimensiones idénticas a la cavidad del molde. Esta etapa es muy importante ya que unas muestras mal cortadas pueden producir importantes perturbaciones en el flujo, afectando así los valores de permeabilidad. La porosidad del refuerzo se calcula a partir del peso de cada muestra (10 capas).

Posteriormente se carga el molde con las muestras y se sellan los laterales para evitar el fenómeno de *Race-Tracking*. El *Race-Tracking* es un fenómeno que se produce cuando el fluido encuentra caminos de alta permeabilidad entre los bordes del refuerzo y el molde. El sellante utilizado es una mezcla de látex líquido y gelatina. Después se procede al cierre del molde (véase figura 3.17).

A continuación se aumenta la presión dentro del recipiente presurizado (previamente se introduce el líquido de inyección en su interior) hasta alcanzar la presión de inyección. El experimento empieza al abrir la válvula de inyección, en este momento el fluido presurizado entra en la cavidad del molde donde, en primer lugar, se estabiliza formando un frente de avance recto. Cuando dicho frente entra en contacto con la muestra empieza la toma de los datos de presión instantánea y posición de frente de avance mediante un pulsador y por monitorización visual (vease figura). Estos pares de datos se registran mediante la tarjeta de adquisición y son tratados mediante un programa en Excel para la obtención de la permeabilidad efectiva según la dirección de medición.

3.7.3. Tratamiento de datos experimentales

3.7.3.1. Permeabilidad efectiva

El cálculo de los valores de permeabilidad se ha hecho en base a dos técnicas con el objetivo de realizar una posterior comparativa.

El primer método trata de encontrar una función que relacione los datos experimentales (posiciones del frente de avance y presión de inyección) con el valor promedio de la permeabilidad. En efecto, podemos reescribir la Ley de Darcy de la siguiente



Fig. 3.17: Proceso de carga del molde: colocación y sellado

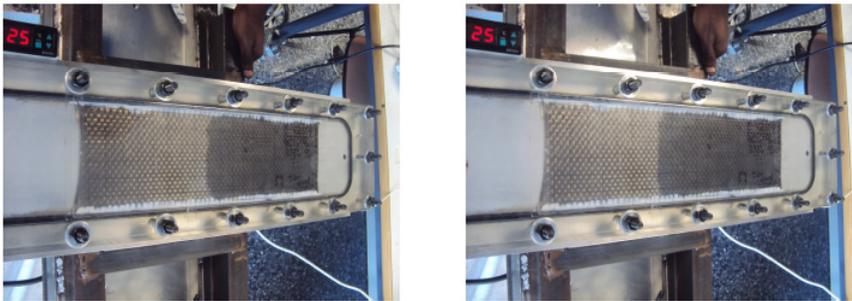


Fig. 3.18: Progresión del fluido de inyección a través del refuerzo y evolución del frente de avance

manera [54] [55]:

$$K_{SFF} = M_i P \quad (3.60)$$

donde

$$P = \frac{\mu\phi}{2\Delta P}$$

y

$$M_i = \frac{x_f^2}{t_f}$$

También, cabe recordar que P representa un conjunto de variables experimentales exclusivamente relacionados con el proceso en sí mismo (por ejemplo, se puede fijar la presión de inyección o elegir un fluido con una viscosidad particular independientemente del tipo de refuerzo) y M_i depende únicamente del refuerzo.

El procedimiento para la obtención de la permeabilidad consiste en determinar pri-

3.7. Montaje experimental

mero la pendiente M_i de la recta que describe x_f^2 en función de T_f y finalmente se obtiene la permeabilidad promedio multiplicando el término proceso por el valor de dicha pendiente. Este enfoque se conoce en la literatura como *Squared Flow Front Method*

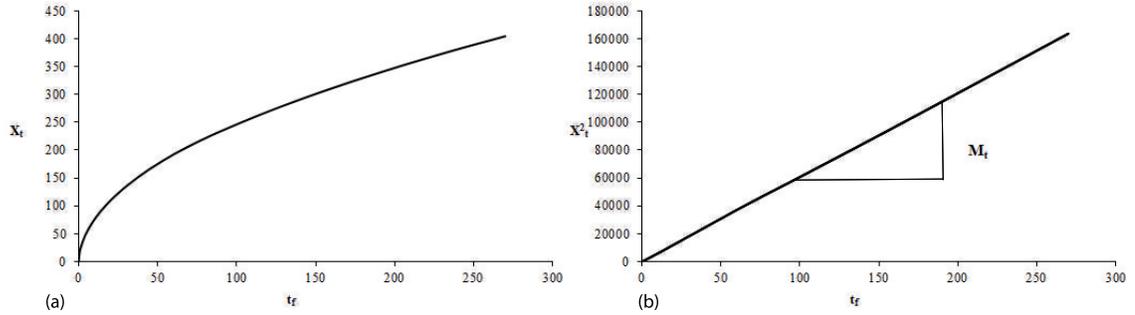


Fig. 3.19: Gráfica ilustrativa del *Squared Flow Front Method*

El segundo enfoque de cálculo de la permeabilidad se basa en una aproximación estadística de los datos experimentales. Según Ferland, se puede aplicar un ajuste por mínimos cuadrados a los datos experimentales de presión de inyección con el fin de obtener una aproximación del valor de la permeabilidad auto-correlacionada con la Ley de Darcy [53].

El punto de partida de este enfoque es expresar la Ley de Darcy de la siguiente forma [53] [54]:

$$x_f(t) = \left[\frac{2K}{\mu\phi} I(t) \right]^{1/2} \quad (3.61)$$

siendo

$$I_i = I_{i-1} + \frac{P_{inj,i} - P_{inj,i-1}}{2} (t_i - t_{i-1}) \quad (3.62)$$

Posteriormente, se define el parámetro de ajuste no lineal a:

$$a = \sqrt{\frac{2 \cdot K}{\phi\mu}} \quad (3.63)$$

y finalmente se aplica un ajuste por mínimos cuadrados sobre la integral $I(t)$, que

aproxima el valor de la presión de inyección [53] [54]:

$$\epsilon^2 = \sum_{i=2}^n x_i (x_{fa,i} - a\sqrt{I_i})^{1/2} \quad (3.64)$$

$$\frac{\partial \epsilon^2}{\partial a} = \sum_{i=2}^n (x_{fa,i} - a\sqrt{I_i})\sqrt{I_i} = 0 \quad (3.65)$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_{fa,i}\sqrt{I_i}}{\sum_{i=1}^n I_i} \quad (3.66)$$

Finalmente se obtiene un valor de permeabilidad interpolado como:

$$K_{int} = \left(\frac{\sum_{i=1}^n x_{fa,i} \cdot \sqrt{I_i}}{\sum_{i=1}^n I_i} \right) \frac{\phi\mu}{2} \quad (3.67)$$

3.7.3.2. Valores de permeabilidad principal

A partir de los valores de permeabilidad efectiva en las tres direcciones 0° , 45° y 90° , los valores del tensor de permeabilidad se obtienen mediante las siguientes expresiones [55] [54] [56] [57]:

$$K_1 = K_{exp}^0 \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{\cos(2\beta)}} \quad (3.68)$$

$$K_2 = K_{exp}^{90} \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\cos(2\beta)}} \quad (3.69)$$

donde α_1 y α_2 se calculan como:

$$\alpha_1 = \frac{K_{exp}^0 + K_{exp}^{90}}{2} \quad (3.70)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{exp}^0 - K_{exp}^{90}}{2} \quad (3.71)$$

teniendo en cuenta la expresión de la orientación β de la elipse:

$$\beta = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - \frac{\alpha_1^2 - \alpha_2^2}{\alpha_2 \cdot K_{exp}^{45}} \right) \quad (3.72)$$

3.7.3.3. Cálculo de errores

Los errores sobre los valores principales de permeabilidad K_1 , K_2 y el ángulo β se pueden obtener según dos métodos diferentes: utilizando la ley de propagación de errores o mediante el diferencial total exacto [58]. Ambos cálculos tienen ventajas e inconvenientes: el primero es fácil de calcular, pero depende de parámetros que no siempre son fáciles de obtener; mientras que el segundo sólo depende de los valores experimentales de permeabilidad, pero es más compleja para desarrollar. En el primer ejercicio de medición concurrente, se aplicó la ley de propagación de errores. Sin embargo, no se calcularon las incertidumbres sobre varios datos de permeabilidad principales por la falta de algunos parámetros. En este trabajo, para una mejor comparación, se calcularon los diferenciales totales exactos para K_1 , K_2 y β .

3.8. Resultados

3.8.1. Valores de permeabilidad efectiva (Composite Lab)

3.8.1.1. Permeabilidad a 0°

Test	Dir	V_f (%)	$K_{SFF}(m^2)$	$\epsilon_{SFF}(\%)$	$K_{LSF}(m^2)$	$\epsilon_{LSF}(\%)$
1	0°	44,97	$5,79e - 11$	15,01	$6,25e - 11$	26,87
2	0°	44,70	$6,56e - 11$	19,92	$7,31e - 11$	21,74
3	0°	46,40	$6,65e - 11$	12,02	$7,10e - 11$	11,57
4	0°	44,60	$6,16e - 11$	13,55	$6,63e - 11$	13,92
5	0°	45,22	$5,73e - 11$	13,61	$6,11e - 11$	21,06
6	0°	44,73	$5,49e - 11$	15,26	$5,94e - 11$	24,32
7	0°	45,37	$5,98e - 11$	19,02	$6,69e - 11$	14,67
8	0°	45,02	$6,73e - 11$	10,58	$7,16e - 11$	8,19
9	0°	45,04	$7,53e - 11$	8,67	$7,79e - 11$	9,88
10	0°	45,03	$5,23e - 11$	16,09	$5,68e - 11$	23,63
Promedios						
V_f	K_{SFF}	σ_{SFF}	cv_{SFF}	K_{LSF}	σ_{LSF}	cv_{LSF}
45,10 %	$6,12e - 11$	$4,87e - 12$	$0,90e - 01$	$6,81e - 11$	$6,76e - 12$	$1,01e - 01$

Tabla 3.2: Permeabilidad 0°

3.8.1.2. Permeabilidad a 90°

Test	Dir	$V_f(\%)$	$K_{SFF}(m^2)$	$\epsilon_{SFF}(\%)$	K_{LSF}	$\epsilon_{LSF}(\%)$
1	90°	46,20	$1,89e - 10$	4,50	$1,85e - 10$	5,20
2	90°	45,90	$1,42e - 10$	2,67	$1,47e - 10$	3,80
3	90°	46,40	$1,29e - 10$	2,40	$1,32e - 10$	3,60
4	90°	45,16	$1,53e - 10$	6,49	$1,56e - 10$	5,79
5	90°	44,19	$1,62e - 10$	2,61	$1,58e - 10$	3,04
6	90°	46,07	$2,03e - 10$	3,06	$1,98e - 10$	4,20
7	90°	45,37	$1,98e - 10$	2,40	$1,96e - 10$	3,79
8	90°	44,67	$2,03e - 10$	3,04	$1,99e - 10$	4,25
9	90°	44,70	$1,39e - 10$	2,50	$1,42e - 10$	4,19
10	90°	45,72	$1,48e - 10$	3,04	$1,52e - 10$	4,80
Promedios						
$V_f(\%)$	K_{SFF}	σ_{SFF}	cv_{SFF}	K_{LSF}	σ_{LSF}	cv_{LSF}
45,43	$1,66e - 10$	$2,86e - 11$	$1,72e - 01$	$1,65e - 10$	$2,55e - 11$	$6,54e00$

Tabla 3.3: Permeabilidad 90°

3.8.1.3. Permeabilidad a 45°

Test	Dir	V_f (%)	$K_{SFF}(m^2)$	ϵ_{SFF} (%)	K_{LSF}	ϵ_{LSF} (%)
1	45°	47,11	$1,18e - 10$	5,22	$1,15e - 10$	4,51
2	45°	46,85	$9,11e - 11$	5,15	$9,87e - 11$	3,72
3	45°	45,04	$8,80e - 11$	6,23	$8,12e - 11$	5,26
4	45°	44,06	$1,26e - 10$	5,69	$1,23e - 10$	5,39
5	45°	45,19	$9,14e - 11$	4,14	$9,12e - 11$	4,32
6	45°	44,57	$9,12e - 11$	5,70	$9,29e - 11$	5,15
7	45°	45,56	$1,36e - 10$	7,57	$1,08e - 10$	6,14
8	45°	45,56	$1,29e - 10$	5,25	$1,03e - 10$	5,03
9	45°	44,68	$9,12e - 11$	4,30	$9,97e - 11$	4,15
10	45°	45,28	$9,18e - 11$	4,80	$9,12e - 11$	4,04
Promedios						
V_f (%)	K_{SFF}	σ_{SFF}	CV_{SFF}	K_{LSF}	σ_{LSF}	CV_{LSF}
45,38	$1,05e - 10$	$1,84e - 11$	$1,74e - 01$	$1,00e - 10$	$1,18e - 11$	$1,17e - 01$

Tabla 3.4: Permeabilidad 45°

3.9. Discusión

Un total de 12 instituciones (ver tabla 3.5), incluyendo el *Composites Lab*, participaron al ejercicio de medición concurrente de medición de permeabilidad "Permeability Benchmark II". Para este fin, un documento orientativo ha sido redactado y puesto a disposición de todos los participantes [54]. El objetivo era medir la permeabilidad insaturada del refuerzo de carbono *G0986D1200*, utilizando cada uno su propia configuración experimental, pero siguiendo las directrices del documento de referencia. Pero el verdadero propósito es encontrar la forma de poder estandarizar la obtención por vía experimental de la permeabilidad. Es cierto que no todos los participantes pudieron seguir las directrices consensuadas, ni tampoco conseguir medir las permeabilidades efectivas en todas las direcciones. Sin embargo, en las secciones a continuación, se hace un análisis comparativo de manera a determinar la dispersión de los resultados para los participantes que siguieron las pautas (en total 9, véase tabla 3.5). Por otra parte, se compara dichos resultados con los resultados de los demás participantes.

3.9. Discusión

Institución	Laboratorio	País de origen
École Polytechnique de Montréal	Chair on Composites of High Performance	Canada
Technische Universität Clausthal	Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik	Alemania
University of Delaware	Department of Mechanical Engineering	EE.UU.
National University of Mar del Plata	Institute of Material Science and Technology	Argentina
École Polytechnique Fédérale de Lausanne	Laboratoire de technologie des Composites et Polymères	Swiza
University of Wisconsin	Department of Mechanical Engineering	EE.UU.
Technische Universität München	Institute for Carbon Composites	Alemania
University of Nottingham	Division of Materials, Mechanics and Structures	Reino Unido
Pole Plasturgie de l'Est	C.T.I.M.O matériaux composites	Francia
SICOMP	Swerea	Suecia
Universitat Politècnica de Valencia	Composites Lab	España
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich and Airbus	Centre of Structure Technologies	Suiza

Tabla 3.5: Participantes del Permeability Benchmark II

3.9.1. Comparación de los resultados obtenidos a 0°

Las figuras y muestran, respectivamente, los resultados obtenidos a 0° con los métodos *SFF* y *LSF* tal como se presentan en la tabla 3.2. Para ambos métodos, los valores de permeabilidad de los participantes respetando las recomendaciones (datos en verdes en las figura 3.18 y 3.19) son bastante parecidos, además se puede observar muy poca variabilidad para el método *LSF*. La dispersión observada para los participantes que siguieron las directrices establecidas, puede ser atribuida a factores como la dispersión de la fracción de volumen de fibra, la deformación del propio refuerzo durante el experimento y las propias condiciones de los ensayos.

Respetando las directrices, la desviación estándar es de sólo $\pm 22\%$ para el método *SFF* y $\pm 19\%$ para el método *LSF*. Teniendo en cuenta que dichos datos provienen de nueve instituciones diferentes, se puede concluir que estos resultados son más que aceptables. Los coeficientes de variación calculados individualmente por cada institución se sitúan alrededor del 15%. Esto significa que la variabilidad observada desde un punto de vista global es casi comparable a la variabilidad observada individualmente por cada institución.

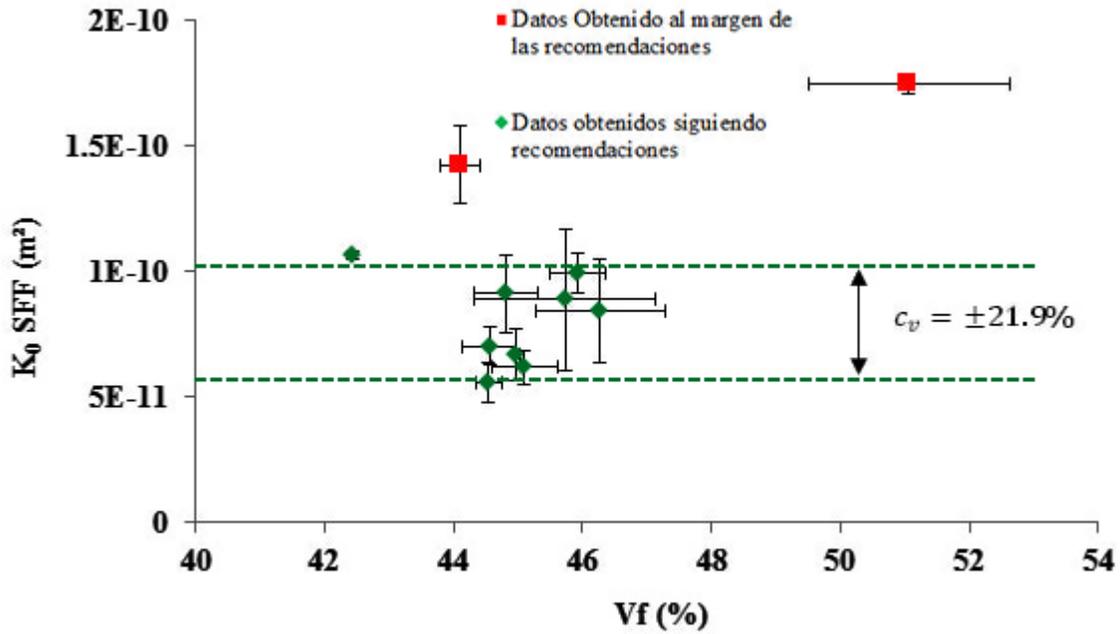


Fig. 3.20: Permeabilidad efectiva K^{0o} según el método *SFF*

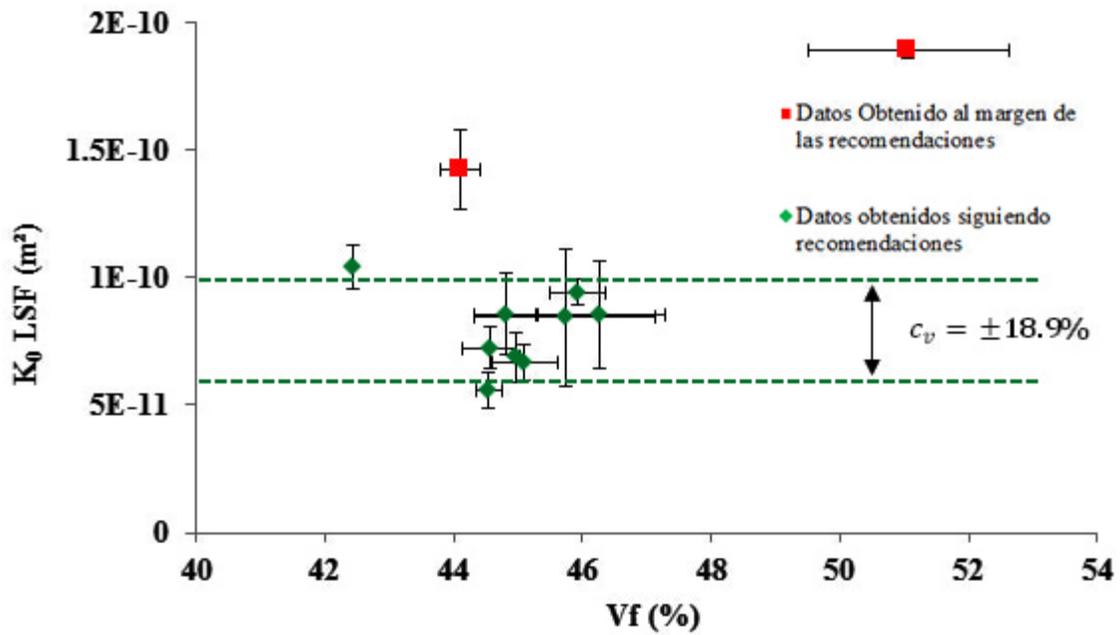


Fig. 3.21: Permeabilidad efectiva K^{0o} según el método *LSF*

3.9.2. Comparación de los resultados obtenidos a 90°

Los valores de permeabilidad efectiva obtenidos a 90° según los métodos *SFF* y *LSF* se reflejan en las figuras 3.20 y 3.21 respectivamente. De manera similar, se obtienen resultados bastante parecidos y con una menor dispersión con el método *LSF*. Para la presente dirección se ha observado una mayor variación de la fracción de volumen de fibras. Tenemos cinco valores situados alrededor de 45 % de volumen de fibras, pero también se puede ver que algunos se acercan más a 42 % y 48 %. Sin embargo el coeficiente de variación es similar al de la permeabilidad efectiva a 0°, alrededor del 21 %. Es cierto que hay dos datos que se alejan de la media general, eso se atribuye al hecho que dichas instituciones no pudieron respetar las directrices debido al tipo de bancos de ensayo del cual disponen.

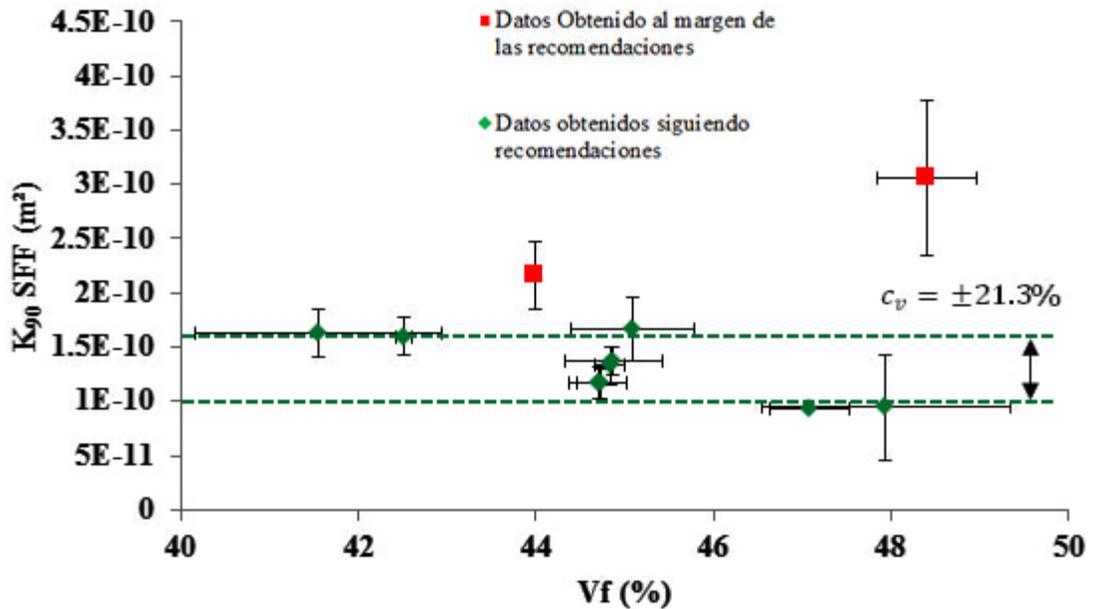


Fig. 3.22: Permeabilidad efectiva K^{90° según el método *SFF*

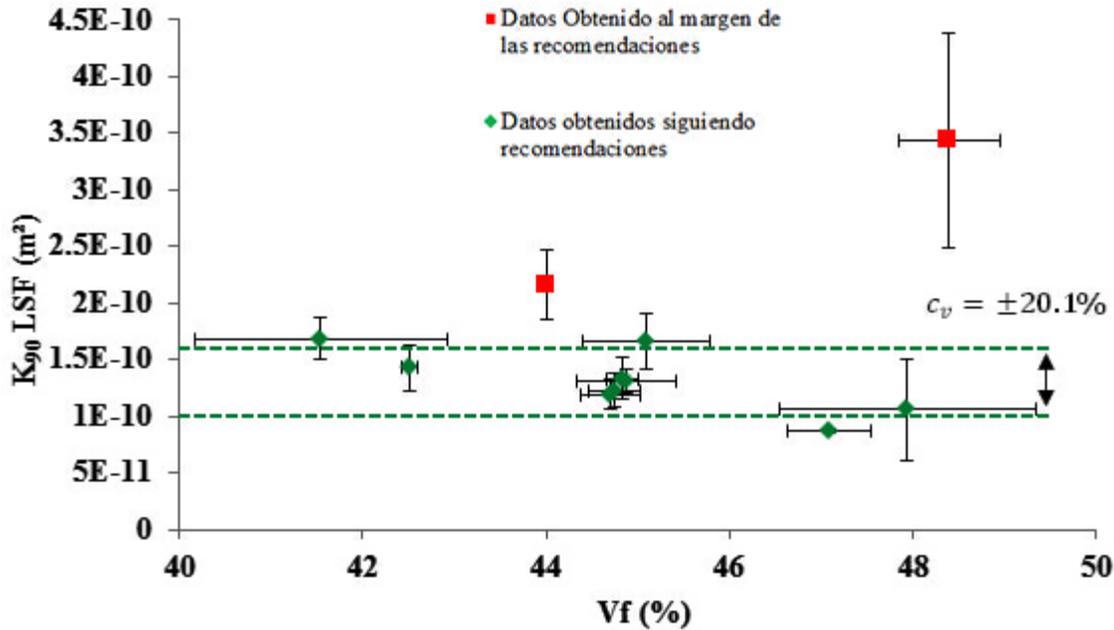


Fig. 3.23: Permeabilidad efectiva K^{90° según el método *LSF*

3.9.3. Intercomparación de los resultados obtenidos a 45°

En las figuras se muestran los resultados obtenidos a 45° según los métodos *SFF* y *LSF* respectivamente. De nuevo, los dos métodos de obtención de la permeabilidad utilizados dan resultados comparables, pero con menos dispersión para el método *LSF*. El coeficiente de variación en esta dirección es comparable a la obtenida a 0° (alrededor del 22%). Como era de esperar, los resultados de las instituciones con técnicas diferentes a las del resto de participantes son ligeramente más elevados.

3.9. Discusión

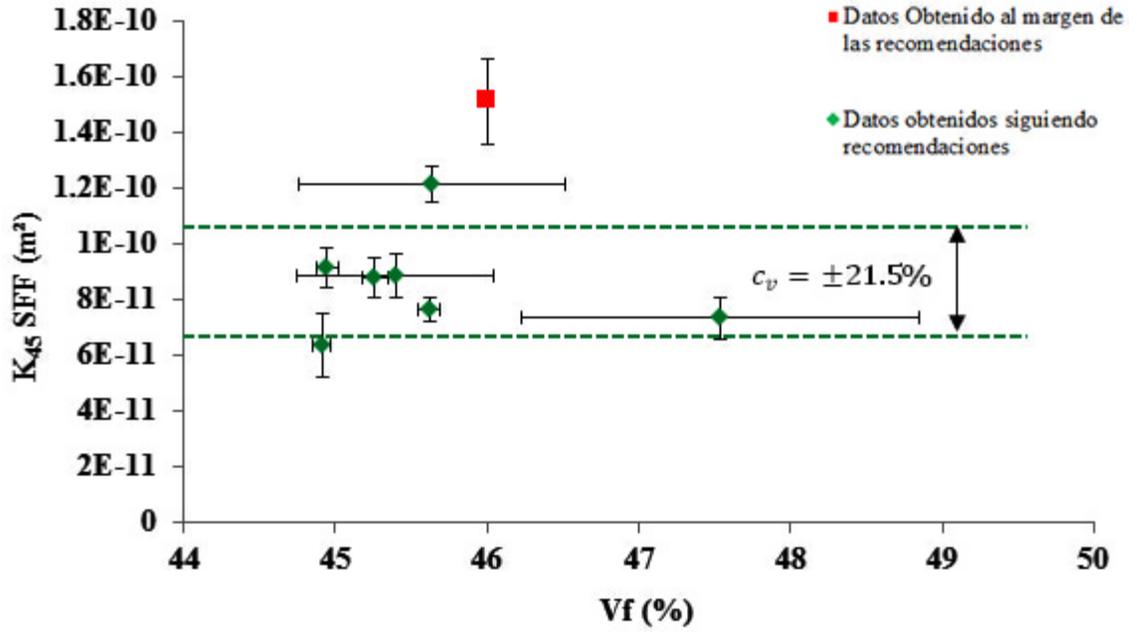


Fig. 3.24: Permeabilidad efectiva K^{45° según el método *SFF*

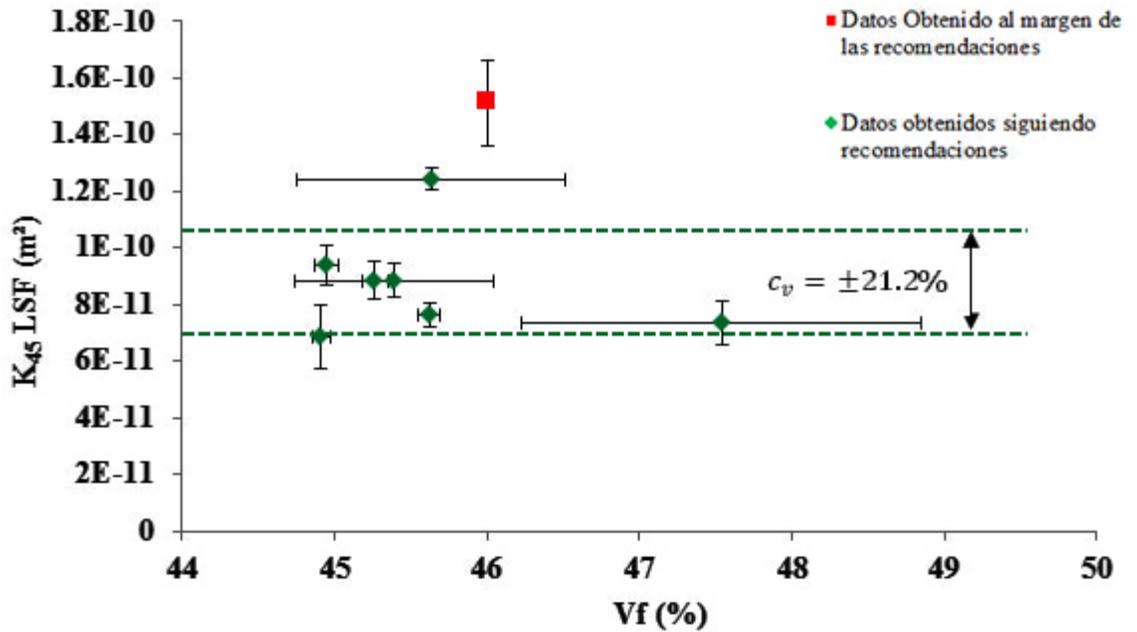


Fig. 3.25: Permeabilidad efectiva K^{45° según el método *LSF*

3.9.4. Valores principales del tensor de permeabilidad

Los valores principales del tensor de permeabilidad se obtienen a partir de los valores de permeabilidad efectiva según las tres direcciones (0° , 45° y 90°).

3.9.4.1. Intercomparación del valor principal K_1

Las figuras (a) y (b) muestran los valores de permeabilidad K_1 calculados a partir de las permeabilidades efectivas obtenidas a través de los métodos *SFF* y *LSF* respectivamente. El valor promedio calculado a partir de los datos de las instituciones que respetaron las directrices es de $1,4e^{-10} m^2$. El resultado obtenido es similar indistintamente del método utilizado para el cálculo de las permeabilidades efectivas. Sin embargo, se observa menos dispersión para el método *LSF* (20%); para el método *SFF* la dispersión es de 22%.

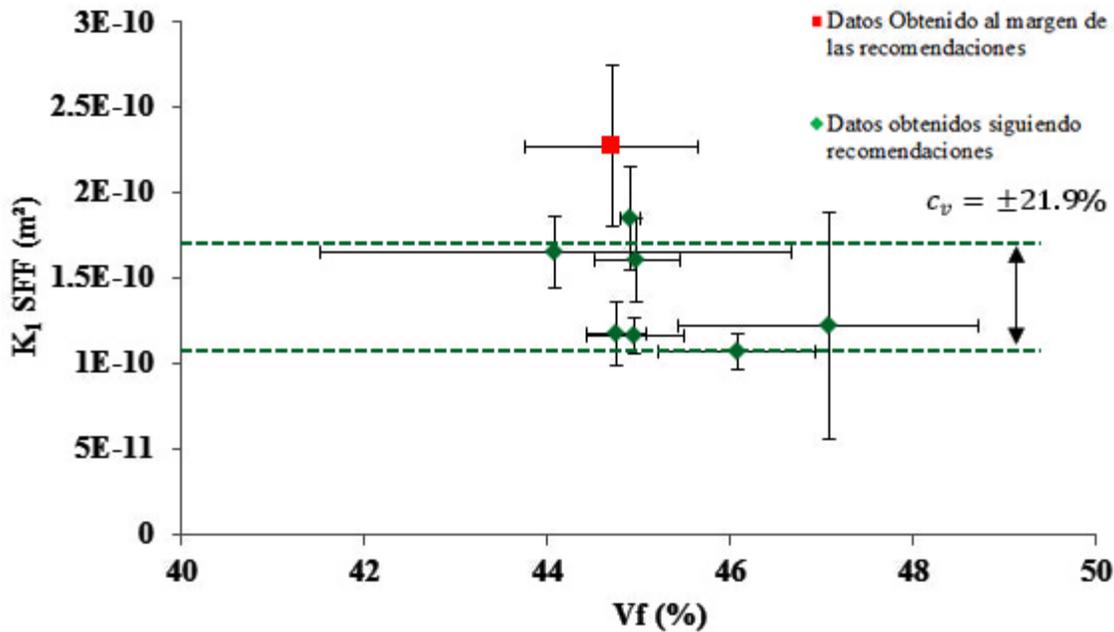


Fig. 3.26: Valor principal K_1 del tensor de permeabilidad según el método *SFF*

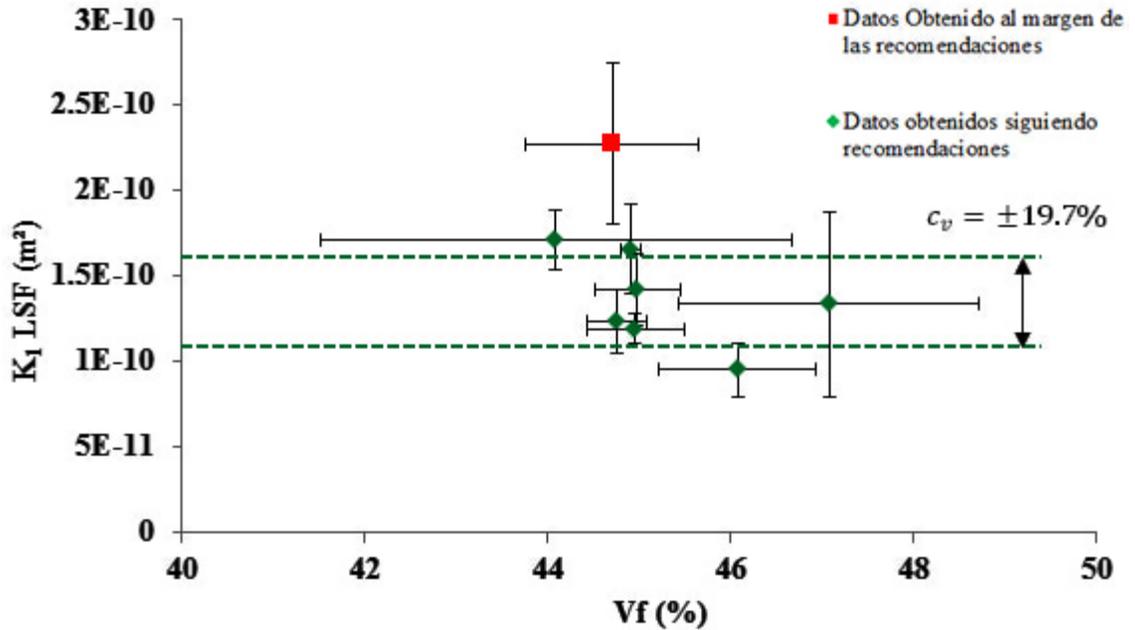


Fig. 3.27: Valor principal K_1 del tensor de permeabilidad según el método LSF

3.9.4.2. Intercomparación del valor principal K_2

Las figuras (a) y (b) muestran los valores de permeabilidad K_2 calculados a partir de las permeabilidades efectivas obtenidas a través de los métodos SFF y LSF respectivamente. El valor promedio calculado a partir de los datos de las instituciones que respetaron las directrices es de $7,3\text{e-}11 \text{ m}^2$. Dicho valor es prácticamente la mitad del valor obtenido para K_1 . Se puede observar también que los datos obtenidos mediante el método LSF tienen menos dispersión. De hecho el coeficiente de variación de los datos acumulados de los participantes que siguieron las directrices es del 16%.

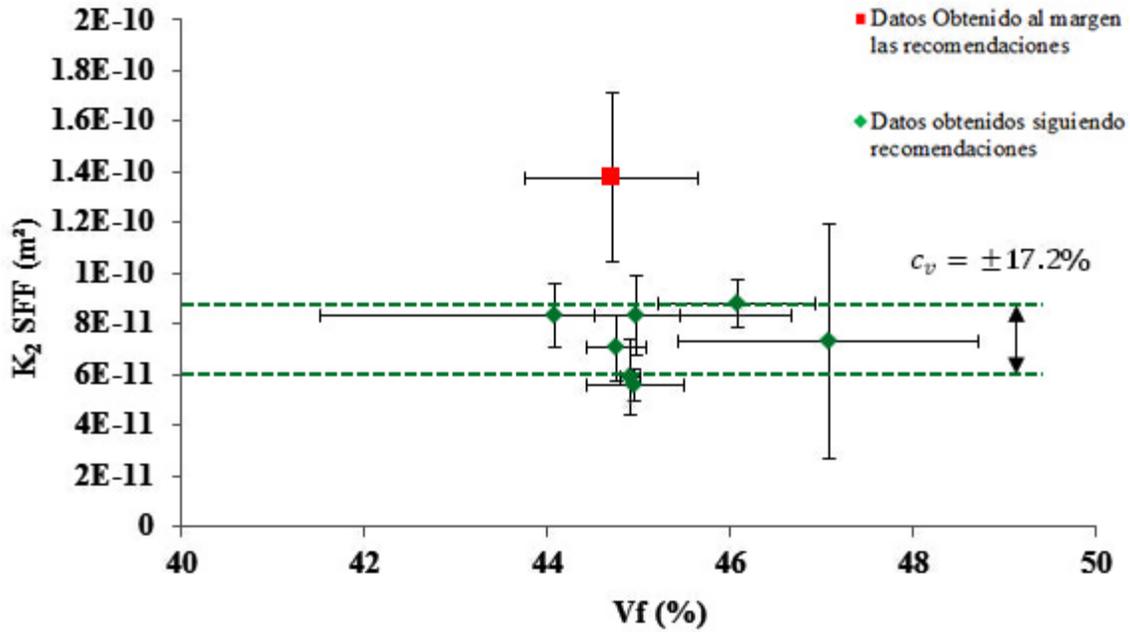


Fig. 3.28: Valor principal K_2 del tensor de permeabilidad según el método SFF

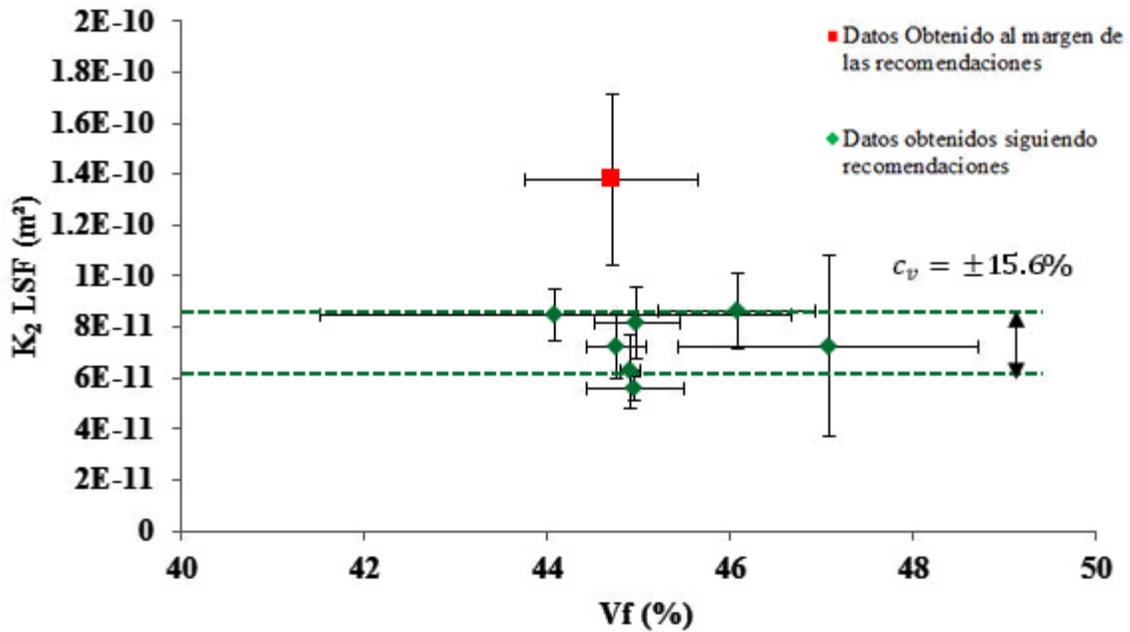
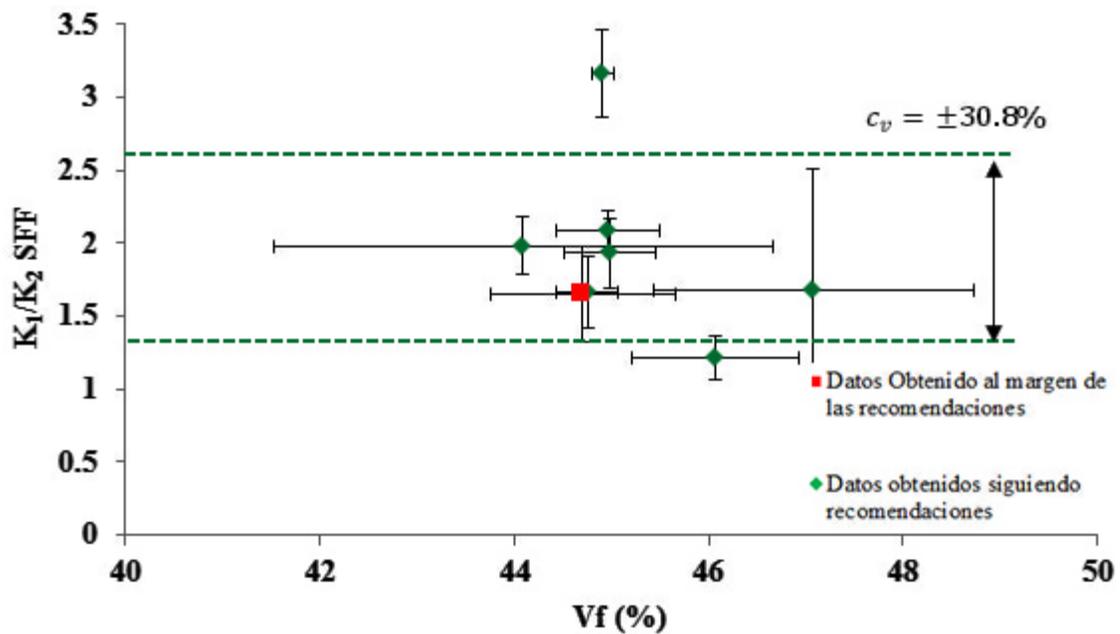


Fig. 3.29: Valor principal K_2 del tensor de permeabilidad según el método LSF

3.9.4.3. Relación de anisotropía

Los ratios de anisotropía se calcularon a partir de los valores principales de permeabilidad K_1 y K_2 obtenidos anteriormente. Las figuras a y b resumen dichos ratios obtenidos según los métodos *SFF* y *LSF* respectivamente. De nuevo, la dispersión resultante de la aplicación del método *LSF* es menor que la del método *SFF* (25 % y 31 % respectivamente). Esa menor dispersión se traduce por el hecho de que la determinación del tensor de permeabilidad tenga más precisión y obviamente la forma elíptica resultante de la representación gráfica del frente de avance.

Fig. 3.30: Anisotropía K_1/K_2 según el método *SFF*

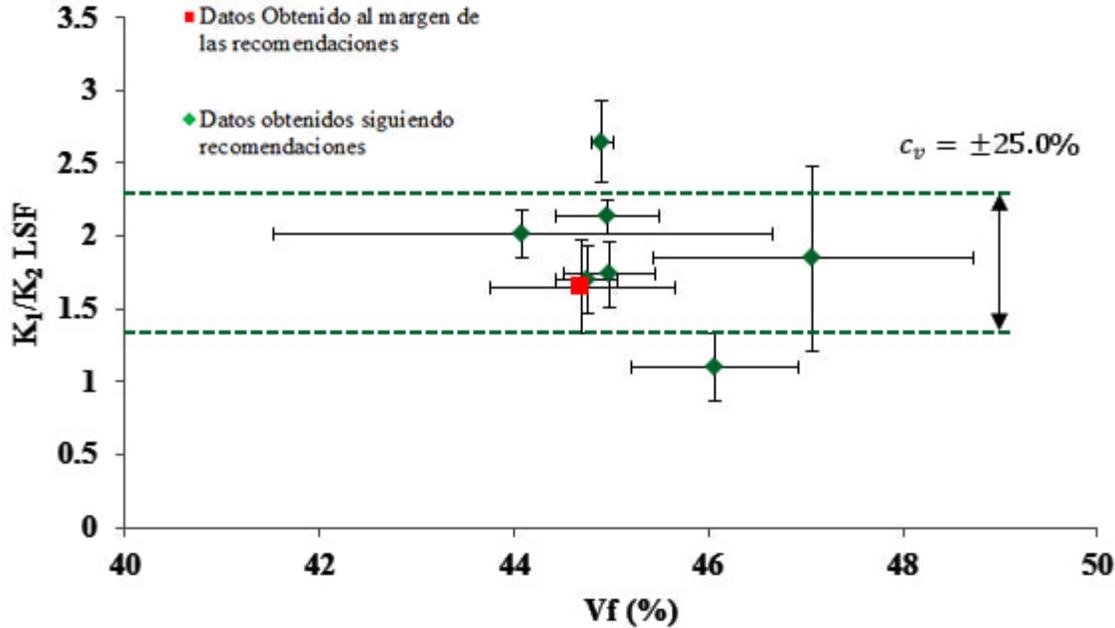


Fig. 3.31: Anisotropía K_1/K_2 según el método LSF

3.10. Conclusión

Como resultado del ejercicio de medición concurrente de la permeabilidad se ha obtenido unos valores de permeabilidad de $1,4 \times 10^{-10}$ y $0,7 \times 10^{-10}$ según las direcciones del eje mayor y menor, respectivamente. En los dos casos, se ha obtenido una desviación típica de unos $\pm 20\%$. Para el tratamiento de los datos y la obtención de los resultados a partir de los ensayos experimentales se han utilizado dos técnicas. El primer enfoque fue el denominado *Squared Flow Front*, se basa en un ajuste por regresión lineal de las diferentes posiciones del frente de avance como función del tiempo. El segundo enfoque, denominado *Least Square Fit*, es básicamente un ajuste por mínimos cuadrados para obtener el valor de permeabilidad a partir de conjunto de datos. Los resultados obtenidos nos indican que con el enfoque LSF la dispersión obtenida es menor. Con ambos enfoques los resultados obtenidos son bastante parecidos, salvo que con el método SFF se obtiene mayor dispersión. Como se ha podido observar, algunos participantes no fueron capaces de seguir las recomendaciones para la realización de este ejercicio. Los datos obtenidos por dicho participantes se

alejan claramente del promedio. Eso nos indica que las recomendaciones establecidas en el documento guía, ayudan a la obtención de unos valores de permeabilidad más reproducibles de cara a una futura estandarización. Al comparar los resultados del *Permeability Benchmark II* a los de la primera edición se ve claramente una reducción de la dispersión en la caracterización del refuerzo. Se puede afirmar que el hecho de realizar los experimentos bajo unas condiciones más controladas permite una caracterización más reproducible [58]. A diferencia del primer ejercicio de medición concurrente que concluyó que el factor humano era la principal causa de las dispersiones, se puede concluir aquí que las diferencias entre los procedimientos de medición son la mayor causa de dispersión.

Capítulo 4

Simulación numérica de la fabricación de material compuesto a partir de una matriz APA6 reforzada con tejido de basalto

4.1. Introducción

Actualmente asistimos a una toma de conciencia cada vez mayor, por parte de la opinión pública, sobre el impacto de los materiales compuestos sobre el medioambiente, además este hecho está justificado: la mayoría de los materiales compuestos tradicionales tienen compuestos químicos derivados del petróleo. Por otra parte, gran parte de los composites tradicionales están fabricados a partir de resinas termoestables, por lo que no pueden ser reprocesados después de su vida útil. Para hacer frente a estos problemas es de vital importancia plantearse la obtención de materiales compuestos que además de ser innovadores sean respetuosos con el medioambiente. Para minimizar realmente el impacto de los composites sobre el entorno es importante minimizar dicho impacto durante la etapa de sinterización de la matriz, posteriormente se debe optimizar el diseño de las piezas de manera a obtener un ciclo de vida óptimo, y para terminar lo ideal sería que dichos componentes fuesen reciclable.

Los procesos de inyección por moldeo por vía líquida, mencionados previamente en la introducción de esta tesis, se basan en la impregnación del refuerzo por una resina de baja viscosidad dentro de un molde cerrado. Por lo tanto dicha impregnación se puede realizar a baja presión. No cabe ninguna duda que los procesos LCM son actualmente los más adecuados para la obtención de piezas de altas prestaciones si tenemos en cuenta el factor medioambiental. Ahora bien, hay que recordar que el hecho de impregnar los refuerzos previamente secos puede acarrear ciertos problemas, como la aparición de zonas secas o de defectos en forma de micro o macro vacíos. Estos defectos suelen ser provocados por problemas relacionados con el flujo de resina a través del refuerzo, que a su vez están directamente relacionados con la permeabilidad. Por lo tanto, la mejora de la calidad de las piezas obtenidas vía procesos LCM pasa en gran medida por la optimización de la etapa de impregnación; optimizar las velocidades de impregnación permite reducir la cantidad de defectos en forma de porosidades.

De acuerdo con la línea planteada en este capítulo los materiales termoplásticos son los candidatos ideales para ser utilizados como matriz. Es frecuente utilizar la poliamida 6 (PA6) en la industria del plástico, este material se obtiene mediante polimerización hidrolítica y se suele presentar en forma de pellets que luego son fundidos e inyectados para obtener las piezas finales. Al poder ser reprocesada la poliamida sería un candidato ideal para ser utilizada como matriz en la fabricación de composites, pero el problema es su alta viscosidad. La alternativa a este problema es hacer uso de la poliamida obtenida mediante el denominado procesado reactivo. Esta técnica parte de unas materias primas con unas viscosidades muy bajas que después de ser mezcladas se inyectan en el interior del molde impregnando así el refuerzo, la etapa de polimerización se produce posteriormente. Este tema se tratará más con más detenimiento en las secciones siguientes.

En la actualidad existe una multitud de herramientas de simulación por ordenador capaces de predecir el comportamiento del flujo de resina durante la etapa de inyección. Por ejemplo haciendo uso del método de los elementos finitos se puede optimizar los procesos de llenado de moldes, a diferencia del típico método tradicional

de ensayo y error. En el presente capítulo se pretende aprovechar todas las ventajas que nos brindan los programas de simulación para optimizar la etapa de llenado de manera a reducir el contenido en vacíos de las piezas. Cabe destacar que todo este proceso se va a desarrollar dentro de un marco virtual.

Es obvio que frente a procesos tan complejos como los de moldeo por vía húmeda (LCM), el nivel de refinamiento de la modelización depende de los objetivos marcados. Actualmente, el problema de la modelización de procesos LCM se puede afrontar según dos enfoques. El primero es esencialmente cuantitativo y tiene como objetivo la simulación en sí misma. Por tanto, requiere cierto compromiso entre la precisión de la simulación y unos tiempos de cálculos razonables; esta premisa se suele conseguir limitando el número de fenómenos descritos.

Por lo contrario, el segundo enfoque está orientado a obtener un profundo conocimiento de los fenómenos físicos y químicos involucrados durante la fabricación. Este enfoque tiene básicamente un carácter más cualitativo que práctico debido a la pesadez de los modelos que se derivan.

Desde el punto de vista cuantitativo, el propósito de la simulación es establecer un patrón del proceso de conformación que permita predecir el comportamiento del proceso a través de un número de variables de estado (Campos de presión y de temperatura, grado de conversión) a partir de los parámetros del modelo (propiedades de la matriz y del refuerzo, geometría del molde) y de las condiciones de contorno (presión o de inyección de flujo, temperatura del molde,...). De esta manera, es posible optimizar los parámetros de entrada (a través de la elección de los materiales y del equipamiento) y de las condiciones de contorno para llegar al resultado deseado, a saber, la obtención de una pieza de material compuesto que corresponda a las especificaciones objetivas.

4.2. Estado del arte

4.2.1. Polimerización aniónica por apertura de anillo

Este modo de síntesis aunque muy conocido es poco utilizado en la industria ya los mecanismos que rigen este tipo de polimerización son muy complejos. Además, la

polimerización aniónica se caracteriza por ser muy sensible a la presencia del oxígeno del aire y de los hidrógenos lábiles (H_2O , $-OH$) [59] [60]. Los centros activos que permiten esta polimerización son unos átomos cargados negativamente y altamente reactivos, su reactividad se debe a la basicidad de dichos compuestos. Cabe destacar que dichos centros activos son ávidos de átomos de hidrogeno con electropositividad alta. El tamaño del contra-catión es también determinante para la velocidad de reacción. Cuanto más pequeño sea el contra-catión mayor movilidad tendrá y por lo tanto más rápida será la reacción. Por otra parte hay que tener en cuenta la reacción de complejación entre el iniciador y el activador ya que la velocidad de reacción depende también de dicha complejación [61] [62]. Por último, cabe destacar que la polimerización anionica es a menudo iniciada mediante una base amida, como por ejemplo algunos compuestos organo-metálicos (metales alcalinos, hidróxidos de metal, grignards etc...). Un aspecto importante que presentan prácticamente todas las polimerizaciones vía apertura de anillo es una especie de competición entre la cristalización y el crecimiento de las cadenas poliméricas. La cristalización se inicia cuando las cadenas poliméricas alcanzan cierto tamaño denominado crítico. El enfrentamiento entre estos dos fenómenos ocurre dentro del margen de temperatura de síntesis, eso es, entre 130 y 170°C; y tiene una gran influencia sobre la viscosidad y la cinética de polimerización del material. Por lo tanto controlar estos dos fenómenos permite controlar los tiempos de inyección y de alguna forma adaptar la química del material al tamaño de las piezas. En resumen, la polimerización aniónica depende básicamente de dos parámetros, la temperatura y la concentración de los reactivos. Es indispensable dominar para poder controlar el proceso de fabricación. Desde el punto de vista práctico, la poliamida 6 (APA-6) polimerizada por apertura de anillo se obtiene a partir de tres componentes: el monómero, el activador y el iniciador. Existen una amplia cantidad de trabajos de investigación acerca de estos sistemas. La mayoría se basan en amidas cíclicas relativamente baratas, que son la versión condensada del ácido aminocaproico ϵ -caprolactama [61] [63] [64].

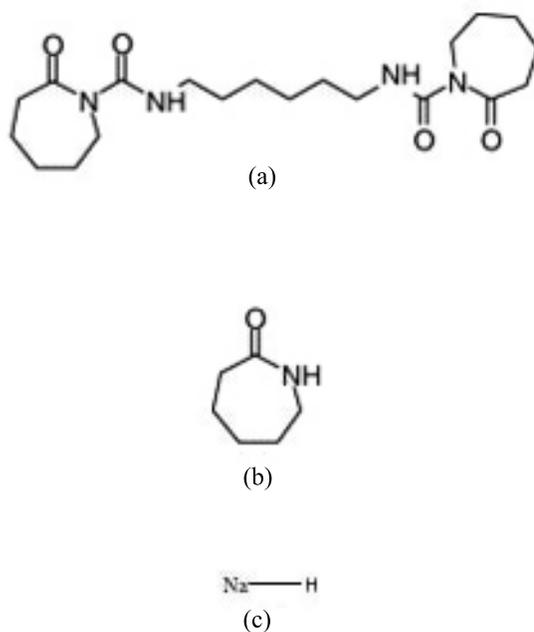


Fig. 4.1: (a)hexametileno, (b) caprolactamato, (c) hidruro de sodio

4.2.1.1. Sistema de matriz a base de caprolactamato de sodio

Este sistema está formado por tres componentes: el monómero (caprolactama), el iniciador (caprolactamato de sodio) y el activador (hexametilen-1,6 dicarbamoylcaprolactame [15] [61] [65] [66]). Es un sistema comercializado bajo los nombres comerciales Bruggolen 10, Bruggolen C20 y Bruggolen C20 respectivamente, por la empresa BRÜGGEMAN CHEMICAL. Este sistema se vende en el mercado en forma de dos recipientes que contienen los tres componentes. Uno contiene una mezcla de caprolactama (monómero) y de caprolactamato de sodio (activador); el otro recipiente contiene una mezcla de caprolactama y de diisocianato bloqueado (activador). Estos componentes se venden en estado sólido a temperatura ambiente. Para ser utilizados, se recomienda fundirlos a una temperatura de unos 110°C antes de ser mezclados; posteriormente se inyectan dentro del molde. Una vez inyectada la mezcla, se calienta el molde hasta una temperatura de entre 140 y 160°C. La principal ventaja es que en esta fundido esta matriz tiene una viscosidad muy baja (20mPa.s), lo que permite una inyección a baja presión a diferencia de los termoplásticos convencionales

que precisan unas presiones de inyección muy elevadas. Autores como Van Riswijck, obtuvieron unos tiempos de reacción situados entre 2 y 30 minutos, además de una excelente tasa de conversión (> 95 %) variando tanto concentración de los diferentes constituyentes como las temperaturas de reacción [61] [66].

La polimerización aniónica del ácido aminocaproico ϵ -caprolactama involucra dos etapas. En primer lugar se produce la formación del anión caprolactamato por el ataque del hidruro de sodio. Se trata de una reacción exotérmica que libera dihidrógeno [67] [63] [64] [68]. Cabe destacar que esta primera etapa es en efecto un ataque del anión lactama al carbono del carbonilo de otro monómero ya que la formación del anión caprolactamato no se puede considerar como una etapa en si misma (su formación es muy rápida). Posteriormente se produce el crecimiento de las cadenas.

La mayor limitación de esta matriz es la humedad. En efecto la presencia de protones lábiles y con enlaces débiles inhibe la reacción de polimerización actuando antes con el iniciador y el activador. Debido a este problema, el sistema debe someterse a un riguroso proceso de secado hasta alcanzar un contenido en agua por debajo de 2ppm. Además todo el proceso debe realizarse bajo atmósfera inerte.

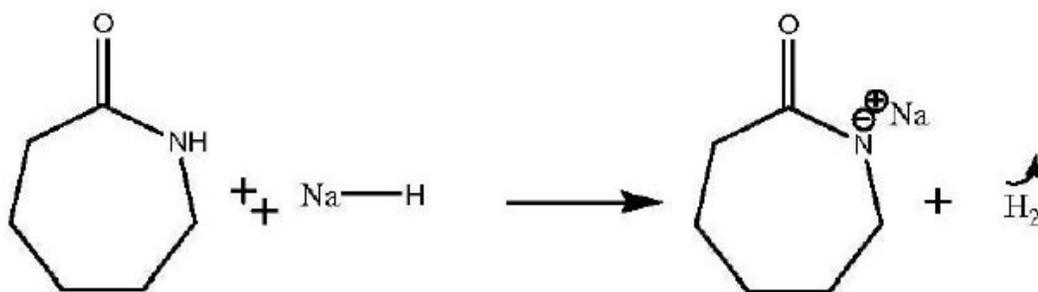


Fig. 4.2: Etapa 1: Formación del anión de caprolactamato de sodio

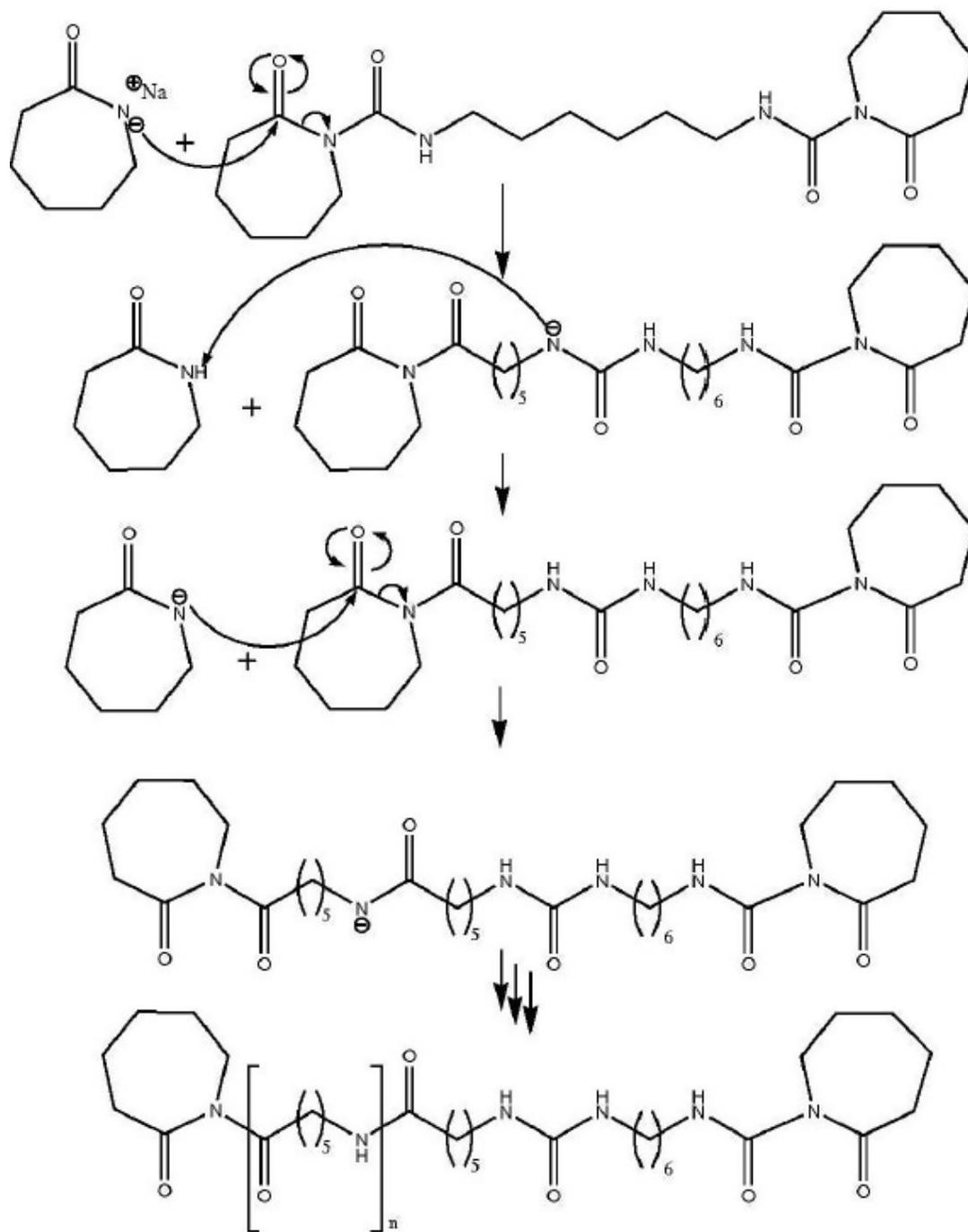


Fig. 4.3: Etapa 2: Propagación de la carga y polimerización

4.2.2. Presentación de los fenómenos involucrados durante el procesado de piezas vía RTM

Como hemos visto durante la presentación del proceso, todas las diferentes etapas del RTM tienen una fuerte correlación. Ocurre lo mismo con los fenómenos físicos y químicos que entran en juego. Es cierto que la etapa de la etapa de drapeado/carga del molde determina las propiedades geométricas del refuerzo (contenido de fibra, arquitectura espacial, rigidez). Sin embargo, esta etapa puede ser considerada como externa al proceso ya que solo define ciertas propiedades del refuerzo. En contraste, la etapa de inyección es la clave del proceso. Es la etapa más compleja. Es posible descomponer el problema de la inyección en tres sub-modelos interactuando entre ellos:

- Un modelo del flujo, gobernado por las ecuaciones de conservación de la masa y de la cantidad de movimiento y cuyas variables de estado son la presión y la velocidad.
- Un modelo del comportamiento térmico que describe la conservación de la energía y cuya variable de estado es la temperatura.
- Un modelo cinético basado en la conservación de especies químicas y cuya variable de estado es el grado de polimerización.

Finalmente se puede observar que la modelización global de un proceso RTM pasa por el modelado y el acoplamiento de tres sub-procesos que son: el flujo, las transferencias térmicas y la cinética de la reacción química.

4.2.3. Conceptos básicos de simulación de procesos de conformación de materiales compuestos por vía líquida

4.2.3.1. Flujos

Durante la fase de inyección de los procesos de conformación por vía líquida, la matriz líquida, además de impregnar correctamente el refuerzo; debe llenar todas las cavidades dejadas libres en el interior del molde. Por lo tanto, un modelo riguroso debe proporcionar información acerca de estos dos fenómenos.

Aspectos cualitativos del flujo Para poder considerar todos los fenómenos involucrados en el flujo de resina durante el llenado del molde, se requiere una observación según tres escalas:

- El flujo desde un punto de vista macroscópico, corresponde a la progresión de la resina entre las mechas del refuerzo fibroso. Este flujo es el resultado de la acción de las fuerzas motrices inducidas por el gradiente de presión entre la resina y el aire en el interior del molde. La misión de este flujo es asegurar el llenado del molde; su control permite evitar la formación de zonas secas y de optimizar los tiempos de llenado.
- El flujo a nivel microscópico caracteriza la progresión de la resina entre los filamentos que constituyen las mechas del refuerzo. El movimiento de la resina a este nivel, se debe a la presión capilar existente a lo largo de los filamentos y a un gradiente de presión entre dichos filamentos. El flujo microscópico es un aspecto muy importante del proceso de impregnación de las fibras ya que influye en gran medida sobre el flujo macroscópico mencionado anteriormente. Una gran diferencia entre flujo macroscópico y microscópico puede causar la formación de defectos en forma de macro-cavidades.
- Un flujo molecular, resultado de la acción de las moléculas situadas en la superficie de las fibras. Este tipo de flujo condiciona la mojabilidad del tejido y esta muy influenciado por la afinidad entre el ensimaje y la resina. Durante la inyección, sus efectos se limitan a cierta influencia sobre el flujo macroscópico. En la práctica estos efectos no se suelen tener en cuenta.

4.2.4. Modelización matemática para la simulación del llenado de moldes

Como se ha podido ver en el capítulo anterior, el flujo de resina a través de un medio poroso como lo son los refuerzos, se suele modelar a partir de la Ley de Darcy [33] [69]. Para el caso del llenado de molde en situación no-isoterma, la viscosidad de la resina, es una función que depende de la temperatura y del grado de curado de

dicha resina β . La viscosidad de la siguiente se puede expresar como:

$$\mu = \mu(T, \beta) \quad (4.1)$$

Por otra parte, teniendo en cuenta la incompresibilidad de la resina y la ecuación de Darcy se llega a la siguiente ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot v = \nabla \cdot \left(-\frac{k}{\mu} \nabla p \right) \quad (4.2)$$

El problema del flujo de resina puede a su vez expresarse en términos volumétricos:

$$\Omega = \Omega_f(t) \cup \Omega_e(t) \quad (4.3)$$

donde Ω denomina el dominio asociado a la cavidad del molde, Ω_f se refiere a la parte del molde ocupada únicamente por la resina y Ω_e es la parte vacía del molde. La formulación variacional asociada a la ecuación de Darcy utilizada para la resolución de los valores de presión en el dominio ocupado por el fluido es la siguiente:

$$\int_{\Omega_f} (\nabla p^* \cdot \frac{-k}{\mu} \nabla p) d\Omega = 0 \quad (4.4)$$

siendo p^* una función de ponderación. Para la resolución de la ecuación anterior hay que asociarle las siguientes condiciones de contorno:

- Flujo de resina nulo en las direcciones normales a las paredes del molde
- Condiciones límites de inyección impuestas (presión o caudal)
- Condiciones límites de presión nula en la parte vacía del molde

Otro aspecto de vital importancia en las simulaciones de llenado de molde, es el tratamiento numérico de la frontera móvil definida por el frente de avance. El dominio ocupado por la resina, donde las ecuaciones que rigen el comportamiento del flujo, cambia de forma continua. La simulación del llenado vía una formulación combinada Elementos Finitos/Volúmenes Finitos sobre un mallado fijo ha demostrado ser más eficaz para la resolución de este tipo de problemas. Los trabajos del profesor

Trochu demostraron que el uso de elementos finitos no-conformes tenía la ventaja de conservar exactamente el caudal de resina a través de los interfaces entre elementos del mallado [70] [71] [72]. Por otra parte, cabe recordar que los elementos conformes asocian las funciones de forma con los nodos, que son unas funciones geométricas mientras que los elementos finitos no-conformes las asocian con los contornos de los elementos. Para el cálculo de la progresión del frente de avance de resina, la malla se subdivide en volúmenes elementales que se llenan gradualmente. Cada volumen elemental se caracteriza por un factor de llenado L comprendido entre 0 y 1. $L_e = 1$ corresponde a un volumen elemental totalmente saturado. Para $0 < L_e < 1$, el elemento se considera parcialmente saturado. La formulación para elementos finitos no-conformes del profesor Trochu, se basa en el siguiente algoritmo iterativo para el caso isoterma [72]:

- Inicializar el algoritmo a partir de un dominio inicial D_i ocupado por la resina.
- Para cada dominio de fluido D_k , se resuelve por elementos finitos el campo de presiones.
- Se calcula el campo de velocidades dentro de D_k y por lo tanto la velocidad v_k del fluido en la frontera F_k de D_k .
- Se calcula la masa de fluido que atraviesa cada elemento superficial durante Δt .
- Se determina el nuevo dominio saturado D_k a partir del volumen de fluido transferido a través de S_k .
- Se identifica la frontera del dominio D_{k+1} y la nueva posición del frente de avance.
- Finalmente se repite el algoritmo hasta el llenado completo del molde.

Como se puede observar, la formulación de Trochu es puramente explícita. El principal inconveniente es la limitación del paso temporal, que debe ser elegida en función de la velocidad del frente de avance para asegura la convergencia. Sin embargo, este enfoque permite simular el llenado de geometrías complejas.

Desde un punto de vista numérico, la evolución del frente de avance se consigue resolviendo la siguiente ecuación de transporte [73]:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{\partial I}{\partial t} + v \cdot \nabla v = 0, \begin{cases} 1, x \in \Omega_f(t) \\ 0, x \notin \Omega_f(t) \end{cases} \quad (4.5)$$

donde I representa la evolución y localización del frente de avance.

4.3. Modelización del contenido en vacíos

En esta sección, se examina el fenómeno de saturación, así como su modelado. El objetivo de este modelo es tener la capacidad de predecir el estado de saturación en cualquier punto y en cualquier momento de la fabricación. Después de una definición de la saturación, algunos modelos monofásicos se exponen teniendo en cuenta o no la movilidad de los defectos en forma de burbuja. Posteriormente se exponen algunos modelos bifásicos.

En el capítulo anterior se define la saturación como la relación entre el volumen ocupado por la resina respecto del volumen total de poros:

$$S = \frac{\text{volumen de resina}}{\text{volumen total de poros}} \quad (4.6)$$

En efecto se trata de un ratio macroscópico que no da información sobre la distribución de los poros. El desplazamiento de la resina a través del refuerzo se puede ver según dos enfoques. El primer enfoque implica un flujo continuo de la resina. Sin embargo, el segundo considera la fase gaseosa como fragmentada, es decir atrapada en forma de burbujas en el refuerzo. Desde el punto de vista de la inyección, tener un flujo continuo sería lo ideal.

4.3.1. Modelos monofásicos

En la modelización monofásica del flujo, no se tiene en cuenta la formación de los huecos ya que se considera que están presentes desde el inicio de la inyección. Solo

se tiene en cuenta el movimiento de la resina. El punto de partida de este tipo de modelo es la Ecuación de Darcy y la ecuación de continuidad:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \vec{v} = 0 \\ \vec{v} = -\frac{K}{\mu} \nabla \vec{P} \end{cases} \quad (4.7)$$

Para flujos no-saturados, se tiene que adaptar la ecuación de continuidad a las condiciones del problema, se tiene por lo tanto:

$$\nabla \cdot \vec{v} = -\phi \frac{\partial S}{\partial t} \quad (4.8)$$

Para el caso del RTM, se considera la porosidad (ϕ) constante y \vec{v} representa la velocidad de Darcy. Aplicando la ecuación de Darcy se obtiene finalmente:

$$\vec{v} \cdot \left(\frac{K(S)}{\mu} \vec{v} \vec{P} \right) = -\phi \frac{\partial S}{\partial t} \quad (4.9)$$

Nótese que en la ecuación anterior se ha introducido una permeabilidad $K(S)$ que depende de la saturación. Bréard y sus colaboradores utilizaron la siguiente expresión para la permeabilidad insaturada [27]:

$$\begin{aligned} K(S) &= k_{rel}(S)K \\ k_{rel} &= [(1 - R_S^{1/\beta})S + R_S^{1/\beta}]^\beta \end{aligned} \quad (4.10)$$

siendo β un factor de ajuste y R_S el ratio entre las dos nociones de permeabilidad ($R_S = \frac{K_{insat}}{K_{sat}}$).

Las ecuaciones presentadas anteriormente se utilizan para describir el flujo de resina a través del refuerzo. El siguiente problema es el estudio de la distribución de huecos. Respecto a este problema, existen varios enfoques:

- Simplificar el problema obviando tanto la creación de huecos como sus movimientos,
- o evaluar la presión crítica necesaria para colapsar o desplazar los huecos.

4.3.1.1. Modelización sin considerar el movimiento de huecos

Según este enfoque, los huecos existen inicialmente y solo se introduce una ecuación de transporte. Dicha ecuación heredada de la mecánica de los suelos, refleja una dispersión hidráulica D . Eso permite describir una evolución del flujo inestable, irreversible; en la cual los huecos se dispersan de forma continua. Bréard propuso la siguiente ecuación de transporte para describir tales condiciones [27]:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{v}{\phi} \nabla S = D \nabla^2 S - Q_s \quad (4.11)$$

donde $D = \alpha_s v$, el término α caracteriza la dispersividad, S_v es un término fuente función del número capilar. Estos dos términos representan una especie de hueco cilíndrico atrapado dentro de un arreglo perfecto de fibras. Esta formulación ha sido utilizada por García y sus colaboradores para la resolución del problema de la saturación en el caso RTM [74]. El término D puede representar dos expresiones diferentes:

$$\begin{aligned} D &= \alpha_m v + \frac{\alpha_M}{v} \\ D &= \alpha_m v^2 + \frac{\alpha_M}{v} \end{aligned} \quad (4.12)$$

siendo $\alpha_m [m]$ y $\alpha_M [m^3/s^2]$ son las dispersividades microscópicas y macroscópicas. Estas dispersiones no corresponden exactamente a la definición hidrológica donde la dispersión es proporcional a la dispersividad. Por tanto, es difícil dar un sentido físico a estas expresiones.

Siguiendo un razonamiento similar, Davé obtuvo una formulación similar a la ecuación de transporte de Bréard. En su ecuación Davé expresa de forma explícita la hipótesis de despreciar los huecos creados durante el movimiento de la resina [75]. Además focalizó su investigación en dos casos extremos; a saber la infusión libre (flujo controlado por la presión capilar) y la infusión forzada (flujo controlado por las fuerzas viscosas). Para la infusión libre es necesario introducir un término representando la presión capilar:

$$P = -P_c(S) \quad (4.13)$$

En cuanto a la presión capilar, siendo dependiente del binomio resina/refuerzo, su

comportamiento obedece a la siguiente ecuación:

$$P_c(S) = J(S)\gamma_{LV}\cos\theta \left[\frac{\phi}{K} \right]^{1/2} \quad (4.14)$$

donde $J(S)$ es la función de Leverett, γ_{LV} representa la tensión superficial de la resina, θ es el ángulo de contacto entre el refuerzo y la resina, ϕ representa la porosidad y finalmente K es la permeabilidad del refuerzo. Es necesario determinar experimentalmente la función de Leverett para poder utilizar la ecuación anterior.

Para el caso en el cual solo las fuerzas viscosas se ven involucradas, se llega a la ecuación de Brinkman con la hipótesis de que el flujo de resina es cuasi-estacionario:

$$\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\mu}{k} = 0 \quad (4.15)$$

Las presiones calculadas a partir de esta expresión coinciden con las que se obtienen de forma experimental sólo al inicio de la inyección. Esta discrepancia se explica por el hecho de que el flujo en RTM esta gobernado tanto por las fuerzas viscosas como por las fuerzas capilares.

Simacek propuso otro modelo de saturación integrada a la simulación, desacoplando el efecto fuente a las ecuaciones. En contrapartida, la fuente se añade a cada elemento discretizado [76]. Los parámetros de los elementos originales tales como el volumen o la porosidad deben ser ajustados posteriormente. En la práctica el autor añade un elemento 1D que se caracteriza por su sección recta, su permeabilidad y su fracción de volumen de fibras.

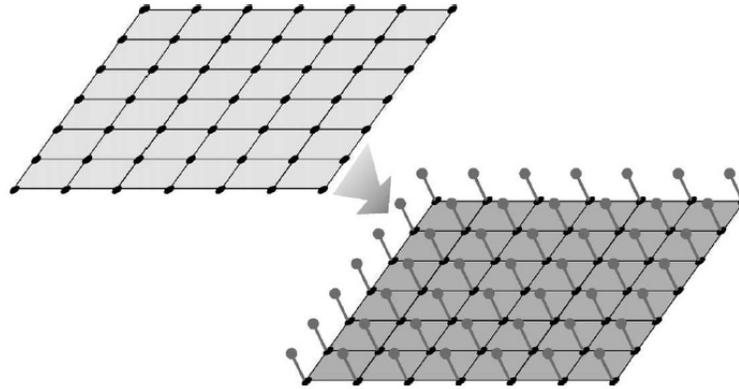


Fig. 4.4: Modificación del mallado para modelar un medio poroso a doble escala [76]

Una vez que el nodo de la malla principal es alcanzado por la resina, el elemento 1D empieza a llenarse. La base del elemento es sometida a la misma presión que el nodo al cual esta unido. La condición limite en el otro extremo es la presión en el interior de la mecha P_{mech} :

$$P_{mech} = P_{vent} - P_{cap} \quad (4.16)$$

Al saturarse, el elemento 1D ya no es capaz de drenar la resina de la malla principal. En efecto el extremo de dicho elemento tiene una permeabilidad muy baja, lo que permite cumplir con la condición de contorno y no permitir ninguna fuga de resina.

4.3.1.2. Modelización teniendo en cuenta el movimiento y/o la disolución de los huecos

Según esta hipótesis los huecos se encuentran en un estado transitorio hasta la polimerización. Son por lo tanto susceptibles de cambiar su forma, tamaño o ubicación bajo la influencia de fuerzas externas. Lundstrom observó así una disminución significativa de la cantidad de huecos cuando se deja fluir la resina después de la impregnación completa de la pieza [77]. El posterior flujo de resina asegura por lo tanto el transporte de las burbujas por advección. Además, proporciona un tiempo extra para disolver el exceso de surfactantes de las fibras. El mismo autor observó también el colapso y posteriormente la difusión de los huecos en la resina.

Antes de poder ser disueltos en la resina, el tamaño de los huecos debe caer por debajo de un umbral crítico que les dan la movilidad necesaria. Bajo la hipótesis, bastante conservadora de que los huecos se comportan según la Ley de los gases ideales, se puede asociar el volumen crítico a una presión crítica. Gourichon hizo uso de dicha presión crítica para la movilidad desde el punto de vista numérico [78].

Otra práctica empleada por Gebart y Lundstrom en sus investigaciones, es la de cerrar el punto de venteo y de seguir la inyección para aumentar la presión en el interior del molde. Este enfoque se denomina el packing. Después del packing, se vuelve a abrir el venteo para extraer el exceso de resina.

El enfoque utilizado por Chen se centra básicamente en parámetros físico-químicos tales como la viscosidad, la tensión superficial y el ángulo de contacto. Como conclusión se pudo observar que las burbujas se deforman mas fácilmente cuando se trata de resina con una tensión de contacto baja [79]. Por lo que los huecos son mas fáciles de evacuar. Este estudio señala también a la viscosidad como un parámetro significativo para la movilidad de los huecos: un valor alto aumenta la presión sobre las burbujas favoreciendo así su movilidad. Sin embargo, es necesario encontrar un compromiso ya que una viscosidad muy elevada limita la impregnación.

Oliveiro y sus colaboradores por su parte estudiaron el tamaño y la formas de los defectos en forma de huecos. Concluyeron que las burbujas circulares y de tamaño reducido tienen tendencia en concentrarse en las zonas alejadas del punto de inyección debido a su elevada movilidad [80]. Lundstrom por su parte, estudiando la morfología de las huecos en los composites a base de fibra de vidrio unidireccional, llegó a la conclusión de que existía una fuerte correlación entre la morfología de las burbujas y la fracción de volumen de fibras [77]. Hay destacar que estos estudios se llevaron a cabo desde un punto de vista experimental y que el fenómeno de colapso de las burbujas y de su disolución no fue modelizado.

4.3.2. Modelos bifásicos

Para este tipo de modelos, la mayoría de los estudios tienen en cuenta de forma explícita tanto la fase líquida (resina) como la fase gaseosa (aire). Chui y sus colaboradores propusieron un modelo para la formación y migración de los defectos en forma de vacíos macroscópicos en el flujo de resina. En su modelo, se refleja la inter-

acción entre el aire, la resina y el refuerzo. El movimiento del aire en el refuerzo es el resultado del movimiento de la resina y el modelo se basa varias hipótesis como la inmiscibilidad del aire y de la resina. También se desprecia el efecto de la capilaridad y las variables en juego se consideran constantes a través del espesor. El modelo del flujo introduce dos variables: S_a (saturación del aire) y S_r (saturación de la resina), teniendo en cuenta que las dos fases ocupan el conjunto de poros disponibles:

$$\begin{aligned}\phi &= 1 - \frac{V_f}{V_t} = \frac{V_a}{V_t} + \frac{V_r}{V_t} = 1 - V_f = S_a + S_r \\ S_a + S_r &= 1\end{aligned}\quad (4.17)$$

La conservación de la masa se expresa por lo tanto de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\phi \frac{\partial S_r}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{v}_r &= 0 \\ \phi \frac{\partial S_a}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{v}_a &= 0\end{aligned}\quad (4.18)$$

siendo v_r y v_a las velocidades respectivas de la resina y del aire, las ecuaciones anteriores están a su vez relacionadas al gradiente de presión por ecuación de Darcy:

$$\begin{aligned}\vec{v}_r &= -\frac{k_{rel,r}}{\mu_r} K \vec{\nabla} P \\ \vec{v}_a &= -\frac{k_{rel,a}}{\mu_a} K \vec{\nabla} P\end{aligned}\quad (4.19)$$

donde K es el tensor de permeabilidad del refuerzo. Se puede ver que, como en la modelización monofásica, reaparece la noción de permeabilidad relativa, en caso actual, este principio se aplica de forma independiente para cada fase. Las permeabilidades relativas dependen cada una de la saturación de la fase correspondiente. También se tiene en cuenta la viscosidad de cada fase. Con el fin de unir las dos ecuaciones, se introduce la velocidad total y el parámetro f_r , que representa el flujo fraccional de la resina:

$$\begin{aligned}\vec{v} &= \vec{v}_r + \vec{v}_a \\ f_r &= \frac{\frac{k_{rel,r}}{\mu_r}}{\frac{k_{rel,r}}{\mu_r} + \frac{k_{rel,a}}{\mu_a}}\end{aligned}\quad (4.20)$$

Reformulando el sistema, llegamos al sistema de ecuaciones de Buckley-Leverett:

$$\begin{cases} \phi \frac{\partial S_r}{\partial t} + \nabla \cdot (f_r v) = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \\ \vec{v} = - \left(\frac{k_{rel,r}}{\mu_r} + \frac{k_{rel,r}}{\mu_r} \right) K \cdot \vec{\nabla} \bar{P} \end{cases} \quad (4.21)$$

La modelización de la creación y migración de los defectos en forma de burbujas macroscópicas se realiza a través de los términos de permeabilidad relativas. En la mayoría de estudios se suele introducir unas permeabilidades relativas que dependen del nivel de saturación de cada fase, también se introduce una relación entre la permeabilidad relativa del aire y la presión local normalizada. La permeabilidad relativa del aire depende a su vez de la saturación del aire ($S_{a,rel}$) y de la presión normalizada (\bar{P}):

$$\begin{aligned} S_{rel,a} &= \frac{S_a - S_{resid,a}(\bar{P})}{1 - S_{resid,a}(\bar{P})} \\ \bar{P} &= \frac{P}{P_{vent}} \end{aligned} \quad (4.22)$$

siendo $S_{resid,a}(\bar{P})$ la saturación residual y que representa las burbujas atrapadas en el medio poroso.

4.4. Modelización de la etapa de curado

La predicción de la viscosidad de la matriz como función de la temperatura y del tiempo puede ayudar a encontrar el rango de temperatura y velocidad aceptable para lograr con éxito la impregnación de la tela sin degradación térmica de la resina. Para el análisis de llenado no isotérmico, se necesita un modelo que relaciona la viscosidad y la conversión de la resina. Además, debido a la baja viscosidad de los precursores, el parámetro más importante es la ventana de procesado antes de la polimerización in-situ. La entalpía de reacción y la cantidad de calor liberada durante la polimerización de la resina se obtienen a partir de la siguiente ecuación:

$$H_R = \int_0^{t_f} \left(\frac{dQ}{dt} \right); H = \int_0^{t_f} \left(\frac{dQ}{d\tau} \right) \tau, \quad (4.23)$$

donde t_f representa el tiempo necesario hasta finalizar la reacción de curado. El grado, a su vez, puede expresarse a partir de las siguientes ecuaciones propuesta por

Loos y sus colaboradores [63] [81]:

$$\beta = \frac{H}{H_R} \quad (4.24)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{dQ/dt}{H_r} \quad (4.25)$$

Por otra parte, el balance de calor se puede escribir como la siguiente expresión, que fue propuesta por Gupta y Abisset-Chavanne [82] [83]:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_r c_{pr} (q \cdot \nabla T) = \nabla \cdot (k \nabla T) + \rho_r \omega H_R \frac{d\beta}{dt} \quad (4.26)$$

donde T , ρ , C_p , k , ω y β representan respectivamente: la temperatura, densidad, calor específico, conductividad térmica, fracción volumétrica de resina y grado de curado. Para los posteriores cálculos numéricos, se han considerados los siguientes valores experimentales [84] [85]:

- H_R , entalpía de fusión de la matriz PA6: 188400J/kg
- k , conductividad térmica: 0,25W/mK

El calor específico de la resina es función del grado de polimerización [86]:

$$(c_p)_r = (1 - \beta)(c_p)_{CPL} + \beta(c_p)_{APA} \quad (4.27)$$

siendo:

- $(c_p)_{CPL}$, calor específico de la caprolactama: 2590J/(kg * K)
- $(c_p)_{APA}$, calor específico de la fase amorfa del AP-6: 0,25W/mK

Durante el llenado del molde, la viscosidad de la resina varía debido a la reacción de polimerización. También se puede ver en la ecuación 4.26, que la generación de calor provocada por la polimerización depende también del grado de curado y su cinética puede ser modelada a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{d\beta}{dt} = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \beta)^n \cdot (1 + B_0\beta) \quad (4.28)$$

En la ecuación anterior, A_0 es el factor pre-exponencial y se considera independiente de la temperatura. El factor pre-exponencial está relacionado con la cantidad de colisiones por unidad de tiempo entre las moléculas que reaccionan, es por la tanto un buen indicador de la eficiencia del catalizador utilizado. E y B_0 representan respectivamente la energía de activación y la constante autocatalítica que describe el efecto autoacelerante de la reacción (véase figura 4.5 y tabla 4.1). A su vez, n es el orden de reacción.

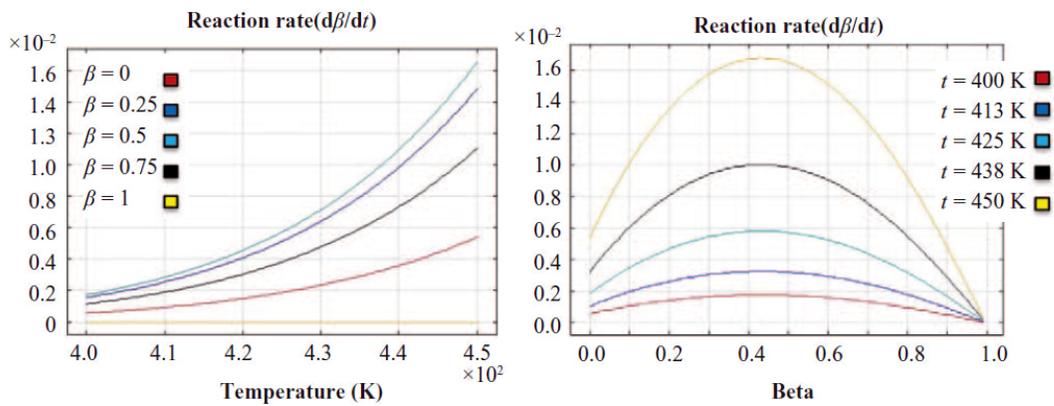


Fig. 4.5: Dinámica del cura como función del grado de curado y de la temperatura para una matriz AP. [87]

$T_{inj}(\text{°C})$	$T_{mol}(\text{°C})$	$A_0 (10^5/s)$	$E(\text{kJ/mol})$	n	B_0
85	160	3.6	67.4	1.09	11

Tabla 4.1: Parámetros cinéticos del modelo auto-catalítico una resina AP6.

4.5. Optimización numérica del contenido de defectos en forma de vacíos

Se ha comprobado el efecto nefasto que pueda tener la presencia de defectos en forma de vacíos sobre las prestaciones mecánicas de las piezas de composite. Existen gran cantidad de investigaciones que hacen hincapié sobre la formación de micro y macro cavidades, y se ha demostrado que, como se ha visto en la sección 4.3 que las

macro-cavidades tienden a formarse durante las inyecciones a caudales bajos debido a que los efectos capilares son predominantes; mientras que las micro-cavidades se generan a caudales de inyección elevados. Por otra parte, algunas investigaciones relacionan la formación de este tipo de defectos con el número capilar modificado. Desde el punto de vista de la fabricación industrial, parece más práctico basarse en este concepto.

El método propuesto por E.Ruiz y sus colaboradores para la optimización del contenido de micro/macro vacíos se basa en el concepto del número capilar modificado para controlar la velocidad de inyección[88]:

$$C_a^* = \frac{\mu v}{\gamma \cos(\theta)} \quad (4.29)$$

Despejando la velocidad en la ecuación anterior se obtiene:

$$V_{imp}^{opt} = \frac{C_a^* \gamma \cos(\theta)}{\mu} \quad (4.30)$$

La formulación matemática de la saturación en los procesos LCM debe tener en cuenta la interacción entre la resina y el aire, es básicamente un caso de flujo bifásico. Para el análisis de la formación de defectos en forma de vacíos durante el proceso de impregnación, García y sus colaboradores propusieron una solución unidimensional basada en un flujo bifásico [74]. Este modelo lleva a introducir una permeabilidad relativa función de la saturación y una ecuación modificada de la saturación que a su vez es una ecuación de advección-difusión que incluyen los efectos de los fenómenos capilares y viscosos. Combinando la ecuación de Darcy y la conservación de la masa, se obtiene una ecuación de saturación que en su forma general se expresa de la siguiente forma:

$$\phi \frac{\partial S}{\partial t} + \nabla \cdot (q_r f(S)) = -\nabla \cdot (D_{cf}(S) \nabla S) \quad (4.31)$$

siendo S el grado de saturación del refuerzo. A su vez la velocidad total se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$q_T = q_r + q_a \quad (4.32)$$

En la ecuación los subíndices r y a designan respectivamente la fase líquida (resina) y la fase gaseosa (aire). $D_{cf}(S)$ es el coeficiente de difusividad debido a la capilaridad. Nótese que es un término no lineal y viene definido por la siguiente expresión:

$$D_{cf}(S) = f(S)\gamma_a(S)\frac{\partial p_c}{\partial S} \quad (4.33)$$

siendo $p_c(S) = p_a - p_r$. El flujo fraccional de resina $f(S)$ se obtiene como:

$$f(S) = \frac{\gamma_r(S)}{\gamma_r(S) + \gamma_s(S)} \quad (4.34)$$

Por otra parte la movilidad de las fases viene expresada por:

$$\gamma_j(S) = \frac{K_{Rj}(S)SK}{\mu_j} \quad (4.35)$$

siendo $K_{Rj}(S)$ la permeabilidad relativa de la fase j , μ_j la viscosidad y finalmente K la permeabilidad del refuerzo.

Para la optimización del contenido en vacíos, en esta presente tesis, se asumen unas condiciones isotérmicas. La ecuación 4.31 se combina con las ecuaciones elípticas de presión y velocidad de la resina. Cabe destacar la permeabilidad relativa debe ser obtenida considerando una mezcla de aire y resina como refleja la ecuación -. Los detalles acerca de este método pueden ser consultados en los trabajos de Gascón y sus colaboradores [89][90]. En el contexto del llenado del molde, la simulación numérica hace intervenir los siguientes operaciones para cada paso de tiempo:

- Se calcula la distribución de la presión mediante el método de los elementos finitos basándose en la ecuación resultante de la combinación de la ecuación de Darcy y de la conservación de la masa para la fase líquida (resina):

$$\nabla(K_R(S)\nabla p) = \frac{\phi\mu}{K} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (4.36)$$

- Después se obtiene el campo de velocidad a partir de la Ley de Darcy
- Y finalmente se actualiza la distribución de la saturación integrando la ecuación 4.31 utilizando la técnica Flux Limiter empleada por García [74]

4.6. Caso de aplicación de la optimización a la simulación de fabricación

4.6.1. Contexto del estudio

El presente estudio se ha llevado a cabo después de la concepción de la pieza y de su correspondiente molde. Por lo tanto el refuerzo está totalmente definido y también el molde. Se trata de explorar la posibilidad de sustituir las matrices convencionales por una matriz AP-6 con el fin de obtener una pieza que sea reciclable. En efecto, con una matriz termoplástica siempre se tiene el recurso de triturar la pieza al final de su ciclo de vida y poder reprocesarla.

Las simulaciones presentadas en este trabajo se llevaron a cabo mediante el software de simulación PAM-RTM. Este código de simulación permite concebir y optimizar nuevas herramientas para las líneas de producción de materiales compuestos que utilicen de tecnologías de moldes cerrados. Es una herramienta que permite simular la etapa de llenado de moldes. El ingeniero puede elegir la mejor estrategia ya que el programa permite obtener prácticamente todos los parámetros necesarios para un diseño óptimo:

- cálculo de la presión en el interior del molde, para determinar y optimizar los tiempos de llenado
- visualización de las zonas secas, esta característica del software es fundamental para optimizar la posición y el número de puntos de inyección
- visualización de la cartografía de defectos en forma de vacíos
- tiempos de polimerización

Mediante PAM-RTM se ha realizado unas simulaciones complejas de la etapa de conformado de la pieza, especialmente el llenado del molde. Debido al tipo de fluido, una resina termoplástica AP6, se ha tratado con flujos bajo condiciones no isotermas. El refuerzo elegido ha sido un apilamiento de fibras de basalto. Estas condiciones de simulación implican resolver las ecuaciones correspondientes a los conceptos enumerados a continuación:

- Ecuación de Darcy + Conservación de la masa
- Transferencia de calor
- Cinética de curado
- Contenido en vacíos y su posterior optimización

4.6.2. Presentación de la pieza

El estudio se centra en una pieza del sistema presentado en la figura- . Se trata del techo de un triciclo de tracción eléctrica. El techo tiene una longitud de 1245 mm , un ancho de 500 mm y una altura máxima de 300 mm. El techo esta destinado a servir de soporte para la instalación de un módulo de placas solares, el análisis mecánico se ha llevado a cabo de manera de forma a poder determinar el número de capas y el tipo de drapeado necesario para cumplir con los requisitos estructurales.

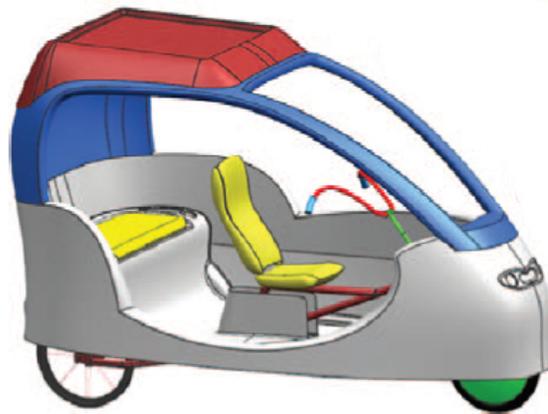


Fig. 4.6: Conjunto triciclo

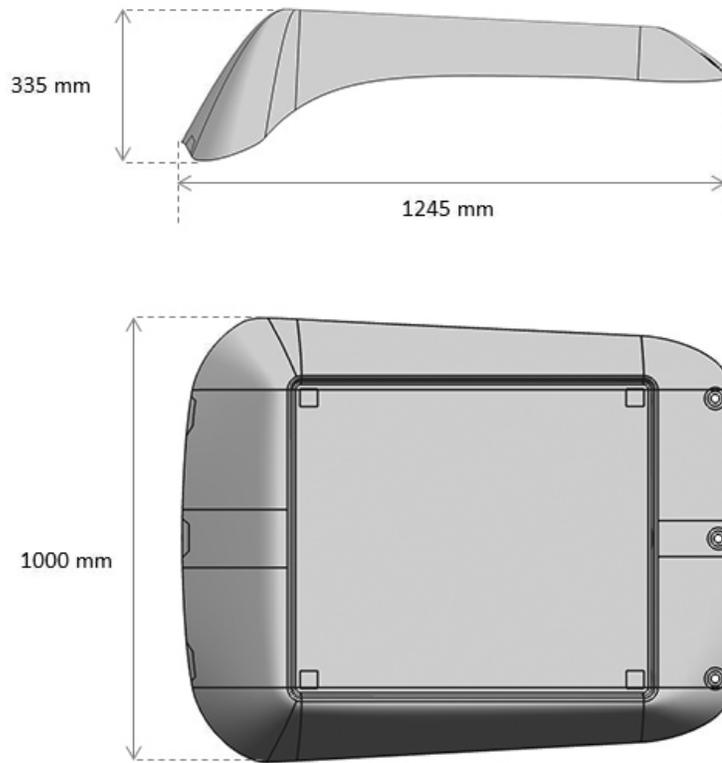


Fig. 4.7: Detalle del techo.

4.6.2.1. Contexto y objetivos del estudio

El presente estudio se ha llevado a cabo después de la concepción de la pieza y de su correspondiente molde. Por lo tanto el refuerzo está totalmente definido y también el molde. Se trata de explorar la posibilidad de sustituir las matrices convencionales por una matriz AP-6 con el fin de obtener una pieza que sea reciclable. En efecto, con una matriz termoplástica siempre se tiene el recurso de triturar la pieza al final de su ciclo de vida y poder reprocesada. El primer sistema del cual se dispone en el laboratorio es un sistema de inyección controlado por presión, por lo que en un primer análisis se reproduce las condiciones de dicho sistema para poder analizar la cartografía del contenido en huecos. Posteriormente,

4.6.2.2. Mallado para la simulación del llenado

Antes de realizar la malla que sirve de soporte para la simulación del llenado, se corrige la geometría simplificando algunos detalles del modelo original (eliminación de los agujeros para la fijación por ejemplo, como se ve en la figura 4.9). El mallado se realiza a partir de elementos triangulares lineales y luego se traduce al formato *unv* utilizando el software de CAE NX7 UNIGRAPHICS, para cumplir con los estándares de PAM-RTM. La malla final se muestra a continuación en la figura 4.10, se compone de 18419 elementos y de 9315 nodos.

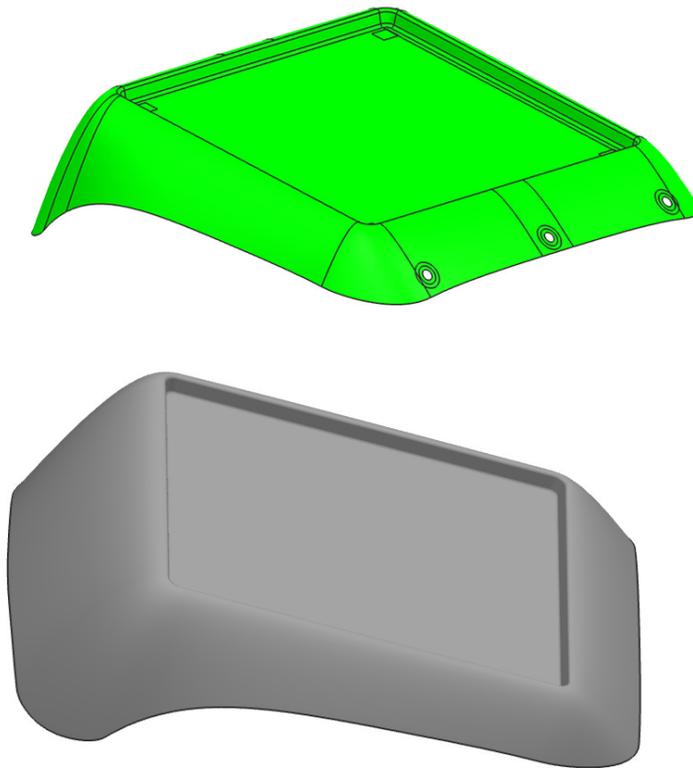


Fig. 4.8: Etapa previa al mallado: simplificación de la pieza original.

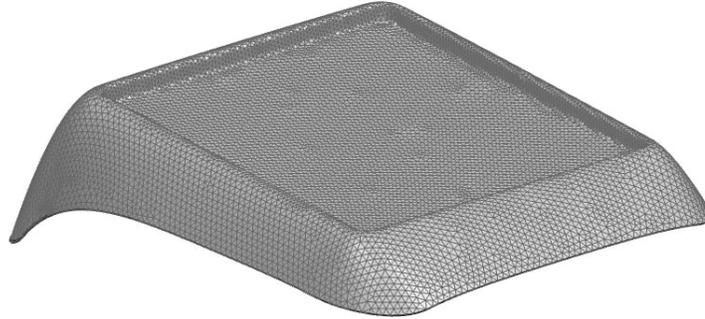


Fig. 4.9: Vista de la malla

4.6.2.3. Efecto de borde

Para tener en cuenta los efectos de borde durante el llenado la malla tiene que incluir un espacio entre el borde del molde y el refuerzo. Este espacio actúa entonces como un canal preferencial durante el llenado del molde, la figura 4.11 muestra un detalle del canal preferencial realizado a la malla utilizada. En la zona del canal preferencial, la permeabilidad es más elevada que la del propio refuerzo. Además este hecho cambia el patrón de llenado acercándolo a la realidad. La integración del canal preferencial denominado comúnmente *race-tacking*, requiere la realización de una malla diferente. En el caso presentado dicho canal tiene un ancho de 3 mm. El principal obstáculo para el modelado de los efectos de borde está en la diferencia entre la permeabilidad del medio poroso y la del canal preferencial. En efecto, el flujo de resina se modela de manera diferente en función de cada zona. Un enfoque simple pero fiable fue desarrollado por Hammami y sus colaboradores [91]. Según dicho enfoque, el canal se representa como un medio poroso y con la condición de que el ancho de dicho canal no esté por debajo de un valor crítico, es posible obtener una aproximación de la permeabilidad:

$$K_c = \frac{d^2}{12} \quad (4.37)$$

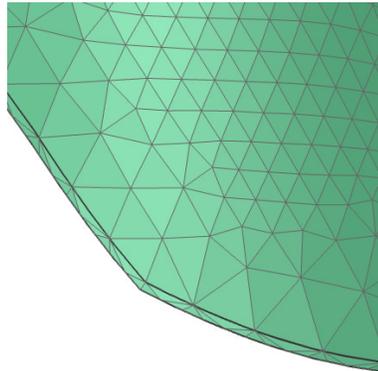


Fig. 4.10: Mallado del perímetro para simular el canal preferencial a lo largo de del borde de la pieza

4.6.3. Metodología

En situación isoterma la velocidad de Darcy depende únicamente de la viscosidad de la resina. Por lo tanto el patrón de llenado será idéntico para cualquier resina siempre que su viscosidad no cambie. Además la ecuación de Darcy nos indica que tanto la viscosidad como la permeabilidad son factores lineales, por lo que solo cambiarán los tiempos de llenado: dichos tiempos de llenado se verán acelerados para el caso de un refuerzo con un valor alto de permeabilidad o para el caso de una resina de baja viscosidad. Por lo contrario, cuando se tienen refuerzos con valores de permeabilidad bajos o resinas de alta viscosidad, el llenado se ve ralentizado. El proceso de polimerización de la matriz AP6 es un proceso que se realiza utilizando un molde precalentado, por lo tanto es un caso de inyección no isoterma. Para representar el cambio del valor de la viscosidad como función de la temperatura y del grado de curado se hará uso de la siguiente expresión:

$$\mu(T, \beta) = 2,7 \times 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{3525}{T} + 17,5 \cdot \beta\right) \quad (4.38)$$

El refuerzo considerado es un tafetán de fibras de basalto de con unos valores de permeabilidad principal de: $K_1 = 1,56^{-11} m^2$ y $K_1 = 1,49^{-11} m^2$. Dicho valores fueron obtenidos experimentalmente utilizado el montaje presentado en el capítulo

dos.

Con el fin de demostrar la influencia de la velocidad de llenado sobre el contenido de vacíos y por lo tanto de la calidad de la impregnación, los siguientes parámetros se han utilizado en el módulo de optimización de PAM-RTM [87]:

- Macro-vacíos: $V_M = -154,4v + 12,82$
- Micro-vacíos: $V_M = 100,5v + 1,27$
- Coeficiente de efectos capilares: 0,02
- Número capilar modificado: $Ca^* = 0,0069$

4.7. Resultados

La Figura 4.11 ilustra la estrategia de llenado, que básicamente consiste en una inyección puntual teniendo en cuenta los efectos de borde. Una primera inyección a presión constante se realiza para disponer de una referencia. La presión de inyección es de 3 Bar. El tiempo de llenado se ve en la figura 4.12(a), siendo este de 19.3 s. El siguiente caso es el de una simulación a caudal constante, para esta simulación de ha fijado el caudal a $2e^{-4} m/s$. En la figura 4.13(a), se puede observar el tiempo de llenado para el caso de inyección a caudal constante. La última simulación hace uso del modulo de optimización de la velocidad del frente de avance. Los parámetros descritos en la sección anterior son los datos de partida para este tipo de simulación. La idea detrás de esta simulación es de proporcionar al usuario la velocidad ideal de inyección, optimizando el contenido en vacíos. Los tiempos de llenado de esta simulación se reflejan en la figura 4.13(a).

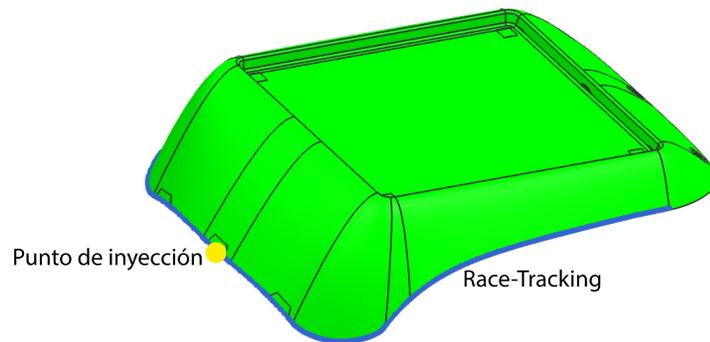


Fig. 4.11: Estrategia de inyección para la simulación del llenado.

Los resultados de la comparativa entre la inyección a presión constante y a caudal constante muestran que para ambos casos la tasa de macro-vacíos es bastante elevada a pesar de la diferencia de las condiciones de inyección (figura 4.12 (c) y figura 4.12(c)). Al comparar las gráficas de las figuras 4.11(d) y 4.12(c), se puede observar una notable reducción de la velocidad de avance para el caso de la inyección a caudal constante. Eso sugiere que una inyección demasiado lenta aunque sea constante, tiene a crear macro-vacíos.

4.7. Resultados

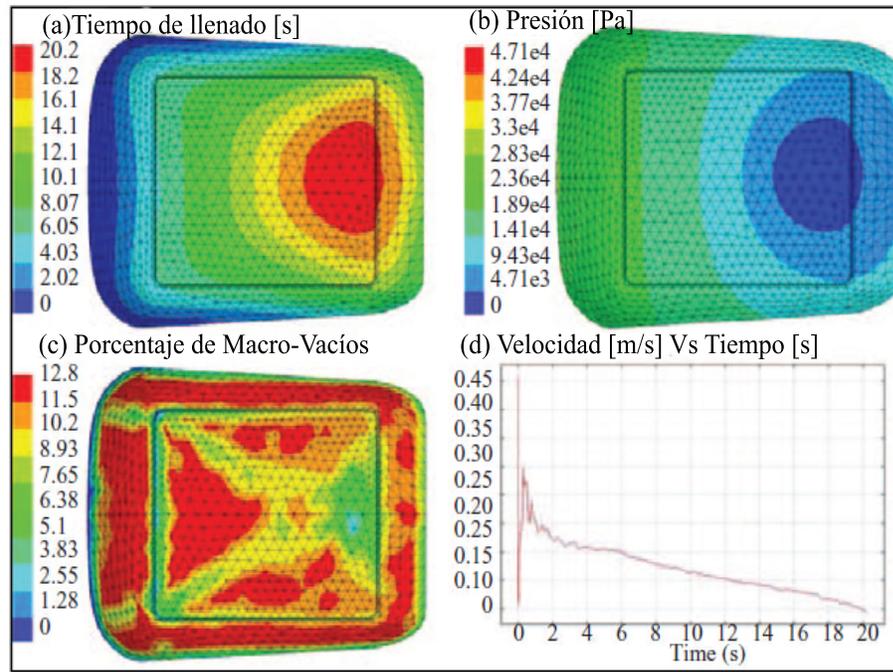


Fig. 4.12: Simulación de llenado a presión constante, $P_{inj} = 3Bar$

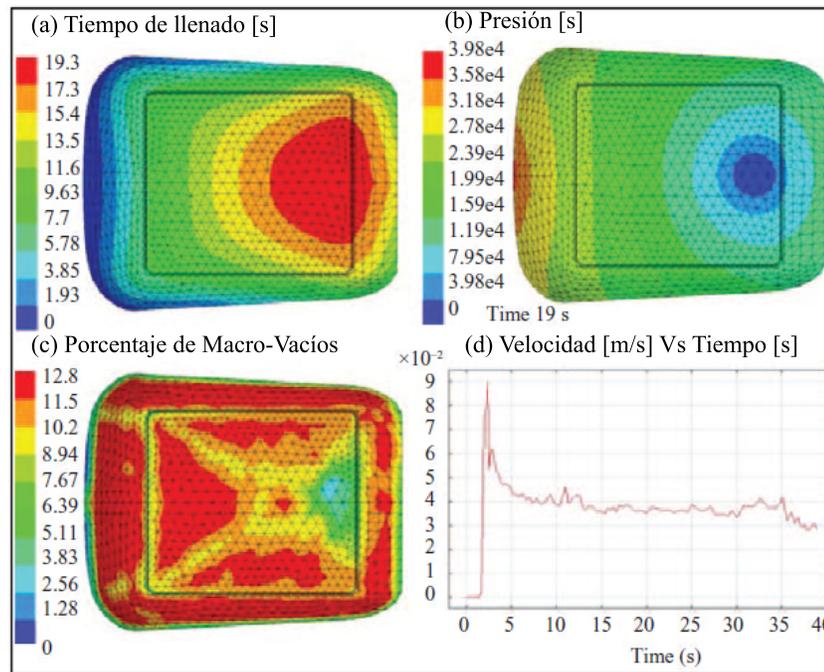


Fig. 4.13: Simulación de llenado a caudal constante, $c = 2e^{-4}m/s$

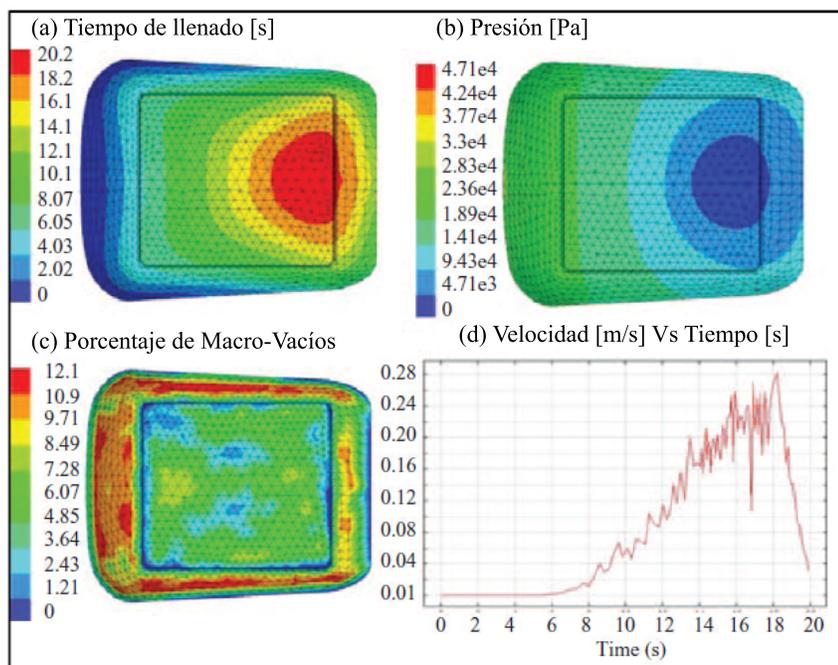


Fig. 4.14: Simulación de la optimización de la velocidad del frente de avance

Capítulo 5

Materiales compuestos a partir de matrices Epoxi y pCBT reforzadas con fibras de basalto: comportamiento frente a impacto de baja velocidad

5.1. Introducción

Prácticamente todas las estructuras ingenieriles son susceptibles de sufrir cargas de impacto durante su vida útil. La respuesta del material en estas condiciones depende de diversos factores, entre otras cosas la geometría de las piezas, la masa y la velocidad del impactor, y la frecuencia de los impactos. Debido a su elevada resistencia y rigidez, y su buena capacidad de absorción de energía los materiales compuestos suelen tener un buen comportamiento frente a impactos. Las fibras tradicionales como el carbono o el vidrio sufren de una falta de elasticidad, por lo que hasta los impactos sin penetración pueden producir la rotura del refuerzo, provocando una reducción drástica de las prestaciones mecánicas. Por otra parte, las matrices termoplásticas tienen la ventaja de tener unos límites elásticos lo bastante elevados para reducir su sensibilidad a los impactos. En este capítulo se propone la combinación de

una matriz termoplástica y de un tejido de basalto para la fabricación vía VARTM para la obtención de un composite, posteriormente se realiza una caracterización frente a impactos de baja energía incidente.

5.2. Estudio bibliográfico

5.2.1. Materiales compuestos a matriz polimérica

El diseño de materiales compuestos basados en matrices poliméricas requiere el dominio de dichos materiales, lo que incluye todas las características desde la química de síntesis hasta las características finales pasando por la etapa de inyección. Los polímeros son compuestos orgánicos, cuya estructura en forma de cadena de carbono se caracteriza por su celda unitaria llamada monómero (A). Cuando todas las celdas unitarias son idénticas, se denominan homopolímeros (-A-A-A-), por lo contrario cuando las celdas unitarias son diferentes químicamente, se suelen llamar copolímeros. Por otra parte, dos tipos de copolímeros pueden ser obtenidos: los copolímeros estadísticos, cuando las moléculas se encadenan de forma aleatoria (-A-A-B-A-B-B-A-) y los copolímeros en bloque (-A-A-A-B-B-B-). Los polímeros son por ende, una combinación de varias cadenas macromoleculares donde su consistencia se consigue mediante la acción de dos tipos de interacciones. Los enlaces intramoleculares fuertes son enlaces covalentes entre los átomos de la cadena, con una energía de disociación del orden de unos cientos de kJ/mol; las conexiones entre las cadenas están aseguradas por unos enlaces más débiles (de Van der Waals) cuyas energías de disociación son del orden del kJ/mol. Este tipo de enlace es posible gracias a la presencia de un átomo de hidrogeno H y de otro átomo cargado negativamente. Los polímeros se sintetizan en forma de arreglos regulares o no de cadenas lineales. Estos arreglos pueden a su vez adoptar dos estados; un estado cristalino en el cual las cadenas pueden adoptar una posición regular, ordenada y compacta, básicamente en estado cristalino el material define una red cristalina periódica en las tres direcciones del espacio. En estado amorfo, las cadenas se disponen de forma desordenada, las cadenas vecinas están entrelazadas.

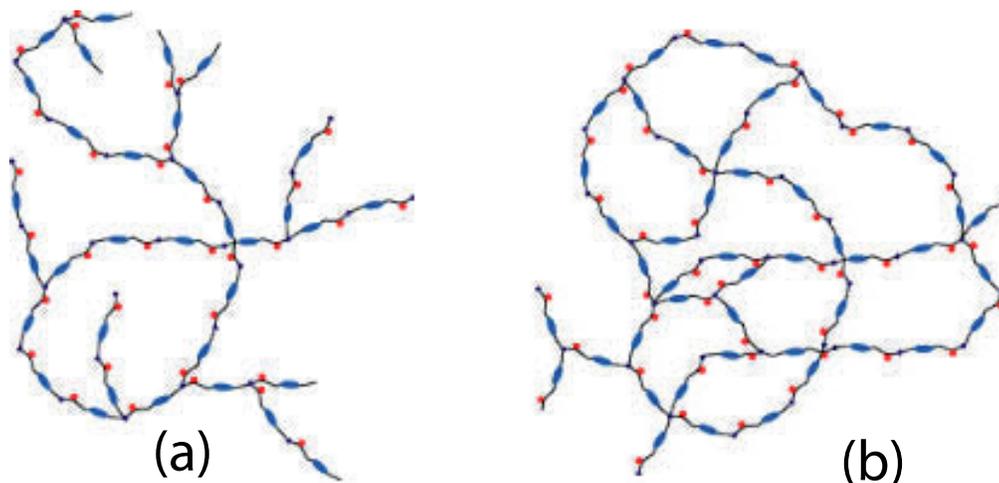


Fig. 5.1: Estructura polimérica: (a) ramificada - (b) reticulada

5.2.1.1. Polímeros amorfos y polímeros cristalinos

Los polímeros se clasifican a menudo como amorfos o cristalinos, aunque lo adecuado sería clasificarlos en función del grado de cristalinidad. El grado de cristalinidad afecta a muchas de las propiedades de los polímeros. A su vez, el grado de cristalinidad puede verse influenciado por algunas características de las materias primas y algunos aspectos de procesos de obtención de los materiales de la matriz. Por el ejemplo, el peso molecular afecta en gran medida la cristalinidad de los polímeros. El peso molecular es un buen indicador de la longitud de las cadenas moleculares en un material. Para un material plástico, el peso molecular se sitúa entre 10,000 y 1,000,000. Cuanto más alto sea el peso molecular, menor será el grado de cristalinidad. El peso molecular depende también del tiempo disponible para que se produzca la polimerización.

La cristalización se produce cuando se le aplica un ciclo térmico al polímero. La figura siguiente ilustra el cambio de rigidez que sufre el polímero en función de la temperatura y del grado de cristalinidad. Dependiendo del tipo de polímero, podemos distinguir dos temperaturas relacionadas con las propiedades físicas de dicho polímeros: la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_f). Estas temperaturas nos aportan información sobre el estado del material en función de la temperatura [92].

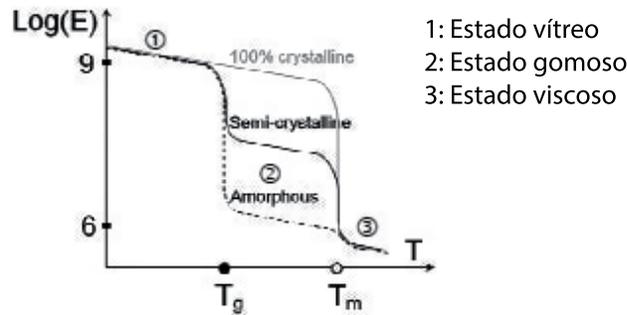


Fig. 5.2: Evolución del módulo de Young en función de la temperatura y del grado de cristalinidad

■ Polímeros amorfos

Los materiales amorfos no tienen un orden establecido en su estructura molecular. A bajas temperaturas, un polímero amorfo tiene un comportamiento vítreo mientras que a temperaturas elevadas tiene un comportamiento similar al de un caucho (viscoso). La transición entre estos dos estados se realiza cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea (T_g). A esta temperatura, la energía aportada sirve para desenredar las cadenas [93] [92]. Para un polímero amorfo, no existe ningún requisito especial en cuanto a la velocidad de calentamiento o de enfriamiento, lo cual representa una ventaja desde el punto de vista del procesamiento. En general, las propiedades mecánicas de estos polímeros son más bajas que las de los polímeros semi-cristalinos. Sin embargo, se puede observar una mejor resistencia a la fluencia y un mejor comportamiento a impacto.

■ Polímeros semi-cristalinos

No existe ningún polímero totalmente cristalino, ya que no podrían ser disueltos a causa de la estructura altamente organizada que tendrían. Los polímeros se consideran semi-cristalinos a partir del 80% de cristalinidad. Los materiales

cristalinos tienen una estructura altamente organizada, además de tener unas componentes moleculares sólidamente entrelazadas.

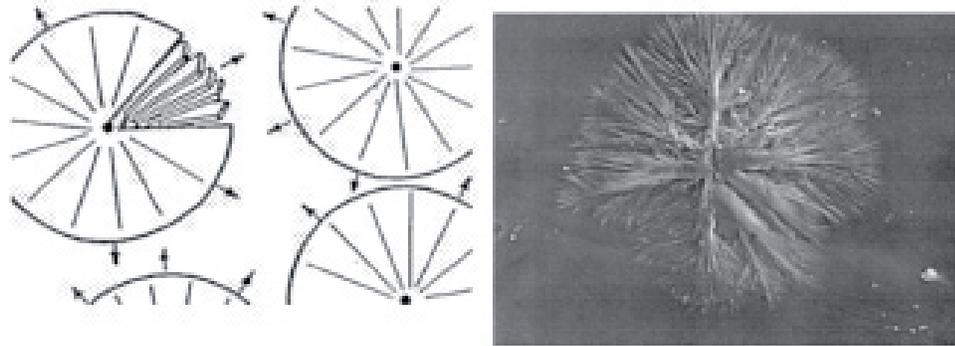


Fig. 5.3: Formación de esferulitas en un polímero semi-cristalino [94]

Cuando un polímero solidifica a partir de una masa fundida, los cristales forman unos cristalitas que inician su nucleación a partir de un centro de germinación (monocristal) y crecen en tres dimensiones según una orientación cristalográfica radial hasta interferir entre ellos. Así, la forma final de la estructura es similar a una esfera. Las zonas de cristalinidad, llamadas esferulitos tienen una forma y unas dimensiones que pueden variar (véase figura 5.3). La longitud de las cadenas poliméricas contribuye a su capacidad para cristalizar [95]. Los polímeros semi-cristalinos tienen por lo tanto una temperatura de transición vítrea, T_g (característica de la zona amorfa) y una temperatura de fusión T_f (característica de la fusión de los cristalitas). Sin embargo, tiene inconvenientes importantes: el grado de cristalinidad y las propiedades del material dependen de la velocidad de enfriamiento. Esto complica su aplicación en comparación con los polímeros amorfos. Básicamente, las propiedades del material final varían de acuerdo con los parámetros de procesado. Por lo general, cuanto más bajo es el grado de cristalinidad y más rápida la velocidad de enfriamiento, peores serán las propiedades mecánicas. Para concluir esta sección, cabe destacar que todos los polímeros termoestables son amorfos, mientras que los polímeros termoplásticos pueden ser amorfos o semi cristalinos. Esta característica es importante porque determina en gran medida la respuesta del material compuesto obtenido a partir de dicho polímero.

5.2.2. Técnicas de producción de materiales compuestos a partir de matrices termoplásticas

Uno de los principales inconvenientes a la hora de desarrollar aplicaciones basadas en materiales compuestos, a partir de matrices termoplásticas reforzadas con fibras largas, es la elevada viscosidad de dichas matrices [87]. Conseguir una buena adhesión fibra/matriz es un requisito clave para la obtención de materiales compuestos de altas prestaciones [96] [8]. Sin embargo, lograr una buena impregnación de las fibras por una resina termoplástica puede ser un verdadero desafío ingenieril debido a las altas viscosidades que suelen tener estas matrices. Además, hay que tener en cuenta que el procesado de termoplásticos en general, requiere altas temperaturas y presiones muy elevadas. Como se ha mencionado anteriormente, la impregnación adecuada del refuerzo por la resina es una de las etapas más determinantes en los procesos de producción de materiales compuestos estructurales [97]. Como lo muestra la ecuación de Darcy, la velocidad de impregnación depende de la viscosidad de la resina. También, podemos definir una longitud de flujo L , representando la distancia que debe recorrer la resina para conseguir la impregnación completa del refuerzo. Considerando un flujo unidimensional, la Ley de Darcy se puede expresar como:

$$u_{res} = \phi \frac{dL}{dt} = -\frac{K}{\eta} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (5.1)$$

siendo

u_{res} = velocidad superficial de la resina

ϕ = porosidad del refuerzo

L = distancia impregnación según x

$\frac{\partial P}{\partial x}$ = gradiente de presión

Mediante la integración de la ecuación anterior y suponiendo una permeabilidad constante, el tiempo requerido para impregnar completamente el refuerzo puede ser aproximado como:

$$t = \phi \frac{\eta L^2}{2K(P_i - P_0)} \quad (5.2)$$

donde

P_i = presión de inyección

P_0 = presión atmosférica

Teniendo en cuenta que la viscosidad de las resinas termoplásticas es de tres órdenes de magnitud mayor que en el caso de las resinas termoestables, se puede deducir que los sistemas termoplásticos no se pueden procesar aplicando directamente las técnicas utilizadas para resinas termoestables.

Es cierto que los tiempos de inyección se pueden acelerar aumentando la presión de inyección, pero se corre el riesgo de dañar o variar la orientación las fibras reduciendo así las propiedades mecánicas del material final. Inyectar a presiones elevadas conlleva también a hacer uso de moldes mucho más robustos y caros. Además la permeabilidad disminuye conforme aumenta la presión de inyección, lo que dificulta aún más la impregnación.

La ecuación demuestra también que el factor que más influye sobre los tiempos de inyección es el término L^2 , por lo tanto una solución adecuada sería minimizar la longitud de impregnación. En base a esta consideración, se han desarrollado diferentes técnicas con el fin de producir de manera rentable materiales compuestos basados en resinas termoplásticas. La mayoría de estas técnicas consistan de dos etapas [15]:

- la primera etapa consiste en un proceso de impregnación para la producción de preformas en forma de cintas o rollos de refuerzos (unidireccional o tejidos), se suelen llamar comúnmente pre-impregnados.
- La segunda etapa, consiste en un proceso de moldeo y seguido de una etapa de consolidación utilizando una combinación de calor y presión mediante autoclave o utilizando una prensa.

Durante los últimos años hemos podido asistir al desarrollo de una nueva vía de producción de materiales compuestos a partir de resinas termoplásticas reforzadas con fibras largas denominado *procesado reactivo* [15] [13] [14]. El procesado reactivo combina las técnicas básicas de procesado y las ventajas asociadas con los termoestables con las ventajas que aportan los materiales termoplásticos (véase sección 4.2.1).

Debido a la baja viscosidad inicial que tienen, los sistemas polimerizados in-situ pueden ser procesados a baja presión, a diferencia de las técnicas clásicas de obtención de materiales compuestos a base de matriz termoplásticas [98].

Además, existe la posibilidad de crear un enlace químico entre las fibras y la matriz, lo que aumenta la resistencia de la interfaz fibra/matriz. Por otra parte, el procesado reactivo es apto para obtener piezas estructurales mediante técnicas de moldeo por transferencia de resina (LCM). Otra ventaja asociada, es la posibilidad de añadir al monómero nanopartículas en las etapas previas a la polimerización con el fin de obtener un material compuesto reforzado con mejores prestaciones.

5.2.3. Polimerización *in-situ* del butilén tereftalato cíclico

El butilén tereftalato cíclico es un sistema de oligómeros cíclicos que se puede encontrar en varios formatos (polvo o granza) y es apto para ser utilizado como material de matriz termoplástica para la obtención de materiales compuestos [99] [100] [101] [102]. El CBT es capaz de polimerizar formando polibutilén tereftalato (pCBT) mediante una polimerización por apertura de anillo, mas conocido por su designación en ingles Ring-Opening Polymerization (ROP).

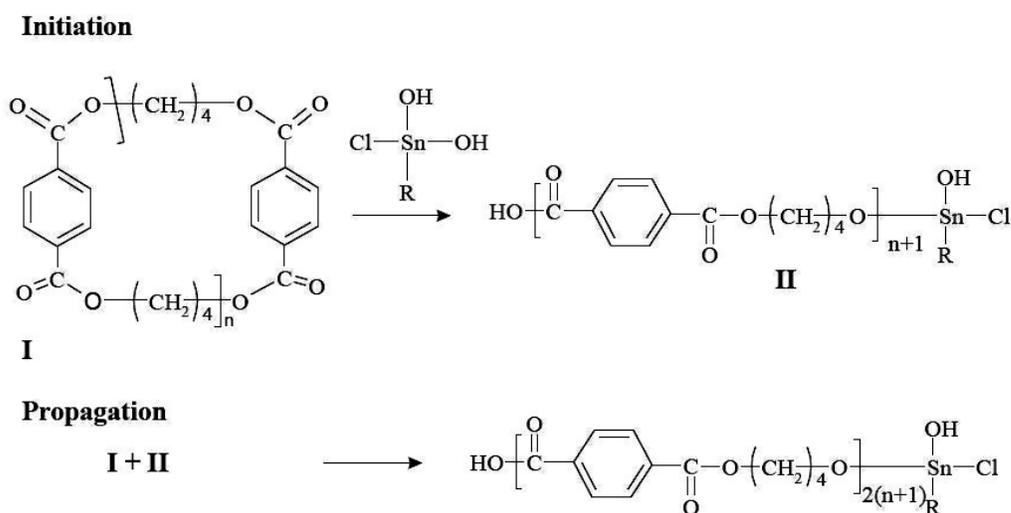


Fig. 5.4: Polimerización mediante apertura de anillo [99]

Una polimerización por apertura de anillos significa que los monómeros u oligómeros tienen una forma de anillo antes de la polimerización (Figura 5.4). Durante el proceso de polimerización de estos anillos se abren y se combinan con el catalizador para formar un PBT macrocíclico o lineal dependiendo del catalizador. Cuando este proceso ocurre durante la etapa de la fabricación, se denomina polimerización in-situ. Antes del proceso de polimerización por apertura de anillo propiamente dicho, el material fundido tiene una viscosidad similar a la del agua ($\sim 10^{-2}$ Pa.s)[103]. Esta baja viscosidad se debe al bajo peso molecular que presenta el material en la etapa previa a la polimerización. Cabe recordar que para la impregnación de refuerzos en forma de fibras largas o tejidos, es necesario disponer de una resina con una viscosidad inferior a 1 Pa.s. Como se ha mencionado anteriormente, los termoplásticos convencionales tienen unas viscosidades cercanas a $10^2 - 10^4$ Pa.s y se suelen utilizar en combinación con fibras cortas.

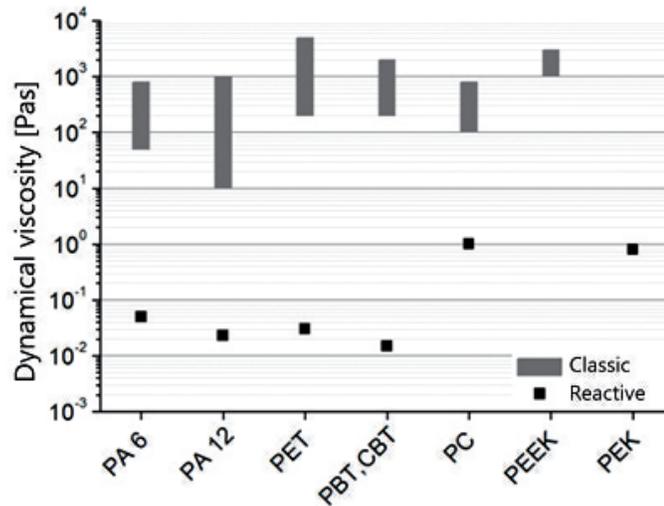


Fig. 5.5: Viscosidad dinámica de polímeros termoplásticos tradicionales y reactivos

De acuerdo con el trabajo de Hull [104], los catalizadores más efectivos para la polimerización por apertura de anillo del CBT, para obtener pCBT son los derivados del estaño y del titanio. Además, el proceso se realiza sin generación de subproductos.

El proceso de polimerización se caracteriza por una fase inicial, durante la cual los

oligómeros cíclicos se abren por los efectos del calor y del catalizador para formar finales de cadena activos [105] [106]. La otra fase característica es la propagación, es básicamente una especie de polimerización en cadena, que continua hasta que se agoten todos los oligómeros cíclicos llegando así a la rotura del equilibrio anillo-cadena [107] [108]. El polímero resultante, después de la polimerización, es químicamente idéntico al PBT pero con un peso molecular y un grado de cristalización diferentes.

5.2.4. Respuestas de laminados sometidos a impacto de baja velocidad

Existe una multitud de estudios relativos al estudio de la respuesta de los laminados de materiales compuestos sometidos a impacto. Dicha respuesta puede ser descrita en función de la fuerza axial que sufre el impactor. Algunos autores sugieren la aplicación de un filtro para disimular los modos de vibración intrínsecos al propio dispositivo de ensayo, sin embargo es posible que la aplicación de dichos filtros pueda esconder cierta información como sería la caída repentina de la fuerza de contacto asociada con la aparición de daño en forma de delaminación [109] [110].

Como propone Belingardi, las curvas respuestas de la fuerza de contacto durante un ensayo de impacto se pueden agrupar en tres casos: el primero donde el impactor rebota, un segundo caso donde el impactor es parado en seco y por último, el caso donde la probeta es perforada por el impactor [111]. En caso de rebote del impactor, este último impacta la probeta y vuelve en sentido opuesto. El experimento concluye cuando la fuerza medida por el impactor se anula. La deformación máxima de la probeta es alcanzada cuando la velocidad del impactor se anula.

Como se puede observar en la figura, la curva fuerza-tiempo presenta dos puntos característicos. En el primer punto, la curva presenta unas oscilaciones pronunciadas provocadas por el inicio de los primeros daños del material. El segundo punto se caracteriza por una caída repentina de la fuerza de contacto seguida por un aumento siguiendo una pendiente menos pronunciada. Este segundo umbral, representa la aparición de daños más severos que afectan notablemente el comportamiento global del material y se denomina umbral de delaminación [110].

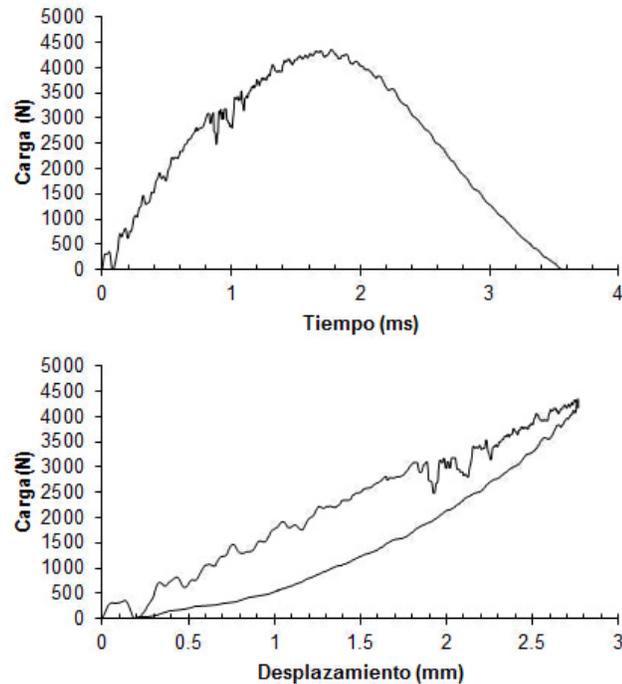


Fig. 5.6: Respuestas clásicas de probetas a sometidas a impacto con rebote del impactor

Cuando el impactor entra en contacto con la probeta, este le proporciona energía incidente al impactar; esta misma energía es a veces devuelta al impactor que vuelve a su posición inicial: es el fenómeno del rebote. La diferencia entre energía incidente y la energía restituida al impactor es la energía absorbida, dicha energía es empleada principalmente en los mecanismos de degradación del material. Esta energía absorbida es equivalente al área del bucle cerrado formado por la curva de la fuerza de contacto en función del desplazamiento del impactor. A medida que aumente la energía de impacto, la curva fuerza-desplazamiento va cambiando de perfil dependiendo de la porción de energía incidente absorbida por los diferentes mecanismos de disipación. Cuando toda la energía incidente es absorbida, la curva fuerza-desplazamiento deja de formar un bucle cerrado y en el caso de la curva fuerza-tiempo, podemos observar una asimetría muy marcada, en efecto a diferencia del caso en el cual el impactor rebota, el valor de la fuerza de contacto sigue disminuyendo después de alcanzar el valor pico.

Cuando la energía incidente es suficiente para provocar la perforación de la probeta por el impactor, el desplazamiento del mismo se convierte en monótono. La disipación de energía del material por fragmentación se sustituye por la fricción de Coulomb (la aceleración del impactor es constante, velocidad se vuelve lineal en el tiempo). La señal de la fuerza de contacto aquí es similar al del caso de la penetración sin perforación, pero tiene unas oscilaciones de gran amplitud cuando el proyectil atraviesa la placa (Figura 5.7). La curva de fuerza / desplazamiento ya no es un bucle cerrado y su área representa la absorción de energía por la fragmentación del material.

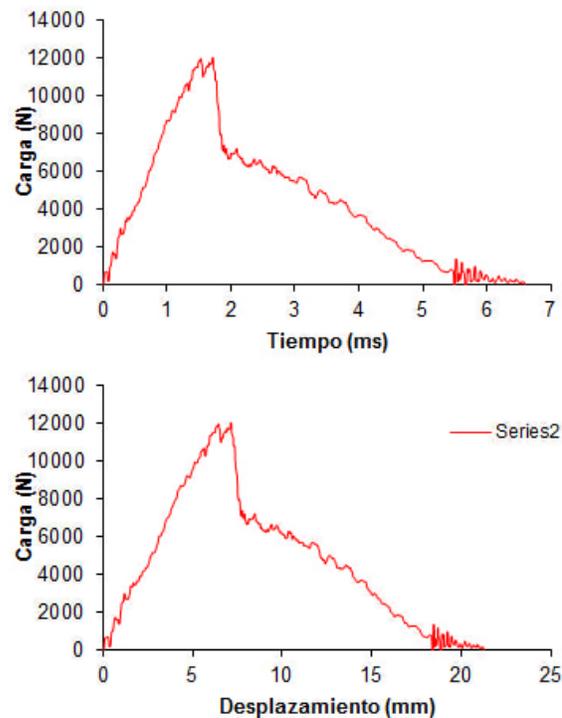


Fig. 5.7: Respuestas clásicas de probetas a sometidas a impacto con perforación

Según Olsson, se puede distinguir tres posibles tipos de respuestas frente a impacto [112]. El primer tipo de respuesta se produce a baja energía incidente y a baja velocidad, cuando se presentan estas condiciones, el tiempo de respuesta de la probeta impactada es lo suficientemente largo para que las ondas de deformación asociadas con el impacto se puedan propagar y reflejar cuando alcanzan los bordes de dicha probeta. Como es lógico, en este caso, el tiempo de respuesta de la pro-

beta se verá afectado por las condiciones iniciales impuestas. Aquí, la respuesta es prácticamente cuasi-estática por lo que existe cierta equivalencia entre un evento de impacto y una indentación estática.

El siguiente tipo de respuesta, mucho más dinámico, implica mayor energía y velocidad. Bajo estas condiciones; el tiempo de respuesta de la probeta depende principalmente sus diferentes modos de vibración y es mucho más corto. Este caso es básicamente un punto intermedio entre el primer caso (baja energía/baja velocidad) y el último caso propuesto en la referencia anterior, que se caracteriza por una energía incidente muy elevada a alta velocidad. Cuando se combinan alta energía incidente y alta velocidad de impacto, la respuesta de las probetas impactadas es predominada por las ondas de deformación que se forman. El tiempo de respuesta es lo suficientemente corto para que dichas ondas de deformación no lleguen a los bordes de la estructura [112]. Aquí, las condiciones de contorno tienen muy poca influencia en la respuesta de la estructura y el comportamiento global depende principalmente de las propiedades del material.

5.2.5. Mecanismos de daño de laminados sometidos a impactos

Los daños originados en una probeta impactada, dependiendo del nivel de energía incidente, son una especie de mezcla de los resultados de todos los mecanismos de daños típicos de los materiales compuestos: agrietamiento de la matriz, delaminación y finalmente rotura de fibra (véase figura 5.8). Se puede encontrar en la literatura un buen número de trabajos de síntesis que han permitido poner en evidencia lo que ocurre realmente en un escenario de impacto [113] [109]. Guillaumat, aprovechando la poca opacidad que presentan los materiales compuestos de fibra de vidrio y con ayuda de una cámara de alta velocidad observó la evolución temporal de los daños producidos durante experimentos de impacto conforme iba aumentando la energía incidente [114]. De la misma manera, en esta sección, presentaremos los diferentes daños producidos de manera cronológica. En general, el daño se distribuye alrededor del punto de impacto. La forma en la que se distribuye recuerda a la de un cono se van haciendo cada vez más grandes conforme nos acercamos al lado opuesto a la cara impactada. Los daños en este caso (baja energía/baja velocidad) dependen

principalmente de la indentación causada por el impactor y de la deflexión global de la probeta. El área dañada se puede dividir en dos partes: cerca del punto de impacto, el daño es inducido por la tensión resultante de la flexión de la probeta.

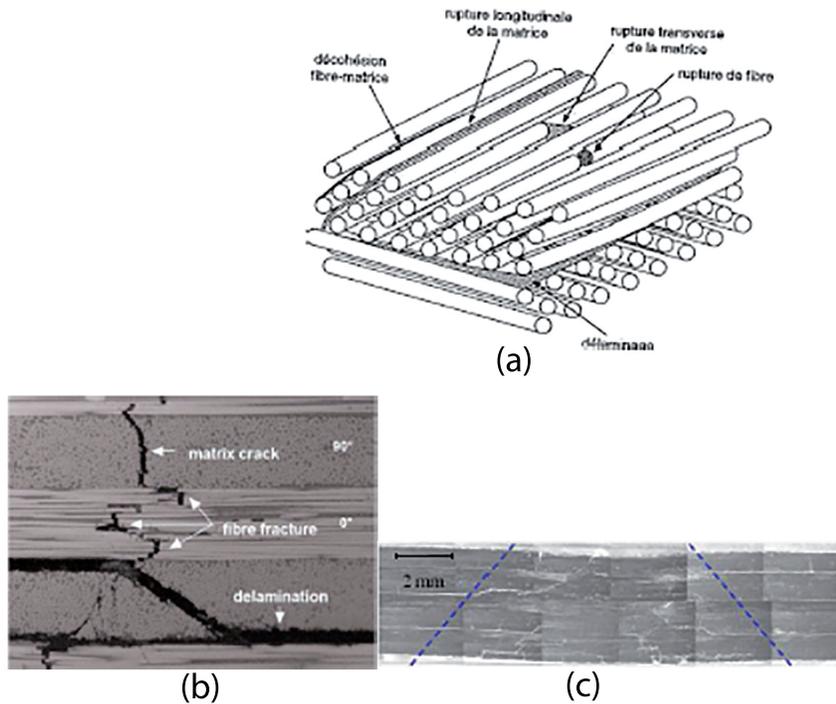


Fig. 5.8: (a) Daños observados en un laminado unidireccional [92], (b) Sección de un laminado dañado por impacto [109], Laminado T700GC/M21 impactado a 30J [115]

5.2.5.1. Huella permanente

A partir de cierto nivel de energía incidente, el impactor deja una huella permanente es el fenómeno de la indentación. Durante la operación de inspección visual, la profundidad de la huella determina la detectabilidad del daño. De hecho, por debajo del umbral de detección llamado "daño por impacto apenas visible" (Barely Visible Impact Damage, BVID), el daño se considera indetectable a simple vista. En todos los casos, cuando una estructura en material compuesto sufre un cambio (lo que ocurre durante un impacto, aun siendo de bajo nivel) sus prestaciones también se ven afectadas. Lo ideal sería diseñar teniendo en cuenta la posible presencia de

defectos no detectables y por lo tanto el material tendría que poseer unas prestaciones residuales equivalentes (como si hubiera ocurrido un BVID) capaces de soportar las cargas previstas para la pieza [116]. La formación de huellas permanentes en los materiales compuestos, en general, se atribuye al comportamiento no lineal a cizalladura de la matriz. Además, según Abdallah y sus colaboradores, una parte de la indentación permanente es debido a la presencia de restos en las grietas de la matriz, que impide que se cierren y por lo tanto induce una indentación permanente [117]. En dicho trabajo, se pone en evidencia la presencia de partículas de resina y fibras en las grietas; lo que impide que el volumen cónico dañado vuelva a su posición inicial formando así una deformación residual.

5.2.5.2. Agrietamiento de la matriz

El daño en la matriz suele ser considerado como es el primer tipo de daño inducido por un impacto de baja velocidad. Se manifiesta en forma de agrietamiento y de pérdida de adhesión en la interface fibra/matriz. En general, la dirección preferencial del daño matricial sigue la dirección de las fibras. Este tipo de daño esta inducido por las fuertes tensiones cortantes a través del espesor, depende principalmente del valor de la fuerza generada durante el evento y del área de contacto que ofrece el impactor. Las fisuras empiezan en las capas superiores debajo del impactor y se propagan formando un ángulo de unos 45° [118]. Puede ocurrir, en algunos casos, que aparezcan fisuras verticales provocadas por los esfuerzos de tracción debidas a la flexión del material. En resumen, el agrietamiento de la matriz, es debido a las diferentes contribuciones de la tracción de la cara opuesta a la de incidencia, de la cizalladura a través del espesor y de la compresión que sufre el material en el punto de contacto [109].

5.2.5.3. Delaminación

Básicamente, la delaminación en un material compuesto a matriz polimérica se refiere al fenómeno de creación y de progresión de una fisura en una zona de alto contenido en resina, como es el caso de la región entre capas de refuerzo fibroso. La delaminación se produce cuando una grieta alcanza la interface matricial entre dos capas; como no puede propagarse por la presencia de la siguiente capa de refuerzo

(o por el cambio de orientación entre capas consecutivas), se abre camino entre las mismas capas [119]. La delaminación se ve favorecida cuando existe una diferencia notable entre los valores de rigidez a flexión de las diferentes capas [120]. Se puede resumir diciendo que el proceso de delaminación es iniciado por las altas tensiones normales en los planos perpendiculares al plano de incidencia (debido a la aparición previa de grietas) y también por las tensiones de cizalladura interlaminar en la zona rica en resina [121] [122] [120]. Desde el punto de vista energético, existe un umbral denominado *umbral de daño* a partir del cual este fenómeno se produce. La delaminación se considera un modo crítico de daño ya que reduce de manera importante las prestaciones del material que debe ser tenido en cuenta durante la etapa de concepción de las piezas para aplicaciones de altas prestaciones.

5.2.5.4. Rotura de fibras

La rotura de las fibras es la etapa posterior a la delaminación y previa a la penetración del impactor a través del material. La zona de rotura de las fibras suele estar en las proximidades del punto de impacto tanto sobre la cara impactado como sobre la cara contraria cuando el nivel de energía incidente es elevado [118]. La rotura de las fibras en el punto de impacto se debe a las altas tensiones de cizalladura concentradas en las cercanías del punto de impacto y los efectos de la compresión. En la cara opuesta a la de incidencia, la rotura de las fibras es inducida por las tensiones de tracción asociadas a la flexión [119].

5.2.5.5. Penetración y perforación

El nivel de energía incidente puede ser aumentado hasta alcanzar un nivel para el cual el impactor perfora la probeta. En cuanto a la penetración, se puede considerar un modo macroscópico de ruptura y en la mayoría de los casos, catastrófico. Ocurre cuando la tasa de fibras rotas alcanza un umbral crítico.

Los principales parámetros que influyen al daño producido por un impacto son el trio formado por la energía incidente, la velocidad inicial del impactor y finalmente la masa de dicho impactor. De hecho todos estos parámetros están relacionados entre ellos ya que contribuyen a la energía cinética incidente. La respuesta frente a impacto de un laminado será predominada por diferentes mecanismos de daño en función de la

contribución de cada uno de estos parámetros. **Energía incidente** Cuando el impactor entra en contacto con un material durante un ensayo por ejemplo, parte de la energía incidente es absorbida en forma de fragmentación del material. En efecto la energía incidente es sencillamente la cantidad de energía de la que dispone el material para convertirla (absorberla) tanto en deformación elástica o en daños. Por lo tanto, poder cuantificar que fracción de la energía incidente es absorbida por el material es esencial para entender los diferentes mecanismos de daño. La cantidad de daño en el material crece con el aumento de la energía incidente, aunque el daño empieza a partir de un umbral que depende del módulo a flexión del material y de las condiciones iniciales impuestas. A baja energía incidente, el material utiliza dicha energía para deformarse elásticamente y posteriormente la devuelve para hacer rebotar el impactor.

5.2.6. Velocidad de impacto

La respuesta frente a impacto de un laminado cambia según la velocidad del impactor, dicha respuesta puede ser del tipo flexión cuasi-estática, o ser predominada por ondas de flexión o también por ondas de deformación [112]. Los eventos de impacto se suelen clasificar como impactos de baja velocidad y alta velocidad, a esta clasificación se le puede añadir los impactos del tipo balístico (ensayos a muy alta velocidad).

En la literatura se suele denominar impactos de baja velocidad las situaciones que implican baja energía incidente a baja velocidad y este tipo de problemas se suelen tratar como un caso cuasi-estático. Las respuestas, para este tipo de ensayos, dependen principalmente de la resistencia global a flexión del material. La deflexión durante el impacto que sufre el material permite absorber gran parte de la energía incidente, por lo tanto queda poca energía disponible para ser utilizada en los diferentes mecanismos de disipación. La energía elástica acumulada durante la deformación del material es devuelta al impactor que es devuelto a su posición inicial. Por lo contrario; cuando la velocidad aumenta, la deflexión que sufre el material es más localizada ya que las ondas de deformación no tienen suficiente tiempo para propagarse. Solo una fracción de la energía incidente es absorbida elásticamente, y gran parte de esa energía es sucesivamente utilizada por los diferentes mecanismos de generación de daño. El rango de velocidades para el cual un ensayo de impacto de impacto a baja

velocidad puede ser tratado como cuasi-estático está comprendido entre 1 y 10 ms según las características del material considerado. Por lo tanto, a partir de las observaciones anteriores se puede distinguir dos tipos de ensayos de impacto: baja y alta velocidad como lo proponen algunos autores. Sin embargo existen autores como Abrate [113], que opinan que la velocidad en un impacto de baja velocidad pueden alcanzar los cien metros por segundo.

Cabe destacar también que autores como Liu y Malvern concluyeron que era más adecuado clasificar los impactos en función del daño que eran capaces de producir en el material compuesto [119]. Por lo tanto, consideran que un impacto de baja velocidad es aquel para el cual solo se producen daños en forma de agrietamiento matricial y delaminación. En caso de que ocurran roturas de fibras inducidas por la penetración del impactor, el evento es considerado como un impacto de alta velocidad. Robinson y sus colaboradores establecieron otra manera de clasificar los impactos considerando que un impacto a baja velocidad es un evento en el cual las ondas de deformación que se propagan a través del material no tienen un papel realmente significativo en la distribución de los esfuerzos [123].

5.2.7. Tipo de impactor

Es cierto que se clasifican muy a menudo los ensayos de impactos en función del tipo de impactor. Sin embargo, algunos investigadores prefieren hacer uso del criterio de la masa para determinar la naturaleza de la respuesta frente a impacto. Es más conveniente tener en cuenta tanto la masa como la geometría del impactor. En efecto, la geometría del impactor no solo afecta su tasa de penetración dentro de la probeta; también influye el tiempo de contacto, el valor máximo de la fuerza y finalmente el umbral de fuerza para la cual aparecen los primeros daños en la estructura. En dos artículos publicados respectivamente en 2005 y 2006, Mitrevski y sus colaboradores ponen de manifiesto la influencia de la forma del impactor sobre la respuesta de laminados de fibra de vidrio y de carbono [124] [125]. Concluyeron que de los cuatro tipos de impactor, el que mayor fuerza máxima exhibe es el impactor con extremo plano, seguido por los de extremo esférico, ojival y finalmente el de extremo cónico. Desde el punto de vista del tiempo de contacto, de la deformación máxima y de la energía absorbida la tendencia anterior es simplemente invertida. Considerando el

daño generado, se observó que los daños generados por el impactor de extremo plano son difícilmente detectables iluminando la probeta para energías incidentes bajas, tampoco aparecen signos evidentes de indentación. La indentación más profunda es generada por el impactor de extremo cónico, el extremo cónico es el que menor marca el material. La rigidez del impactor, a menudo, se considera infinitamente grande. Si bien es válida esta hipótesis en muchos casos, no hay que perder de vista que este factor puede tener un influencia sobre dependiendo de su rigidez relativa respecto de la del material. También cabe mencionar que puede ocurrir que el propio impactor disipe parte de la energía incidente mediante deformación plástica o la propia fragmentación del impactor.

5.2.8. Condiciones límites

Como es lógico, las condiciones iniciales de contorno tienen mucha influencia sobre la respuesta que tendrá la probeta. Este hecho adquiere aún mayor relevancia para ensayos de impactos a baja velocidad. En efecto, aquí los tiempos de contacto son lo suficientemente largos como para que la toda estructura pueda responder. Por otra parte, en función de los grados de libertades iniciales, la estructura responderá de manera diferente. Intuitivamente, podemos ver que una probeta simplemente apoyada tendrá mayor deformación que una probeta encastrada [118] [112]. La energía absorbida por deformación elástica de la placa simplemente apoyada será mayor, por lo tanto el material sufrirá menos daños que si fuera sujeta.

5.2.9. Geometría del laminado

En un ensayo de impacto a baja velocidad, el modo de fallo depende en otras cosas, del ratio diámetro/espesor (para probetas circulares). En efecto, la deformación elástica de la probeta dependerá de dicho ratio y por lo tanto los daños generados también. Dicho de otro modo, la respuesta de la probeta se verá modificada en función de la geometría: las probetas de grandes dimensiones presentan mayores oscilaciones en las curvas-respuestas que las más pequeñas [119] [114]. Sin embargo, otros estudios, afirman que la influencia del espesor de los laminados es aún más importante que la propia geometría en si misma. La explicación a este hecho es que

la deflexión que sufre el material es directamente proporcional a sus dimensiones en el plan, pero depende sobretodo del valor del espesor al cubo.

Siguiendo la misma línea, Abrate demostró que cuando el espesor del laminado es grande, las grietas se originan en la zona de contacto debido a las tensiones inducidas por el impactor [113]. Por lo contrario cuando el espesor de la probeta es pequeño, la deflexión es mayor y el daño en la matriz empieza en la cara opuesta a la de incidencia.

Por otra parte, cabe destacar el efecto de la orientación de las capas sobre la resistencia a impacto. Del excelente trabajo de Liu podemos extraer las siguientes conclusiones: los daños por impacto, principalmente la delaminación, son más importantes cuando existen cambios importantes en la orientación de las diferentes capas [119]. Los daños más importantes observados ocurren cuando la diferencia angular en capas es de 90° . Por esta razón una de las reglas de drapeado es que los cambios de orientación entre dos capas sucesivas no deben exceder 45° .

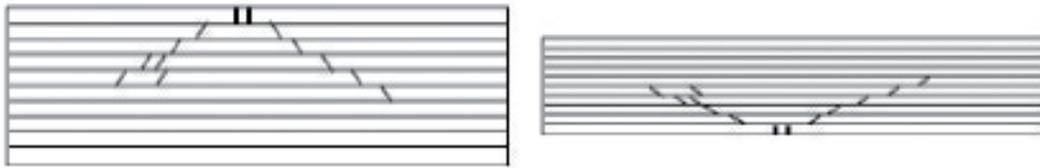


Fig. 5.9: Daños en laminado refuerzo unidireccional: (a) Laminado grueso, (b) Laminado fino [111]

5.3. Métodos y técnicas experimentales

5.3.1. Materias primas

5.3.1.1. Matrices

Resina Epoxi

la matriz utilizada es un sistema epoxi bi-componente compuesta por una resina (EPOLAM 5015) y un endurecedor (EPOLAM 5014) suministrada por Axson. Según el fabricante, esta resina tiene las propiedades físicas y mecánicas especificadas en la tabla. El ciclo de polimerización recomendado por el fabricante consiste en curar

la mezcla resina-endurecedor (relación de mezcla 100:34 partes en peso) durante 16 horas a 80°C.

<i>Propiedad</i>	<i>Norma</i>	<i>Valor</i>
Resistencia a tracción(MPa)	ASTMD638	80
Alargamientoalarotura(%)	ASTMD638	6
Resistencia a flexión(MPa)	ASTMD790	100
Módulo a flexión(GPa)	ASTMD790	3

Tabla 5.1: Propiedades mecánicas de la resina epoxy EPOLAM 5015 endurecida con el catalizador EPOLAM 5014. Ciclo de curado: 16H@80°C

Butilén tereftalato La matriz (*CBT*[®]160) utilizada en el presente trabajo es una resina con un peso molecular de $M_w = (220)_n$; siendo n el número de grupos de butil que varía de 2 a 7, suministrada por Cyclics Europe GmbH. (Schwarzheide, Alemania). El sistema *CBT*[®]160, viene previamente mezclado con un 0,3% de catalizador (Fascat 4101: Cloruro de butil dihidroxi estannato), de ahí la denominación: resina de un componente.La humedad residual de la resina se elimina previamente mediante un secado con una muffla a una temperatura de 110°C, durante 8 horas. Las propiedades generales y los valores típicos de la resina(*CBT*[®]160) se muestran en la Tabla.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
Aparencia	Granza de color blanco
Rango de temperaturas de fusión(°C)	120 – 200
Calor de fusión(J/g)	64
Densidad (20°C)(g/cm ³)	1,3
Contenido en agua)(p.p.m)	< 1000
Temperatura de procesado(°C)	180 – 250

Tabla 5.2: Propiedades de la resina *CBT*[®]160

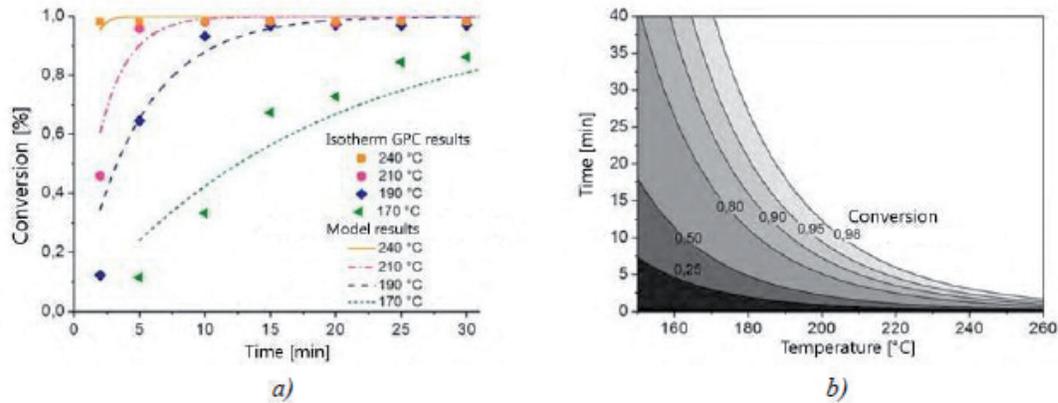


Fig. 5.10: Polimerización de CBT®160 en función del tiempo y la temperatura(a) Curva de conversión isotérmica (b) Modelo de conversión [105]

5.3.1.2. Refuerzo

El refuerzo utilizado para la fabricación de las probetas ha sido un tejido tipo tafetán. La trama pasa alternativamente por encima y por debajo de cada mecha de la urdimbre. El tejido obtenido es plano y relativamente rígido pero poco deformable. Este tipo de entramado aporta buena estabilidad al tejido, pero dificulta el drapeado.

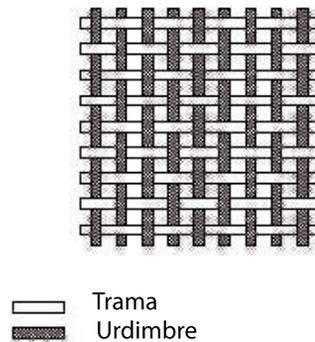


Fig. 5.11: Refuerzo equilibrado

5.3.2. Método de conformado

5.3.2.1. Método de conformado de laminados BF-epoxi

El dispositivo de VARTM utilizado es esta representado de forma esquematizada en las figuras 5.12 y 5.13 [102]. Está formado básicamente por un molde de acero, y los depósitos de entrada (1) y de salida (2) hechos de aluminio. Ambos depósitos están unidos al molde por vacío, para facilitar el desmontaje. El funcionamiento del sistema es el siguiente; a través de la manguera se aplica el vacío a la cavidad del molde (3) previamente cerrado por el tapón (5). Una vez generado el vacío, se vierte la resina en el depósito de entrada (1). Al retirar el tapón la transferencia de resina empieza y el refuerzo se va impregnando, y para finalizar el proceso se retira el vacío cerrando el conducto (4).

Por otra parte, el molde está formado por tres partes principales; las placas superior, intermedia e inferior. La placa superior presenta un puerto de entrada y otro de salida para la resina. La placa intermedia es un marco que permite generar la cavidad interna ($240 \times 240 \times 3,7 \text{ mm}^3$) donde se coloca el refuerzo fibroso. El molde se monta atornillando las tres placas y la estanqueidad se asegura intercalando Teflon expandido entre las placas. Para evitar la utilización de desmoldeante se hace uso de un film de teflón adherido a las placas inferior y superior. Los laminados constan de 8 capas de tejido de basalto. Una vez realizada la mezcla de la resina y el endurecedor, esta se desgasifica aplicando una presión de vacío de 0.9 bar durante 15 minutos. Después se procede a verter la mezcla desgasificada en el depósito de entrada (1). Una vez retirado el tapón (5), el proceso de transferencia de resina se lleva a cabo a una presión constante de 0.27 bar aplicada en el puerto de salida. Una vez finalizada la infusión se taponan los puertos de entrada y de salida. El laminado se desmoldea después de 24 horas a temperatura ambiente. Finalmente se procede a la etapa de post-curado durante 16 horas a 80°C . Se obtienen unos laminados de $240 \times 240 \times 3,7 \text{ mm}^3$ de BF-epoxi.



Fig. 5.12: Montaje experimental para la fabricación de composites vía VARTM

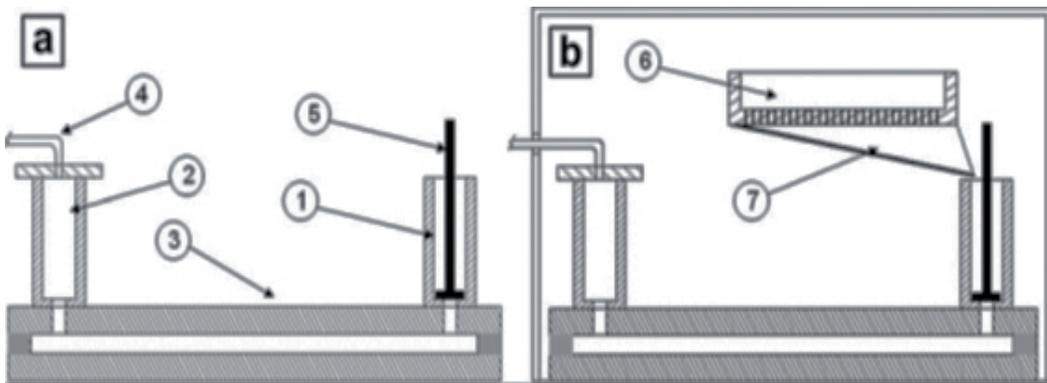


Fig. 5.13: Esquema del Montaje experimental para la fabricación de composites vía VARTM [102]

5.3.2.2. Método de conformado de laminados BF-epoxi

El dispositivo utilizado para el conformado de los laminados BF-pCBT a partir de *CBT*[®] monocomponente es el mismo que el empleado para el conformado de BF-epoxi vía VARTM, pero con unas pequeñas modificaciones (ver figura). Al montaje anterior se le añade un fundidor (6) que es básicamente una placa de aluminio con múltiples orificios uniformemente repartidos y una especie de embudo (7) para canalizar la resina desde el fundidor hacia el deposito de entrada. Además, todo el proceso se lleva a cabo en el interior de una estufa de aire (Modelo P SELECTA, DIGITRONIC).

5.3.3. Análisis térmico

La calorimetría diferencial de barrido, más conocido en la literatura por su designación anglosajona *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) se basa en la medición directa de los efectos térmicos asociados a los cambios de estado de un material o a su degradación.

Permite determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), las temperaturas de fusión (T_f) y de cristalización (T_c) y también las entalpías de reacción de un material mediante la medición del flujo diferencial de calor necesario para mantener la muestra y una referencia inerte a la misma temperatura durante el calentamiento o enfriamiento. Este flujo de calor es proporcional a la capacidad calorífica del material bajo estudio. Cuando un proceso endotérmico (durante la fusión) o exotérmico (durante la cristalización se libera calor) se produce durante el experimento, se observa una variación del flujo en forma de pico en el termograma.

En este estudio, las mediciones se llevaron a cabo sobre unas muestras recolectadas rascando las zonas ricas en pCBT de la superficie de las placas de material compuesto mediante una cuchilla, posteriormente el material extraído se analiza con un macroscopio para eliminar los fragmentos de fibras.

Por otro lado, se han realizado medidas del pCBT procesado sin refuerzo a partir del ciclo utilizado para fabricar los materiales compuestos. La masa de las probetas es de 4 – 5 mg. El dispositivo DSC utilizado es de la marca METLER-TOLEDO, modelo DSC1. Los datos se tratan con el software STARE.

Durante los ensayos, el CBT cristaliza (caracterizado por una entalpía ΔH_0) y después se funde (entalpía de fusión ΔH_m). El grado de cristalización puede calcularse mediante la ecuación:

$$\chi(\%) = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_c|}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (5.3)$$

donde ΔH_m^0 representa la entalpía de fusión del PBT 100 % cristalino y es igual a 142J/g.

5.3.4. Densidad

La densidad relativa de un sólido se define como la relación de la masa de un cierto volumen de la sustancia a la temperatura T de la masa del mismo volumen

de agua pura a la misma temperatura T . Es un número adimensional.

Los métodos de medición de la densidad denominados de *Arquímedes* utilizan el principio de Arquímedes y un líquido cuya densidad es conocida de antemano. El experimento se llevó a cabo con agua destilada como líquido de referencia. Después de depositar un recipiente lleno de agua sobre el plato de la balanza, se efectúa la calibración.

Por otro lado, la masa de la muestra seca se determina ($M_{m/aire}$). Posteriormente, la muestra se cuelga sobre una varilla, se sumerge en el agua del recipiente y la balanza nos da el valor del empuje ($M_{m/agua}$). Finalmente la densidad de la muestra se expresa según:

$$\rho = \frac{M_{m/aire}}{M_{m/agua}} \rho_{agua} \quad (5.4)$$

donde ρ_{agua} es la densidad del agua y es función de la temperatura a la que se han realizado los experimentos. Este método se ha aplicado según la norma ASTM D792-91, utilizando una balanza analítica *OHAUS GALAXY 110* con una precisión de 0,1 mg, a la que se ha acoplado un dispositivo *Sartorius YGK 01-OD*.

El objetivo del experimento era evaluar la diferencia de densidad entre los diferentes laminados. Los valores obtenidos son el promedio de 5 experimentos para cada tipo de material.

5.3.5. Fracción volumétrica de fibras y contenido de vacíos

La evaluación de la fracción volumétrica de fibra se llevó a cabo según la norma ASTM D2584-68, en la cual se utiliza un proceso de calcinación para degradar y eliminar la matriz, aislando así el refuerzo fibroso. Las medidas se obtienen a partir de 5 probetas de más de 1 g.

A partir del peso de las probetas y el de las fibras se determina el porcentaje en peso de fibra. Para obtener el porcentaje en volumen de fibras es necesario conocer previamente la densidad de la matriz (ASTM D792-91) y de las fibras (valor suministrado por el fabricante).

Por otra parte, el contenido de vacíos se ha medido según la norma ASTM 2734-94. A partir de las densidades de la matriz y de los laminados, del porcentaje máscico de

fibras obtenido previamente según ASTM D2584-68 y de la densidad de las fibras, se obtiene la densidad teórica del material. La diferencia entre dicha densidad teórica y la densidad obtenida experimentalmente indica el contenido de vacíos.

5.3.6. Resistencia a cortadura interlaminar

El ensayo de cizalladura sobre viga corta es un *test* comúnmente utilizado para caracterizar la resistencia a cortadura interlaminar (por sus siglas en inglés ILSS: Interlaminar Shear Strength) de los materiales compuestos reforzados con fibra. Este ensayo está basado en la configuración geométrica del típico ensayo de flexión a tres puntos con la diferencia de que la distancia entre los apoyos es ocho veces menor. La esbeltez, definida como la relación $L/e \approx 4$ es de aproximadamente ocho veces menor que en un ensayo de flexión normal $L/e \approx 35$. La distribución de las tensiones normales ($\sigma_{flex} = \pm(3FL)/(2be^2)$) y tangenciales ($\tau_{13} = (3F)/(4be)$) en la sección central es el de la figura.

Dadas las expresiones introducidas anteriormente, podemos observar que, la componente normal disminuye mientras que la cizalladura se vuelve predominante. El objetivo con este método es producir un fallo por cizalladura interlaminar, pero la coexistencia de los dos tipos de sollicitación introduce unos modos de fallos complejos: rotura de fibras, micro-pandeo y grietas de cortadura interlaminar. Cabe destacar que, en efecto, con este método solo se evalúa una resistencia a cortadura *aparente* porque no induce una cortadura pura en la interface entre las capas.

La información obtenida sirve generalmente para evaluar la calidad de la adhesión fibra/matriz. Además, la resistencia a cortadura interlaminar obtenida por el ensayo de flexión sobre viga corta implica que la secuencia de drapado es del tipo $[0]_n$ o $[90]_n$.

5.3.6.1. Descripción de la geometría

La geometría de las probetas se puede apreciar en la figura 5.14:

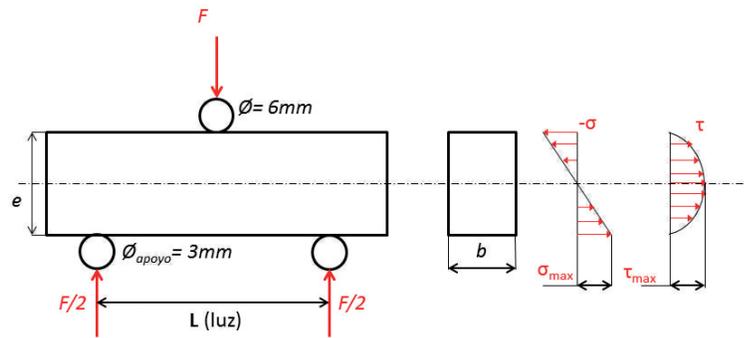


Fig. 5.14: Geometría probetas para ensayos tipo ILSS

- $l = 6e$, donde L y e son la longitud y el espesor de la probeta en mm respectivamente.
- $b = 2e$, donde b es el ancho de la probeta en mm .

5.3.6.2. Descripción del equipo de ensayo y tipo de resultados obtenidos

Los ensayos se han llevado a cabo en una máquina universal de ensayos Instron 3369 equipada con una célula de carga de 5 kN (véase figura 5.14). La distancia entre apoyos (L) varía en función del espesor (e) de las probetas.

El ensayo se lleva a cabo a una velocidad de cruceta de 1 mm/min . La carga (F) se va aplicando a la velocidad especificada mientras se registran los datos, y el ensayo finaliza cuando se produce una de las siguientes situaciones: caída de la fuerza del 30 %, desplazamiento máximo del cabezal superior al espesor de la probeta o cuando la probeta se rompe en dos partes. El análisis de los resultados de basa en el valor máximo de la curva fuerza/tiempo. Este valor máximo se utiliza para calcular la resistencia a cortadura interlaminar, a partir de la ecuación siguiente:

$$ILSS = 0,75 \cdot \frac{F_{max}}{b \cdot e} \quad (5.5)$$

siendo:

ILSS: resistencia interlaminar de viga corta [MPa]

F_{max} : fuerza máxima [N]

5.3. Métodos y técnicas experimentales

e : espesor de la probeta [mm]

El valor de *ILSS* se obtiene a a partir de cinco ensayos a temperatura ambiente (20-23°C).

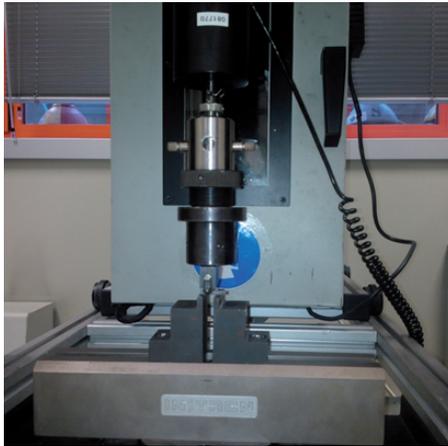


Fig. 5.15: Montaje experimental para ensayos de resistencia interlaminar ILSS

5.3.7. Ensayo de impacto de baja velocidad

Existen números procedimientos de ensayos para simular un impacto en una estructura, pero el dispositivo de ensayos por caída de dardo sigue siendo el más utilizado. El dispositivo utilizado en el marco del presente trabajo es una máquina de caída de dardo instrumentado comercial Fractovis Plus propiedad de la Mondragón Unibertsitatea.

Los ensayos de impacto por caída de dardo instrumentado se realizaron en las instalaciones de la Mondragón Unibertsitatea. La torre de ensayos utilizada es un modelo comercial de la firma CEAST, Fractovis Plus. El principio de este tipo de ensayos es simplemente dejar caer sobre una probeta un dardo instrumentado con masa (m), desde una altura determinada (h). Inicialmente el dardo tiene una velocidad nula. El dardo es guiado por dos columnas paralelas, cuya función principal es prevenir cualquier desviación del dardo a lo largo de su trayectoria. Según la Ley de conservación de la energía mecánica total, en ausencia de rozamiento tenemos que:

$$E_p = E_c \Leftrightarrow mgh = \frac{1}{2}mv^2 \quad (5.6)$$

por lo tanto:

$$v = \sqrt{2gh} \quad (5.7)$$

teniendo en cuenta que

E_c = Energía cinética antes del impacto (J)

E_p = Energía potencial (J)

m = Masa del impactor (Kg)

g = Aceleración de la gravedad (m)

h = Altura inicial (mm)

v = Velocidad teórica en un instante antes del impacto(m/s)

Como muestran las ecuaciones anteriores, la energía incidente y la velocidad de impacto dependen únicamente de la masa del impactor y de su altura inicial. La

máquina permite cambiar la altura inicial, por lo que obtenemos un rango de velocidades de impacto variando desde 0.6 hasta 5 m/s. Además, variándola masa del proyectil podemos trabajar a varios niveles de energía incidente [0-200] J. Comparando los ensayos de impacto en la configuración *caída de dardo instrumentado* con otros tipo de ensayos, notamente Charpy o Izod, cabe destacar que el primero tiene la ventaja de ir registrando la variación de la carga generada durante el evento, en el presente caso a través de una célula de carga de 20 kN (Ref. 7529.506) acoplada al impactor semiesférico (Ref. 7529.804). Cuando el impactor entra en contacto con la probeta, esta se deforma absorbiendo la energía almacena por el impactor. Una fracción de la energía incidente se devuelve al impactor haciendo que este rebote; en este momento entra en funcionamiento el sistema anti-rebote. Dicho sistema evita que el impactor entre de nuevo en contacto con la probeta y por lo tanto distorsione los resultados.

El utillaje utilizado para el posicionamiento de las probetas es un accesorio en forma de anillo cilíndrico (Ref. 7520.042) con un diámetro interno y externo de 40 y 60 mm respectivamente.



Fig. 5.16: Dispositivo de ensayo por caída de dardos instrumentados Fractovis Plus

5.3.7.1. Tratamiento de los datos generados durante el ensayo

Durante el ensayo de impacto a baja velocidad se registran los datos fuerza-tiempo de la célula de carga incorporada al impactor. A partir de dichos datos es posible determinar el desplazamiento de la sección central de la probeta en cualquier instante mediante integraciones sucesivas de las ecuaciones del principio fundamental de la dinámica y asumiendo que existe un contacto permanente entre la probeta y el impactor. Se puede obtener una representación visual de los datos básicos obtenidos del sistema de adquisición de datos a través de la gráfica fuerza-tiempo (figura 5.17).

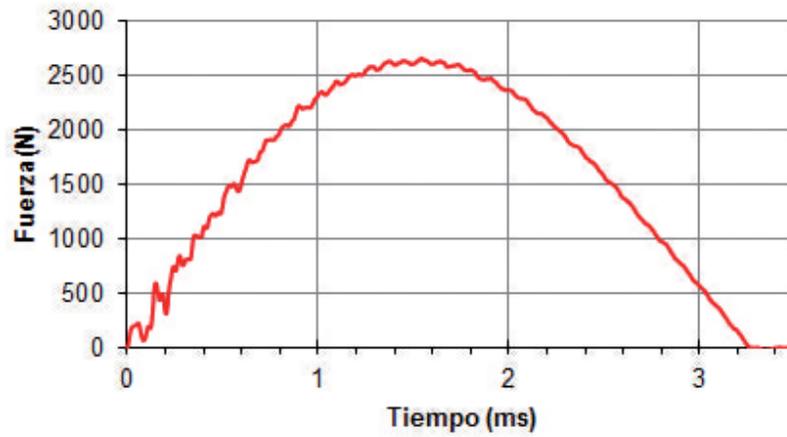


Fig. 5.17: Curva Fuerza-Tiempo

A la fuerza de contacto $F(t)$ obtenida mediante la célula de carga se le aplica la siguiente ecuación:

$$m \cdot a(t) = m \cdot g - F(t) \quad (5.8)$$

siendo:

m = Masa del impactor (Kg)

$a(t)$ = Aceleración del impactor (m/s^2)

g = Aceleración de la gravedad (m/s^2)

$F(t)$ = Valor de la fuerza de contacto (N)

obteniendo así la aceleración de la masa del impactor:

$$a(t) = g - \frac{F(t)}{m} \quad (5.9)$$

Con este procedimiento se puede obtener una representación de la aceleración del impactor como se muestra a continuación.

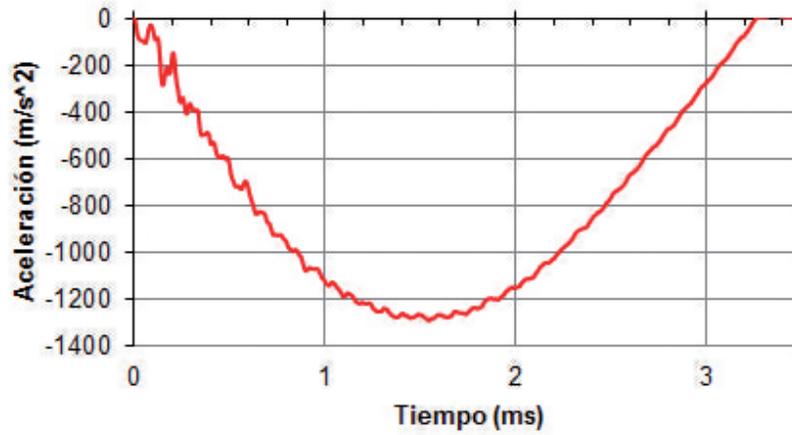


Fig. 5.18: Curva Aceleración-Tiempo

Integrando la aceleración se obtiene la velocidad del impactor en cada instante:

$$v(t) = v_i - \frac{1}{m} \cdot \int_0^t F(t) dt \quad (5.10)$$

siendo:

$m_{impactor}$ = masa del impactor

V_t = velocidad de deformación en cada instante (m/s)

V_i = velocidad en un instante previo al impacto (m/s)

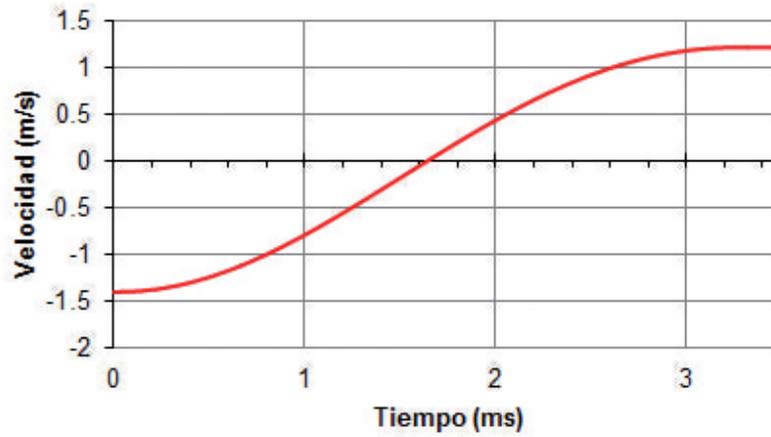


Fig. 5.19: Curva Velocidad-Tiempo

Mediante la integración de la velocidad se obtiene posteriormente la posición del impactor para cada instante:

$$x(t) = v_i + \frac{1}{2} \cdot g \cdot t^2 - \frac{1}{m} \cdot \int_0^t \int_0^\eta F(\eta) \cdot d\eta \cdot d\tau \quad (5.11)$$

donde:

$x(t)$ = desplazamiento del punto de contacto entre el impactor y la probeta

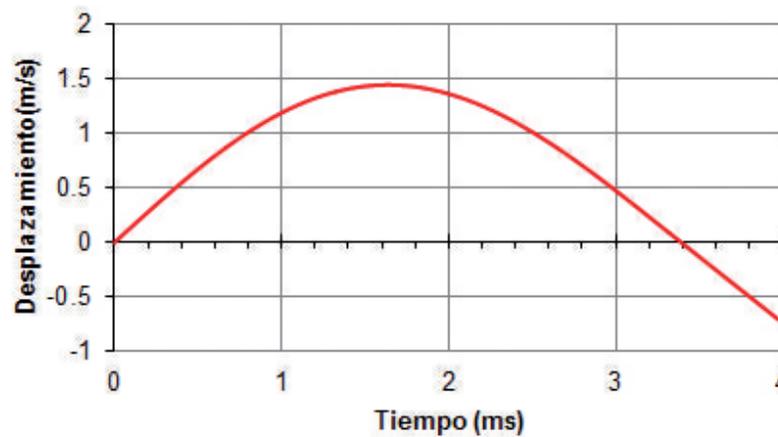


Fig. 5.20: Curva Desplazamiento-Tiempo

La figura anterior representa el desplazamiento del impactor en función del tiempo, podemos distinguir cuatro zonas características:

- La zona inicial corresponde al desplazamiento del impactor una vez que entra en contacto con la probeta.
- La segunda zona refleja el desplazamiento máximo que alcanza el impactor y por lo tanto la propia probeta.
- La siguiente zona refleja cómo se recupera la probeta después de ser deformada.
- La última zona de la curva refleja desplazamientos negativos correspondiente al efecto rebote que sufre el impactor.

La energía en cada instante viene dada por la integral del área debajo de la curva fuerza-desplazamiento:

$$E(t) = \int_0^t F(t) \cdot x(t) \cdot dt \quad (5.12)$$

La gráfica muestra claramente la porción de energía absorbida por la probeta, siendo el valor de esta, el valor tras cesar la carga.

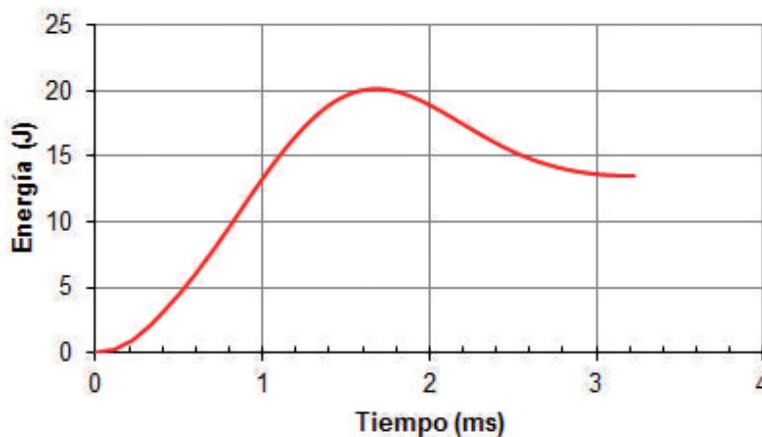


Fig. 5.21: Curva Energía-Tiempo

La gráfica de la figura 5.21 corresponde a un ensayo típico de impacto de baja velocidad, en el que no se produce ni penetración ni perforación de la probeta. Se

observa que el valor de energía aumenta hasta alcanzar el máximo de energía de impacto. A partir de este valor máximo la curva de la energía cae hasta estabilizarse en el valor de la energía absorbida por el material. En el caso de no producirse ningún daño en la probeta, la curva de la energía absorbida llegaría a alcanzar el valor cero.

La figura 5.22 muestra un diagrama esquemático que resume algunos de los parámetros característicos sobre los cuales se basan la caracterización de un material compuesto frente a impactos de baja velocidad. En primer lugar, se puede ver la fuerza correspondiente al umbral de delaminación F_d , que corresponde al valor inicial en el cual se puede detectar un cambio significativo en la pendiente de la curva F-t, este valor de fuerza es independiente del nivel de energía incidente. El nivel de energía correspondiente al umbral de delaminación F_d se denomina energía crítica E_{cri} . Según algunos autores, la energía crítica puede servir de referencia para clasificar los ensayos de impacto en impactos subcríticos y supercríticos. El valor marcado como F_d corresponde a la carga máxima registrada por el transductor de fuerza. Por otra parte, la energía absorbida E_a se refiere a la contribución de las energías absorbidas, tanto para la iniciación y para la propagación del daño en el seno del material. Finalmente, la diferencia entre la energía máxima E_{max} y la energía absorbida refleja la energía almacenada por el material al deformarse.

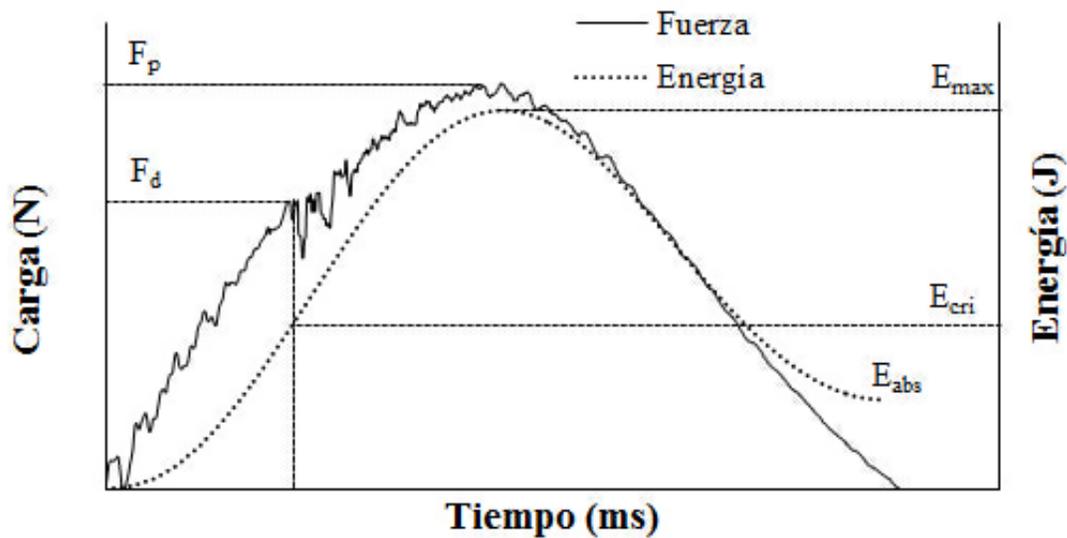


Fig. 5.22: Diagrama esquemático de las curvas típicas de F-t y E-t para un ensayo de impacto por caída de dardo instrumentado.

Otra herramienta de gran utilidad en la caracterización de materiales compuestos frente a impactos de baja velocidad es el diagrama del perfil energético presentado en la figura 5.23. Dicho diagrama muestra la relación entre la energía incidente E_0 y la energía absorbida, la diagonal del mismo diagrama marca la línea equienergética entre la energía de impacto y la energía absorbida [126]. Hay que recordar la energía incidente es la energía total que transmite el dardo instrumentado al material compuesto [102]. Básicamente, el diagrama consta de tres zonas: AB, BC y CD. En la zona AB, la probeta ensayada permanece sin ser penetrada por el impactor; al estar por debajo de la línea equienergética se puede deducir que la probeta no ha absorbido toda la energía que le ha sido transmitida. El exceso de energía se retransmite por lo tanto al impactor en haciéndole rebotar. La zona BC es la zona de penetración, en dicha zona prácticamente toda la energía incidente es absorbida por el material. En esta zona la energía absorbida es igual a la energía incidente; el impactor suele quedarse incrustado en el material y no rebota. Finalmente en la zona CD, conocida como zona de perforación, el impactor atraviesa por completo la probeta. El punto B y C representan respectivamente, el umbral de penetración y de perforación. En el presente trabajo, cada material ha sido ensayado aumentando la

energía incidente desde 0.5 hasta 148 J. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y para cada nivel de energía incidente se ensayaron un mínimo de tres probetas.

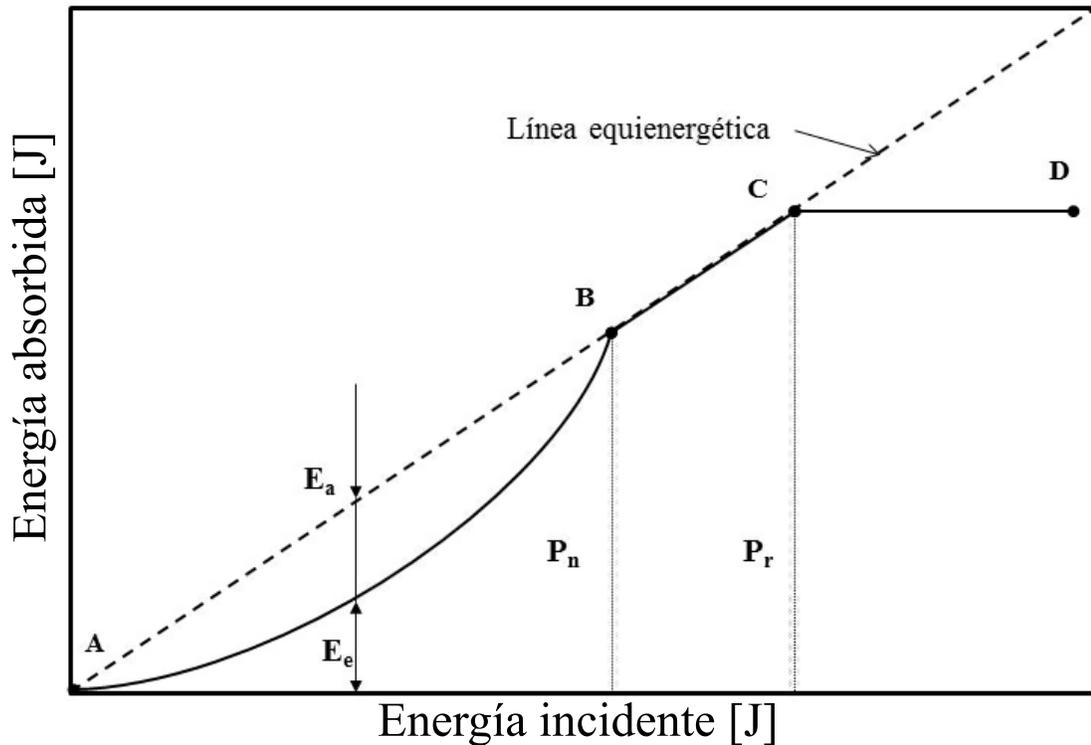


Fig. 5.23: Diagrama del perfil energético típico de un material compuesto caracterizado frente a impactos de baja velocidad.

5.4. Resultados

5.4.1. Procesado

5.4.1.1. Ruta térmica

El proceso de conformado empieza cuando la temperatura en el interior del molde alcanza 215°C. Se abre la mufla y se introduce la granza de *CBT*[®]160 precalentada a 110°C en el fundidor. Tras un minuto se abre la mufla y se quita el tapón de vacío, en este momento empieza la infusión. La etapa de infusión tarda unos 35 segundos,

ya que la viscosidad aumenta rápidamente. En la figura 5.24 se puede observar que el valor de temperatura inicialmente dado por el termopar (situado entre el molde y el tanque) es de 215° C. Cuando se inicia la infusión propiamente dicha, el termopar pasa a medir unos valores cercanos a 210°C, que es la temperatura de infusión. El molde se mantiene entre 202 y 210°C durante 30 minutos, tiempo más que suficiente para que se dé la polimerización. La caída de la temperatura que se observa después de la infusión se debe a que la polimerización y la posterior cristalización del pCBT son procesos endotérmicos. Después el molde se enfría a una velocidad de 3.33 °C/min hasta temperatura ambiente. Finalmente se obtiene el laminado que pasaremos a denominar de aquí en adelante BF-pCBT.

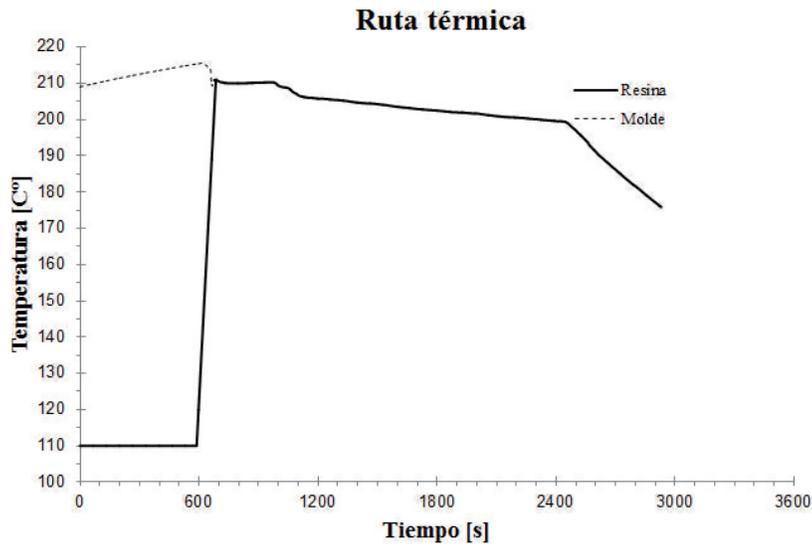


Fig. 5.24: Evolución temporal de la temperatura de proceso de la resina pCBT

5.4.2. Densidad, porcentaje de fibras y vacíos

La densidad, el porcentaje de volumen de fibras y el contenido de vacíos de los materiales compuestos BF-epoxi y BF-pCBT se muestran en la tabla. Como se puede observar los laminados de BF-pCBT tienen mayor densidad que los de epoxi, se puede atribuir eso al hecho de que tengan mayor contenido en fibras pero también hay que tener en cuenta que existen pequeñas diferencias en el espesor de las probetas. En todos los casos; todas las muestras examinadas tienen un contenido en fibras

5.4. Resultados

mayor al 1 %, este valor suele ser el valor de referencia en aplicaciones estructurales aeronáuticas. El mayor contenido de vacíos se observó con las probetas de BF-pCBT, el valor de indicado en la tabla es muy parecido al que obtuvo Agirregomezkorta [102]. Según algunos autores, el alto contenido en vacío del BF-pCBT se debe a la contracción volumétrica asociada al proceso de cristalización del pCBT. Por otra parte, al contrario que la resina epoxi, la matriz de pCBT no fue sometida a ninguna etapa de desgasificación. La calidad de la distribución microestructural de las fibras y de su impregnación se han investigado vía microscopía electrónica de barrido. Las muestras de BF-pCBT fueron pulidas previamente.

	$\rho [kg \cdot m^{-3}]$	Volumen en fibras (%)	Vacíos (%)
BF-epoxi	$1,638 \pm 0,02$	$32,3 \pm 0,1$	$1,82 \pm 0,02$
BF-pCBT	$1,757 \pm 0,01$	$35,5 \pm 0,2$	$2,36 \pm 0,1$

Tabla 5.3: Densidad, porcentaje de fibras y vacíos en volumen del BF-epoxi y BF-pCBT conformados vía VARTM

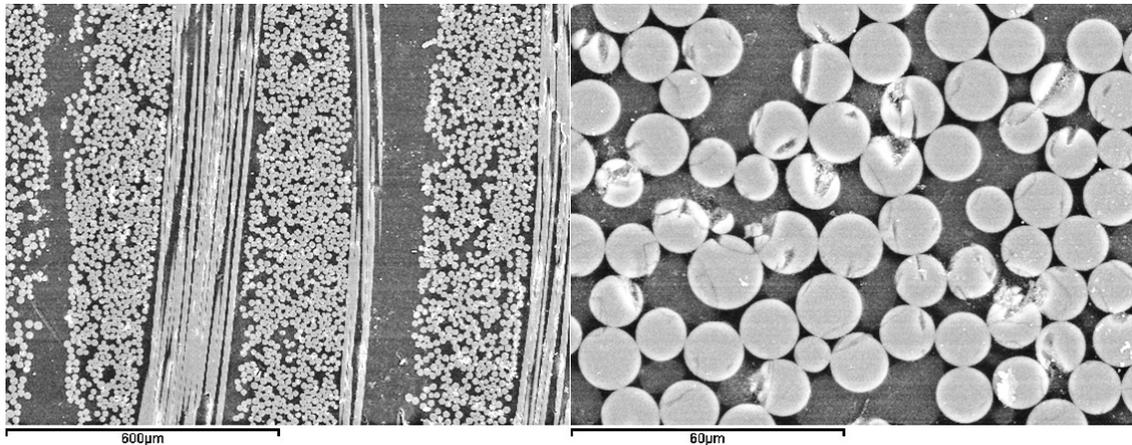


Fig. 5.25: Micrografía de SEM de las superficies pulidas mostrando la distribución geométrica 2D de las fibras, la dispersión y la calidad de la impregnación de las fibras en una muestra de BF-pCBT obtenido vía VARTM.

En la figura 5.25, se muestran dos micrografías representativas de la distribución 2D de la fibra de basalto embebida dentro de la matriz de pCBT. En la micrografía

de la izquierda, se puede observar una buena impregnación desde un punto de vista macroscópico. Además las fibras permanecen en sus respectivas mechas. Sin embargo al analizar la micrografía de la derecha se observa que existen micro vacíos alrededor de las fibras que forman las mechas. La creación de micro porosidades se puede atribuir a la baja viscosidad del pCBT en estado líquido, que induce fuerzas capilares muy significativas durante la impregnación del refuerzo de basalto.

5.5. Propiedades mecánicas

5.5.1. Resistencia a cortadura interlaminar

5.5.1.1. Resultados ensayos de ILSS de viga corta para BF-epoxi

En la figura 5.16 se muestran las curvas de carga frente a desplazamiento registradas durante los ensayos de flexión tres puntos de viga corta ejecutados sobre las probetas de BF-epoxi. Se puede observar el mismo patrón de rotura además de una gran repetibilidad, se puede deducir por lo tanto que el material obtenido es bastante homogéneo. Es posible observar en las curvas que, inicialmente la carga aumenta de forma lineal y que dicha linealidad se va perdiendo paulatinamente antes de que la fuerza alcance el máximo. La porción lineal es precedida por una ligera inflexión de la curva que corresponde a una singularidad debida al dispositivo de ensayo. Después de la carga máxima, la curva decrece de manera escalonada, demostrando en cierta medida la progresión del daño por delaminación.

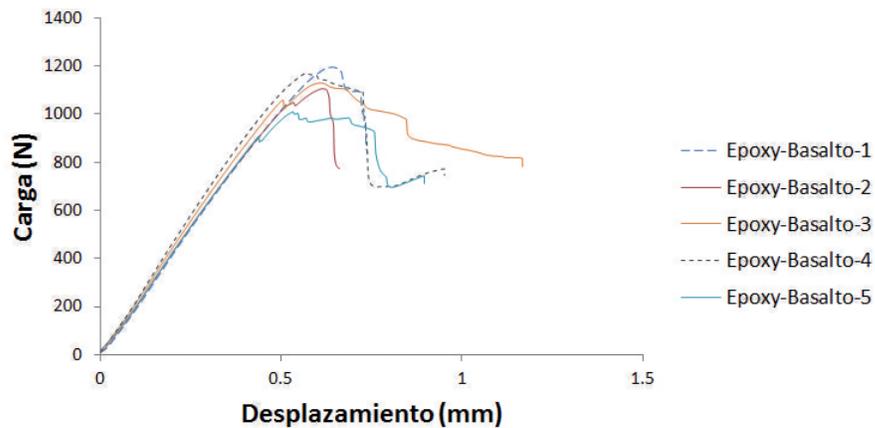


Fig. 5.26: Curvas Fuerza-Desplazamiento registradas durante los ensayos ILSS del BF-epoxi

5.5.1.2. Resultados de los ensayos de ILSS de viga corta para BF-pCBT

La figura 5.27 muestra las curvas de carga-desplazamiento para las probetas BF-pCBT. Igual que en el caso anterior, todas ellas muestran un patrón de rotura similar. La carga crece de forma lineal hasta alcanzar un valor máximo. Se observa unas pequeñas caídas después del valor máximo, probablemente provocadas por pequeñas roturas de la matriz.. Además, podemos observar que el comportamiento de las probetas BF-pCBT son bastante diferentes a las BF-epoxi, en efecto, la rotura se inicia con la deformación plástica de la matriz; bien antes de que empiecen a aparecer las pequeñas caídas de carga. La pérdida de linealidad previa al valor máxima indica el fenómeno de deformación plástica. Eso indica también que la cantidad de energía necesaria para la propagación de la carga es mayor.

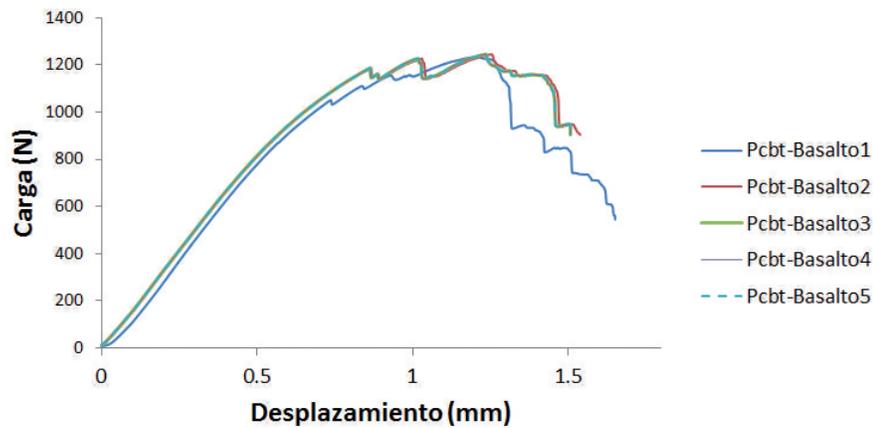


Fig. 5.27: Curvas Fuerza-Desplazamiento registradas durante los ensayos ILSS del BF-pCBT

5.5.1.3. Comparativa de los ensayos de ILSS de viga corta

La figura 5.28 muestra las curvas características de carga-desplazamiento para el BF-epoxi y el BF-pCBT. En la tabla 5.4 se puede ver que las probetas BF-pCBT tienen una resistencia a cortadura interlaminar ligeramente más elevada ($46,98 \pm 1,15$ Mpa) que las BF-epoxi ($43,25 \pm 2,1$ Mpa). Por lo tanto el uso de la matriz pCBT conduce a un aumento del valor del índice ILSS. Es importante recalcar este hecho ya que el ILSS es un parámetro a tener en cuenta a la hora de caracterizar un material compuesto a impacto de baja velocidad. De hecho la delaminación es el mecanismo de fallo más crítico para este tipo de materiales.

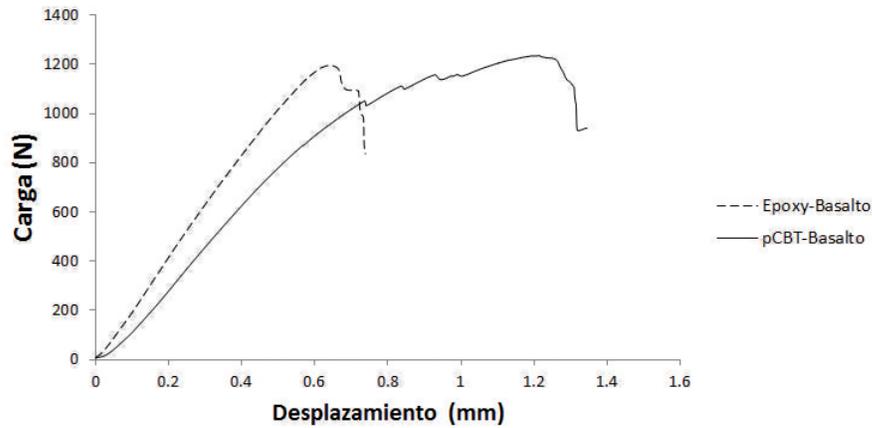


Fig. 5.28: Comparativa de las curvas Fuerza-Desplazamiento registradas durante los ensayos ILSS

	ILSS (Mpa)
BF-epoxi	$43,25 \pm 2,1$
BF-pCBT	$46,98 \pm 1,15$

Tabla 5.4: Valores de resistencia a cortadura interlaminar de viga corta para BF-epoxi y BF-pCBT

5.5.1.4. Cristalinidad de pCBT extraído del laminado BF-pCBT

La tenacidad del pCBT procesado no-isotérmicamente varía en función de la velocidad de enfriamiento; a mayor velocidad de enfriamiento, se obtiene un material con mayor tenacidad. Además, cuanto más rápida es la velocidad de enfriamiento, menor es el tiempo de cristalización. En el presente trabajo, se ha medido la cristalinidad del pCBT del material compuesto producido para poder así evaluar la influencia del refuerzo sobre el propio fenómeno de cristalización. Para ello, se han tomado algunas muestras de pCBT a partir de los laminados producidos. Las muestras se calentaron a $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El termograma de la figura muestra un único pico de fusión sin signos aparentes de recristalización debido a la fusión de los cristales originales. Por lo tanto podemos intuir que los cristales presentarán un buen grado de perfección. Además se puede observar en el termograma un pico de fusión entre 195 y 206°C con un máximo

en 201.5°C. El grado de cristalinidad de las muestras ha sido calculado a partir de los datos proporcionados por el DSC, siendo del 33.5%. Comparando los resultados calorimétricos obtenidos con los resultados publicados por Agirregomezkorta y sus colaboradores podemos concluir que la presencia del refuerzo de basalto influye en la cristalinidad generada [102]. Además el material obtenido en el presente trabajo es ligeramente mejor.

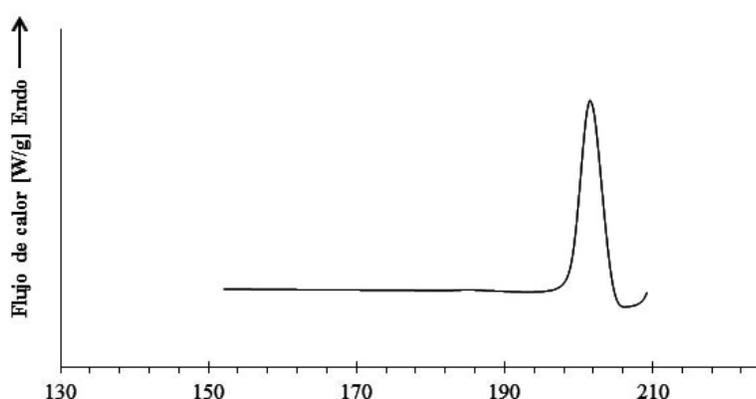


Fig. 5.29: Termograma del DSC del pCBT extraído de los materiales compuestos de BF-pCBT con calentamiento a 100°C/min

	pCBT puro ¹	pCBT-Carbono ¹	pCBT-Basalto
Velocidad de calentamiento (°C/min)	100	100	100
T_m (°C)	218,4	220,5	201,5
ΔH_m (J/g)	-	43.1	49,25
χ (%)	-	30	33,5

¹Véase Agirregomezkorta [102]

Tabla 5.5: Grado de cristalinidad, temperatura de fusión y entalpia para el pCBT extraído del material compuesto y calentado a 100°C/min

5.5.2. Ensayos de impacto de baja energía

Los laminados de BF-epoxi y BF-pCBT han sido caracterizados a impacto de baja energía siguiendo la metodología: en primer lugar se ha determinado la energía

crítica (E_{cri}), que corresponde al umbral de delaminación. Se define el umbral de delaminación como un umbral por debajo del cual se supone que los laminados no sufren daño [102]. Los eventos de impactos por debajo de la energía crítica se denominan impactos subcríticos y los que ocurren por encima son supercrítico. Posteriormente se han determinado el rango de perforación y finalmente el rango de penetración. Teniendo en cuenta el rango energético anterior, se han realizado ensayos adicionales para cubrir todo el rango energético de los laminados. Para cada nivel de energía incidente se realizarán tres ensayos.

5.5.2.1. Resultados y análisis de los ensayos de impacto de baja velocidades del BF-epoxi

La tabla es indicativa de la batería de ensayos realizados para la caracterización del comportamiento a impacto por caída de dardo de baja energía del laminado BF-epoxi. En ella se muestran la masa del impactor (m_{imp}) y la altura inicial del mismo (h). Estos dos parámetros son utilizados para ajustar la energía incidente (E_i). También se muestran la carga máxima (F_{max}), la duración del contacto (t_c) y la energía absorbida por las probetas (E_{abs}) que son parámetros claves para evaluar el comportamiento a impacto del material.

Capítulo 5. Materiales compuestos a partir de matrices Epoxi y pCBT reforzadas con fibras de basalto: comportamiento frente a impacto de baja velocidad

m_{imp} [kg]	h [mm]	E_i [J]	F_{max} [N]	t_c [ms]	E_{abs} [J]
2,045	50	1,02	2055,03 ± 11,09	3,15 ± 0,07	0,17 ± 0,03
2,045	100	2,01	2662,72 ± 40,02	3,97 ± 0,09	0,48 ± 0,05
2,045	120	2,41	2914,40 ± 21,03	3,22 ± 0,05	0,66 ± 0,07
2,045	170	3,41	3340,16 ± 76,00	3,25 ± 0,02	1,19 ± 0,18
2,045	200	4,01	3591,84 ± 84,00	3,34 ± 0,47	1,44 ± 0,22
2,045	300	6,02	4471,58 ± 115,00	3,29 ± 0,01	2,48 ± 0,16
2,045	1000	20,06	8242,19 ± 256,00	3,23 ± 0,15	13,50 ± 0,05
5,045	1000	49,81	11340,07 ± 261,00	5,48 ± 0,20	41,93 ± 0,90
6,045	1000	59,30	12276,25 ± 360,00	7,50 ± 0,47	53,84 ± 0,15
7,045	1000	69,77	11636,45 ± 423,00	9,23 ± 0,12	63,98 ± 0,08
8,045	1000	79,82	11815,21 ± 325,00	11,45 ± 0,05	79,82 ± 0,48
9,045	1000	89,97	12330,35 ± 420,00	15,98 ± 0,27	79,99 ± 0,13
11,045	1000	110,66	12012,80 ± 355,00	17,62 ± 0,32	80,00 ± 0,35
15,045	1000	147,59	12029,27 ± 413,00	9,47 ± 0,12	99,47 ± 0,68

Tabla 5.6: Valores de E_i , F_{max} , t_c y E_{abs} para los ensayos de impacto a baja velocidad del BF-epoxi realizados a diferentes valores de energía incidente

En la figura 4.30 se observan algunas curvas de F-t y E-t seleccionadas para representar los impactos subcríticos del BF-epoxi. Las tres curvas de F-t desde 1.02J hasta 2.41J muestran una forma sinusoidal pero ligeramente asimétrica, lo que implica que incluso a estos niveles de energía incidente las probetas absorben parte de la energía incidente. La inspección visual de dichas probetas no ha mostrado ningún indicio de daño superficial. Por otra parte, las curvas E-t muestran la evolución temporal de la energía incidente transmitida a las probetas por el impactor durante los ensayos. Se puede observar que la energía transmitida a las probetas aumenta hasta un valor máximo igual a la energía incidente y posteriormente disminuye hasta un valor correspondiente a la energía disipada durante la creación de daños en el seno del material. En las curvas E-t correspondientes a los niveles de energía 1.02, 2.01 y 2.41J podemos observar que el valor final no es nulo, lo que corrobora que hay absorción de una pequeña fracción de energía.

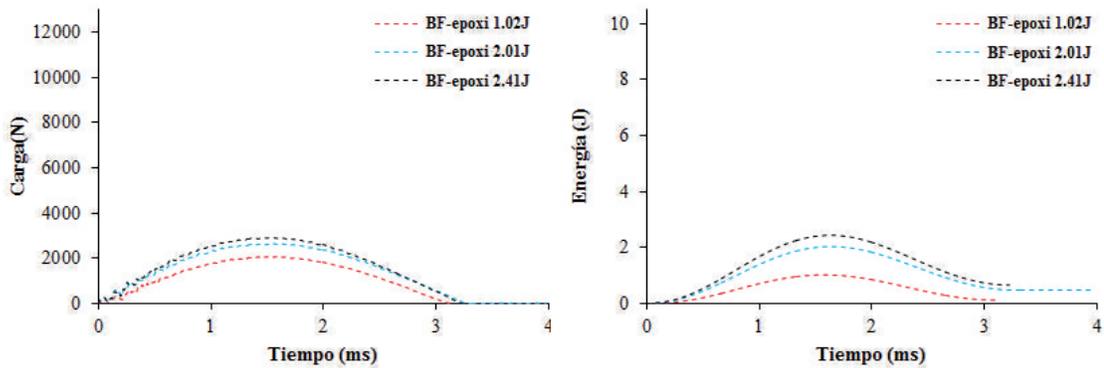


Fig. 5.30: Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos subcríticos del BF-epoxi para el rango de energía de impacto desde 1.02J hasta 2.41J.

Al aumentar la energía incidente hasta 6.01J observamos un incremento significativo de la carga máxima registrada por el transductor y también un ligero incremento de la duración del contacto entre las probetas y el impactor. Las curvas correspondientes a los niveles de energía de 3.41J y 4.01J muestran patrones similares a los de la curva anterior. Observando detenidamente la curva F-t del nivel de energía 6.01J detectamos un cambio de pendiente alrededor de 3000N que sugiere que el umbral de daño se sitúa alrededor de dicho valor ($E_{cri}=6.01$ J). Además el aumento de la duración de contacto mencionada anteriormente confirma la disminución de la rigidez de la probeta debida a la aparición de daño. En efecto existe una relación entre la rigidez aparente y el tiempo de contacto o la fuerza máxima registrada [109]

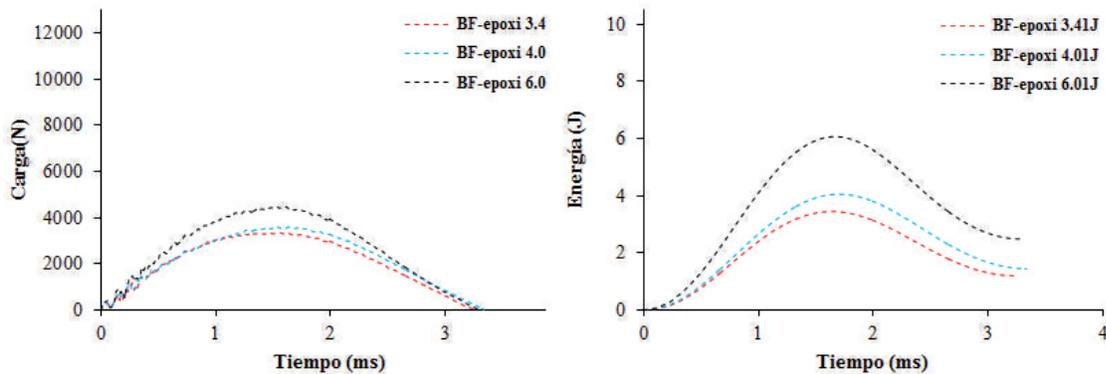


Fig. 5.31: Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos subcríticos del BF-epoxi para el rango de energía de impacto desde 3.41J hasta 6.01J.

Los resultados experimentales para energías de impactos de 20.06 J muestran un cambio significativo en el patrón de comportamiento. La forma de la curva se aleja cada vez más de la forma sinusoidal. El aumento de la energía incidente produce un aumento de la fuerza máxima hasta un valor aproximado de 8242.1 N, lo que se traduce en la generación de más daños en forma de pequeñas delaminaciones, roturas translaminares de la matriz y de las fibras, a lo que hay que añadir alguna que otra deformación plástica.

Para los resultados experimentales para energías incidentes de 49.81 J, el comportamiento de la carga hasta alcanzar el valor máximo es similar al caso anterior. Pero a diferencia del caso anterior, existe un cambio significativo en la parte post-carga máxima, se puede apreciar una caída más brusca desde 11340 N hasta 9975 N. Eso se debe a una disminución considerable de la rigidez transversal de la probeta. Posteriormente, la curva sigue un patrón similar al caso anterior. Además se observa un incremento del tiempo de contacto provocado por el aumento de la flexibilidad de la probeta.

Cuando se incrementa la energía incidente hasta 59.30 J, aumenta el valor de la fuerza máxima. La mayor diferencia aquí es que la caída de la fuerza después de alcanzar su valor máximo (alrededor de 12276.2 N) se realiza de forma muy abrupta, además de tener mayor amplitud (de 12276.2 hasta 8000 N). Pero al analizar su correspondiente curva E-t, se puede observar que dicha curva sigue estando insaturada, al igual que el resto de curvas E-t, por lo que las probetas pueden aun absorber más

energía.

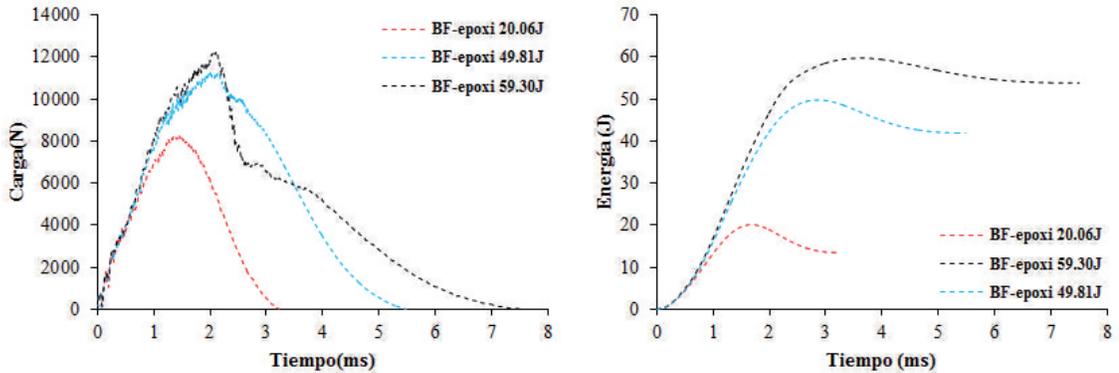


Fig. 5.32: Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos supercríticos del BF-epoxi para el rango de energía de impacto 20.06J hasta 49.81J.

Al incrementar aún más el nivel de energía incidente, podemos observar que el patrón de las curvas F-t es muy similar a los del nivel de energía incidente de 59.38 J pero con algunos matices muy importantes que se explican a continuación. Para energías de impacto de 69.77 y 79.82 J, además de la caída muy brusca de la fuerza después de alcanzar su valor máximo, se observa que la duración del tiempo de contacto se incrementa considerablemente hasta alcanzar valores de hasta 18 ms. Como se ha mencionado antes, esta caída se debe a la reducción de la rigidez transversal de las probetas. A partir de la caída de la carga, se observan también un gran número de oscilaciones de baja amplitud y mayor frecuencia, provocadas por la interacción de múltiples modos de fallo.

Para el caso particular de energía incidente de 147.59 J, se observa que la duración del contacto se acorta considerablemente. Eso se debe a que la probeta ha sido perforada, por lo tanto la transmisión de la señal de fuerza ya no es posible. Al analizar la correspondiente curva E-t, podemos ver que dicha curva está saturada, por lo que la probeta ya no tiene capacidad para disipar más energía. Las oscilaciones al final de la curva F-t de 147.59 J, es un signo evidente del rozamiento resultante de la perforación.

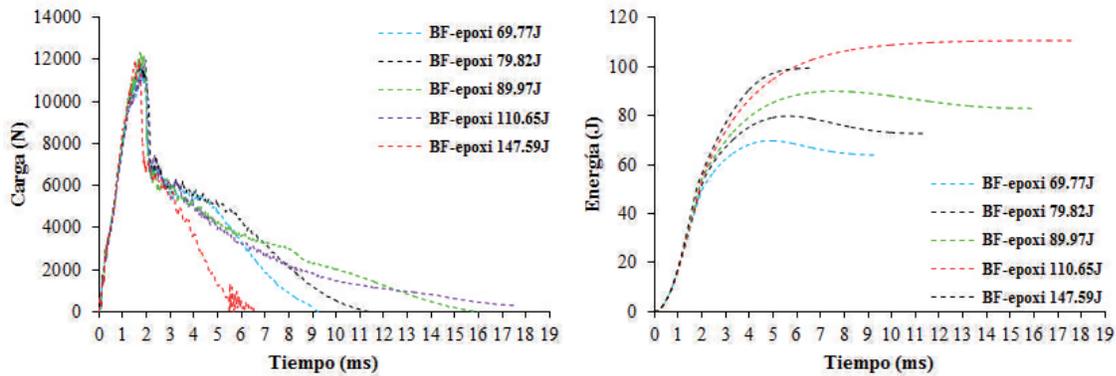


Fig. 5.33: Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos supercríticos del BF-epoxi para el rango de energía de impacto desde 69.77J hasta 147.59J.

5.5.3. Resultados y análisis de los ensayos de impacto de baja velocidades del BF-pCBT

La tabla 5.7 es indicativa de la batería de ensayos realizados para la caracterización del comportamiento a impacto por caída de dardo de baja energía del laminado BF-pCBT. En ella se muestran la masa del impactor (m_{imp}) y la altura inicial del mismo (h). Estos dos parámetros son utilizados para ajustar la energía incidente (E_i). También se muestran la carga máxima (F_{max}), la duración del contacto (t_c) y la energía absorbida por las probetas (E_{abs}) que son parámetros claves para evaluar el comportamiento a impacto del material.

5.5. Propiedades mecánicas

m_{imp} [kg]	h [mm]	E_i [J]	F_{max} [N]	t_c [ms]	E_{abs} [J]
2,045	50	1,03	1860,61 ± 15	3,57 ± 0,09	0,07 ± 0,01
2,045	60	1,22	2041,73 ± 75	3,50 ± 0,01	0,11 ± 0,02
2,045	70	1,43	2114,65 ± 119	3,85 ± 0,02	0,14 ± 0,01
2,045	80	1,63	2331,05 ± 121	3,57 ± 0,06	0,25 ± 0,01
2,045	90	1,83	2408,68 ± 141	3,61 ± 0,02	0,31 ± 0,03
2,045	100	2,04	2582,74 ± 16	3,60 ± 0,02	0,29 ± 0,07
2,045	120	2,41	2841,49 ± 56	3,49 ± 0,01	0,58 ± 0,05
2,045	130	2,61	2956,74 ± 68	3,50 ± 0,20	0,64 ± 0,10
2,045	140	2,84	3100,23 ± 84	3,49 ± 0,18	0,69 ± 0,06
2,045	150	3,01	3257,83 ± 102	3,46 ± 0,25	0,72 ± 0,18
2,045	160	3,21	3229,60 ± 35	3,54 ± 0,01	0,99 ± 0,07
2,045	250	5,02	4123,45 ± 74	3,40 ± 0,01	1,61 ± 0,03
2,045	300	6,02	4353,96 ± 53	3,56 ± 0,03	2,35 ± 0,04
2,045	350	7,02	4753,84 ± 32	3,56 ± 0,12	2,71 ± 0,01
2,045	500	10,09	5748,83 ± 65	4,47 ± 0,25	4,67 ± 0,42
2,045	1000	20,14	8150,45 ± 765	3,69 ± 0,06	12,31 ± 0,06
3,045	1000	29,87	10029,88 ± 105	4,26 ± 0,01	20,12 ± 0,12
4,045	1000	39,68	11100,14 ± 502	4,88 ± 1,02	28,92 ± 1,05
5,045	1000	49,49	12436,20 ± 704	5,42 ± 0,09	38,38 ± 0,15
6,045	1000	59,30	12937,23 ± 854	5,90 ± 2,01	47,43 ± 2,84
8,045	1000	78,92	13365,33 ± 1001	10,14 ± 1,25	73,22 ± 3,01
9,045	1000	88,73	14536,74 ± 1331	10,84 ± 1,07	79,99 ± 2,15
11,045	880	96,80	12363,28 ± 1189	16,65 ± 2,09	95,15 ± 4,51
11,045	1000	108,35	13325,34 ± 1003	10,64 ± 0,72	105,22 ± 3,60
15,045	1000	147,59	12923,11 ± 1109	6,98 ± 0,76	79,99 ± 3,02

Tabla 5.7: Valores de E_i , F_{max} , t_c y E_{abs} para los ensayos de impacto a baja velocidad del BF-pCBT realizados a diferentes valores de energía incidente

En la figura 5.34 se observan algunas curvas de F-t y E-t seleccionadas para representar los impactos sub-críticos del BF-pCBT. Las tres curvas de F-t desde

1.02J hasta 1.43 J muestran una forma sinusoidal pero ligeramente asimétrica, lo que implica que incluso a estos niveles de energía incidente las probetas absorben parte de la energía incidente. La inspección visual de dichas probetas no mostró ningún indicio de daño superficial. Por otra parte, las curvas E-t muestran la evolución temporal de la energía incidente transmitida a las probetas por el impactor durante los ensayos. Se puede observar que la energía transmitida a las probetas aumenta hasta un valor máximo igual a la energía incidente y posteriormente disminuye hasta un valor correspondiente a la energía disipada durante la creación de daños en el seno del material. En las curvas E-t correspondientes a los niveles de energía 1.02, 1.22 y 1.43 J podemos observar que el valor final no es nulo, lo que corrobora que hay absorción de una pequeña fracción de energía.

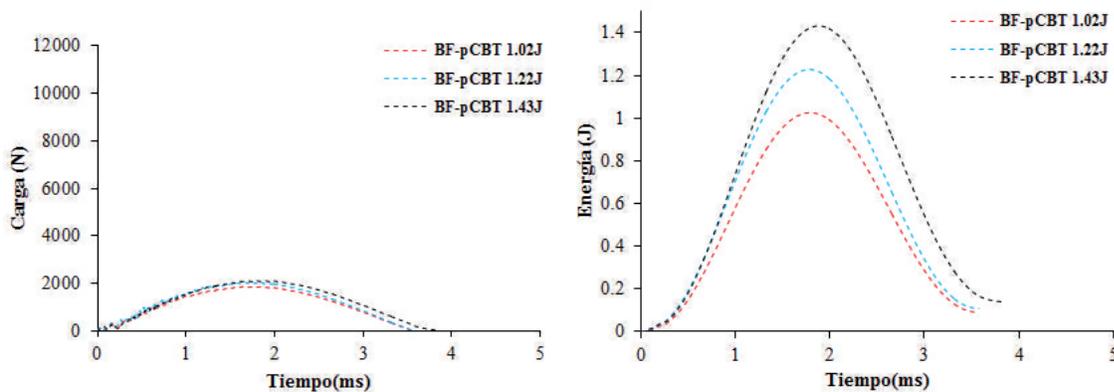


Fig. 5.34: Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos del BF-pCBT para el rango de energía de impacto desde 1.02J hasta 1.43J.

Al aumentar la energía incidente hasta 3.21 J, a pesar del aumento del valor de la carga máxima; la forma sinusoidal de las curvas F-t se sigue manteniendo. Por lo que podemos deducir que el tipo de impacto que presentan las curvas de la figura siguen siendo sub-críticos aunque las probetas hayan absorbido cierta cantidad de la energía incidente. La inspección visual mostró una ligera indentación en la cara incidente de la probeta (véase figura 5.40(a)).

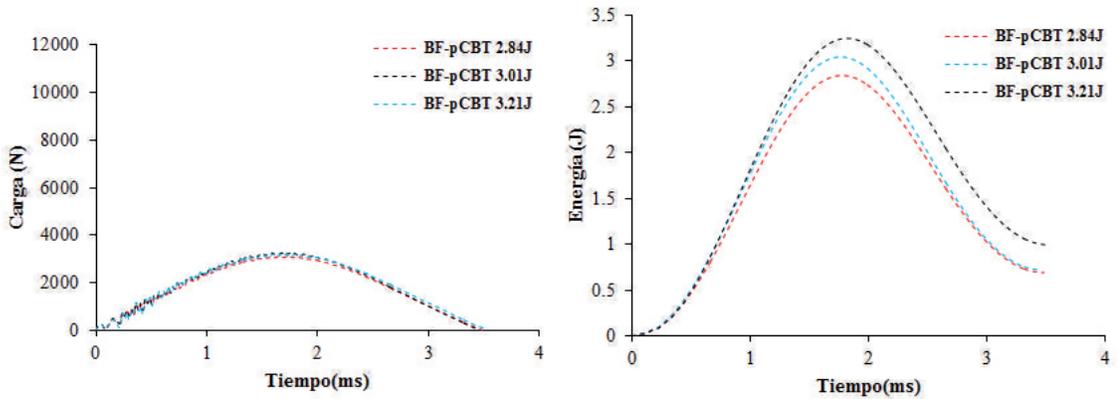


Fig. 5.35: Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos supercríticos del BF-pCBT para el rango de energía de impacto desde 2.84J hasta 3.21J.

Subiendo el nivel de energía incidente hasta 6.02 J, se puede observar un claro cambio de patrón en el comportamiento de las probetas. En la curva F-t correspondiente a un nivel de energía de impacto de 6.02 J se detecta claramente el aspecto típico de un cambio de impacto subcrítico a impacto supercrítico, por lo tanto $E_{criti} = 6.02$ J. La curva en cuestión, pierde la simetría si la comparamos a la curva F-t correspondiente a 5.21 J. Además el cambio de pendiente alrededor de 3000 N, donde se produce un cambio de pendiente indica que se ha alcanzado el umbral de delaminación. Después de dicho valor la carga sigue creciendo con pequeñas caídas de carga en forma de dientes de sierra hasta alcanzar un valor máximo de 4200 N. Lógicamente, la curva F-t correspondiente a una energía incidente de 7.02 J sigue el mismo patrón. Las E-t a su vez indican que las probetas absorben gran parte de la energía incidente.

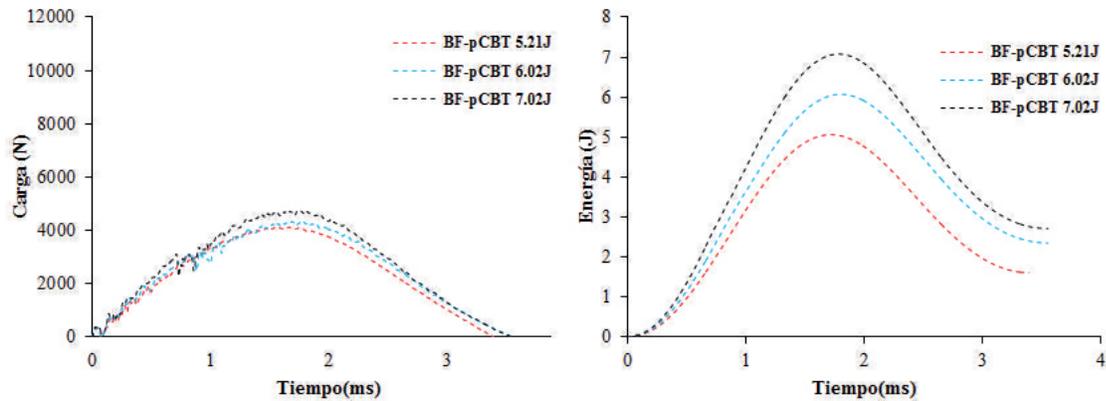


Fig. 5.36: Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos supercríticos del BF-pCBT para el rango de energía de impacto desde 5.21J hasta 7.02J.

Los resultados experimentales para energías de impactos de 20.14 J muestran un cambio significativo en el patrón de comportamiento. La forma de la curva se aleja cada vez más de la forma sinusoidal. El incremento de la energía incidente produce un aumento de la fuerza máxima hasta un valor aproximado de 8150.45 N, lo que se traduce en la generación de más daños en forma de pequeñas delaminaciones, roturas translaminares de la matriz y de las fibras, a lo que hay que añadir alguna que otra deformación plástica. Para los resultados experimentales para energías incidentes de 49.49 J, el comportamiento de la carga hasta alcanzar el valor máximo es similar al caso anterior. Pero a diferencia del caso anterior, existe un cambio significativo en la parte post-carga máxima, se puede apreciar una caída más brusca desde 12436.2 N hasta 10500N. Este fenómeno se debe a una disminución considerable de la rigidez transversal de la probeta. Posteriormente, la curva sigue el patrón del caso anterior. Además se observa un incremento del tiempo de contacto provocado por el aumento de la flexibilidad de la probeta. Cuando se incrementa la energía incidente hasta 59.30 J, aumenta el valor de la fuerza máxima. La mayor diferencia aquí es que después de alcanzar su valor máximo (alrededor de 12937.2 N) la curva se estabiliza. Al analizar su correspondiente curva E-t, se puede observar que dicha curva sigue estando insaturada, al igual que el resto de curvas E-t, por lo que las probetas pueden aun absorber más energía.

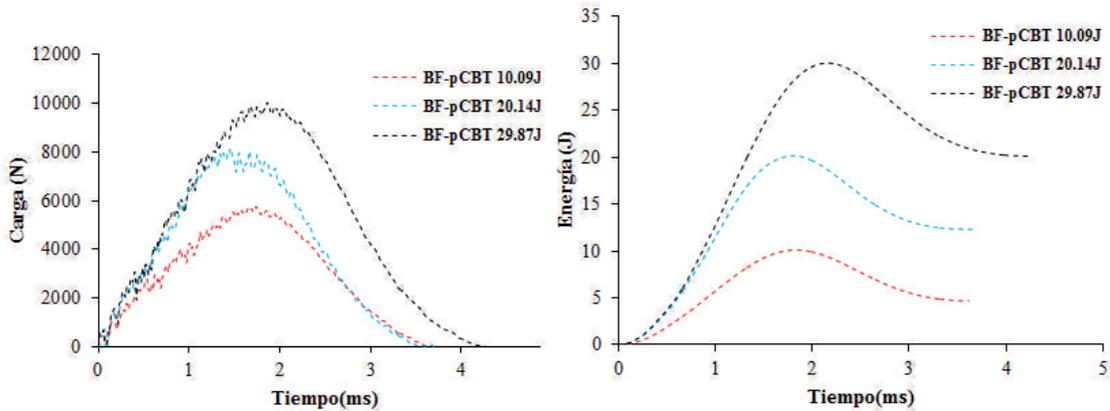


Fig. 5.37: Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos supercríticos del BF-pCBT para el rango de energía de impacto desde 10.09J hasta 29.87J.

Al incrementar aún más el nivel de energía incidente, podemos observar que el patrón de las curvas F-t cambia de forma radical a partir 78.92 J. A partir de este valor, se observa una caída muy brusca de la fuerza justo después de alcanzar su valor máximo, la duración del tiempo de contacto se incrementa considerablemente hasta alcanzar valores de hasta 10 ms para la mayoría de las curvas presentadas. Como se ha mencionado antes, esta caída se debe a la reducción de la rigidez transversal de las probetas. A partir de la caída de la carga, se observan también un gran número de oscilaciones de baja amplitud y mayor frecuencia, provocadas por la interacción de los diferentes modos de fallo mencionados en el caso de las probetas BF-epoxi. En particular a partir de 147.59 J, se observa que la duración del contacto se reduce considerablemente. Eso se debe a que la probeta ha sido perforada, por lo tanto la transmisión de la señal de fuerza ya no es posible (figura 5.40 (d)). Al analizar la correspondiente curva E-t, podemos ver que dicha curva está saturada, por lo que la probeta se ve incapaz de disipar más energía. Las oscilaciones al final de la curva F-t de 147.59 J, es un signo evidente del rozamiento resultante de la perforación.

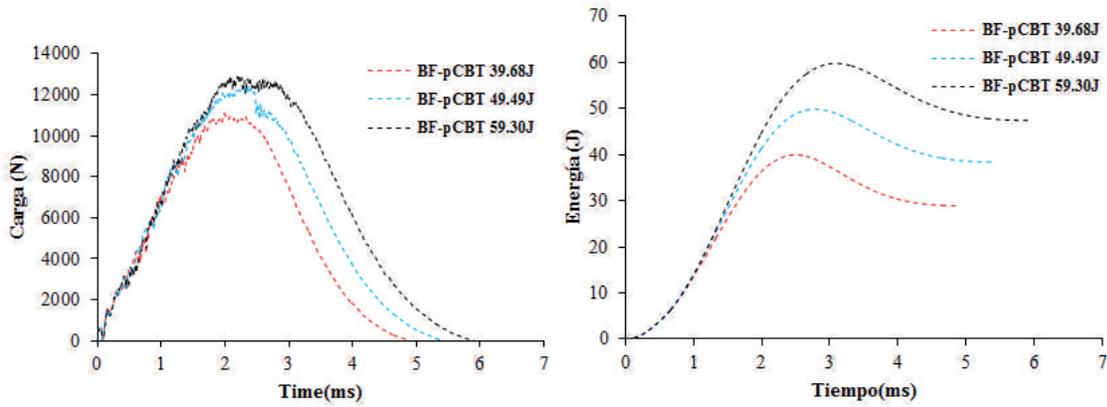


Fig. 5.38: Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos supercríticos del BF-pCBT para el rango de energía de impacto desde 39.68J hasta 59.30J.

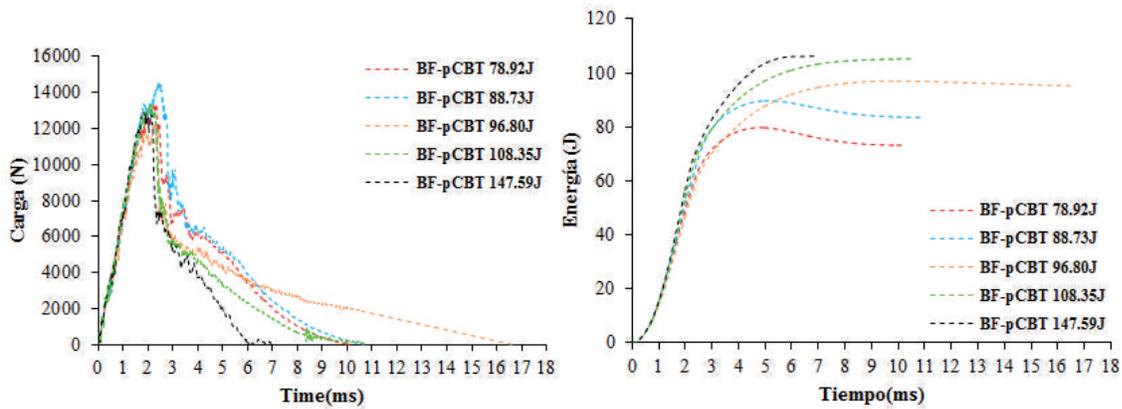


Fig. 5.39: Curvas de F-t y E-t correspondientes a impactos subcríticos del BF-pCBT para el rango de energía de impacto desde 78.92J hasta 147.59J.

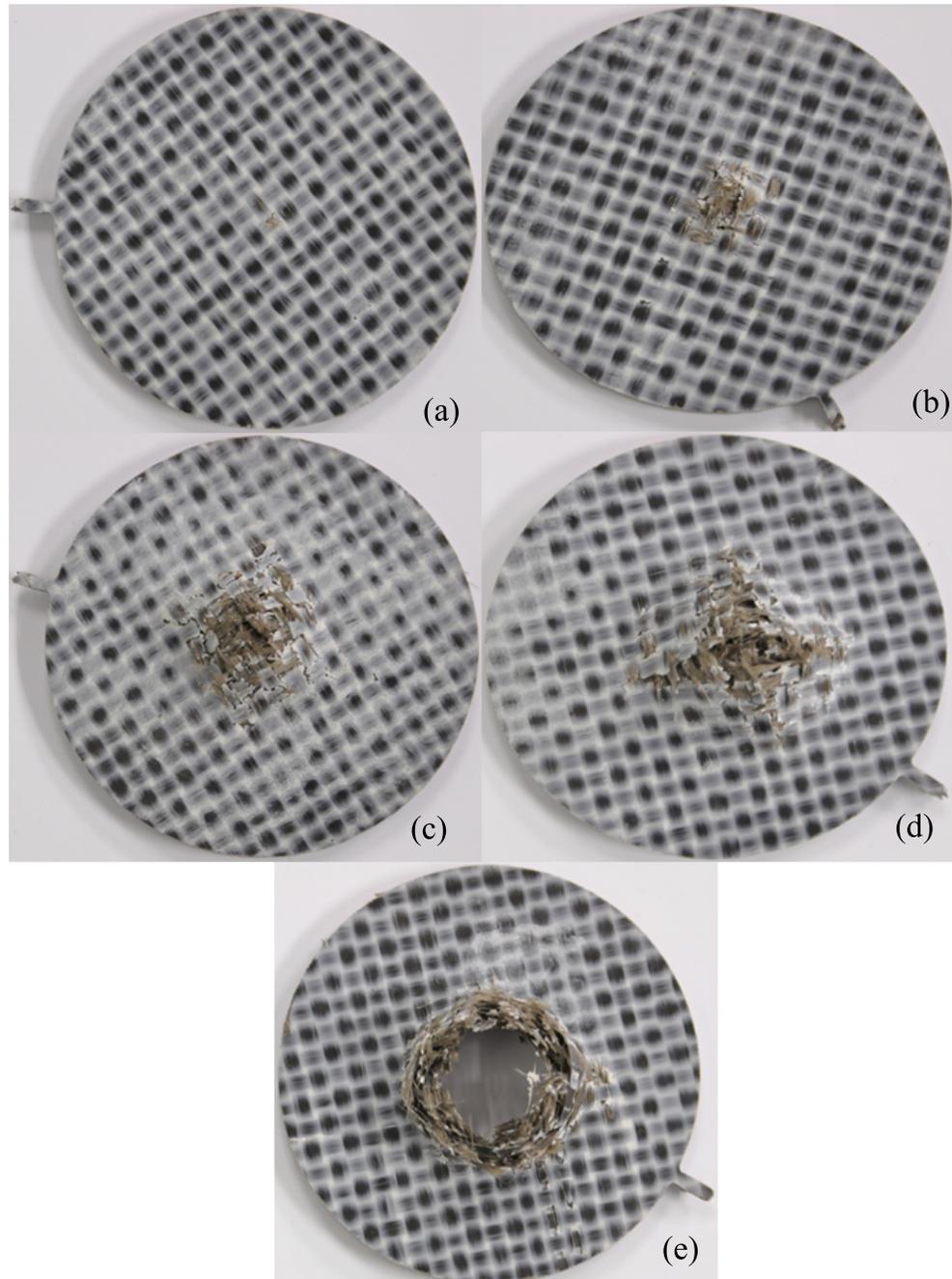


Fig. 5.40: Fractografías representativas del fallo de las probetas de BF-pCBT después de los ensayos de impacto por caída de dardo a diferentes energías incidentes: (a)3.12J, (b)6.02J, (c)78.92J, (d)96.80J, (e)147.59J

5.5.4. Análisis de los diagramas de carga máxima en función de la energía incidente para probetas BF-epoxi y BF-pCBT

Según Feraboli, el diagrama de carga máxima en función de la energía incidente reflejan también la separación entre el régimen subcrítico y supercrítico [126]. En el régimen subcrítico la curva se comporta siguiendo una ecuación tipo potencial. A partir del umbral de energía de delaminación, los valores se desvían hacia una asíntota horizontal. Para las probetas BF-epoxi el valor medio máximo registrado es de unos 12000 N. Para el BF-pCBT el valor medio de la carga máxima aumenta hasta alcanzar 13300 N. En el análisis de los ensayos ILSS, se ha podido observar un comportamiento más frágil para las probetas BF-epoxi, pues este comportamiento está directamente relacionado con el hecho de que las probetas BF-pCBT soporten más energía de impacto. Como apunto Agirregomezkorta, el comportamiento más frágil de la matriz epoxi induce roturas en la dirección transversal [102]. Por lo contrario, para las probetas BF-pCBT, la matriz termoplástica permite un comportamiento más plástico que favorece la delaminación en vez de roturas transversales. Este fenómeno evita la cizalladura de las fibras.

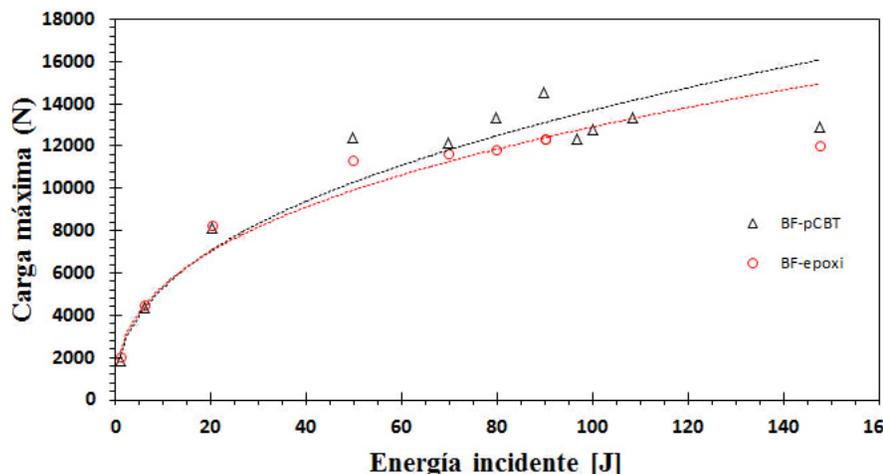


Fig. 5.41: Evolución carga máxima en función de la energía incidente para BF-epoxi y BF-pCBT

5.5.5. Análisis del diagramas del perfil energético para el BF-epoxi y BF-pCBT

En la figura 5.41 se representa el diagrama del perfil energético para el BF-epoxi y BF-pCBT. La porción situada en la región 1, está situada en la parte por debajo de la curva equienergética. Dentro de esta zona, las probetas no son capaces de absorber toda la energía incidente y la devuelven al impactor en forma de rebote. Se puede ver que la región ① correspondiente al BF-pCBT es más amplia que la correspondiente al BF-epoxi. Recurriendo a los resultados de Sjoblom, podemos afirmar que las probetas BF-pCBT tienen más capacidad de absorción de energía dentro de este rango. En efecto, Sjöblom demostró que la energía absorbida está directamente relacionada con la cantidad de daño generado en el seno del material [127].

Dentro del rango de energías correspondiente a la región ② conocida también como zona de penetración, toda la energía incidente es absorbida. Para las probetas BF-epoxi no existe realmente tal zona, ya que el umbral de penetración y el de perforación coinciden en un mismo punto. El umbral de penetración y de perforación para el BF-epoxi aparece a 100.01J y está representado por la frontera entre la región ① y la región ②. La región de penetración del BF-pCBT está dentro del rango de energía incidente que va desde 96.8 hasta 108.35J. Lo que significa que el BF-pCBT absorbe un 8% más de energía antes de ser penetrado. Además la penetración se produce dentro de un rango por lo que la rotura es más previsible. Supuestamente, a mayor resistencia interlaminar se produce un comportamiento más frágil, pero en los materiales presentados el valor del ILSS del BF-pCBT es mayor que el del BF-epoxi, pero aun así el primero tiene mayor capacidad de absorción de energía.

En la región 3, las probetas son perforadas. Después de la perforación las probetas son incapaces de absorber más energía. Por lo que esta zona se caracteriza por el valor de la energía correspondiente al umbral de perforación.

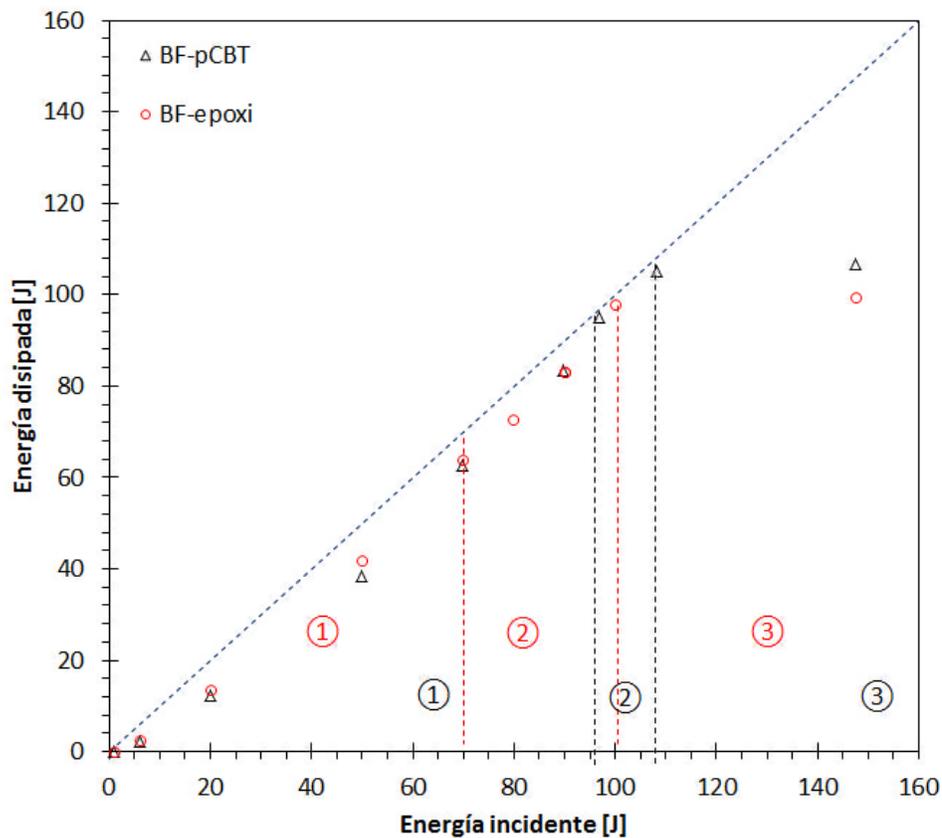


Fig. 5.42: Diagrama del perfil energético del BF-pCBT y BF-epoxi

5.6. Conclusión

En este capítulo, se ha presentado un material compuesto basado en una matriz termoplástica *CBT*[®] monocomponente reforzada con fibras de basalto y obtenido mediante VARTM. Dicho material se ha caracterizado frente a impacto de baja energía incidente. Los resultados obtenidos se han comparado a los de un material compuesto basado en una matriz epoxi reforzada con el mismo tejido y obtenido mediante el mismo set-up experimental. Comparando los resultados de los ensayos, se puede concluir que las probetas BF-pCBT tienen más capacidad de absorción de energía. A pesar de que se obtienen mayor resistencia a cizalladura para las probetas BF-pCBT estas probetas son más tolerantes a daño por impacto.

Capítulo 6

Comportamiento a flexión y absorción de agua de sandwich a partir de fibras naturales y aglomerado de corcho

6.1. Introducción

En general, hay dos tipos de materiales compuestos estructurales: laminados y sándwiches. Los laminados constan de varias capas elementales de refuerzos apiladas. De hecho, cada capa unitaria representa el elemento básico de la estructura compuesta y está formada por una resina reforzada por un tejido fibroso. La superposición de varias capas en dirección del espesor forma el laminado. Una elección adecuada de la secuencia de apilamiento o de la orientación de las diferentes capas confiere a las estructuras de material compuesto unas características mecánicas específicas. Además, la idea de insertar un material con menor densidad entre dos pieles de laminado, es decir, la construcción de sándwich, permite mejorar aún más la rigidez a flexión de los materiales compuestos [128] [129]. Al igual que para los laminados, los paneles sándwich tienden a integrar cada vez más materiales con menor impacto medioambiental [130]. Este enfoque ha sido objeto de varios estudios científicos. Lamentablemente encontramos muy pocos estudios enfocados sobre la utilización de aglomerado de

corcho como alma y de fibras naturales como el lino o el basalto como refuerzo en el diseño de los paneles sándwich [131]. El presente trabajo aborda estos materiales naturales por sus cualidades de aislamiento térmico y acústico, además aquí se plantea utilizarlos como material de partida para la elaboración de un panel sándwich asimétrico basalto-corcho-lino, siendo la resina una resina bio-epoxi [132] [133] [134]. Dicho panel sándwich está destinado a ser utilizado en los campos de la construcción y el transporte. La idea es potenciar el uso de "Green Composites" dentro de un contexto industrial. Hay que recordar que el corcho está disponible en grandes cantidades y se produce en la Península Ibérica, con un precio muy competitivo. Varios ensayos de tipo mecánico (flexión, compresión) se llevaron a cabo para definir las características del sándwich, además de los ensayos acústicos y absorción de agua.

6.2. Estudio bibliográfico

6.2.0.1. Generalidades

Los materiales tipo sándwich fueron de alguna manera los primeros materiales compuestos artificiales; se fabricaban uniendo mediante un proceso de pegado, dos laminas finas y de alta resistencia (pieles) con un panel más grueso, el núcleo. El núcleo suele ser de un material de baja densidad. Conceptualmente, las configuraciones tipo sándwich presentan un potencial enorme ya que permiten diseñar estructuras con una rigidez y resistencia elevadas y además con un peso reducido. Los paneles sándwich son hoy en día empleados con frecuencia para la fabricación de estructuras de aeronaves o de trenes de alta velocidad y también en vehículos de competición y en buques. Los materiales tipo sándwich pueden ser contruidos diversos materiales de partida, pero por lo general las pieles suelen ser de fibra de carbono o de vidrio unidas a un núcleo de espuma o de nido de abeja. De por su construcción, los sándwich pueden ser buenos aislantes térmicos y acústicos según los materiales de partida.

En una configuración tipo sándwich, las pieles son capaces de resistir prácticamente todo tipo de esfuerzos en el plano y también los momentos flectores. Debido a que tienen mayor modulo elástico, las pieles proporcionan mayoritariamente la rigidez al conjunto. En cuanto al núcleo, su principal misión es la de proporcionar una separa-

ción entre las pieles. El núcleo también aporta resistencia a cortante y permite una mejor distribución de los esfuerzos normales a las pieles. De alguna forma, una configuración tipo sándwich es una especie de viga en I. Cuando dicha viga es sometida a un esfuerzo de flexión, el ala superior sufre una tracción mientras que el ala inferior sufre una compresión. El alma de la viga resiste los esfuerzos cortantes [135][136].

La relación entre el momento flector M_x , la deformación unitaria ϵ_x y el esfuerzo de tensión ρ_x para una viga convencional con un modulo de Young constante sometida a flexión, se puede expresar como [137]:

$$\rho_x = \epsilon_x E = \frac{M_x z E}{D} \quad (6.1)$$

donde D representa la rigidez a flexión y puede ser calculado de la siguiente forma:

$$D = EI = E \int z^2 dA \quad (6.2)$$

Si por lo contrario, se toma la viga sándwich representada en la figura 6.1, el módulo de Young varía según el espesor de dicha viga. Por lo tanto, para obtener su rigidez a flexión es necesario mover el modulo de Young dentro de la integral:

$$D = \int E z^2 dA \quad (6.3)$$

Haciendo uso de la nomenclatura de la figura– y asumiendo que $E_{f1} = E_{f2} = E_f$, $t_{f1} = t_{f2} = t_f$, se puede escribir la rigidez a flexión de una estructura sándwich como:

$$D = \int E z^2 dA = \frac{E_f t_f^3}{6} + \frac{E_f t_f d^2}{2} + \frac{E_c t_c^3}{12} = 2D_f + D_0 + D_c \quad (6.4)$$

donde E_c representa el modulo elástico del núcleo; según la figura– $d = t_c + t_f$.

El primer término a la derecha de la ecuación representa la rigidez a flexión de las dos pieles respecto de su propio eje neutro, mientras que el segundo término representa la rigidez a flexión de las pieles respecto del eje neutro global. Para terminar, el último término representa la rigidez a flexión del núcleo. En este tipo de estructura, las pieles y el núcleo cumplen diferentes misiones como podemos ver en la figura– representando la distribución de esfuerzos [137].

En general, el término D_0 de la ecuación 6.4, suele ser el mas significativo ya que en la mayoría de casos tenemos que $t_f \ll t_c$ y $E_f \gg E_c$. Como resultado se tiene que la rigidez estructural de un sándwich depende principalmente del espesor d (véase figura 6.1(b)). Esta característica se conoce como *efecto sándwich*.

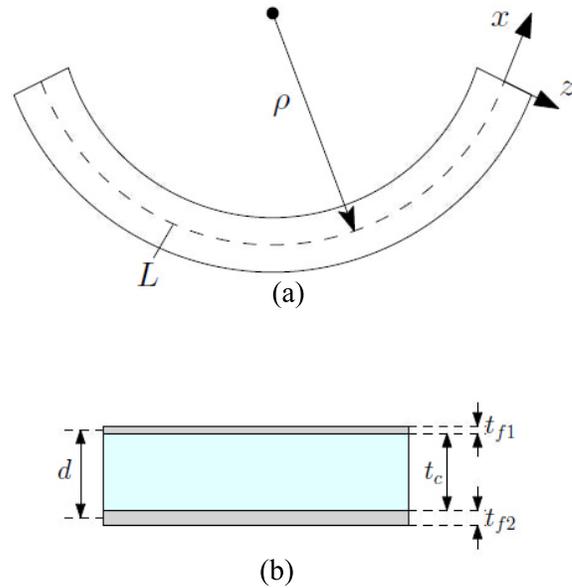


Fig. 6.1: (a) Viga sólida sometida a flexión, (b) Estructura sandwich

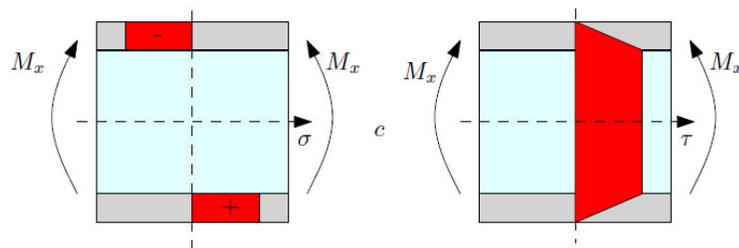


Fig. 6.2: Distribución de los esfuerzos en una viga sándwich sometida a flexión

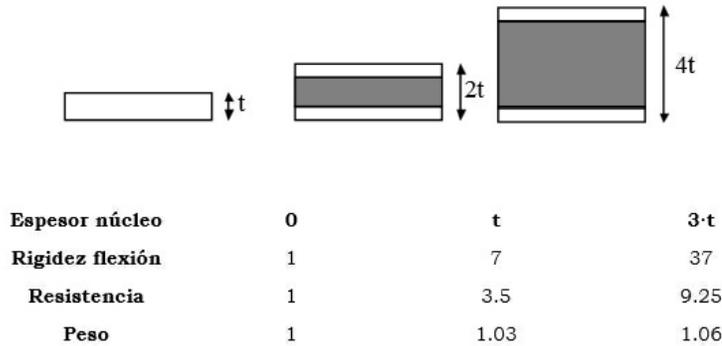


Fig. 6.3: Efecto sandwich. Debido a la baja densidad del núcleo, el aumento de peso es despreciable

6.2.0.2. Componentes

Una estructura de sándwich se compone generalmente de tres componentes con propiedades diferentes, pero complementarios: pieles, núcleo y resina (o adhesivo). Las pieles deben resistir los momentos de flexión y pueden ser de varios tipos: metal, laminados, madera o materiales poliméricos. La elección de la naturaleza de la piel es fundamental para las prestaciones mecánicas. Pero en general una alta rigidez y una excelente resistencia a la compresión y la tensión son las principales cualidades buscadas. El núcleo, el elemento central de una estructura de sándwich, es generalmente un material con características mecánicas bajas. Su papel es resistir los esfuerzos cortantes generados debido los movimientos de deslizamiento de las pieles bajo carga, y mantener la separación entre ellas. De hecho, si el espesor de los paneles no se mantiene constante, la capacidad de las pieles externas para resistir la flexión disminuyen. El alma es a menudo de mayor espesor y con una baja densidad. La misión del alma es aumentar la inercia del panel sin aumentar la densidad. Los tipos más comunes de las almas en el sector industrial son: madera de balsa, panales y espumas poliméricas rígidas. El último elemento cuya importancia se considera también crucial es la resina. La resina es el elemento que une el alma y las pieles. Esta conexión debe ser continua, sin porosidades. Por otra parte, tiene que tener la capacidad suficiente para oponerse a la deformación y transmitir los esfuerzos mecánicos. Pero también debe ser suficientemente elástica para absorber y mitigar los impactos.

6.2.0.3. El corcho natural como núcleo de materiales compuestos tipo sandwich

El corcho es un producto extraído de la corteza de un tipo de roble llamado *Quercus suber.*, nativo de la cuenca mediterránea. El proceso de extracción de la corteza de cada árbol se realiza aproximadamente cada 9 años, durante los cuales la corteza crece a su tamaño completo [138] [129]. El corcho ha sido utilizado durante muchos siglos como una materia prima para la fabricación de tapones, pavimentos. La corteza se extrae de los árboles en la forma de tablas de forma convexa-rugosas. Estas tablas son luego se hierben durante aproximadamente una hora, con el fin de aliviar las tensiones residuales, poder disminuir el radio de curvatura de las placas, y para reducir el tamaño de los poros. Una vez finalizada esta etapa de preparación, las placas están listas para su procesamiento.

6.3. Métodos experimentales

6.3.1. Descripción de los materiales de partida

El material estudiado en este trabajo es un asimétrico sándwich fabricado mediante laminado manual asistida por vacío. La fabricación se realizó en el instituto de diseño y fabricación de la UPV. Las probetas se obtuvieron a partir de placas y se recortaron utilizando una sierra de diamante. En los siguientes párrafos, se describen los materiales de partida.

6.3.1.1. Refuerzos

Las pieles de placas sándwich se caracterizan por un tipo de secuencia de apilamiento [0°]. Como se ha mencionado anteriormente tratamos con sándwich asimétricos, es decir que cada una de las pieles que forman el sándwich es de material con propiedades diferentes. Los refuerzos utilizados para la elaboración de las pieles son tejidos equilibrados. Este tipo de tejidos se caracteriza por su buena estabilidad, pero el mayor inconveniente es que dificultan la drapeabilidad, este aspecto no afecta mucho el presente trabajo ya que tratamos con placas sandwich planas. El tejido de basalto es suministrado por Kameny Vek (Ref. TBR 400) y se caracteriza por su

gramaje de 400 g/m^2 , que se divide en partes iguales entre urdimbre y trama. El tejido lino es suministrado por Lineo y se caracteriza por su gramaje de 200 g/m^2 , al igual que el tejido anterior este gramaje se divide en partes iguales entre urdimbre y trama.

6.3.1.2. Núcleo

El núcleo utilizado en este trabajo es un panel de corcho aglomerado *CoreCork*[®] *NL 200* comercializado por AMORIM CORP. El *NL 200* es un material natural, sostenible y compatible con la mayoría de los procesos de conformado de materiales compuestos. Tiene un excelente comportamiento *FST* (Fuego, humo y toxicidad) además de caracterizarse por unas excepcionales propiedades mecánicas. Su estructura formada por células cerradas le confiere una baja absorción de agua, una excelente resistencia a la putrefacción y una alto nivel de atenuación del ruido y de las vibraciones.

Propiedad	Norma	NL 200
Densidad[Kg/m^3]	<i>ASTM C271</i>	200
Resistencia a la compresión[MPa]	<i>ASTM C365</i>	0,5
Módulo a compresión[MPa]	<i>ASTM C365</i>	6,0
Resistencia a tracción[MPa]	<i>ASTM C297</i>	0,7
Resistencia a cortadura[MPa]	<i>ASTM C273</i>	0,9
Módulo a cortante[MPa]	<i>ASTM C273</i>	5,9
Conductividad térmica[W/mK]	<i>ASTMC377</i>	5,9

Tabla 6.1: Propiedades mecánicas del núcleo *Corecork*[®] *NL 200* (datos del fabricante)

6.3.1.3. Resina

La resina termoestable utilizada es una bio-epoxi bi-componente, que consta de una resina (*SUPERSAP*[®] 100) Y de un endurecedor (1000 *HARDENER*), suministrada por la firma ENTROPY RESINS. La resina *SUPERSAP* es un sistema en el cual mas de un 30 % de los derivados del petróleo han sido sustituido por componentes de origen biológico. La relación de mezcla resina-endurecedor es de 100:48

partes en peso. Aplicando un ciclo de curado de 24 horas a 25°C seguido de un post curado de 2 horas a 50°C, se obtienen las siguientes propiedades mecánicas (véase tabla 6.2).

Propiedades mecánicas	Supersap 100/1000
Módulo a tracción[MPa]	2482
Resistencia a tracción[MPa]	6205
Módulo a flexión[MPa]	2068,5
Resistencia a flexión[MPa]	82,73
Alargamiento a la rotura[%]	0,9
T_g [°C]	82,22

Tabla 6.2: Propiedades mecánicas de la resina bio-epoxi *Supersap*[®]100/1000 curada durante 24 horas a 25°C (datos del fabricante)

6.3.2. Método de procesado

El conformado de los paneles sandwich se hizo por el método denominado *lamina-do manual asistido por vacío*. Tanto los refuerzos como el núcleo son acondicionados y recortados con las dimensiones de $390 \times 260 \text{ mm}^2$. El principio del método de fabricación es sencillo, la primera capa de refuerzo formando la piel inferior se coloca sobre el molde, que es una placa de cristal de 5 mm de espesor. Para evitar la utilización de desmoldeante se ha utilizado un film de *Teflon*[®], que se adhiere al molde. Una vez colocado el tejido sobre el molde se procede a saturarlo con la resina y con la ayuda de un rodillo se evacúan las burbujas. Siguiendo el mismo método hasta alcanzar el número de capas necesario, posteriormente se coloca el núcleo y se procede a añadir las capas de la piel superior. Una vez formado el sandwich, se añade el Peel-Ply y un tejido absorbente, el conjunto molde-sandwich se coloca dentro de una bolsa de vacío y se le aplica una presión de vacío durante 24 horas. Una vez polimerizada la pieza, se procede a la etapa de post-curado en una mufia a 50°C durante 2 horas. También se obtuvo un segundo lote de placas siguiendo el mismo método, pero con la siguiente modificación: el núcleo de corcho fue recubierto previamente de una fina capa de resina y curado.

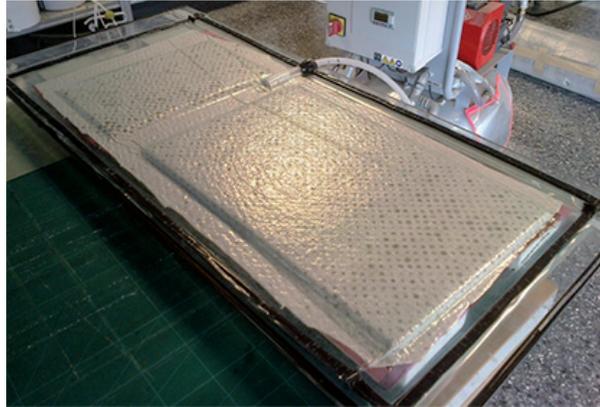


Fig. 6.4: Etapa de curado del proceso de laminado manual asistido por vacío

Probeta	Fabricación ¹	Longitud(mm)	Ancho(mm)	Espesor promedio	Nº capas/piel ²	Ensayos ³	Nº probetas
3C-NM	LMaV	200	30	8.52	3B/3L	F3P/CA/CB	10
2C-NM	LMaV	200	30	7.55	2B/2L	F3P/CA/CB	10
3C-NO	LMaV	200	30	8.48	3B/3L	F3P/CA/CB	10
2C-NO	LMaV	200	30	8.54	2B/2L	F3P/CA/CB	10
NM	laV	25	25	5	-	EC	5
NO	AMR	25	25	5	-	EC	5

¹LMaV:Laminado manual asistido por vacío AMR: Aplicación manual del recubrimiento ²2-3B: 2 o 3 capas de basalto 2-3L: 2 o 3 capas de lino ³F3P: Flexión a 3 puntos CA: configuración A CB: configuración B (ver figura 5.3)

Tabla 6.3: Resumen ensayos

6.3.3. Caracterización mecánica

6.3.3.1. Ensayos de flexión tres puntos

El ensayo a flexión a tres puntos se llevó a cabo según la norma ISO 14125 en una máquina universal de ensayos INSTRON 5960 equipada con una célula de carga de 30 kN. Los experimentos se realizaron con una velocidad de cruceta de 2mm/min y una distancia entre apoyos de 180 mm. Según la teoría general de la flexión, la mitad superior de la probeta trabaja a compresión, mientras que la parte inferior trabaja a tracción. La interfaz entre estas dos partes se denomina línea neutra, y en esta interfaz la probeta no está sometida ni a esfuerzos de tracción ni de compresión. Para el cálculo de la tensión máxima a flexión y el módulo de elasticidad a flexión, a partir de los valores obtenidos experimentalmente, se ha hecho uso de las siguientes ecuaciones:

$$\rho = \frac{3}{2} \cdot \frac{F \cdot L}{b \cdot h^2} \quad (6.5)$$

$$E = \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^3} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (6.6)$$

donde F es la carga aplicada en N , L es la distancia entre apoyos en mm , b es el ancho de la pieza en mm , h es el espesor en mm y $\Delta P/\Delta x$ es la pendiente de la curva tensión-deformación. Cabe destacar que al ser asimétricos se intuye que el comportamiento a flexión va a ser diferente en función de la cara de incidencia de la fuerza. Por lo tanto cada tipo de laminado se ensayó teniendo en cuenta este hecho.

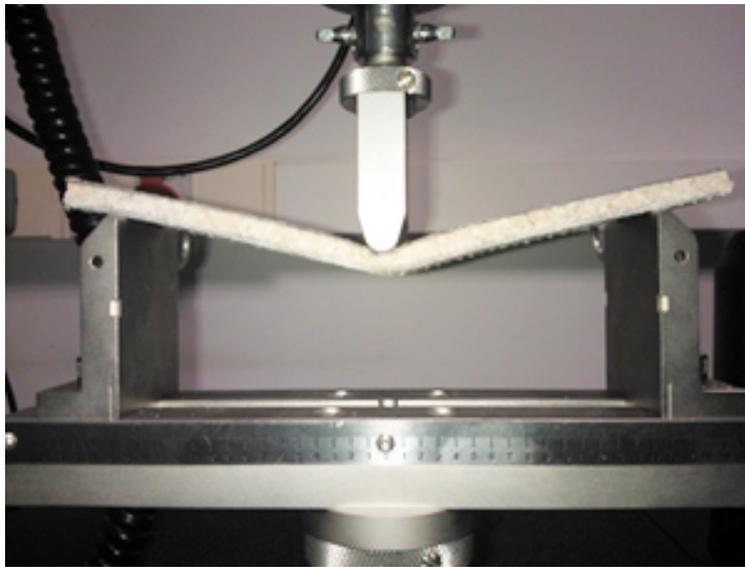


Fig. 6.5: Ensayo de flexión 3 puntos

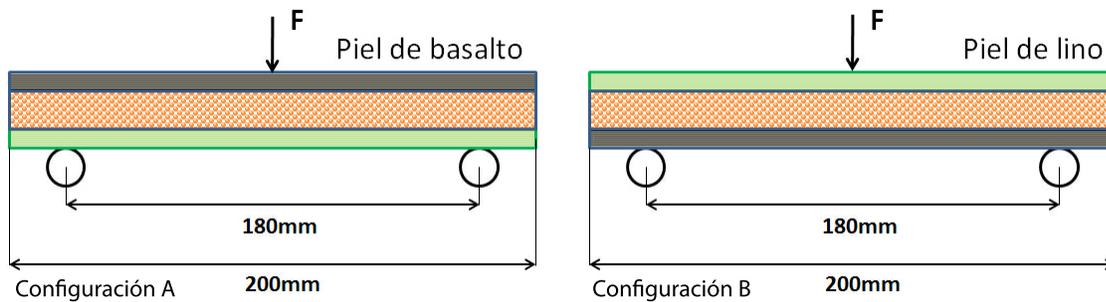


Fig. 6.6: Configuración de los ensayos de flexión

6.3.3.2. Ensayos de compresión

Para la caracterización del comportamiento mecánico del núcleo, el ensayo de compresión perpendicular se realizó según la norma EN-ISO 844. Los ensayos experimentales se hicieron a partir de probetas rectangulares de dimensiones $50 \times 50 \times 5 \text{ mm}^3$, con una velocidad de deformación de 2 mm/min y una célula de carga de 20kN. Durante el ensayo se registran tanto la variación del espesor de las probetas como el valor de la carga aplicada. Se prestó especial atención al valor de la carga máxima y al correspondiente de compresión. También son de interés los valores F_1 y F_2 correspondientes a las deformaciones unitarias $\epsilon_1 = 2,5 \%$ y $\epsilon_2 = 7,5 \%$ respectivamente y también a las variaciones de espesor Δh_1 y Δh_2 . Con el fin de caracterizar el núcleo se calcularon las siguientes propiedades:

la deformación unitaria $\epsilon_{max} = \frac{\Delta h_{max}}{h_0} \cdot 100$

el módulo de elasticidad aparente $E_a = \frac{F_2 - F_1}{\Delta_2 - \Delta_1} \cdot \frac{h_0}{S_0}$

la tensión de deformación σ_{10} correspondiente a una deformación de $\epsilon = 10 \%$

6.3.3.3. Determinación de la cinética de absorción de agua

Una serie de probetas también fueron tomadas de cada una de las placas de material compuesto, de núcleo original y de núcleo con recubrimiento de resina para medir la cinética de absorción de agua. Cinco muestras de cada tipo se sumergieron en agua destilada a 25°C . El cambio en la masa de las muestras se mide a intervalos regulares durante un período total de 13 días (300 horas). En el momento previo a la medición de la masa, las muestras se retiraron del baño y se limpian suavemente con un tejido absorbente para eliminar el exceso de agua presente en la superficie. Las muestras se pesan y se sumergen de nuevo. Se utilizó una báscula con una precisión de $0,1 \text{ mg}$ para las mediciones. El contenido de agua se calcula por diferencia de masa.

6.3.4. Determinación de propiedades acústicas

6.3.4.1. Fundamentos del método experimental

En el montaje experimental se utiliza un altavoz para generar un ruido blanco con un contenido en frecuencia suficientemente amplio (0-5000 Hz). Dadas las dimensiones de los conductos, en el interior de éstos se satisfacen las condiciones de propagación de onda plana. Se dispone de cuatro micrófonos, agrupados en dos parejas que se ubican aguas arriba y aguas debajo de la muestra.

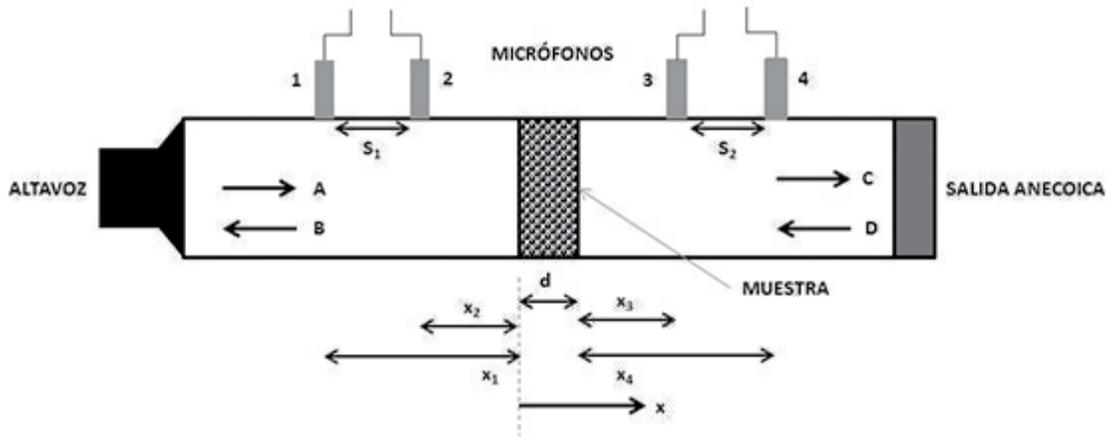


Fig. 6.7: Esquema del montaje del método de las dos fuentes

Dichos micrófonos registran las presiones acústicas P_1 a P_4 en cuatro localizaciones x_1 a x_4 :

$$P_1 = (Ae^{-jkx_1} + Be^{jkx_1})e^{j\omega t} \quad (6.7)$$

$$P_2 = (Ae^{-jkx_2} + Be^{jkx_2})e^{j\omega t} \quad (6.8)$$

$$P_3 = (Ae^{-jkx_3} + Be^{jkx_3})e^{j\omega t} \quad (6.9)$$

$$P_4 = (Ae^{-jkx_4} + Be^{jkx_4})e^{j\omega t} \quad (6.10)$$

siendo $k = \frac{\omega}{c_0}$: el número de onda del aire.

Las presiones complejas, P_1 a P_4 , pueden descomponerse en dos ondas que viajan en el sentido positivo (onda progresiva) y negativo (onda regresiva) del eje x. Las amplitudes complejas de estas ondas están representadas por los coeficientes A, B, C y D . Estos coeficientes se pueden calcular como:

$$A = \frac{(P_1 e^{-jkx_2} - P_2 e^{-jkx_1})}{2 \sin[k(x_1 - x_2)]} \quad (6.11)$$

$$B = \frac{(P_2 e^{-jkx_1} - P_1 e^{-jkx_2})}{2 \sin[k(x_1 - x_2)]} \quad (6.12)$$

$$C = \frac{(P_3 e^{-jkx_4} - P_4 e^{-jkx_3})}{2 \sin[k(x_3 - x_4)]} \quad (6.13)$$

$$D = \frac{(P_4 e^{-jkx_3} - P_3 e^{-jkx_4})}{2 \sin[k(x_3 - x_4)]} \quad (6.14)$$

6.3.4.2. Índice de pérdidas de transmisión TL

El índice de pérdidas de transmisión, conocido en la literatura como TL (Transmission Loss) es un índice básico que se utiliza para evaluar la capacidad de atenuación de un elemento silenciador, se define como la relación entre la potencia acústica que incide en el silenciador respecto a la que es transmitida por éste, considerando una salida anecoica (sin reflexión de la onda). Proporciona información del comportamiento acústico del silenciador con independencia de la fuente de ruido, por lo que resulta de gran utilidad. En ausencia de flujo, resulta:

$$TL = 10 \log \frac{|A|^2}{|C|^2} = 20 \log \left| \frac{A}{C} \right| \quad (6.15)$$

6.3.4.3. Coeficiente de absorción

El coeficiente de reflexión se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$R = \frac{B}{A} \quad (6.16)$$

Finalmente el coeficiente de absorción se calcula como:

$$\alpha = 1 - |R|^2 \quad (6.17)$$

6.3.4.4. Descripción del montaje experimental para la caracterización de las propiedades acústicas

El montaje experimental utilizado para la caracterización acústica de los paneles sandwich consta de los siguientes elementos:

- Equipo informático: generación y adquisición de señal así como tratamiento de datos adquiridos.
- Tarjeta de generación: generación de señal (ruido blanco de 0-5000 Hz), National Instruments PCI-4451.
- Tarjeta de adquisición: National Instruments PCI-4452.
- Altavoz: genera ruido blanco con el que caracterizar la muestra. Está ubicado en el interior de una caja de aluminio.
- Tubo de impedancia: conducto de PVC (normalizado para presión de 16 atmósferas). Tiene 67 mm de diámetro nominal, con un espesor de 4.7 mm. En un extremo va acoplado el altavoz con una unión flexible y en el opuesto su terminación está rellena de material absorbente con densidad creciente con el fin de disponer de una salida anecoica. Sobre el tubo van montados cuatro micrófonos y el porta-muestras.
- Micrófonos de presión Brüel & Kjaer de 1/4 de pulgada. Registran la presión acústica y la transforman en una señal eléctrica, a razón de 31.6 mV/Pa. Cada pareja está espaciada una longitud $s = 0.045\text{m}$, lo cual permite una frecuencia máxima de análisis de 3656Hz.
- Analizador-preamplificador: Nexus 2690 fabricado por Brüel & Kjaer. Este dispositivo recibe las señales eléctricas provenientes de los micrófonos de presión, las preamplifica y las envía a la tarjeta de adquisición.

6.3. Métodos experimentales

- Amplificador: amplificador monoaural FoneStar M-A 60. Este dispositivo amplifica la señal analógica enviada por la tarjeta de generación y la transmite al altavoz. Dispone de cuatro canales más uno auxiliar.
- Estación meteorológica: fabricado por oh!haus&Co. Controla la temperatura y la humedad del laboratorio, factores que influyen en la velocidad del sonido del medio.
- Porta-muestras: aloja la muestra que va a caracterizar.



Fig. 6.8: Montaje experimental del método de las dos fuentes



Fig. 6.9: Detalle del portamuestras

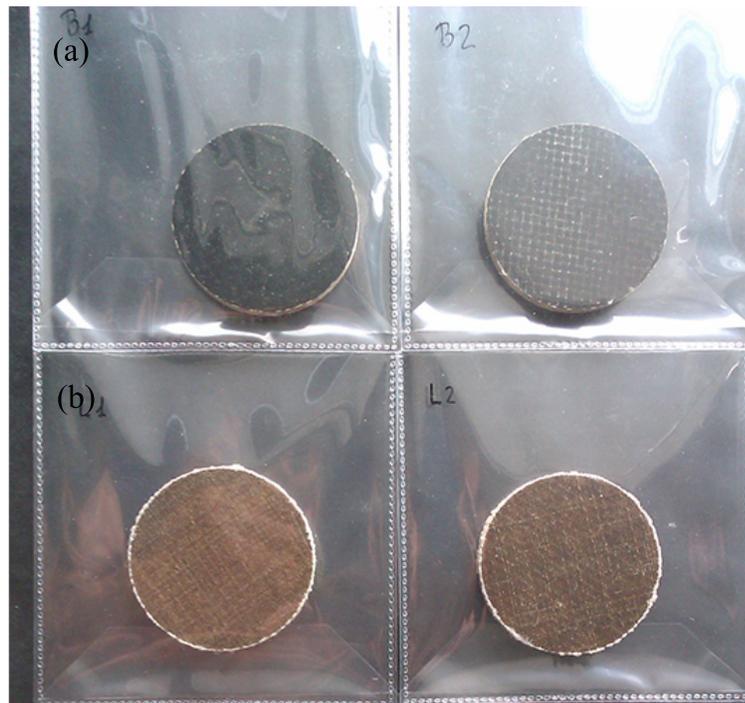


Fig. 6.10: Probetas utilizadas para los ensayos acústicos: (a) Sandwich de Basalto, (b) Sandwich de lino

Consideraciones técnicas

El tubo de PVC tiene el primer modo asimétrico a una frecuencia de 3715 Hz y el primer modo axi-simétrico a una frecuencia de 7733 Hz, para $c_0 = 340m/s$. En ambos casos estas frecuencias son superiores a la frecuencia máxima de interés del estudio. El espacio entre los micrófonos es de $s = 0,0465m$, permitiendo así una frecuencia de análisis de $3656Hz$. La frecuencia de muestreo es de $12000Hz$ para evitar el fenómeno de *leakage*. La frecuencia máxima de excitación es de $5000Hz$.

Para garantizar un campo acústico plano, se procurado que la frecuencia máxima de interés no supere el valor de las frecuencia de corte antes descritas, ni la limitación impuesta por la separación entre micrófonos. Además la distancia entre micrófonos y cualquier cambio de sección que pudiera generar ondas evanescentes no planas es lo suficientemente grande, de dos a tres veces el diámetro interno del tubo.

El altavoz se coloca en el interior de una caja de aluminio con material absorbente para garantizar para que el ruido generado llegue a los micrófonos sólo a través del

tubo. La terminación anecoica se consigue poniendo material aislante en densidad creciente.

6.4. Resultados

6.4.1. Efecto del procesado sobre la densidad del material obtenido

Antes de proceder con el análisis de los resultados mecánicos, es preciso indicar que durante la fase experimental se observó que para el material de núcleo sin recubrimiento de resina, la resina se infiltra a través del espacio entre los gránulos de corcho durante el proceso de fabricación (ver figura 5.5), por lo tanto, la densidad se ve afectada. La densidad calculada para los paneles de corcho sin recubrimiento previo es de alrededor de 325 kg/m^3 , equivalente a un aumento del 38 % en comparación con la de los paneles de corcho originales.

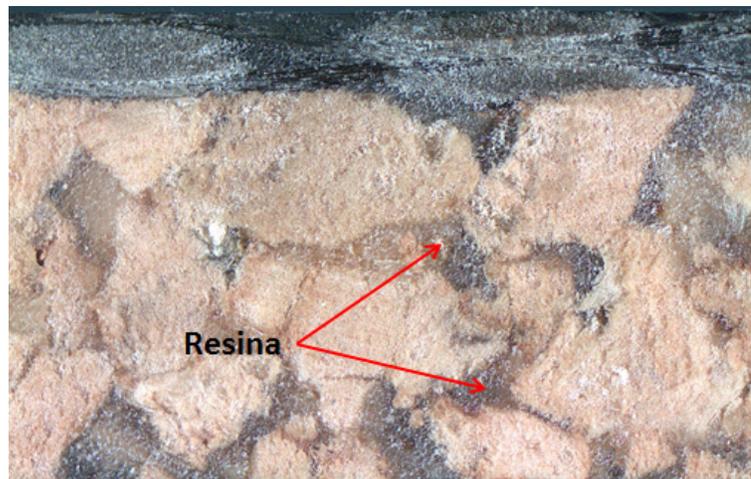


Fig. 6.11: Detalle de la infiltración de resina a través del material del núcleo de sándwich

6.4.2. Comportamiento a flexión

En las figuras 6.12 y 6.13 se muestran los valores medios obtenidos del ensayo de flexión a tres puntos. Se puede observar que la configuración del ensayo no tiene

mucha influencia los valores de carga máxima para las probetas 2L-NO y 2L-NM. Sin embargo, las probetas ensayadas con la piel superior de basalto alcanzan valores picos ligeramente más elevados que en el caso del refuerzo de lino como cara incidente. Al comparar las probetas 3L-NO/3L-NM y 2L-NO/2L-NM, es posible observar que al aumentar el número de capas de refuerzo, obviamente, los valores de carga máxima incrementan en cualquiera de las configuración de ensayo. En cuanto a los materiales del alma, las probetas del tipo 2L-NM/3L-NM muestran unas prestaciones mecánicas considerablemente superiores a las probetas 2L-NO/3L-NM, estos resultados se deben a que el hecho de que la resina se infiltre entre los espacios libres del aglomerado de corcho tiene un efecto positivo sobre el comportamiento global a flexión.

Al examinar las curvas fuerza-deformación se puede entender mejor el efecto de la configuración asimétrica de las probetas. En efecto como lo muestran las figuras—, que representan los comportamientos característicos observados durante los ensayos, se puede distinguir diferentes aspectos claves: inicialmente existe una región en la cual el material se comporta de manera elástica para pequeñas deformaciones; posteriormente aparece otra región mucho más amplia en la cual se ve un comportamiento elasto-plástico hasta alcanzar el valor de carga máxima. Después de dicho valor pico, la carga disminuye tendiendo hacia un plateau.

Cabe destacar, que el modo de ruptura de las probetas está directamente relacionado con la configuración del ensayo y por el tipo de material del núcleo. Para las probetas con el refuerzo de basalto (con alma modificada) situado en la cara incidente, el material sigue el siguiente patrón de rotura: el daño empieza en la cara inferior, y posteriormente la grieta producida crece a través del alma y finalmente se produce una delaminación en la cara superior. La ruptura repentina de la cara inferior, demuestra que el refuerzo de lino es capaz de soportar poca fuerza en comparación al de basalto. También, es posible que para los materiales hechos de un alma de corcho impregnada de resina, el crecimiento de la grieta se ve favorecido, ya que dicha alma sea más rígida. De hecho para las probetas con alma de corcho sin modificar, al tener un alma bastante más compresible, el fallo por cizalladura ocurre en la cara superior; además la cara inferior no presenta daños significativos.

En el caso de tener la piel de lino actuando como cara incidente, las probetas siguen

la secuencia de ruptura a continuación: se produce un fallo por compresión de la cara incidente y posteriormente ocurre una densificación del núcleo. Después de alcanzar la carga máxima, se produce un decremento de la resistencia a flexión, pero dicha caída es lo bastante pequeña para que el material siga soportando alrededor de un 70 % de dicha carga máxima. A penas se observaron indicios de fallos en la cara inferior de basalto. La carga promedio en el plateau sigue siendo bastante elevada. Al observar detenidamente las probetas después de los ensayos, se pudo observar que en la mayoría, el fallo se produce por agrietamiento de la matriz y la formación arrugas en el refuerzo en el punto de aplicación de la carga. La alta capacidad de absorción energética obtenida en esta configuración se puede atribuir al hecho de que la piel de basalto es lo bastante resistente para soportar la mayoría de la carga aplicada al conjunto.

Por otra parte, en la figura 6.4, se puede ver el efecto de la infiltración de la resina a través de los espacios entre los gránulos que forman el aglomerado. El panel modificado ofrece más resistencia a la compresión ya que la resina ayuda a repartir mejor los esfuerzos, y de esta manera se retrasa el momento del fallo durante los ensayos a flexión.

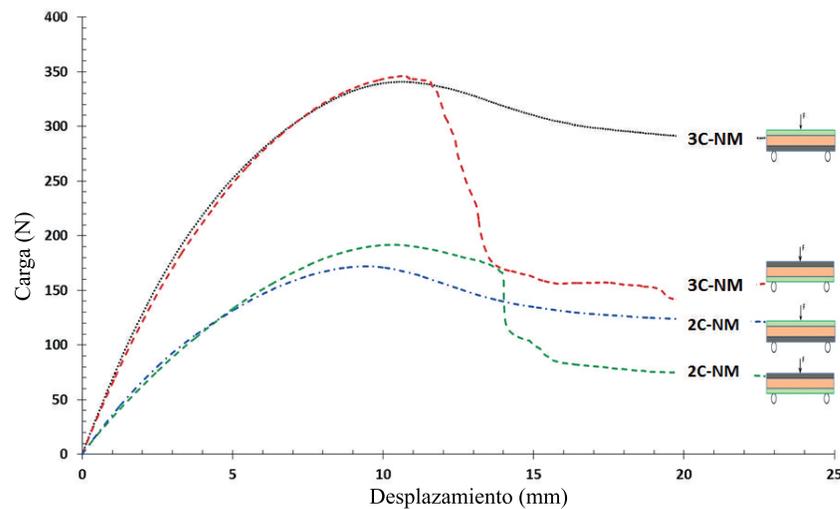


Fig. 6.12: Curvas Carga-Desplazamiento características de los ensayos de flexión 3 puntos para sandwich con núcleo modificado

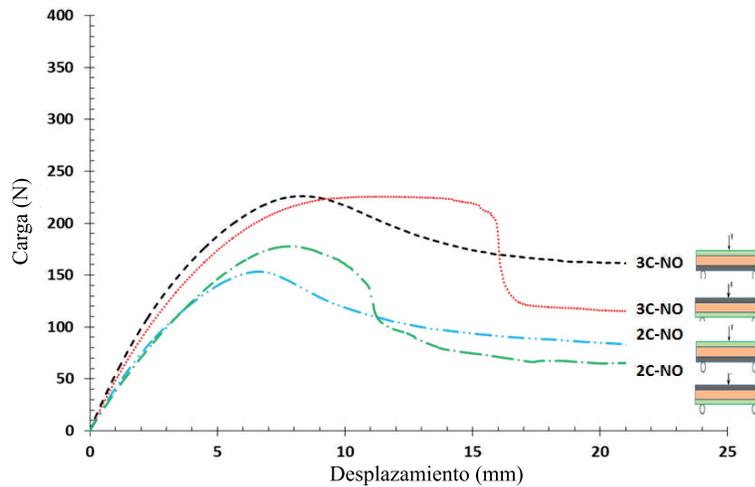


Fig. 6.13: Curvas Carga-Desplazamiento características de los ensayos de flexión 3 puntos para sandwich con núcleo no-modificado

6.4.3. Absorción de agua

En las curvas de la figura 6.14 se muestran las evoluciones temporales de la ganancia de peso en agua destilada, para muestras de núcleos de corcho. Debido a que se tratan de aglomerados cabía esperar los resultados aquí presentados. Las muestras de corcho con núcleo sin modificar muestran un valor de absorción de agua de alrededor del 160 % del peso inicial. Por lo tanto podemos concluir que la absorción de agua de las muestras se debe en gran medida a la presencia de espacio libre entre las partículas que forman el núcleo aglomerado. En el caso de las muestras de núcleo previamente recubierto la absorción de agua es de alrededor de 20 % del peso. Este resultado se debe a que el recubrimiento de resina reduce la superficie directamente en contacto con el agua, reduciendo así la cantidad de agua absorbida. Se puede observar también que la evolución temporal de la curva de absorción de agua para el núcleo recubierto presenta una pendiente menos pronunciada, lo que indica una velocidad de absorción menor.

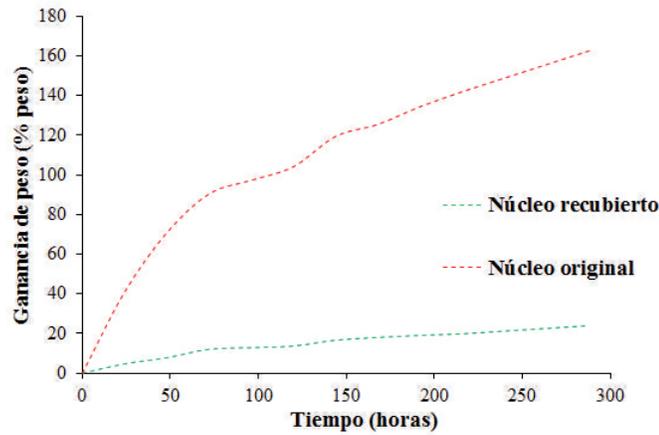


Fig. 6.14: Evolución temporal de la absorción de agua para el núcleo de corcho

En el caso de los materiales sándwich (véase figura 6.15), se observó la máxima ganancia de peso en las muestras con el núcleo original; el valor medio es de aproximadamente 24% del peso antes de su inmersión. Por lo contrario, las muestras con el núcleo modificado solo incrementaron su peso un 10%. Esta notable disminución en el porcentaje de absorción de agua es probablemente el resultado de la resina en el interior del núcleo, reduciendo de este modo la porosidad del aglomerado. Cabe destacar que la adición de capas de refuerzo sólo causó una ligera disminución del porcentaje de agua absorbida.

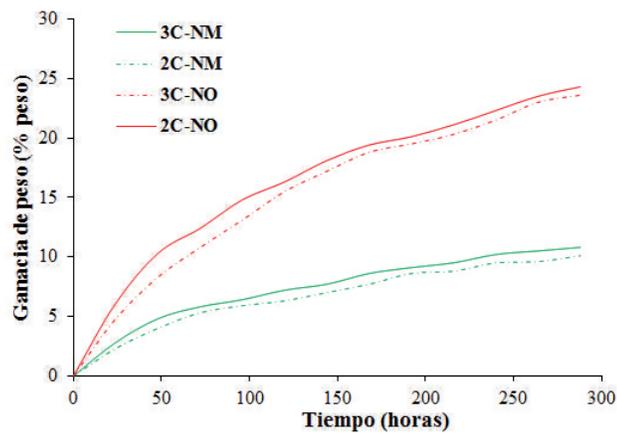


Fig. 6.15: Evolución temporal de la absorción de agua para material tipo sándwich

6.4.4. Comportamiento acústico

Los resultados para la determinación del índice de pérdida de transmisión sonoro(STL)se exponen en las gráficas representadas en las figuras 6.16 y 6.17. El índice STL se calculó a partir de la ecuación 6.15. Los ensayos se llevaron a cabo sobre unas probetas simétricas para poder observar también el efecto del acabado superficial. Se puede observar en los dos casos que el acabado superficial del lado de la bolsa tiene muy poca influencia sobre el resultado de los ensayos. Por otra parte el valor del índice STL para las probetas de sandwich de basalto tiene su valor máximo alrededor de los 600 Hz, mientras que para las probetas de lino dicho valor pico se produce cerca de los 1200 Hz. El valor valor mínimo se produce alrededor de los 2650 Hz para el lino, mientras que para el basalto ocurre a los 3400Hz.

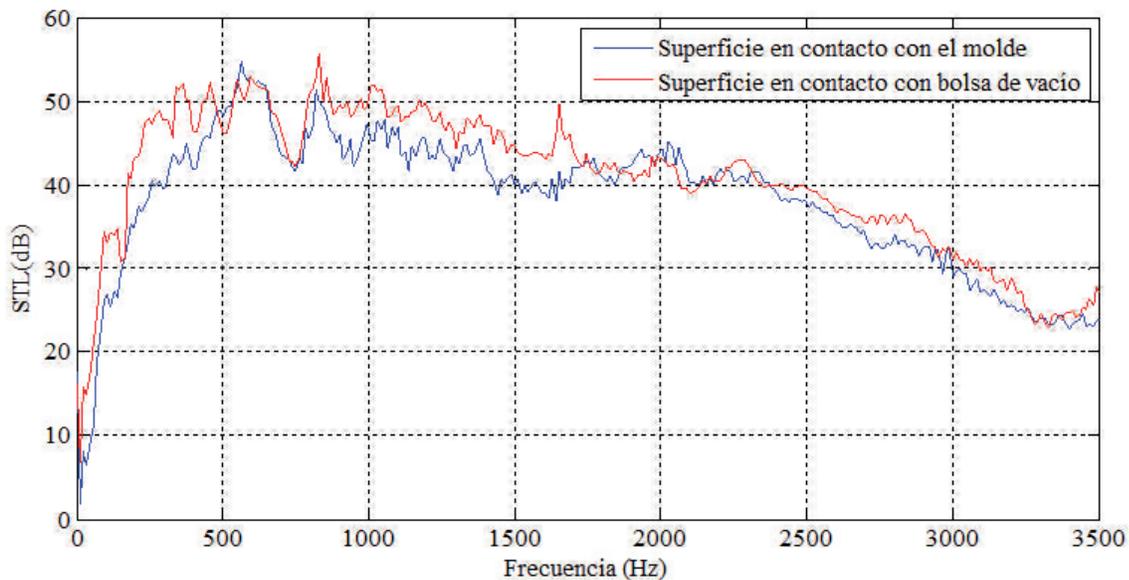


Fig. 6.16: Índice STL para probetas sandwich con pieles de basalto

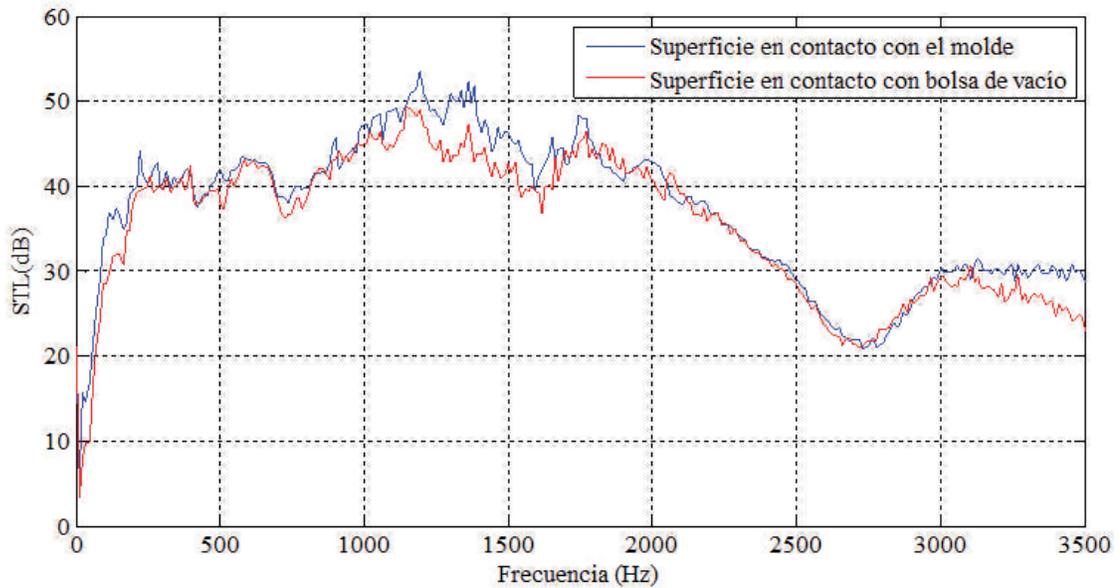


Fig. 6.17: Índice STL para probetas sandwich con pieles de lino

Paralelamente se llevaron a cabo unos ensayos para caracterizar los materiales sustituyendo la terminación anecoica por una terminación rígida, mediante esta configuración se puede obtener el denominado coeficiente de absorción acústico. La siguiente gráfica muestra los diferentes valores del coeficiente de absorción de las probetas tipo sándwich con refuerzos de basalto (azul) y lino (rojo). Se puede observar que dentro del rango de frecuencias desde 0 hasta 1600Hz, los dos materiales tienen un comportamiento similar con algunas oscilaciones. Este fenómeno se puede explicar por el hecho de que ambos sándwich tienen una densidad muy similar. Además los sándwich aquí presentados no muestran un perfil de absorción similar a los típicos materiales celulares, eso se atribuye a que las pieles son acústicamente opacas y que por lo tanto impiden la penetración de las ondas sonoras incidente en el seno de la red celular del alma de corcho. Por otra parte, parte de la resina se infiltra a través de los huecos del aglomerado de corcho modificando así su densidad. A partir de 1600 Hz, se observa un ligero incremento del coeficiente de absorción de las probetas. Posteriormente, se produce un decremento del coeficiente de absorción (a partir de 2400 Hz), en el caso del sándwich de lino este decremento es ligeramente más pronunciado. Considerando las probetas como un sistema masa-resorte sometida

a una oscilación forzada, se puede comparar de forma intuitiva las propiedades de amortiguamiento de las probetas. Se puede observar un ensanchamiento del pico de resonancia alrededor de 2500Hz, dicho pico corresponde a un modo de transmisión modal donde se produce una resonancia a la frecuencia propia de las probetas. El ensanchamiento del pico de resonancia del sándwich reforzado con el refuerzo de lino puede ser considerado como sinónimo de un mejor amortiguamiento vibratorio. Sin embargo, el valor negativo de dicho pico, significa que en vez de absorber las ondas de sonido a esta frecuencia, les hace rebotar.

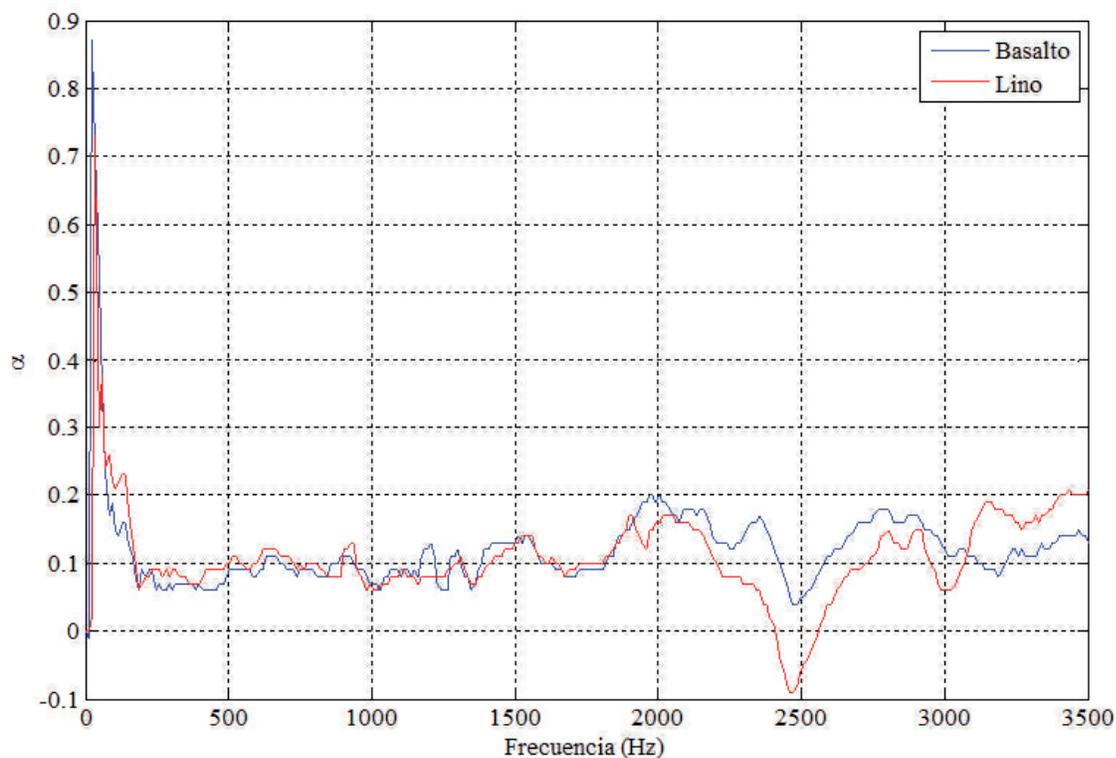


Fig. 6.18: Absorción acústica para los sándwich de lino y de basalto

6.5. Conclusión

En este capítulo, se ha presentado un material sándwich con bajo impacto medioambiental y además obtenido mediante una técnica de conformación de bajo coste. Los resultados de los ensayos a flexión demuestran que se ha obtenido un material

con unas prestaciones mecánicas muy buenas. La configuración asimétrica adoptada permite optimizar el sándwich en función de su aplicación, y se pudo observar que dicho material puede llegar a tener una alta capacidad de absorción de la energía a flexión cuando se le aplica las condiciones de carga adecuadas [139].

Por otra parte, se ha podido observar que es posible influir sobre la capacidad de absorción de agua, en función del tipo de núcleo utilizado; lo cual puede ser beneficioso en algunas situaciones. El principal inconveniente puede ser el aumento de peso que conlleva. Desde el punto de vista del comportamiento acústico, los resultados son bastante concluyentes, cabe la posibilidad de utilizar el material presentado en situaciones en las cuales se requiere aislamiento acústico.

En definitiva se ha presentado un material sándwich a partir de materia prima de bajo impacto medioambiental, multifuncional y con cualidades como para ser una opción destacable en la construcción de vehículos de transporte de masas, empleándolo en la fabricación de revestimientos interiores.

Capítulo 7

Conclusiones

Conclusión 1 Uno de los objetivos principales de este trabajo trataba de la obtención experimental de la permeabilidad de los refuerzos utilizados para la fabricación de materiales compuestos vía técnicas de moldeo por transferencia de resina. Los valores del tensor de permeabilidad son esenciales para poder echar mano de las herramientas de simulación de procesos de fabricación y así reducir la aparición de defectos relacionados con el flujo de resina a través de los refuerzos. La estimación de la permeabilidad no es una tarea trivial, las mediciones experimentales son a veces complejas y las leyes existentes para su determinación analítica están limitadas unos pocos casos de geometrías específicas. El trabajo presentado en esta tesis es parte de un ejercicio concurrente de medición de permeabilidad, en el cual participaron 12 participantes a nivel internacional. El objetivo era detectar las diferentes causas de dispersión durante los ensayos experimentales y establecer un marco para estandarizar este tipo de ensayos.

El banco de ensayo concebido y fabricado ha demostrado ser bastante eficaz durante la etapa experimental. Para comprobar la dispersión de los resultados, se ha comparado los valores de permeabilidad dentro de un contexto concurrente a través del marco *Permeabilidad Benchmark II*. Los resultados están de acuerdo con el promedio del resto de participantes. Los ensayos se han realizado según tres direcciones (0° , 45° , y 90°) bajo unas condiciones de inyección controladas. La presión media de inyección fue de 1 Bar y la viscosidad del fluido fue de 0.1 Pa.s. Posteriormente se calculan los valores principales del tensor de permeabilidad. A la luz de los re-

sultados presentados en el presente trabajo se puede concluir que bajo condiciones controladas (presión de inyección, tipo de fluido, fracción de volumen de fibras) se puede realizar una caracterización con un alto índice de repetibilidad. También se ha podido observar que las principales causas de dispersión son las variaciones entre los diferentes montajes utilizados, por lo que se puede despreciar la influencia del factor humano. También hay que destacar que el documento-guía utilizado durante la fase experimental puede servir de base para plantearse la estandarización del proceso de determinación experimental de la permeabilidad.

Conclusión 2 La segunda parte del presente trabajo trata del uso de fibras naturales como refuerzos para la fabricación de materiales dentro de un contexto de sostenibilidad. El uso de fibras de origen natural es de hecho una alternativa bastante interesante frente al uso masivo de fibras de vidrio. Sin embargo para poder difundir el uso industrial de composites de menor impacto medioambiental es necesario tanto caracterizar su comportamiento como su procesado en condiciones reales. ¿Los materiales compuestos a partir de una matriz termoplástica reforzada de fibras naturales, en particular la fibra de basalto, son lo bastante eficaces para sustituir a los materiales compuestos tradicionales; en aplicaciones de altas prestaciones? Para responder parcialmente a esta pregunta, este trabajo pretendía abordar dos temas: en primer lugar, la etapa de conformado en sí misma del material y en segundo lugar, la caracterización frente a impacto de baja velocidad. Desde el punto de vista cualitativo, se ha demostrado la viabilidad de la técnica VARTM (moldeo por transferencia de resina asistida por vacío). En efecto la baja viscosidad inicial de la resina permite el uso de presiones bajas para la impregnación del refuerzo, sin embargo la principal limitación del procesado de resinas termoplásticas es la ventana de proceso, que se ve reducida a unos pocos 60 segundos. Se ha obtenido un grado de cristalización del 33.5 %, este valor está de acuerdo con los resultados obtenidos por algunos autores. Por lo que se puede concluir que la presencia de la fibra de basalto tiene mucha influencia sobre la cristalinidad de la matriz. Por otra parte, cabe destacar que, en los composites la adhesión entre matriz y refuerzo es de vital importancia. Una mala adhesión puede ser debida por la creación de defecto en forma de porosidades en la interfaz fibra-matriz o por incompatibilidad en la fibra y la matriz. En el presente caso se ha medido un contenido en vacíos de 2,36 %. El análisis micrográfico ha

revelado la presencia de estos micro-vacíos alrededor de las fibras, eso se debe principalmente a la muy baja viscosidad de la resina que induce capilares que modifican las condiciones de impregnación. Desde el punto de vista mecánico, se ha relevado un valor *ILSS* de 46,98 Mpa frente a los 43,25 Mpa para un material equivalente de matriz epoxi. Estos resultados confirman la calidad de la adhesión fibra-matriz; en cuanto a la presencia de porosidades, se ha comprobado (en el capítulo 3) que estos defectos se pueden reducir mediante la optimización de la velocidad de impregnación. En cuanto a la caracterización mecánica, los resultados han revelado la gran capacidad de absorción de energía del material estudiado. Las probetas de basalto-termoplástico han mostrado una amplia zona en la cual mantienen su capacidad de absorción antes del umbral de penetración, además los valores máximos relevados son mas elevados que en el caso de las probetas de epoxi reforzado. Lo que confirma su mayor ductilidad frente a la matriz epoxi reforzada. Durante el impacto, los esfuerzos locales son principalmente repartidas porque la resina pCBT se puede adaptar gracias a su plasticidad, atrasando así el inicio del daño por delaminación que suele ser la primera etapa de los mecanismos de daño por impacto. La ductilidad del pCBT y la buena adhesión entre la matriz y los refuerzos, puede también ser muy ventajosa para el comportamiento post-impacto.

Conclusión 3 Para terminar se ha abordado también el tema de los materiales tipos *sandwich*. Se ha presentado un material sándwich con bajo impacto medioambiental y además obtenido mediante una técnica de conformación de bajo coste. Los resultados de los ensayos a flexión demuestran que se ha obtenido un material con unas prestaciones mecánicas muy buenas. La configuración asimétrica adoptada permite optimizar el sándwich en función de su aplicación, y se pudo observar que dicho material puede llegar a tener una alta capacidad de absorción de la energía a flexión cuando se le aplica las condiciones de carga adecuadas. Por otra parte, se ha podido observar que es posible influir sobre la capacidad de absorción de agua, en función del tipo de núcleo utilizado; lo cual puede ser beneficioso en algunas situaciones. El principal inconveniente puede ser el aumento de peso que conlleva. Desde el punto de vista del comportamiento acústico, los resultados son bastante concluyentes, cabe la posibilidad de utilizar el material presentado en situaciones en las cuales se requiere aislamiento acústico. En definitiva se ha presentado un material sándwich a partir

de materia prima de bajo impacto medioambiental, multifuncional y con cualidades como para ser una opción destacable en la construcción de vehículos de transporte de masas, empleándolo en la fabricación de revestimientos interiores por ejemplo.

7.1. Desarrollos futuros

Los resultados obtenidos en esta tesis sugieren la consideración de posibles líneas de investigación futuras.

- El primer aspecto a considerar como posible investigación futura derivada del estudio llevado a cabo sobre la obtención experimental de la permeabilidad, sería la utilización del banco de medición para la medición de laminados desalineados (por ejemplo $[0^\circ, 45^\circ, 60^\circ]_n$). Este tipo de ensayos sería más representativo para laminados multi-capas reales. Hasta ahora solo se ha hecho uso del banco de permeabilidad para preformas con pliegues orientados de forma idéntica.
- También sería muy interesante poder considerar la saturación (inherente a la doble escala de porosidad que presentan los refuerzos en forma de tejido) a escala macroscópica añadiendo un término fuente a la ecuación de Darcy, de esta forma se obtendría un tensor de saturación función de la orientación del frente de avance y de la arquitectura del refuerzo.
- Con el fin de poder automatizar el seguimiento del frente de avance de la resina en el interior del molde, sería interesante hacer uso de sensores de fuerza lineales colocados en el interior del molde para monitorizar de forma más eficiente el avance del frente de resina. En la actualidad existen sensores tipo Flexiforce que ser aplicados para tales fines; con la consiguiente ventaja de reducir en parte los errores relacionados con la acción humana.
- En relación con el proceso de fabricación del material compuesto a partir de matriz pCBT, al integrar todo el sistema en el interior de un horno, no es posible optimizar las temperaturas del proceso. Lo interesante sería tener mayor control sobre las diferentes etapas: fusión, inyección y temperatura del molde.

Se sugiere investigar el desarrollo de un montaje experimental que permita procesar el material controlando la temperatura de cada una de las etapas mencionadas anteriormente. La temperatura del molde también es de vital importancia, hacer uso de un molde con su propio sistema de enfriamiento podría ayudar a aportar mas tenacidad y ductilidad.

- En la industria del transporte, muchas veces los materiales compuestos se emplean como revestimientos. Se sugiere considerar el estudio del efecto de los recubrimientos tipo gel coat sobre el comportamiento físico-químico de los sandwich propuesto en este trabajo. Por otra parte, se puede mejorar el estudio del comportamiento a flexión realizando ensayos de flexión 4-puntos, que son mas adecuados para materiales tipo sandwich.

Publicaciones

Revistas indexadas

- **R. Hoto**, G. Furundarena, J. P Torres, J. Andrés, J.A. García-Manrique. *Flexural behavior and water absorption of asymmetrical sandwich composites from natural fibers and cork agglomerate core*. Materials Letters (2014)
- J.A García-Manrique, **R. Hoto**, J. Andrés, Ll. Gascón. *A Numerical Simulation of Woven/APA-6 Composite Part Manufacture using SRIM Process*. Journal of Thermoplastic Composite Materials (2014).
- J. P. Torres, **R. Hoto**, J. Andrés, J. A. García-Manrique, *Manufacture of Green-Composite Sandwich Structures with Basalt Fiber and Bioepoxy Resin*. Advances in Materials Science and Engineering Volume 2013 (2013).

Revista no indexada

- J. Andres, **R. Hoto**, G. Molle, J. A. García; *An Efficient Equipment for Control and Monitoring in Green Composites LCM Manufacturing. A New Proposal for Anionic Reactive Injection Molding of Caprolactam*. International Review of Chemical Engineering (I.RE.CH.E.), Vol. 2, N. 7, December 2010.

Congresos

- **R. Hoto**, J.P. Torres, J.A. García-Manrique. *Manufacturing and mechanical characterization of Basalt Fibre Reinforced Bio-polymer composites*. Procee-

- dings of the 5th Manufacturing Engineering Society International Conference (2013)
- I.Ortiz, **R. Hoto**, J.A García, J .Andrés, M.Sarrionandia and Jon Aurrekoetxea; *In-Plane Permeability Characterization of Fiber Metal Laminates made by RTM Process*. FPCM11 - 11th International Conference Flow Processing in Composite Materials (Auckland 2012)
 - A. Alfonso, **R. Hoto**, J.A De la Esperanza, J.A García Manrique; *Industrial Viability of APA-6 Matrix-Based Basalt Fiber Reinforced Composites*. (Manufacturing Engineering Society International Conference 2011)
 - **R. Hoto**, J.A De la Esperanza, I. Ordeig , J.A García Manrique; *Set-Up for Unsaturated Permeability Measurement of LCM Reinforcements*. (Manufacturing Engineering Society International Conference 2011)
 - **R. Hoto**, J. Andrés, Ll. Gascón, J.A. García; *Optimization of Mechanical Properties of Basalt Woven/Epoxy composite parts by means of velocity control*. (18th International Conference on composite materials, Korea)

Bibliografía

- [1] P Celle. *Couplages fluide-milieu poreux en grandes déformations pour la modélisation des procédés d'élaboration par infusion*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006.
- [2] Peng Wang. *Étude numérique et expérimentale de procédé d'élaboration des matériaux composites par infusion de résine*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010.
- [3] Bismarck A. *et. al.* Green composites as panacea?: Socio-economic aspects of green materials. *Environ Dev Sustain*, 8:445–463, 2006.
- [4] Bledzki A. *et. al.* Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24:221–274, 1999.
- [5] Mohanty A. *et. al.* Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. *J Polym Environ*, 10:19–26, 2002.
- [6] De Bruijn J. C. M. *et. al.* Natural fibre mat thermoplastic products from a processor's point of view. *Applied Composite Materials*, 7:415–420, 2000.
- [7] Barbero E.J. *Introduction to composite materials design*. ISBN 1560327014, 1998.
- [8] E. Murat Sozer S.G.Advani. *Process Modeling in Composites Manufacturing*. 2002.

-
- [9] Jedidi J. *Étude du comportement en cyclage hygrothermique d'un matériau composite épais*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004.
- [10] Guedra Degeorges D Barrau J.J. Structures en matériaux composites. Techniques de l'ingénieur. BM 5080.
- [11] Dursapt M. Mise en forme des matériaux composites. Cours de l'École Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne.
- [12] M. Chatain. Matières thermoplastiques. Techniques de l'ingénieur. AM 3305.
- [13] Luisier A. *et al.* Reactive injection pultrusion of pa12 composites: Processing and modelling. *Composites Part A*, 44:583–595, 2003.
- [14] Luisier A. *et al.* Initiation mechanisms of an anionic ring-opening polymerization of lactam-12. *Comprehensive Composites materials*, 40:3406–3415, 2002.
- [15] Van Rijswijk *et al.* Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites: An overview. *Composites Part A*, 38:666–681, 2007.
- [16] V. M. Kovylov. Theoretical principles of the production of glass fiber. *Refractories and Industrial Ceramics*, 46-4:55–56, 2005.
- [17] M. V. Efremov A. G.Ñovitskii. Some aspects of the manufacturing process for obtaining continuous basalt fiber. *Glass and Ceramics*, 67, 2011.
- [18] A. G. Novitskii. High-temperature heat-insulating materials based on fibers from basalt-type rock materials. *Refractories and Industrial Ceramics*, 45-2:47–50, 2004.
- [19] S. Carmisciano *et al.* Basalt woven fiber reinforced vinylester composites: Flexural and electrical properties. *Materials and Design*, 32:337–342, 2011.
- [20] A. G.Ñovitskii V. V. Sudakov. An unwoven basalt-fiber material for the encasing of fibrous insulation: An alternative to glass cloth. *Refractories and Industrial Ceramics*, 45-4:6–8, 2004.

- [21] A. G. Novitskii V. V. Sudakov. Sizing and finishing agents for basalt and glass fibers. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 43-4:511–516, 2009.
- [22] Burman M Colombo C., Vergania L. Static and fatigue characterisation of new basalt fibre reinforced composites. *Composite Structures*, 94-3:1165–1174, 2012.
- [23] Cao H Wei B., Song S. Strengthening of basalt fibers with nano sio^2 epoxy composite coating. *Materials and Design*, 32:4180–4186, 2011.
- [24] De Iorio I. Lopresto V., Leone C. Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic. *Composites: Part B*, 42:717–723, 2011.
- [25] Quagliarini E *et al.* Tensile characterization of basalt fiber rods and ropes: A first contribution. *Construction and Building Materials*, 34:372–380, 2012.
- [26] T. Czigány. Editorial corner-a personal view trends in fiber reinforcements:the future belongs to basalt fiber. *eXPRESS Polymer Letters*, 1:59, 2007.
- [27] Breard J. Modélisation de la perméabilité/compressibilité des renforts fibreux et controle de la santé matière lors de la mise en forme des matériaux composites. Habilitation á diriger des Recherches, 2004. Université du Havre.
- [28] CARMAN.P.C. Fluid flow through granular beds. *Transactions, Institution of Chemical Engineers*, 15:150–156, 2011.
- [29] TYOMKIN I MILLER .B. Liquid porosimetry: new methodology and applications. *J. Colloid Interface Sci*, 162:163–170, 1994.
- [30] LEE.L.J PATEL.N, ROHATGI.V. Modeling of void formation and removal in liquid composite molding, part ii: model development. *Polym Compos*, 17:104–114, 1996.
- [31] Bizet L. *Analyse d'un renfort á fibres pour matériau composite : microstructure et perméabilité.* PhD thesis, Université du Havre, 2004.
- [32] G. K. Batchelor. *An introduction to fluid dynamics.* 1967.

-
- [33] DARCY.H. *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. 1856.
- [34] C.M. Marle. Henry darcy et les Écoulements de fluides en milieu poreux. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 61:599–609, 2006.
- [35] SCHEIDEGGER. *The physics of flow through porous media*. 1974.
- [36] R. DE BOER. *Theory of porous media: highlights in historical development and current state*. 2000.
- [37] BEAR.J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. 1972.
- [38] RISK.A ROSE, H. *Further researches in fluid flow through beds of granular material*. 1949.
- [39] S. Ergun. Fluid flow through packed column. *Chemical Engineering Progress*, 48:199, 1952.
- [40] T. Sundararajan P.Ñithiarasu, K.N. Seetharamu. Finite element modelling of flow, heat and mass transfer in fluid saturated porous media. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 9(1):3, 2002.
- [41] S. Whitaker. *Theory and Applications of Transport in Porous Media, Volume 13*. 1999.
- [42] J. H. Masliyah S. Liu. Non-linear flows in porous media. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 86, 1999.
- [43] J. Bear Y. Bachmat. Macroscopic modelling of transport phenomena in porous media. 1: The continuum approach. *Transport in Porous Media*, 1:213:240, 1986.
- [44] K. M. Pillai. Governing equations for unsaturated flow through woven fiber mats. part 1. isothermal flows. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 33(7):1007 1019, 2002.
- [45] R. B. Dessenberger C. L. Tucker III. *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing*. 1992.

- [46] H. C. Brinkman *et. al.* A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. *Applied scientific research A1*, pages 27–34, 1947.
- [47] F. A. L. Dullien. *Porous Media. Fluid Transport and Pore Structure.* 1979.
- [48] A. F. Mills. *Heat and Mass Transfer.* 1995.
- [49] K. J. *et. al* Ahn. Simultaneous measurement of permeability and capillary pressure of thermosetting matrices in woven fabric reinforcements. *Polymer Composites*, 12:146–152, 1991.
- [50] J. R. Weitzenbock. *Flow Characterisation in Resin Transfer Molding.* PhD thesis, Southampton University, 1996.
- [51] Lundstrom T. S. *et. al.* In-plane permeability measurements on fiber reinforcement by the multi-cavity parallel flow technique. *Polymer Composites*, 20(1):146–154, 1999.
- [52] R.Hoto *et. al.* Set-up for unsaturated permeability measurement of lcm reinforcements. *Proceedings of MESIC 2011*, 20(1):146–154, 1999.
- [53] Ferland P. *et. al.* Concurrent methods for permeability measurement in resin transfer molding. *Polym. Compos*, 17:149–158, 1996.
- [54] Alms J.B. *et. al.* Experimental procedures to run longitudinal injections to measure unsaturated permeability of lcm reinforcements. 2010.
- [55] C. Demaria *et. al.* In-plane anisotropic permeability characterization of deformed woven fabrics by unidirectional injections. part 1: Experimental results. *Polymer Composites*,, 28(6):797–811, 2007.
- [56] C. Demaria *et. al.* In-plane anisotropic permeability characterization of deformed woven fabrics by unidirectional injections. part 2: Prediction model and numerical simulations. *Polymer Composites*,, 28(6):812–827, 2007.
- [57] J. R. Weitzenbock *et. al.* Experimental determination of the permeability of engineering textiles: Benchmark ii. *Polymer Composites*, 20(2):321–335, 1999.

-
- [58] N. Vernet *et. al.* Measurement of principal permeability with the channel flow experiment. *Composites: Part A*, 61:172–184, 2014.
- [59] Tai K *et. al.* The kinetics of hydrolytic polymerization of caprolactam. ii. determination of the kinetic and thermodynamic constants by least-squares curve fitting. *Journal of Applied Polymer Science*, 25:77–87, 1992.
- [60] Skuratov SM. *et. al.* The mechanism of polymerization of lactams. *Polymer Science USSR*, 4:543–525, 1963.
- [61] Van Rijswijk *et. al.* Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator. *Composites Part A*, 37:949–956, 2006.
- [62] Udipi K *et. al.* Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 1. chemistry and some recent findings. *Polymer*, 38:927–938, 1997.
- [63] Loos C Davé RS. *Processing of Composites*. 2000.
- [64] Davé RS *et. al.* Polyamides from lactams via anionic ringopening polymerization: 2. kinetics. *Polymer*, 38:939–947, 1997.
- [65] Hashimoto K. *et. al.* Ring-opening polymerization of lactams. living anionic polymerization and its applications. *Progress in Polymer Science.*, 25:1141–1162, 2000.
- [66] Van Rijswijk *et. al.* Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Influence of polymerisation temperature on matrix properties. *Polymer Testing*, 25:392–404, 2006.
- [67] Georges Champetier HS. Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique des lactames. *Journal of Polymer Science.*, 48:309–319, 1960.
- [68] Davé RS *et. al.* Polyamides from lactams via anionic ringopening polymerization: 2. rheology. *Polymer*, 38:949–954, 1997.

- [69] R. Hoto *et. al.* Optimization of mechanical properties of basalt woven/epoxy composite parts by means of velocity control. Proceedings of the ICMM-18 conference. 2011.
- [70] Trochu *et. al.* Advanced numerical simulation of liquid composite molding for process analysis and optimization. *Composites Part A*, 37:890–902, 2006.
- [71] Trochu *et. al.* Limitations of a boundary-fitted finite difference method for the simulation of the resin transfer molding process. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 11:772–786, 1992.
- [72] Trochu *et. al.* Simulation of mold filling in resin transfer molding by non-conforming finite elements. CADCOMP 92. 1992.
- [73] J.A García *et. al.* A fixed mesh numerical method for modelling the flow in liquid composites moulding processes using a volume of fluid technique. *Comp Meth Appl Mech Eng*, 192:877–893, 2003.
- [74] J. A. García *et. al.* A flux limiter strategy for solving the saturation equation in rtm process simulation. *Composites Part A*, 41:78–82, 2010.
- [75] Davé RS *et. al.* Unified approach to modeling resin flow during composites processing. *Journal of Composite Materials*, 24:22–41, 1990.
- [76] S.G. Advani Simacek P. A numerical model to predict fiber tow saturation during liquid composite molding. *Composites Science and Technology*, 69:1238–1245, 2009.
- [77] B.R. Gebart Lundstrom T.S. Influence from process parameters on void formation in resin transfer molding. *Polymer Composites*, 15:25–33, 1994.
- [78] Gourichon B. *et. al.* A new numerical procedure to predict dynamic void content in liquid composite molding. *Composites Part A*, 37:1961–1969, 2006.
- [79] Chen Y.-T. *et. al.* Wetting of fiber mats for composites manufacturing: I. visualization experiments. *AIChE Journal*, 31:2261–2273, 1995.

-
- [80] Olivero K.A. *et. al.* Effect of injection rate and post-fill cure pressure on properties of resin transfer molded disks. *Journal of composites materials*, 36:2011–2028, 2002.
- [81] Loos AC. Lee W. Heat of reaction, degree of cure, and viscosity of hercules 3501-6 resin. *J Compos Mater*, 16:510–520, 1982.
- [82] Gupta A *et. al.* Simulating the effect of temperature elevation on clamping force requirements during rigid-tool liquid composite moulding processes. *Compos A: Appl Sci Manuf*, 43:2221–2229, 2012.
- [83] F.Chinesta Abisset-Chavanne E. Toward an optimisation of the reactive resin transfer molding process: thermo-chemico-mechanical coupled simulations. *Int J Mater Forming*, 2013.
- [84] Kabo G.J. *et. al.* Thermodynamic properties of 6-aminohexanoic lactam (ϵ -caprolactam). *J Chem Thermodyn*, 24:1–13, 1992.
- [85] Marx P. *et. al.* Specific heat of synthetic high polymers iv polycaprolactam. *J Phys Chem*, 59:1015–1019, 1955.
- [86] Kim KJ. *et. al.* Mechanism and kinetics of adiabatic anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of various activators. *J Appl Polym Sci*, 57:1347–1358, 1995.
- [87] J.A García Manrique, R. Hoto, J. Andrés, and Ll. Gascón. A numerical simulation of woven/apa-6 composite part manufacture using srim process. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2014.
- [88] Ruiz *et. al.* Optimization of injection flow rate to minimize micro/macrovoids formation in resin transfer molded composites. *Composites Science and Technology*, 66:475–486, 2006.
- [89] Gascón L. *et. al.* Modelling and prediction of saturation in liquid composite molding. 2015.
- [90] Gascón L. *et. al.* A two-phase flow model to simulate mold filling and saturation in resin transfer molding. *International Journal of Material Forming*, 2015.

- [91] F. Trochu Hammami A., R. Gauvin. Modeling the edge effect in liquid composites molding. *Composites Part A*, 29:603–609, 1998.
- [92] J. M. Berthelot. *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*,. 2005.
- [93] S. Dubord. *Introduction to plastics*. 2001.
- [94] N. Chevalier. Projet toupie : cahier des charges matériau et sélection matériau. rapport n°DITT-08-0248 2008.
- [95] L. Berreur. *Etude prospective stratégique sur les matériaux composites, L'industrie française des matériaux composites*. 2002.
- [96] S.G.Advani *et. al.* *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing*. 1994.
- [97] Long. A.C. *Design and Manufacture of Textile Composites*. 2005.
- [98] Wakeman M.D *et. al.* Stamp forming of carbon fibre/pa12 composites: A comparison of a reactive impregnation process and a commingled yarn system. *Composites Science and Technology*, 66:19–35, 2006.
- [99] Parton H. *et. al.* In situ polymerization of thermoplastic composites based on cyclic oligomers. *Polymer Composites*, 26:1009–1037, 2005.
- [100] Parton H. *et. al.* Properties of poly(butylene terephthalate) polymerized from cyclic oligomers and its composites. *Polymer*, 46:9871–9880, 2005.
- [101] Parton H. *Characterisation of the in situ polymerization production process for continuous fibre reinforced thermoplastics*. PhD thesis, Katholieke University of Leuven, 2006.
- [102] Agirregomezkorta A. *et. al.* *Fabricación de materiales compuestos de polubutilén tereftalato cíclico reforzados con tejido de fibra de carbono mediante VARTM y su posterior caracterización a impacto*. PhD thesis, Mondragon Unibertsitatea, 2012.

- [103] Steeg H. *et. al.* Modeling the viscosity and conversion of in situ polymerizing pbt using empirical data. Proceedings of the ICMM-17 conference. 2009.
- [104] Hull D. *et. al.* Matrix dominated properties of polymer matrix composite materials. *Materials Science and Engineering A*, 184:173–183, 1994.
- [105] Baets J. *et. al.* Toughening of glass fiber reinforced composites with a cyclic butylene terephthalate matrix by addition of polycaprolactone. *Composites Part A*, 39:13–18, 2008.
- [106] Baets J. *et. al.* Toughening of polymerized cyclic butylene terephthalate with carbon nanotubes for use in composites. *Composites Part A*, 39:1756–1761, 2008.
- [107] Baets J. *et. al.* Toughening of isothermally polymerized cyclic butylene terephthalate for use in composites. *Polymer Degradation and Stability*, 95:346–352, 2010.
- [108] Baets J. *et. al.* Toughening of basalt fiber-reinforced composites with a cyclic butylene terephthalate matrix by a nonisothermal production method. *Advances in polymer technology*, 29:71–79, 2010.
- [109] Olsson R. Davies G.A.O. Impact on composite structures. *The Aeronautical Journal*, 108:541–563, 2004.
- [110] González *et. al.* Effects of ply clusterring in laminated composites plates under low-velocity impact loading. *Composites Science and Technology*, 71:805–817, 2011.
- [111] Belingardi G. *et. al.* Low-velocity impact tests of laminate glass-fiber-epoxy matrix composite material plates. *International Journal of Impact Engineering*, 27:213–229, 2009.
- [112] Olsson R. Mass criterion for wave control impact response of composite plates. *Composites: Part A*, 31:879–887, 2000.
- [113] Abrate S. *Impact on composite structures*. 1998.

- [114] Guillaumat L. Reliability of composite structures-impact loading. *Computers and Structures*, 76:163–172, 2000.
- [115] Hautier M. *Analyse des réparations des matériaux composites : mise en oeuvre d'un procédé par infiltration et étude du comportement mécanique*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2010.
- [116] Dursapt M. Composite structure certification and stress dossier. Cours ISAE/ENSICA de Mécanique des Structures Stratifiés 2008.
- [117] Abdallah E.A. *et. al.* Experimental analysis of damage creation and permanent indentation on highly oriented plates. *Composites Science and Technology*, 69:1238–1245, 2009.
- [118] Wisheart M.J. Richardson M.O.W. Review of low-velocity impact properties of composite materials. *Composites: Part A*, 27:1123–1131, 1996.
- [119] Liu D. Impact-induced delamination-a view of bending stiffness mismatching. *Journal of Composite Materials*, 22:674–692, 1988.
- [120] Chang F.K. Liu D. Matrix cracking and delamination in laminated composite beams subjected to a transverse concentrated line load. *Journal of Composite Materials*, 27:557–584, 1993.
- [121] Chang F.K. *et. al.* Study on impact damage in laminated composites. *Mechanics of Materials*, 10:83–95, 1990.
- [122] Choi H.Y. *et. al.* A model for predicting damage in graphite/epoxy laminated composites resulting from low-velocity point impact. *Journal of Composite Materials*, 26:2134–2169, 1992.
- [123] Davies G.A.O. Robinson P. Impactor mass and specimen geometry effects in low velocity impact of laminated composites. *International Journal of Impact Engineering*, 12:189–207, 1992.
- [124] Mitrevski T. *et. al.* The effect of impactor shape on the impact response of composite laminates. *Composite Structures*, 67:139–148, 2005.

-
- [125] Mitrevski T. *et. al.* Low-velocity impacts on preloaded gfrp specimens with various impactor shapes. *Composite Structures*, 76:209–217, 2006.
- [126] Feraboli *et. al.* A new composite structure impact performance assessment program. *Composites Science and Technology*, 66:2143–2152, 2006.
- [127] Sjoblom *et. al.* On low velocity impact testing of composites materials. *Journal of Composites Materials*, 22:30–52, 1988.
- [128] Julien Rion *et. al.* Ultra-light asymmetric photovoltaic sandwich structures. *Composites: Part A*, 40:1167–1173, 2009.
- [129] Osvaldo Castro *et. al.* Cork agglomerates as an ideal core material in light-weight structures. *Materials and Design*, 31:425–432, 2010.
- [130] Libo Yan *et. al.* Flax fibre and its composites: A review. *Composites: Part B*, 44:–317, 2014.
- [131] Georgios Koronis *et. al.* Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. *Composites: Part B*, 56:120–127, 2013.
- [132] R. Masoodi *et. al.* Mechanical characterization of cellulose nanofiber and bio-based epoxy composite. *Materials and Design*, 36:570–576, 2012.
- [133] J. P. Torres *et. al.* Manufacture of green-composite sandwich structures with basalt fiber and bioepoxy resin. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013.
- [134] G Di Bella *et. al.* Effects of manufacturing procedure on unsymmetrical sandwich structures under static load conditions. *Materials and Design*, 35:457–466, 2012.
- [135] B. Castanié *et. al.* Theoretical and experimental analysis of asymmetric sandwich structures. *Composite Structures*, 55:295–306, 2002.
- [136] A. Borri *et. al.* Reinforcement of wood with natural fibers. *Composites: Part B*, 53:1–8, 2013.

- [137] D. Zenkert. *An Introduction to Sandwich Construction*. 1995.
- [138] S.P. Silva *et. al.* Cork: properties, capabilities and applications. *Int Mater Rev*, 150(6):345–365, 2005.
- [139] R.Hoto and G.Furundarena. Flexural behavior and water absorption of asymmetrical sandwich composites from natural fibers and cork agglomerate core. *Materials Letters*, 127:48–52, 2014.