

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DEL
TERRENO Y DE LOS MATERIALES

TESIS DOCTORAL
COMPORTAMIENTO EN FATIGA DE POLIAMIDAS
REFORZADAS CON FIBRA DE VIDRIO CORTA

Autor:

JOSÉ ANTONIO CASADO DEL PRADO

Directores:

D. FEDERICO GUTIÉRREZ-SOLANA SALCEDO

D. JUAN ANTONIO POLANCO MADRAZO

Tesis Doctoral presentada en la Universidad de Cantabria para la
obtención del título de Doctor en Ciencias Físicas

Santander, abril 2001

CAPÍTULO 3

MATERIALES DISPONIBLES: CARACTERIZACIÓN CONVENCIONAL Y SELECCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

En el primer bloque (apartado 2) de este capítulo se presentan los diferentes materiales con que se conforman, por medio del procesado de moldeo por inyección, las piezas aislantes de sujeción de ferrocarril implantadas en los circuitos de vía modernos dotados de señalización eléctrica.

En el segundo bloque (apartado 3) se repasa, de forma breve, la naturaleza de los materiales, cuya caracterización ante los procesos de fatiga a que están sometidos en su aplicación como sujeciones es el objeto de este trabajo. Es decir, la estructura de sus constituyentes (fibra inorgánica, por un lado, y matriz y fase de enlace de carácter orgánico, por otro), sus propiedades generales y los procesos de obtención de los mismos.

En el bloque tercero (apartado 4) de este capítulo se presenta la metodología experimental de ensayos empleada en el laboratorio para establecer la

caracterización mecánica y eléctrica convencional de los materiales contemplados en los apartados anteriores. Asimismo, se describe la tipología de las probetas de material y el equipamiento usado para llevar a cabo la caracterización correspondiente, y el análisis de los resultados obtenidos.

2 MATERIALES

Como se apuntó en el capítulo 1 de esta Tesis, las necesidades de aislamiento eléctrico y resistencia mecánica de las sujeciones de vía de ferrocarril modernas, cada vez más evolutivas, son vitales para la seguridad del tráfico ferroviario. Por ello, atendiendo a la exigencia de carácter aislante de las sujeciones de vía actuales, se impone el empleo de materiales de elevada resistencia eléctrica como los polímeros. Dentro de la amplia gama de posibilidades que presenta este grupo de materiales aislantes, se desechan aquéllos plásticos denominados estándar, de masiva producción y consumo, por mostrar unas bajas prestaciones mecánicas, no pudiendo, por lo tanto, cumplir la tarea de elevada responsabilidad que se les va a exigir en servicio. Dentro de este grupo se engloban las poliolefinas procedentes de hidrocarburos no saturados [69], como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC) y el poliestireno (PS).

Para la aplicación en estudio, se deben emplear polímeros técnicos que sean capaces de absorber una fuerza, o transmitirla, y que presenten, además, una elevada resistencia al impacto y al desgaste, junto con una baja dilatación térmica y escasa deformabilidad. De este modo, las piezas conformadas a partir de estos materiales plásticos presentarán una geometría estable, necesaria para su correcto funcionamiento. Ejemplos de este tipo de materiales son, entre otros, el policarbonato (PC), el polietilentereftalato (PET), el polifeniléneter (PPE), el polióxido de metileno (POM), la poliamida (PA) y los polímeros termoestables, si bien, éstos últimos pueden resultar excesivamente frágiles [70]. De entre todos ellos, la poliamida (PA) es considerada como el polímero termoplástico técnico más importante. Su correcto funcionamiento ha sido verificado y contrastado en numerosas aplicaciones ingenieriles donde se generan y desarrollan esfuerzos importantes sobre las piezas, como en el caso de engranajes, rodamientos, pedales de freno y embrague para automóviles, prótesis y hélices de embarcaciones, entre otras. Asimismo, las propiedades mecánicas de los polímeros técnicos o de

ingeniería se optimizan, aún más, cuando son reforzados con fibras de carácter orgánico o inorgánico.

Las actuales tendencias ferroviarias de las administraciones europeas muestran a la poliamida (PA) reforzada con fibra corta de vidrio, como un material adecuado para inyectar los diferentes tipos de componentes aislantes de sujeción de vía de ferrocarril [71]. En esta Tesis se contempla el estudio de dicho material, con diferentes grados de refuerzo, con el objeto de investigar la influencia de ésta variable en su comportamiento mecánico. Asimismo, se realiza un estudio comparativo con otro polímero muy utilizado en aplicaciones de ingeniería [72], la resina acetálica (POM) sin reforzar, considerado como posible alternativa al uso de la poliamida reforzada para los componentes aislantes.

Como paso previo a su caracterización, a continuación se describen la naturaleza y las técnicas de conformado habituales de los materiales que van a ser objeto de estudio.

3 NATURALEZA DE LOS MATERIALES

3.1 Poliamidas

Las poliamidas son polímeros termoplásticos cuya cadena principal, ya sea alifática (hidrocarburo de cadena abierta), cicloalifática (hidrocarburo de cadena cerrada) o aromática (hidrocarburo de cadena cerrada con dobles enlaces alternados), se constituye a partir de componentes elementales $-(CH_2)_n-$ que se encuentran unidos entre sí por medio de grupos amida, como el que se indica en la Figura 3.1. Estos grupos amida presentan un carácter fuertemente polar, que ocasionan intensas atracciones moleculares y un alto grado de cristalinidad, a la vez que posibilitan la absorción de agua.

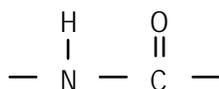


Figura 3.1.- Grupo amida.

Atendiendo a su obtención química, cabe distinguir dos tipos de poliamidas. Por un lado, las formadas a partir de un solo elemento básico, por policondensación de los aminoácidos, que son compuestos que tienen en su molécula el grupo amino (NH_2 —) y el grupo carboxilo (— COOH), o por polimerización de sus lactamas, que son los compuestos cíclicos obtenidos por la pérdida de agua de los aminoácidos, resultando las de la familia PA X (siendo $X = 6, 11, 12, \dots$). Por otro lado, las formadas por policondensación de dos elementos básicos, las diaminas (principalmente la hexametildiamina) y los ácidos dicarboxílicos (adípico, sebácico, dodecílico, etc.), resultando la familia de las PA X.Y (siendo $X = 6, 4, \dots$; $Y = 6, 10, \dots$)

Desde un punto de vista histórico, los datos apuntan a W. H. Carothers [73] como el inventor de la poliamida quien, en el transcurso de sus trabajos, iniciados en 1929 en la empresa DuPont de EEUU, obtuvo la primera poliamida de alto peso molecular idónea para el uso práctico. Partió de la hexametildiamina y del ácido adípico, obteniendo la PA 6.6. En 1938, se empezó la construcción de la primera planta de producción de fibras de PA 6.6, que se comercializaron a partir del año 1940 con el nombre genérico de *nylon*.

También, en 1938, el químico berlinés Schlack consiguió, por otro procedimiento, sintetizar una poliamida de propiedades similares. Para lograrlo, recurrió a la polimerización de la ϵ -caprolactama y, ya en sus primeros ensayos, logró un producto de peso molecular elevado, la PA 6 que, en sus inicios, se destinó exclusivamente a la producción de fibras textiles, registradas comercialmente con el nombre de *Perlon*®.

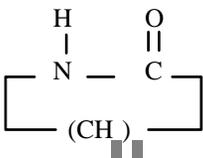
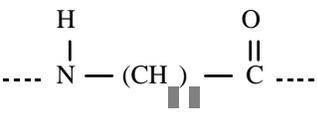
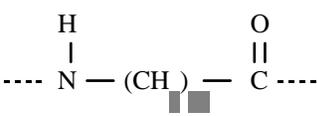
En la década de los años 40, se desarrollaron en la fábrica de Ludwigshafen de la antigua I.G. Fabernindustrie tipos de PA 6 y PA 6.6 de elevado peso molecular, aptos para la inyección y extrusión de piezas técnicas. Posteriormente, aparecerían en el mercado otros tipos de poliamidas de uso menos frecuente, como la PA 6.10, PA 4.6 (registrada como *Stanyl*® por DSM, Holanda); PA 11 (registrada como

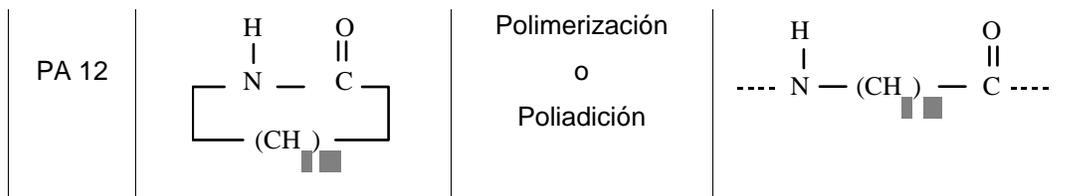
Rilsan® por Orgánico S.A., París) y PA 12 (registrada como *Grilamid*® por Emser Werke, Zurich y como *Vestamid*® por Chemische Werke, Alemania).

La poliamida de colada de alto peso molecular se fabrica desde la década de los años 50 mediante polimerización aniónica de lactamas dentro del mismo molde. Este técnica, denominada polimerización in situ, que fue descubierta por DuPont en 1939, ha ido ganando terreno desde los años 60, ya que se consiguió acelerar la polimerización con la incorporación de activadores. A partir de 1962 se empezaron a comercializar poliamidas reforzadas con fibra de vidrio, capaces de alcanzar mayores prestaciones.

Como se puede colegir de lo anteriormente expuesto, la nomenclatura o denominación de las distintas poliamidas se ha unificado en el ámbito internacional y se realiza a través de cifras que indican el número de átomos de carbono presentes en el componente o componentes iniciales: en la diamina (primera cifra) y en el ácido dicarboxílico (segunda cifra). En la Tabla 3.1 se ofrece un cuadro sinóptico de las principales PA técnicas del tipo X, donde se indica, además de su denominación correspondiente, la materia prima de la que proceden, el tipo de proceso químico a partir del cual se elaboran y el monómero o unidad química estructural propia del material.

Tabla 3.1. Estructura y denominación de las principales poliamidas del tipo PA X

Nombre (Siglas)	Materia prima base	Tipo de fabricación	Estructura química del polímero
PA 6	<p>ϵ-caprolactama</p> 	<p>Polimerización o Poliadición</p>	
PA 11	<p>ácido 11-aminoundecanoico</p> <p>$H_2N - (CH_2)_{10} - COOH$</p>	<p>Policondensación</p>	
	ω -lauro lactama		



Se muestra, asimismo, en la Tabla 3.2 otro cuadro sinóptico con las principales PA técnicas del X.Y, así como las características anteriormente reseñadas.

Tabla 3.2. Estructura y denominación de las principales PA del tipo X.Y

Nombre (Siglas)	Materias primas base	Tipo de fabricación	Estructura química del polímero
PA 6.6	hexametildiamina $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ + ácido adípico $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$	Poli-condensación	$\begin{array}{ccccccc} \text{H} & & \text{H} & \text{O} & & \text{O} & \\ & & & & & & \\ \cdots \text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{N} - \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} \cdots & & & & & & \end{array}$
PA 6.10	hexametildiamina $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ + ácido sebácico $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$	Poli-condensación	$\begin{array}{ccccccc} \text{H} & & \text{H} & \text{O} & & \text{O} & \\ & & & & & & \\ \cdots \text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{N} - \text{C} - (\text{CH}_2)_8 - \text{C} \cdots & & & & & & \end{array}$
PA 4.6	tetrametildiamina $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_4 - \text{NH}_2$ + ácido adípico $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$	Poli-condensación	$\begin{array}{ccccccc} \text{H} & & \text{H} & \text{O} & & \text{O} & \\ & & & & & & \\ \cdots \text{N} - (\text{CH}_2)_4 - \text{N} - \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} \cdots & & & & & & \end{array}$

Las PA están dotadas de un elevado grado de cristalinidad, que se pone de manifiesto en una alta y claramente definida temperatura de fusión y en una elevada resistencia a la tracción, tanto mayores ambas cuanto mayor número de grupos amida existan, a igualdad de número de átomos totales de carbono, como se pone de manifiesto en la Tabla 3.3, donde se comparan las propiedades de la PA 6.6 ó PA 6 con las de otros tipos de poliamidas alifáticas.

Tabla 3.3. Punto de fusión y resistencia a la tracción de diversas PA.

Materiales disponibles: caracterización convencional y selección

PA	6.6	6	6.10	11	12
Punto de fusión (°C)	265-270	215-220	220	185	179
Resistencia a la tracción (MPa)	82	76	70	60	58

Por las propiedades exhibidas y por los, relativamente, bajos precios a que pueden ser adquiridos, debido al factor de escala de producción y mercado, el consumo de PA 6 y de PA 6.6 sigue siendo muy superior al de los tipos restantes en aplicaciones de ingeniería. Serán estos dos sobre los que se centre el estudio abordado en esta Tesis, analizando la influencia que en sus propiedades introduce la presencia de diversos porcentajes de fibra de refuerzo.

3.1.1 Obtención de la poliamida PA 6

La materia prima de la PA 6 es la ϵ -caprolactama, que es una amida cíclica, obtenible químicamente a partir del fenol o del benceno a través de las reacciones adecuadas. Para formar la poliamida, las lactamas pueden unirse entre sí por dos vías diferentes: en medio acuoso, a través de la polimerización denominada hidrolítica, o bien, en ausencia de agua por polimerización iónica con catalizadores del tipo ácido (cationes) o básico (aniones).

En la polimerización hidrolítica la ϵ -caprolactama, conteniendo una pequeña cantidad de agua o aminoácido, se polimeriza fundiéndola en el interior de un tubo de acero, denominado VK (del alemán Vereinfacht Kontinuierlich = Simplificado Continuo), de seis metros de altura, calentado a una temperatura de 265 °C, en un proceso realizado con exclusión absoluta de oxígeno y sin presión. La polimerización dura varias horas. Por la base del tubo se saca la poliamida viscosa, que se extruye en forma de macarrón, se enfría y se granula. Para eliminar el monómero residual que queda sin reaccionar, el granulado es sometido a ebullición repetida. El procedimiento se realiza según se indica en el esquema de la Figura 3.2 [74].

Por otro lado, la obtención de PA 6, en la técnica de la polimerización aniónica de las lactamas, se realiza empleando como catalizador bases fuertes, por ejemplo el hidróxido sódico, en atmósfera de nitrógeno y con exclusión de humedad. A 250-270 °C y en pocos minutos se forma la poliamida que, a las citadas temperaturas,

presenta las características de un líquido viscoso. Si en este tipo de polimerización se emplean compuestos denominados co-catalizadores, como los isocianatos, es posible obtener PA 6 a través de una reacción aún más rápida e, incluso, a temperaturas más bajas.

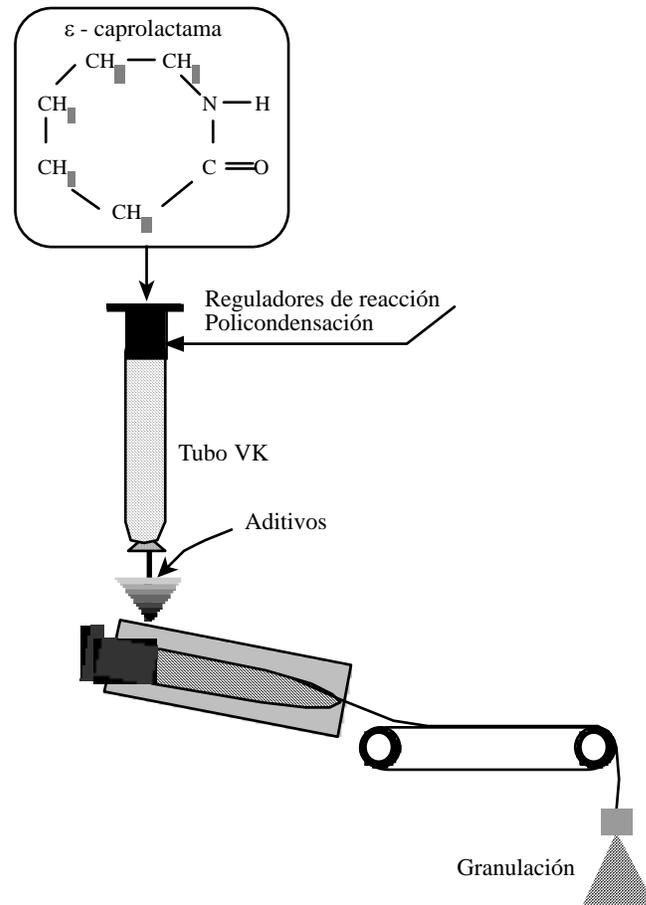


Figura 3.2. Esquema de fabricación de la PA 6. (Extraído de [73])

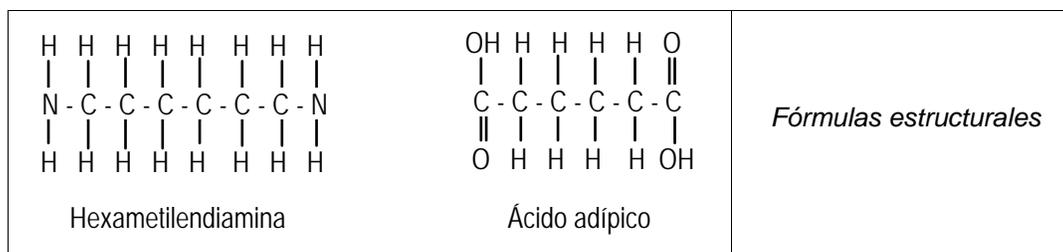
3.1.2 Obtención de la poliamida PA 6.6

Las materias primas base a partir de las que se constituyen la poliamidas 6.6 son diaminas alifáticas (por lo general hexametildiamina) y ácidos dicarboxílicos alifáticos (por lo general adípico). El ácido adípico se denomina químicamente ácido

hexanodicarboxílico y su fórmula es $C_6H_{10}O_4$. Se puede obtener a partir del fenol o del benceno. La otra materia prima básica para la formación de la poliamida 6.6 es la hexametildiamina que se denomina químicamente 1,6-diaminohexano, su fórmula condensada es $C_6H_{16}N_2$ y se fabrica a partir del ácido adípico o del butadieno.

Las PA del tipo 6.6 se fabrican normalmente en dos etapas. En primer lugar, el ácido adípico y la hexametildiamina, por calentamiento, forman una sal que se denomina AH y que cristaliza con facilidad. En un segundo paso, la sal originada se introduce en forma de solución acuosa en un autoclave, bajo atmósfera de nitrógeno, tras lo cual se realiza la policondensación, aumentando la temperatura a los 210-220 °C y la presión a 17 bares, hasta formar un precondensado que continúa siendo soluble en agua. A continuación la temperatura se lleva a 275 °C a la misma presión, dejando salir el vapor de agua generado durante la reacción. Una vez alcanzado un rendimiento del 80-90%, se anula la presión y se termina la reacción bajo vacío.

Para que se pueda llevar a cabo la reacción, los dos grupos terminales reactivos de un componente base han de ser distintos de los dos grupos terminales existentes en el segundo componente base. Por consiguiente, para formar la macromolécula deberán unirse de forma rigurosamente alternante [27], como se muestra en las fórmulas estructurales de los dos componentes representadas en la Figura 3.3. En ella se puede apreciar cómo se produce la disociación de grupos de átomos de los grupos funcionales de cada compuesto base y, por último, cómo se produce la unidad de PA 6.6 y el agua que se desprende.



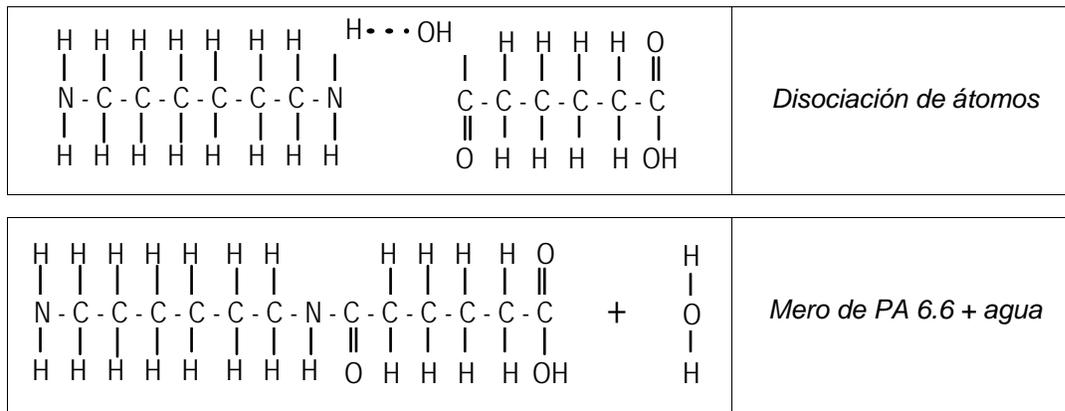


Figura 3.3. Formación de la PA 6.6.

Por lo tanto, el mero o la unidad química estructural repetitiva de la PA 6.6 es el que se representa en la fórmula extendida de la Figura 3.4.

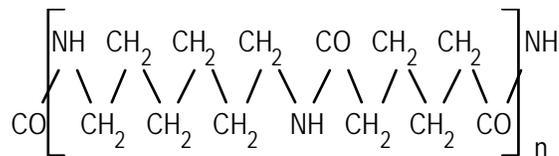


Figura 3.4. Mero de la PA 6.6.

Se puede apreciar que, en este tipo de poliamida procedente de diaminas y de diácidos, existen dos agrupaciones alternadas con el mismo o diferente número de átomos de carbono, que dependerá del tipo de componentes primarios o básicos combinados, una terminada en grupos — NH — (unido a un grupo del tipo — CO — del mero adyacente) y otra en grupos del tipo — CO — (unido a un grupo — NH — del mero adyacente). En la última etapa del proceso de fabricación, la PA 6.6 fundida se extrae por el fondo del autoclave a través de una boquilla. La cinta o macarrón de material se enfría y se trocea en forma de chips (plaquitas) o bien se granula. En el esquema de la Figura 3.5 se representan los pasos anteriormente mencionados.

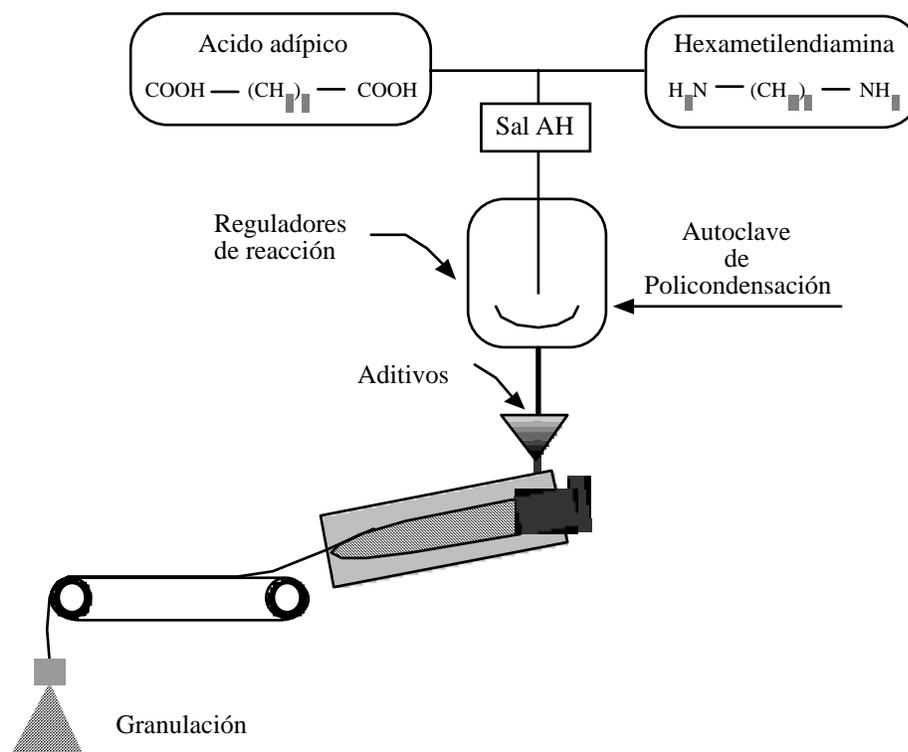


Figura 3.5. Esquema de fabricación de la PA 6.6. (Extraído de [74]).

3.1.3 Transformación de las poliamidas

El principal sistema de transformación es la inyección, aunque también son viables los procedimientos de extrusión, extrusión-soplado y moldeo por soplado. Se pueden soldar y pegar. El mecanizado se realiza con arranque de viruta.

De la transformación se obtienen productos secos. En este estado, las poliamidas no poseen la resistencia al impacto y al desgaste que tanto se valoran en aplicaciones técnicas. Para convertirlas en material adecuado para el uso, las piezas deben dotarse del contenido de agua apropiado, equivalente al que tendrían en condiciones normales, es decir, a 23°C y a un 50% de humedad relativa, cifrado en un 3-4% para las PA 6 y PA 6.6. Este aporte de humedad se realiza mediante el proceso denominado "acondicionado". Este proceso consiste en mantener las piezas sumergidas en agua caliente, o guardarlas dentro de un ambiente muy húmedo. El acondicionado durará tanto más (en algunos casos puede ser de

semanas o meses), cuanto mayor sea el espesor de pared de las piezas. La humedad es siempre absorbida por las zonas amorfas.

Si la transformación se realiza de forma incorrecta (temperaturas excesivas, permanencia muy prolongada de la masa fundida en el interior de la unidad de inyección), la PA puede degradarse y formar vapores nocivos, de olor muy penetrante (amoníaco, aminas, aldehidos, etc.).

3.1.4 Propiedades de las poliamidas

Muchas propiedades de la poliamida se deben a la aparición de fuerzas intermoleculares entre grupos NH y CO de macromoléculas contiguas. El carácter fuertemente polar de los grupos amida origina fuertes atracciones entre grupos análogos próximos, estableciéndose, de esta forma, puentes de hidrógeno entre moléculas contiguas alineadas, como se ilustra en el esquema de la Figura 3.6.

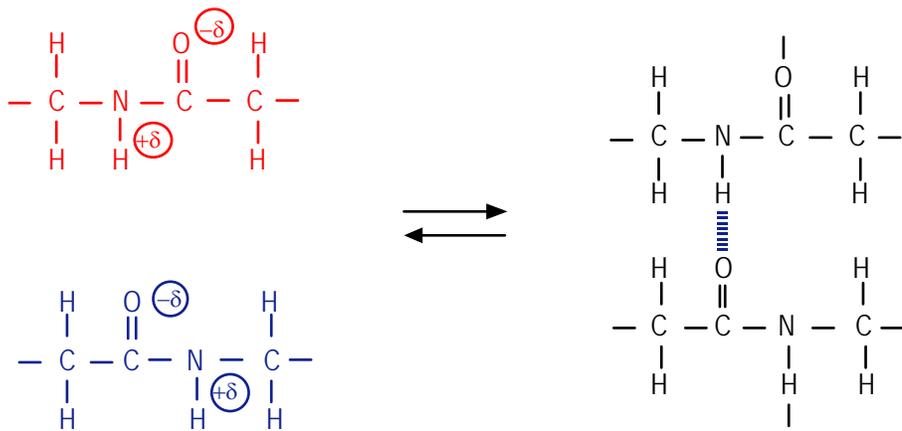


Figura 3.6. Creación de puentes de hidrógeno entre grupos amida contiguos.

La existencia de estos puentes de hidrógeno proporciona a las poliamidas un alto grado de cristalinidad, manifestado por altas resistencias mecánicas y temperatura de fusión.

La cristalinidad puede incrementarse provocando el paralelismo de las macromoléculas mediante un estirado unidireccional en frío. De esta forma, se consigue superar el 96% de grado de cristalinidad para la PA 6.6, llegando a aumentar la resistencia a la tracción hasta valores cuatro veces superiores a los que presentan sin someterse a este proceso. Esta es una de las características de las poliamidas que las hace muy adecuadas para la fabricación de fibras y monofilamentos de alta resistencia a la tracción. En la Figura 3.7 está representada la celda unidad triclinica de la PA 6.6, que es similar a la estructura cristalina de las otras poliamidas [75].

El elevado grado de cristalinidad de las poliamidas alifáticas permite su utilización a temperaturas superiores a la de su transición vítrea (comprendida entre los 35 y los 50 °C) con buenas propiedades mecánicas hasta los 190 °C para la PA del tipo 6.6 y 6. También por ello presentan una retracción elevada, por lo que las dimensiones de los moldes deben ser algo superiores a las de las piezas terminadas.

Las diferencias de cristalinidad entre las poliamidas se deben a la distinta proporción entre grupos CH_2/CONH de unas a otras, el número par o impar de átomos de carbono y la distancia entre macromoléculas vecinas [76].

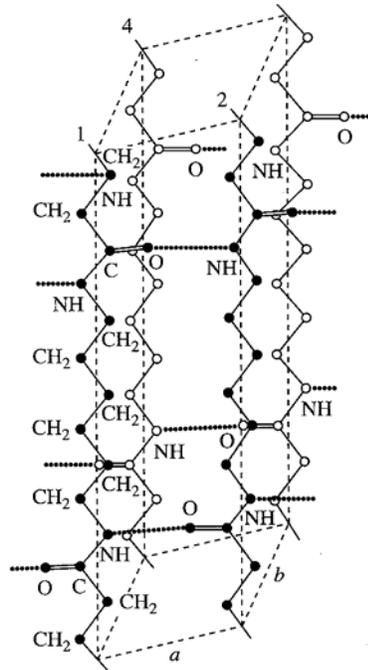


Figura 3.7. Celda unidad de la PA 6.6.

Las cadenas laterales y los segmentos aromáticos reducen las fuerzas de atracción molecular y, por tanto, la cristalinidad. Existen algunos tipos de poliamidas alifáticas especiales que, por presentar cadenas moleculares ramificadas, normalmente disponen de estructuras amorfas, aunque también pueden polimerizarse con catalizadores estereo-específicos para lograr una estructura isotáctica o sindiotáctica cristalina.

Cuanto menor sea la relación entre grupos CH₂/CONH; (que es 5 para las PA 6 y PA 6.6; 11 para la PA 12 y sólo 4 para la PA 4.6), tanto mayor será la resistencia a la tracción, la dureza y la rigidez. Por contra, la tenacidad aumenta paralelamente a dicha proporción, sobre todo en frío. En las poliamidas con número par de átomos de carbono (PA 6, 6.6, 6.10, 12), los grupos CO y NH de las macromoléculas contiguas están situados uno frente a otro, de tal forma que las fuerzas intermoleculares son máximas, debido a la formación de puentes de hidrógeno

notorios. En el caso de poliamidas con número impar de átomos de carbono (PA 11), estas fuerzas son menores, por lo tanto el plástico es más flexible y tenaz.

Los enlaces secundarios, entre ellos los de puente de hidrógeno, se desbaratan por vibraciones térmicas acusadas, por ejemplo cuando se calientan a temperaturas elevadas. Sin embargo al enfriar, vuelven a aparecer, es decir, son termorreversibles.

Por otro lado, mediante aditivos nucleantes y la manipulación de los tiempos de enfriamiento durante su procesado, se puede actuar sobre el tamaño de las esferulitas, o estructuras microcristalinas, modificando, de esta forma, las propiedades mecánicas del material y aproximándolas al valor de diseño requerido.

Asimismo, la adición de elementos reforzantes (fibra de vidrio principalmente, pero también caolín y mica) en cantidades relativamente grandes, hasta de un 40-45% en peso, aumenta la resistencia a la tracción, la rigidez y la estabilidad dimensional a alta temperatura de las poliamidas alifáticas, disminuyendo su deformación en la rotura y su retracción, que se mantiene similar a la de los termoplásticos amorfos. En el gráfico de la Figura 3.8 se presenta un ejemplo del efecto del refuerzo en la rigidez de la PA 6.6.

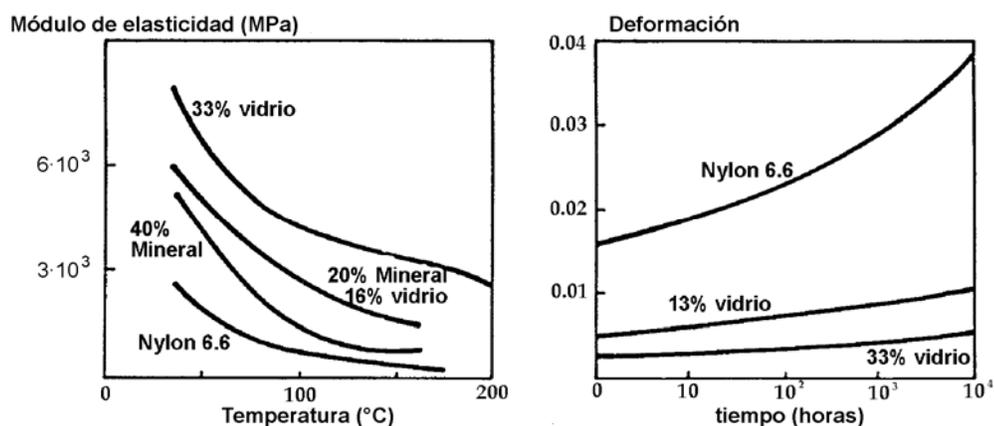


Figura 3.8. Efecto del refuerzo en la rigidez de la PA 6.6. (Extraído de [77])

Para optimizar los procesos de transformación, se adicionan lubricantes externos que facilitan la circulación de la resina a través de los husillos de extrusión o inyección, el flujo por los canales de los moldes y el desmoldeo. Además de estos aditivos y de los agentes estabilizadores, nucleantes, refuerzos, etc. ya mencionados, también se añade óxido de antimonio y cloruros o bromuros orgánicos para proporcionarles mayor resistencia a la propagación de la llama.

Otra característica relacionada con la formación de los puentes de hidrógeno en los grupos amida es la absorción de agua, que se produce, exclusivamente, en esos grupos que quedan en zonas amorfas, sustituyendo, así, el puente amida-amida por el de amida-agua. Se comprueba que la absorción de agua es tanto mayor, en los diferentes tipos de poliamida, cuanto mayor es el peso relativo de los grupos amida que lo constituyen y menor el grado de cristalinidad: 2% en la PA 6 y sólo 0.3-0.5% en la 12, en condiciones de equilibrio a 20 °C en atmósfera controlada del 35% de humedad relativa, llegando hasta el 10% y 2%, respectivamente, después de una inmersión prolongada en un baño de agua.

La resistencia a la tracción de la PA disminuye al humedecerse, aunque aumenta su tenacidad, recuperando sus propiedades primitivas al secarse. Puede decirse que el agua actúa como plastificante que solvata las macromoléculas del polímero y, de hecho, se comprueba un considerable aumento del volumen que debe ser tenido en cuenta en el diseño de piezas voluminosas. Éstas son las justificaciones por las que, generalmente, los fabricantes de resinas de PA para moldear dan información de sus características mecánicas en condiciones secas en el momento de desmoldear (DAM, "dry as moulded"), que son muy diferentes de los valores correspondientes en condiciones húmedas, sobre todo en las PA del tipo 6 y 6.6, como se pone de manifiesto en los diagramas de la Figura 3.9 [77].

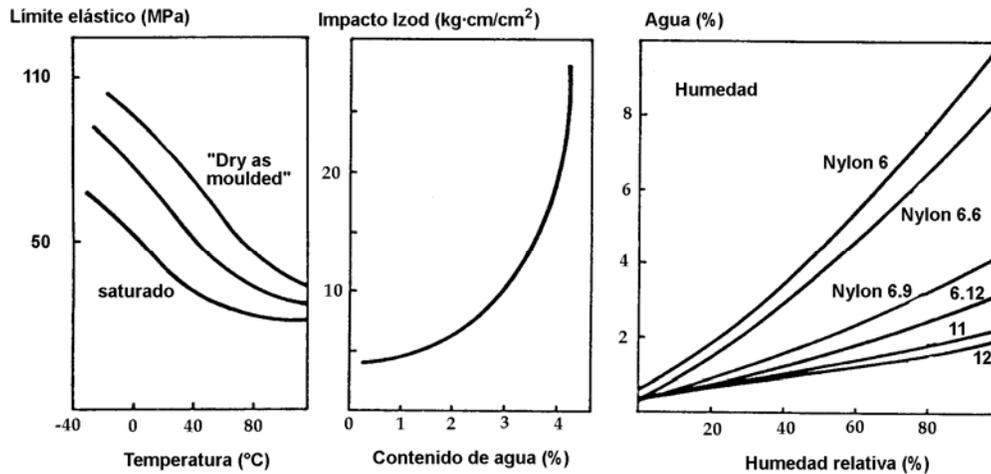


Figura 3.9. Efecto del agua en las propiedades mecánicas de las PA.

En las PA reforzadas con fibra de vidrio, la absorción de humedad es ligeramente menor, por efecto de la menor proporción de material polimérico. Asimismo, la variación de características y el hinchamiento se reducen, sobre todo en la dirección de la orientación de las fibrillas.

La franja de utilización de las PA puede discurrir entre los -30°C (-70°C para la PA 12 en el caso más extremo) y 70 u 80°C (que con estabilizantes podría llegar hasta 135°C e, incluso, hasta los 160°C para la PA 4.6). Con refuerzo de fibras de vidrio se eleva el límite superior. Las poliamidas presentan una dilatación térmica entre media y alta, en relación al resto de los materiales termoplásticos.

En cuanto a las propiedades químicas, la característica más interesante de los componentes fabricados a partir de PA es que resisten a la fisuración en presencias de disolventes y de otros reactivos agresivos. Ello se debe a la existencia de numerosos puentes de hidrógeno, que deben destruirse o ser sustituidos en los procesos de ataque químico o de disolución.

Las PA son, en general, atacadas por los ácidos inorgánicos fuertes (sulfúrico concentrado, clorhídrico, tricloroacético), que ceden protones al nitrógeno del grupo amida, destruyendo el puente de hidrógeno. Asimismo, las PA son atacadas por los oxidantes y, muy especialmente, por las soluciones acuosas de $ZnCl_2$, $FeCl_3$ y $CaCl_2$.

Las PA alifáticas son incompatibles con el ácido fórmico concentrado, el formaldehído, los alcoholes, los fenoles y sus derivados. Sin embargo, resisten bien la acción de la acetona, y a los hidrocarburos saturados y aromáticos, incluso cuando están sometidos a tensiones. Por otro lado, la PA es muy permeable al vapor de agua, pero es impermeable a otros gases como el O_2 , N_2 , CO_2 , y H_2 .

3.2 La fibra de vidrio

Desde el punto de vista de refuerzo de tipo lineal, los vidrios de sílice son los más utilizados, si bien el espectro de sus características puede modificarse añadiendo otros óxidos. Con ellos, su composición y sus propiedades varían considerablemente. La fibra de vidrio más difundida y utilizada es la del tipo E, cuya designación deriva de su empleo para usos eléctricos. No obstante, se emplea en otras aplicaciones, para las que ofrece la ventaja de su reducido costo. Las fibras de vidrio de tipo R o S exhiben un mejor comportamiento mecánico. Las iniciales se corresponden con "Resistance" en francés y con "Strength" en inglés, respectivamente. Otro tipo de fibra de vidrio es el designado por la letra C, desarrollado para ofrecer una buena resistencia química, de donde proviene la inicial C, "Chemical". La composición de estos vidrios típicos empleados en la fabricación de fibras se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. *Composición de las fibras de vidrio.* (Extraído de [78])

% óxido	Vidrio-E	Vidrio-R/S	Vidrio-C
SiO ₂	54	65	64
TiO ₂	—	—	3
ZrO ₂	—	—	13
Al ₂ O ₃	14	25	1
B ₂ O ₃	9	—	—
MgO	5	10	—
CaO	18	—	5
Na ₂ O	—	—	14

En la Tabla 3.5 se presentan los valores de sus propiedades más sobresalientes. Dichos valores sólo son aplicables a fibras recién producidas, ya que, debido a los

procesos de transformación posteriores, sus resistencias pueden mermarse de un modo importante, pudiendo llegar a caer entre $1/3$ y $2/3$ de sus valores primitivos.

Tabla 3.5. *Propiedades de las fibras de vidrio.* (Extraído de [78])

Parámetro	Unidades	Vidrio-E	Vidrio-R/S	Vidrio-C
σ_f^*	GPa	3.45	4.50	3.10
E_f	GPa	72.50	86.50	71.00
ε_f^*	%	3.30-4.80	4.20-5.40	3.50
ρ	g/cm ³	2.60	2.50	2.45
σ_f^*/ρ	(GPa·cm ³)/g	1.30	1.75	1.30
E_f/ρ	(GPa·cm ³)/g	28.00	34.00	29.00
\emptyset	μm	3-25	3-25	3-25
Coef. dilat. tér. lin.	10 ⁻⁶ /K	5.00	4.00	7.20

σ_f^* representa la tensión de rotura de la fibra.

E_f representa la rigidez o módulo de elasticidad de la fibra.

ε_f^* representa la deformación en rotura de la fibra.

ρ representa la densidad del material.

\emptyset es el diámetro de la fibra.

La elevada resistencia mecánica de las fibras de vidrio se debe a los enlaces covalentes establecidos entre el silicio y los átomos de oxígeno. En la Figura 3.10 se muestra una representación bidimensional de un vidrio de sílice modificado por la incorporación de Na₂O. Los átomos integran una red tridimensional con estructura amorfa y, por este motivo, las fibras de vidrio presentan características isotrópicas.

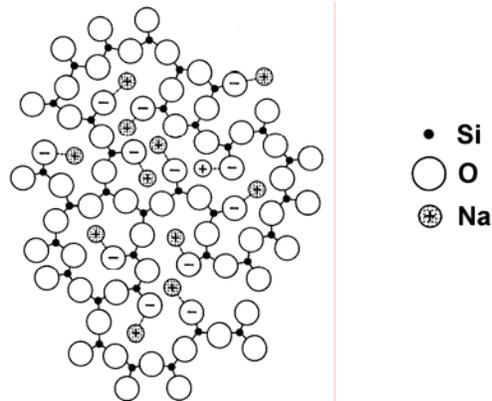


Figura 3.10. *Representación bidimensional del vidrio de silicato de sodio.*

(Extraído de [79]).

3.2.1 Fabricación de la fibra de vidrio

El procesado de la fibra de vidrio comienza con la dosificación y mezcla de las materias primas adecuadas. A continuación, los componentes son transportados hacia el horno como se muestra en la Figura 3.11. Inicialmente, se funde el material, eliminando las inclusiones gaseosas y procediendo a su homogeneización. Posteriormente, el material se traslada al refinador. A continuación el material se conduce hacia un crisol situado sobre el dispositivo de formación de la fibra de vidrio, el cual está provisto de varios juegos de hileras de platino-rodio por donde fluye el material a través de una serie de orificios de diámetro calibrado. Cada etapa del proceso exige el mantenimiento de la temperatura precisa que garantice el valor adecuado de la viscosidad del material requerido en cada momento de la formación de la fibra.

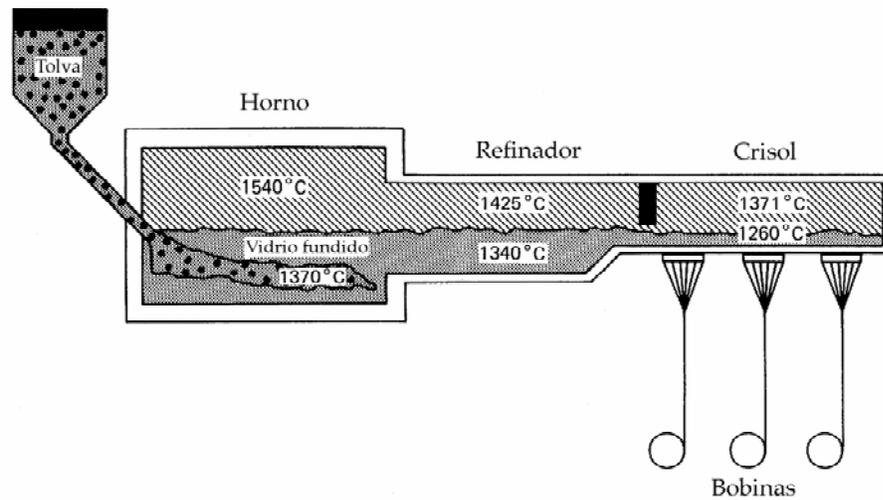


Figura 3.11. *Proceso de fusión del vidrio.* (Extraído de [80])

A la salida de la hilera se procede al corte de los filamentos para obtener la longitud de fibra deseada, como se aprecia en la Figura 3.12.

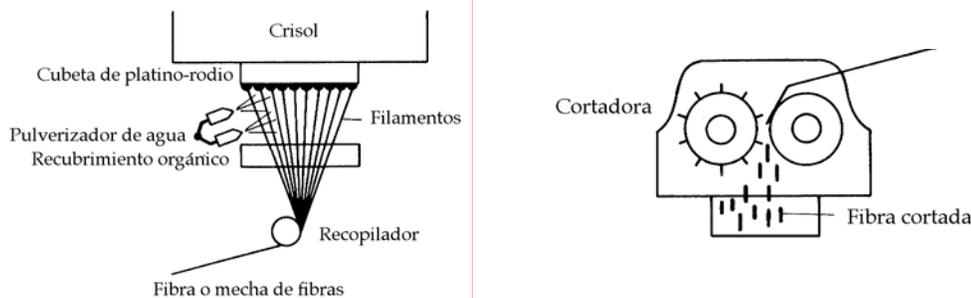


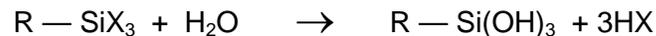
Figura 3.12. *Proceso de corte de las fibras de vidrio.* (Extraído de [80])

3.3 Unión entre fibra y matriz

Las propiedades físicas de los plásticos reforzados con fibras, en general, y de la poliamida, en particular, no están basados en otras propiedades que las de sus componentes, fibra y matriz. Especialmente importante es la sintonía entre los dos constituyentes, principalmente en la unión fibra-matriz y en la transmisión de esfuerzos mecánicos entre ambos. Sin una buena adhesión entre dichos componentes no puede alcanzarse ningún reforzamiento del conjunto. Para buscar la mejora de la unión entre la fibra y la matriz se realiza un recubrimiento superficial sobre la fibra que potencia el nexo entre ambos constituyentes. El mejorante de

unión aplicado a las fibras de vidrio se denomina "apresto". La composición química del recubrimiento actúa en dos vertientes, por un lado actúa como protección de la superficie de la fibra durante su manipulación y, por otro, se constituye una capa adhesiva con capacidad de reaccionar químicamente tanto con la fibra como con la matriz. La operación denominada ensimaje o *sizing* se realiza empleando uno o más grupos funcionales silanos. Estas sustancias cubren la fibra y la dotan de un recubrimiento de entre 5 y 20 nm de espesor.

Los agentes adhesivos de silano orgánico tienen la fórmula química $R - SiX_3$ y, por hidrólisis, se transforman en el silanol correspondiente a través de la siguiente reacción:



El mecanismo de acoplamiento entre la fibra y la matriz ha sido explicado por Plueddeman en 1974 [81]. Este se desarrolla considerando que la superficie del vidrio consta de óxidos, como SiO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 , que absorben agua en forma de grupos hidroxilo: $-M - OH$, donde M puede ser Si, Fe o Al. En la Figura 3.13a se indica este proceso. El silanol es una molécula polifuncional que reacciona, por un lado, con la superficie del vidrio constituyendo enlaces débiles de hidrógeno (Figura 3.13b) y, por otro, con la fase de polímero, por medio del grupo R que es compatible con la matriz, a través de fuertes enlaces covalentes (Figura 3.13c). A continuación, las fibras son secadas y se produce una reacción de condensación entre el silanol y la superficie del vidrio y entre las moléculas de silanol contiguas en la superficie (Figura 3.13d). Por último, la fibra cubierta de silano presenta una superficie de grupos R hacia la resina o matriz no curada. Durante el proceso de curado los grupos reactivos de la resina reaccionan con los grupos funcionales R de forma que se unen fuertemente a la resina curada (Figura 3.13e).

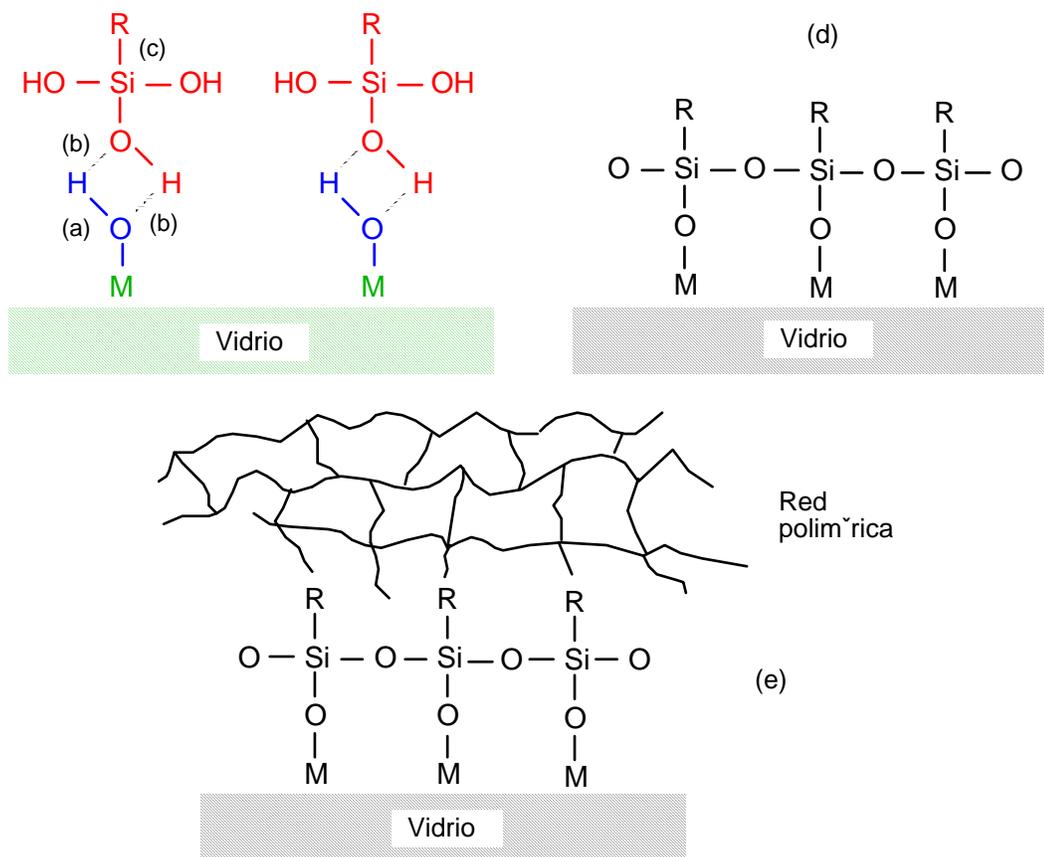


Figura 3.13. Unión química fibra-matriz.

Durante el curado de la resina, los grupos de PA reaccionan con cualquiera de los grupos funcionales R indicados en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Grupos funcionales (R) compatibles con PA. (extraído de [35]).

R	Estructura química
Cloropropil	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Epoxi	$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Metacrilato	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Amina primaria	$\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Etilendiamina	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Mercapto	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Silano fenil	$(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

3.4 Resina acetálica (POM)

El polióxido de metileno (POM) es un termoplástico oxigenado de tipo éter, cuya cadena molecular lineal, constituida principalmente por grupos CH_2 , se interrumpe a intervalos periódicos por puentes de oxígeno. Se obtiene a través de una serie de reacciones que toman de producto base al formaldehído, cuya fórmula estructural es CH_2O .

Hace más de 100 años que se descubrieron los polímeros lineales del formaldehído. A principios de la década de los años 20 del pasado siglo, los alemanes H. Staudinger y W. Kern se dedicaron al estudio sistemático de la polimerización del formaldehído. No obstante, no consiguieron obtener polímeros con estabilidad y grado de polimerización suficientes. Alrededor de 1940, los trabajos se reemprenderían, esta vez en Estados Unidos, dando como resultado en 1958, la producción del primer polímero térmicamente estable del formaldehído, denominado (POM).

En 1961 se empezó la comercialización en Europa y en Estados Unidos de copolímeros de formaldehído todavía más estables. Desde 1982 se dispone de aleaciones POM/PUR (poliuretano) resistentes, o muy resistentes, al impacto.

Los homopolímeros y copolímeros del formaldehído pertenecen al grupo de los poliacetales, que son compuestos orgánicos que llevan dos oxígenos unidos a un mismo átomo de carbono: (... — CH_2 — O — CH_2 — O — ...).

3.4.1 Síntesis del polióxido de metileno

El polióxido de metileno (POM) se fabrica por polimerización del formaldehído. La reacción se lleva a cabo con iniciadores aniónicos o catiónicos. Para obtener productos con un grado de polimerización lo suficientemente alto es necesario que los materiales de partida sean de máxima pureza y estén exentos de agua.

Los homopolímeros de formaldehído son térmicamente inestables. A temperaturas elevadas se produce una inversión de la reacción de formación o despolimerización, desprendiéndose formaldehído de nuevo. Para evitar este retroceso, se procede a estabilizar el polímero, que en esta etapa aún se denomina semiacetal, actuando sobre los grupos terminales de la cadena formada.

Los semiacetales, anteriormente citados, son compuestos orgánicos que, sobre un mismo átomo de carbono, soportan un oxígeno y un grupo hidroxilo. Son grupos inestables que, situados en los extremos de las cadenas de las macromoléculas del POM, por la acción del calor dan lugar a formaldehído, según la reacción mostrada en la Figura 3.14.

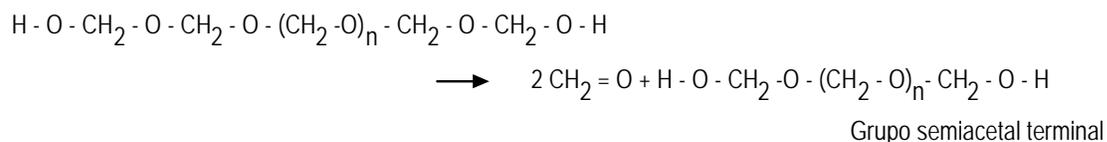


Figura 3.14. *Reacción de despolimerización del POM.*

Esta descomposición, iniciada en ambos extremos de la macromolécula, es generalizada y se continúa como si se tratara de una cremallera, porque se van formando ininterrumpidamente nuevos grupos semiacetales.

Para evitar la despolimerización se incorpora a la reacción un ácido o un anhídrido de ácido (por ejemplo anhídrido acético, como se indica en la Figura 3.15) para formar grupos ésteres, cuya estabilidad térmica es mucho mayor.

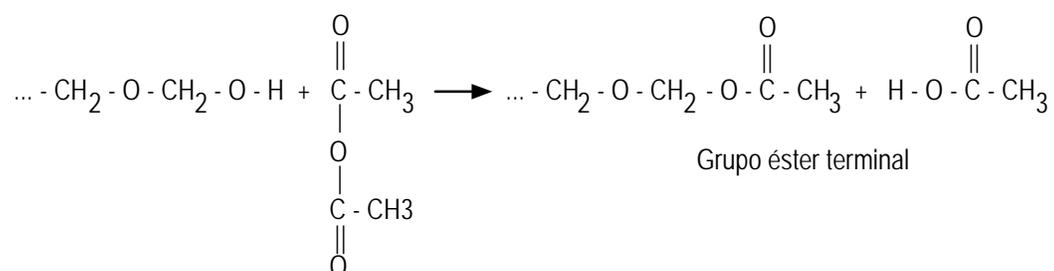


Figura 3.15. *Reacción de estabilización del POM.*

En la Figura 3.16 se representa el esquema de la macromolécula de POM estabilizada, finalmente obtenida.

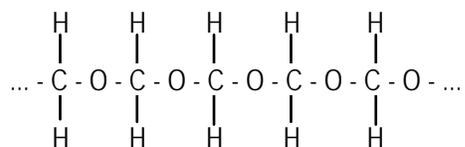


Figura 3.16. *Macromolécula de POM (poliacetal).*

El proceso químico desarrollado para producir industrialmente el POM se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.17.

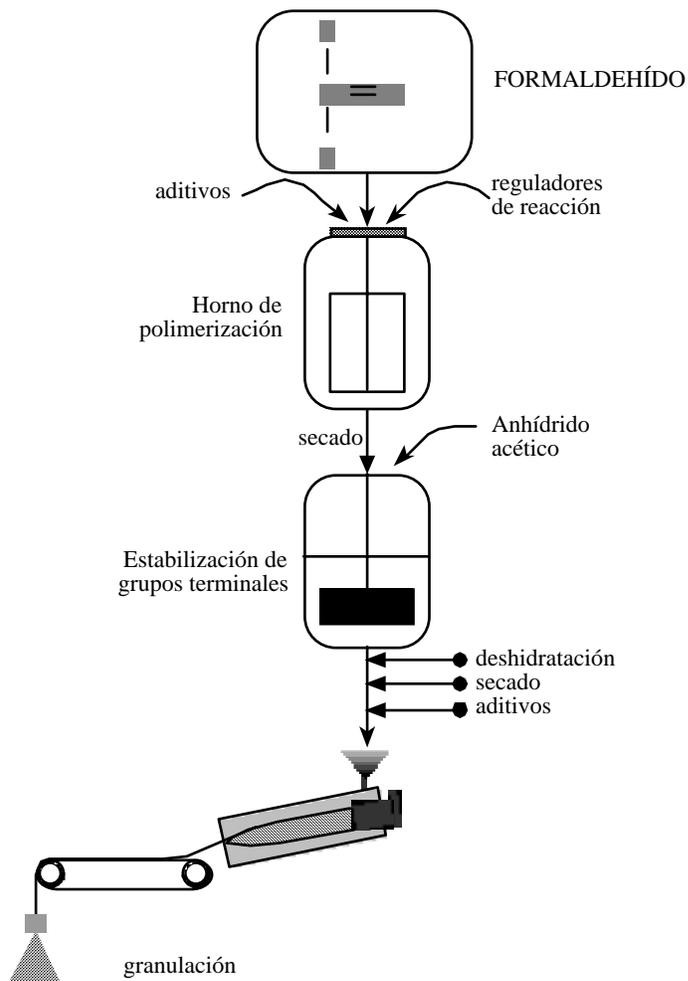


Figura 3.17. Esquema de fabricación del POM. (Extraído de [74])

3.4.2 Propiedades del polioxido de metileno

Los poliacetales son termoplásticos semicristalinos de estructura lineal, poseen un alto grado de cristalinidad (80-90% en el homopolímero) y las fuerzas intermoleculares presentes son grandes.

En relación a las propiedades mecánicas del resto de los termoplásticos de aplicación en ingeniería, la resistencia del POM, rigidez, resistencia al impacto, resistencia a la abrasión y dureza son de grado medio-alto.

En cuanto a su comportamiento térmico, la franja de temperaturas de uso del POM se sitúa entre -40 y 85°C, con puntas de poca duración hasta los 140°C, si bien, en presencia de aire, su uso se encuentra limitado por encima de los 80°C. La dilatación térmica del POM es media.

El color natural del POM es blanco opaco, por lo que sólo se puede teñir en colores opacos. Sin embargo, en espesores finos, inferiores a los 2 mm, es traslúcido, evitando su transparencia la presencia de un velo lechoso. Si se le añaden estabilizadores ultravioleta (UV), su resistencia a la intemperie es buena. Posee un buen aislamiento eléctrico y presenta una escasa capacidad de absorción de humedad.

En cuanto a sus propiedades químicas, resiste a la acción de ácidos diluidos, de álcalis diluidos y concentrados, de hidrocarburos alifáticos, aromáticos y halogenados, de aceites y de alcoholes. Sin embargo, no resiste la presencia de ácidos concentrados, de ácido fluorhídrico ni de productos oxidantes. En general, presenta una buena impermeabilidad a los gases y durante su combustión se desprende formaldehído.

3.4.3 Transformación del polioxido de metileno

El principal método de transformación es la inyección. Es un material que permite la "inyección de microprecisión" para fabricar piezas pequeñas de masa inferior a los 2

gramos y con gran exactitud de medidas, con tolerancias de 0.3 - 0.6%, incluso para cotas inferiores a 2 mm. Otras posibilidades de transformación que permite el POM son la extrusión, el moldeo por soplado y la soldadura. El mecanizado de piezas conformadas con este material se produce con arranque de viruta. El pegado sólo es viable después de un tratamiento superficial previo.

3.5 Comparación de las principales propiedades

Para establecer un conocimiento más profundo de las características técnicas de los materiales objeto de estudio de esta Tesis, en la Tabla 3.7 se han recopilado los valores de sus propiedades más destacadas en el ámbito mecánico, térmico y eléctrico (el porcentaje en peso de refuerzo de fibra de vidrio se indica como FV) [82]. Asimismo, se indica la norma que especifica el procedimiento de ensayo a partir del que se han obtenido los valores. Éstos fueron obtenidos sobre probetas sin colorear de tal forma que los pigmentos adicionales, que dan el coloreado y otra serie de propiedades específicas de los materiales, pueden alterar sensiblemente alguno de los datos reflejados. Los valores reseñados se corresponden con una humedad relativa del 50% y una temperatura de 23°C. La indicación DAM establece que los valores fueron obtenidos en el momento del desmoldeo “Dry As Moulded” y, por lo tanto, en estado seco.

Tabla 3.7. *Propiedades generales de los materiales objeto de estudio.*

<i>Propiedades</i>	<i>Norma (ASTM)</i>	<i>Unidades (S. I.)</i>			<i>PA 6</i>		<i>PA 6.6</i>	
			<i>Acetal</i>	<i>PA 6</i>	<i>+30% FV</i>	<i>PA 6.6</i>	<i>+30% FV</i>	
Resist. a la tracción	638	MPa	69	70	100	77	130	
Alargamiento rotura	638	%	75	300	3	300	—	
Módulo de flexión	790	GPa	2.8	0.9	5.5	1.2	6	
Resist. fatiga N=10 ⁶	671	MPa	32	—	—	21	—	
Resist. impacto Izod	256	J/m ²	133	160	130	112	110	
Tenacidad a fractura	—	MPa·m ^{1/2}	4	—	—	3	—	
Punto de fusión	789	°C	175	218	218	255	255	
Coef. exp. térm. lin.	696	°C ⁻¹	10.4·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵	3.8·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁵	—	
T ^a flexión (1.8 MPa)	648	°C	136	70 _{DAM}	215 _{DAM}	90 _{DAM}	250 _{DAM}	
T ^a máx. de servicio	UL	°C	85	75	—	75	—	
Calor específico	—	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	3000	3060	—	3075	—	
Resistividad trans.	257	Ω·m	10 ¹³	10 ⁹	10 ⁹	10 ¹¹	—	

Materiales disponibles: caracterización convencional y selección

Cte. dieléctr. 10^2 Hz	150	—	3.7	3.5	4.2	8	—
Factor disipación 10^6 Hz	150	—	0.005	0.03	0.019	0.1	—
Densidad	792	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.42	1.13_{DAM}	1.35_{DAM}	1.14	1.37
Absorción agua 24 h	570	%	0.25	1.90_{DAM}	1.30_{DAM}	1.20_{DAM}	0.80_{DAM}

4 CARACTERIZACIÓN PREVIA

Con el ánimo de concentrar el estudio en el material óptimo para inyectar las piezas responsables de la sujeción de los carriles ferroviarios y para evitar la diversificación de posibles materiales, debido a la amplia gama de polímeros sintéticos existentes, como punto de arranque de esta Tesis se procedió a caracterizar, de modo convencional, el comportamiento eléctrico y mecánico, dada la doble funcionalidad de las piezas, de las dos familias de termoplásticos elegidos: PA reforzada con fibra de vidrio corta y POM sin refuerzo alguno.

Un parámetro de relevante importancia en el comportamiento mecánico de los polímeros es el porcentaje en peso de fibra con que son reforzados. Para cuantificar y establecer su efecto se procedió a caracterizar el comportamiento de tres materiales compuestos formados por los mismos constituyentes (matriz de PA 6 y refuerzo de fibra de vidrio corta), pero que difieren en el grado de refuerzo. Los materiales fueron identificados con el código alfanumérico que a continuación se indica:

- PS25 PA 6 reforzada con un 25% en peso de fibra de vidrio.
- PS30 PA 6 reforzada con un 30% en peso de fibra de vidrio.
- PS35 PA 6 reforzada con un 35% en peso de fibra de vidrio.

Por otro lado, y dentro del mercado de los termoplásticos de ingeniería, son varios los posibles productores de materia prima que proporcionan el material a los transformadores e inyectores de polímeros. Para comprobar la similitud de la materia prima, procedente de diferentes suministradores, se consideró otro material compuesto formado por los mismos constituyentes y porcentaje en peso que el material PS25, pero procedente de distinto fabricante. El material se identificó con el código alfanumérico siguiente:

- PB25 PA 6 reforzada con un 25% en peso de fibra de vidrio.

Asimismo, la creciente tendencia del uso de componentes aislantes en sujeciones de vía de ferrocarril, conformados indistintamente con PA 6 y PA 6.6, establece la

necesidad de comparar el comportamiento de ambos materiales debido a que, una vez inyectados en las piezas, han de cumplir la misma finalidad. Como consecuencia de ello, se contemplaron dos nuevos materiales constituidos por una matriz de PA 6.6, reforzada con un 30 y un 35% de fibra de vidrio. Los materiales se identificaron como:

- PR30 PA 6.6 reforzada con un 30% en peso de fibra de vidrio.
- PR35 PA 6.6 reforzada con un 35% en peso de fibra de vidrio.

Por último, se procedió a caracterizar el comportamiento del otro material polimérico técnico (POM) considerado como alternativa al uso de poliamidas reforzadas para aplicaciones de elevada responsabilidad. En este caso, se eligió un material de resina acetálica sin reforzar, identificada como:

- R POM sin reforzar.

Por tanto, inicialmente, son siete los materiales a caracterizar convencionalmente, procedentes de distintos suministradores. En la Tabla 3.8, a modo de resumen, se presentan todos ellos.

Tabla 3.8. *Identificación de los materiales a caracterizar.*

Identificación	Tipo de material
R	POM sin reforzar
PR35	PA 6.6 reforzada con un 35% en peso de fibra de vidrio.
PR30	PA 6.6 reforzada con un 30% en peso de fibra de vidrio.
PS35	PA 6 reforzada con un 35% en peso de fibra de vidrio.
PS30	PA 6 reforzada con un 30% en peso de fibra de vidrio.
PS25	PA 6 reforzada con un 25% en peso de fibra de vidrio.
PB25	PA 6 reforzada con un 25% en peso de fibra de vidrio.

Las diversas probetas de los materiales de PA fueron recepcionados en la condición DAM (*dry as moulded*) y, por lo tanto, sin contenido de humedad alguno. Posteriormente, las probetas, que disponían de un espesor de 4 mm, fueron

sumergidas en agua a 70°C durante 8 horas [83] para dotarles de un contenido de humedad del 2.5% en peso, similar al de su estado en condiciones normales de servicio, en el que disponen de una resistencia y tenacidad adecuadas para su empleo.

En estas condiciones el valor de la temperatura de transición vítrea del material, T_g , determinada experimentalmente en los laboratorios de química de Alcatel S.A, se establece en 32.5 °C.

A continuación, como paso previo a la caracterización composicional y mecánica de cada uno de los tipos de materiales seleccionados, se procedió a determinar su resistividad eléctrica, transversal y superficial, de acuerdo con la norma UNE 21-303-83 [84].

Los resultados obtenidos mostraron [85] que el material con mejores propiedades aislantes es la resina acetálica, probablemente debido a que en su composición no está presente el agua. Para este material, los valores de resistividad transversal ($3.77 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$) son tres órdenes de magnitud superiores a las PA y, para la resistividad superficial ($3.86 \cdot 10^{14} \Omega$), lo son en dos órdenes de magnitud. Por otra parte, se constató que la resistividad de las PA disminuye al aumentar el contenido en refuerzo de fibra de vidrio y que, para el mismo contenido de refuerzo, la PA 6 tiene una resistividad transversal superior a la que presenta la PA 6.6. Sin embargo, la PA 6.6 muestra una mayor resistividad superficial que la PA 6.

Con independencia de las diferencias observadas, todos los materiales presentaron unas excelentes propiedades aislantes eléctricas. Por ello, tanto la resina acetálica como la PA reforzada con fibra de vidrio garantizan un perfecto comportamiento en lo que hace referencia al carácter aislante que se exige al material que va a conformar la pieza de sujeción de vía de ferrocarril.

4.1 Caracterización composicional

4.1.1 Introducción

El grado de refuerzo de fibra de los materiales compuestos analizados en este estudio se considera como una variable de gran relevancia, puesto que influye de un modo notorio en el comportamiento físico y mecánico del material. Las grandes compañías productoras-suministradoras sirven al transformador de plásticos la materia prima en forma de granza o gránulo que contiene conjuntamente ambos constituyentes, matriz polimérica y refuerzo inorgánico, por lo que los inyectores del material no intervienen en la formulación ni en el proceso de mezcla de ambos componentes. Para verificar que el porcentaje en peso del refuerzo de los materiales aportados objeto de estudio se ajusta al valor nominal proporcionado, se procedió a cuantificar la cantidad de refuerzo incorporado al material compuesto, de la forma que a continuación se describe.

4.1.2 Metodología experimental

Para contrastar el contenido en refuerzo como porcentaje en peso sobre el total de la muestra, con respecto al nominal, se ha utilizado una termobalanza instrumentada para realizar ensayos termogravimétricos, marca Shimadzu, modelo TGA-50. Este aparato permite producir un calentamiento de la muestra a una velocidad controlada y en una atmósfera inerte si se desea. La determinación del contenido en fibra de vidrio, en las poliamidas reforzadas, se puede realizar con dicho sistema, debido a que la poliamida desaparece al calentarla por encima de los 500°C, mientras que la fibra de vidrio no sufre ninguna variación en su peso. El ensayo se controla por medio de un programa de ordenador que gobierna las velocidades de calentamiento y registra las variaciones de peso de la muestra ensayada, tanto en valor absoluto como en tanto por ciento. El dispositivo de ensayo puede observarse en la fotografía de la Figura 3.18.



Figura 3.18. *Termobalanza instrumentada.*

De cada tipo de material se tomaron muestras del orden de 20 mg. Los ensayos se realizaron en flujo constante de nitrógeno. La velocidad de calentamiento fue de 30 °C por minuto hasta alcanzar los 300 °C, a continuación el calentamiento fue de 10 °C por minuto hasta llegar a los 700 °C, que fue la temperatura máxima alcanzada en cada ensayo.

Los datos procedentes de los ensayos realizados para cada material en la termobalanza, una vez procesados y almacenados por el ordenador mediante el programa que utiliza, se representan en forma de gráficas. En la Figura 3.19 se presenta el comportamiento típico de los materiales con refuerzo de fibra de vidrio objeto de estudio ante este ensayo. En el eje de abscisas se representa la evolución de la temperatura del ensayo y en doble eje de ordenadas se indica, por un lado, la pérdida en peso de la muestra y, por otro, la primera derivada de la anterior variable o la velocidad de la pérdida en peso de la muestra reforzada con fibra de vidrio.

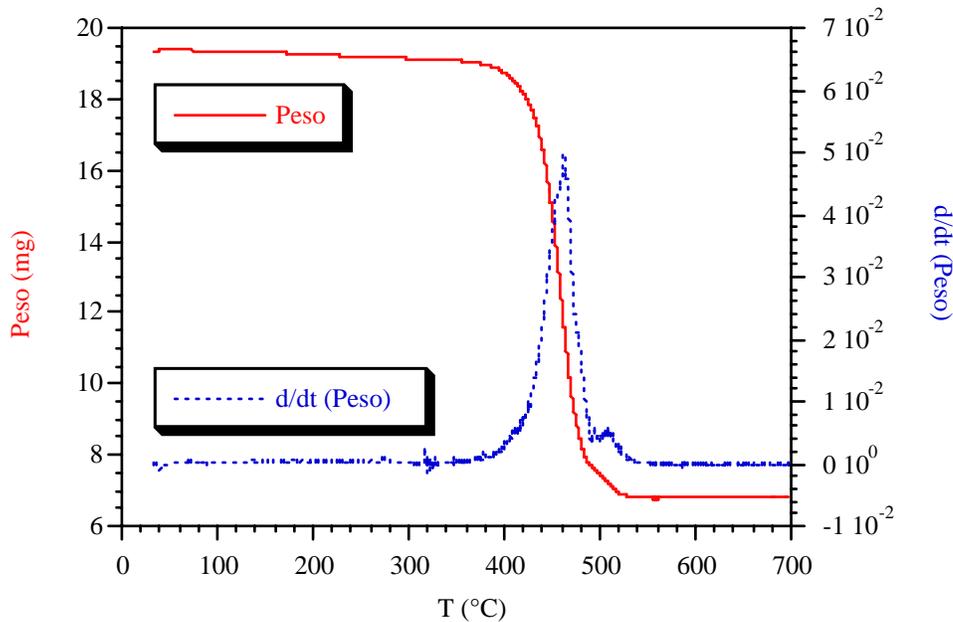


Figura 3.19. Respuesta del material en el ensayo termogravimétrico.

4.1.3 Resultados

En la Tabla 3.9 se muestran, a modo de resumen, las cantidades de fibra de vidrio (FV) obtenidas tras los ensayos realizados con cada material.

Tabla 3.9. Resultados del ensayo termogravimétrico.

Material	PR35	PR30	PS35	PS30	PS25	PB25
FV (% en peso)	34.23	29.66	35.16	29.11	24.94	24.78

Los resultados obtenidos están de acuerdo con las especificaciones de cada uno de los materiales examinados, estableciéndose la máxima variación en un 2.97% para el material designado por PS30.

4.2 Caracterización mecánica

4.2.1 Introducción

Con el objeto de establecer el comportamiento mecánico de los materiales en estudio, éstos han sido caracterizados por medio de ensayos de tracción simple y de flexión en tres puntos, tratando de analizar el efecto de la velocidad de sollicitación en su comportamiento.

4.2.2 Metodología experimental

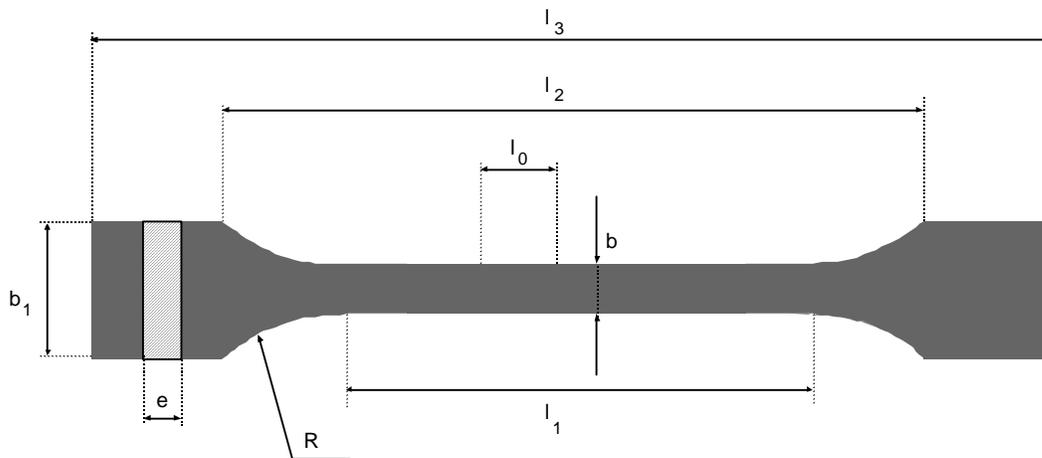
4.2.2.1 Ensayos de tracción

Para realizar los ensayos se han seguido las especificaciones correspondientes a la norma UNE 53-023-86 [86]. La velocidad de sollicitación empleada fue la indicada por la citada norma como la A1 (10 mm/min). Los ensayos de tracción se realizaron a la temperatura ambiente del laboratorio (23°C), utilizando una máquina universal de ensayos mecánicos, marca INSTRON, modelo 8501, y un extensómetro resistivo, de la misma marca, dotado de una base de medida de 12.5 mm. Los valores obtenidos se registraron por medio de una tarjeta de adquisición de datos y, posteriormente, fueron tratados con el programa Kaleidagraph para presentar y analizar los resultados. El dispositivo empleado para la realización del ensayo puede observarse en la fotografía de la Figura 3.20.

Las probetas se fabricaron utilizando la técnica de moldeo por inyección, y su forma se corresponde a la del tipo B, según la norma anteriormente mencionada. La geometría de este tipo de probeta está reflejada en la Figura 3.21.



Figura 3.20. *Dispositivo del ensayo de tracción.*



- $l_0 = 12.5$ (Longitud de referencia)
- $l_1 = 60 \pm 0.5$ (Longitud de la parte calibrada)
- $l_2 = 105 \pm 5$ (Distancia inicial entre mandíbulas)
- $l_3 = 150$ (Longitud total mínima)
- $b = 10 \pm 0.5$ (Anchura de la parte calibrada)
- $b_1 = 20 \pm 0.5$ (Anchura de los extremos)
- $e = 4$ (Espesor)
- $R = 60$ (Radio mínimo)

Figura 3.21. *Geometría de las probetas de tracción (medidas en mm).*

4.2.2.2 Ensayos de flexión en tres puntos

Para realizar los ensayos se emplearon probetas de geometría prismática que se apoyaron en dos piezas de forma semicilíndrica, o de sección semicircular de 10 mm de diámetro en el lado donde descansa la probeta, empleándose como actuador un rodillo, también de 10 mm de diámetro. Un esquema de este ensayo puede observarse en la Figura 3.22.

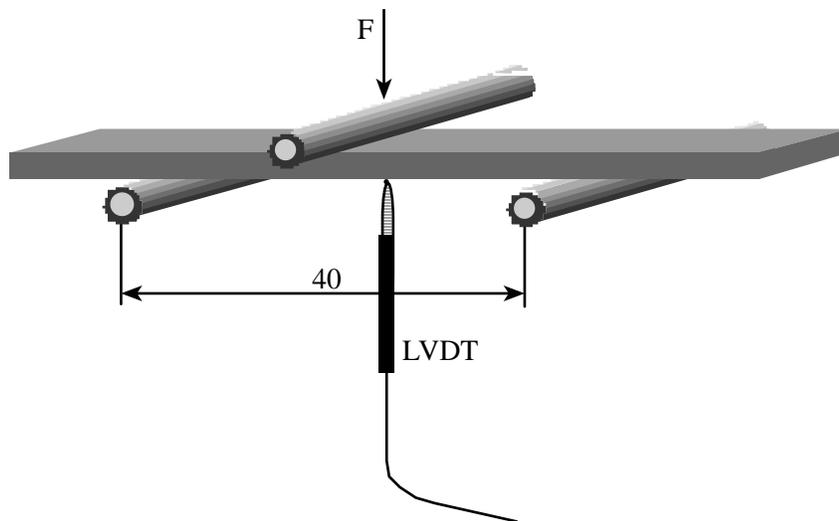


Figura 3.22. Esquema del ensayo de flexión en tres puntos.

Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos mecánicos marca INSTRON, modelo 8501. La información suministrada por dicha máquina se trasvasó a un fichero utilizando una tarjeta de adquisición de datos. Los valores obtenidos fueron almacenados, procesados y analizados utilizando la hoja de cálculo Kaleidagraph.

Los ensayos se realizaron a diferentes velocidades de sollicitación para poder apreciar la variación en el comportamiento de los materiales debida a este parámetro. Estas velocidades fueron las siguientes:

- 10 mm/min
- 20 mm/min

- 60 mm/min
- 100 mm/min
- 200 mm/min
- 500 mm/min
- 800 mm/min
- 13500 mm/min

La deformación de las probetas, durante los ensayos a más baja velocidad, se ha medido utilizando un LVDT inductivo, tal y como se refleja en el esquema. En los ensayos a 13500 mm/min se obtuvo la deformación de la probeta, registrando el desplazamiento del actuador, por medio del programa de control de la propia máquina.

Se ensayaron tres probetas del mismo material para cada una de las 8 diferentes velocidades de sollicitación, obteniéndose unos resultados, en la mayor parte de las ocasiones, repetitivos.

Los valores de la tensión de rotura y del módulo de elasticidad aparente se han determinado siguiendo la norma ISO 178-1975 (E) [87]. La tensión de flexión para la rotura σ_f , medida en MPa, se obtiene a partir de la expresión:

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (4.1)$$

donde:

- F es la fuerza en rotura (N)
- L es la distancia entre apoyos (mm)
- b es la anchura de la probeta (mm)
- h es el espesor de la probeta (mm).

El módulo de elasticidad aparente E_b , medido en MPa, se obtiene, por su parte, a partir de:

$$E_b = \frac{L^3 \cdot F}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot f} \quad (4.2)$$

donde f es la flecha en el punto medio de la luz (mm).

4.2.3 Resultados

4.2.3.1 Ensayos de tracción

Se realizaron dos ensayos sobre probetas de cada material, no encontrándose diferencias apreciables entre los resultados que ambos ofrecieron. El comportamiento típico de estos materiales se muestra en la Figura 3.23. A partir de estos gráficos, se han obtenido los diferentes valores del módulo de elasticidad (E), límite elástico (σ_Y), esfuerzo de rotura (σ_R) y alargamiento de rotura (ϵ_R) de los diversos materiales, los cuales se presentan como valor promediado de los obtenidos en los dos ensayos, en la Tabla 3.10.

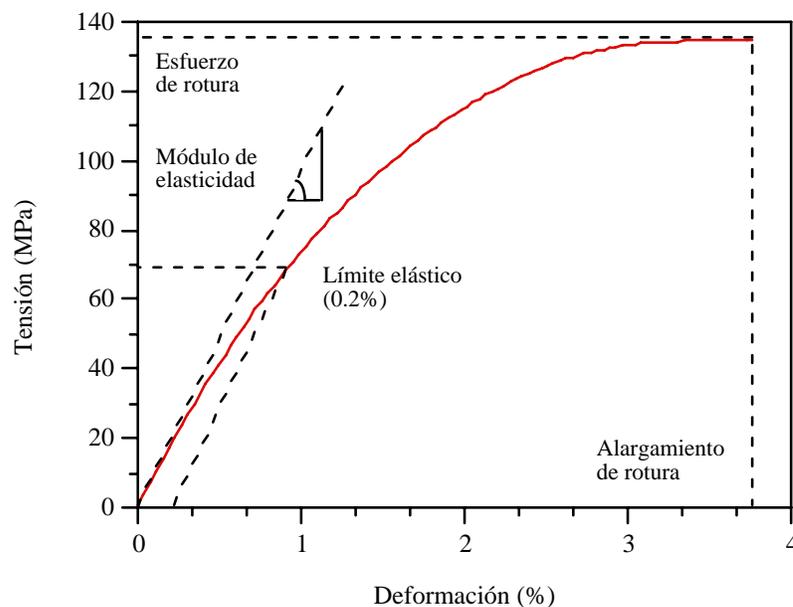


Figura 3.23. Respuesta típica del material en el ensayo de tracción.

Tabla 3.10. Parámetros mecánicos del ensayo de tracción.

Material	E (MPa)	σ_Y (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (MPa)
R	3109	34.30	66.62	47.55
PR35	8164	86.65	133.80	3.69
PR30	7681	76.45	120.70	4.30

PS35	7325	68.41	111.15	3.27
PS30	5938	57.88	103.15	4.24
PS25	5711	57.71	98.34	4.02
PB25	5426	48.00	93.52	10.76

En el Anexo I de esta Tesis se presentan los gráficos tensión-deformación correspondientes a los ensayos de tracción realizados sobre los diferentes materiales. En el diagrama de la Figura 3.24 se comparan gráficamente los registros tensión-deformación obtenidos en los ensayos de tracción realizados sobre los materiales de PA. Por otro lado, en el gráfico de la Figura 3.25 se aprecia el diferente comportamiento del material PR35, representativo de toda la familia de PA analizada, y de la resina acetálica.

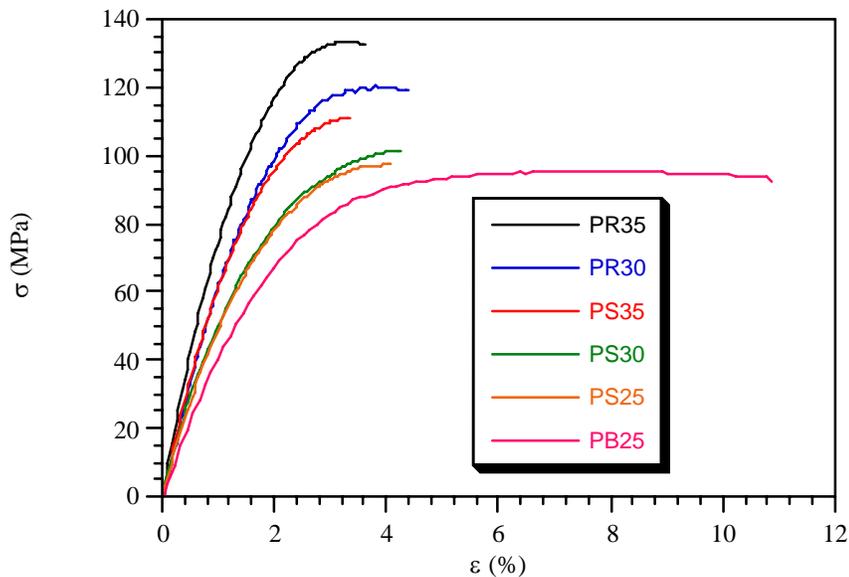


Figura 3.24. Respuesta de la PA en tracción.

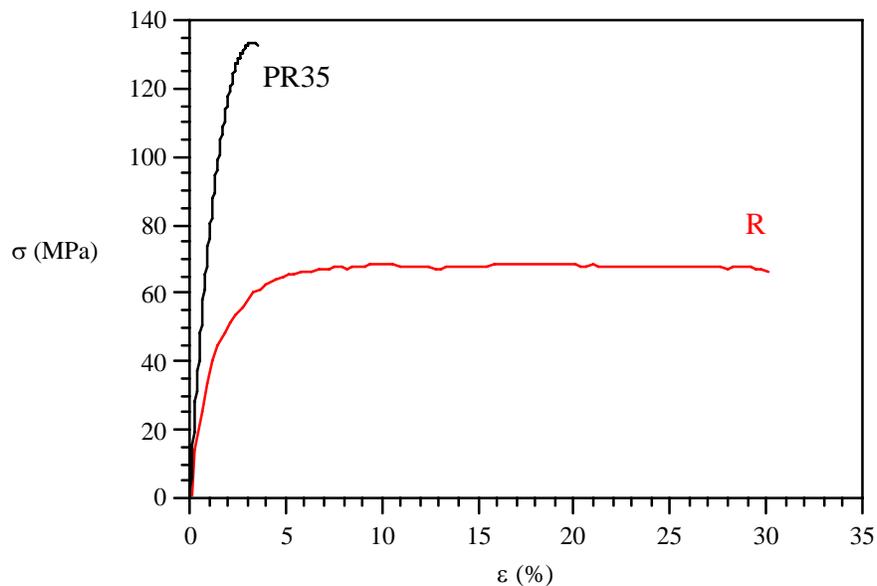


Figura 3.25. Respuesta comparativa PA-POM en tracción.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede indicar que las PA tienen un módulo de elasticidad superior al de la resina acetálica y que, dentro de las PA, la 6.6 posee un módulo de elasticidad superior a la 6, siendo mayor el módulo de elasticidad al aumentar el porcentaje de refuerzo de fibra de vidrio.

Los límites elásticos de los polímeros objeto de estudio siguen un comportamiento similar al del módulo de elasticidad, y lo mismo ocurre con la tensión de rotura.

El alargamiento de rotura también sigue una pauta consecuente a la anterior, es decir, los materiales más rígidos tienen un menor alargamiento. Es de destacar la gran diferencia existente entre la resina acetálica y las poliamidas en esta característica que, principalmente, marca la diferencia de comportamiento entre ambos tipos de polímeros. Por otra parte, los valores obtenidos para la PA 6 (PB25), son un tanto extraños a la vista de los obtenidos con las demás, por lo que no se han considerado en el análisis de efectos consecuentes siguientes.

4.2.3.2 Ensayos de flexión en tres puntos

En el gráfico de la Figura 3.26, se muestra un comportamiento típico de los diversos materiales considerados y sometidos a ensayo.

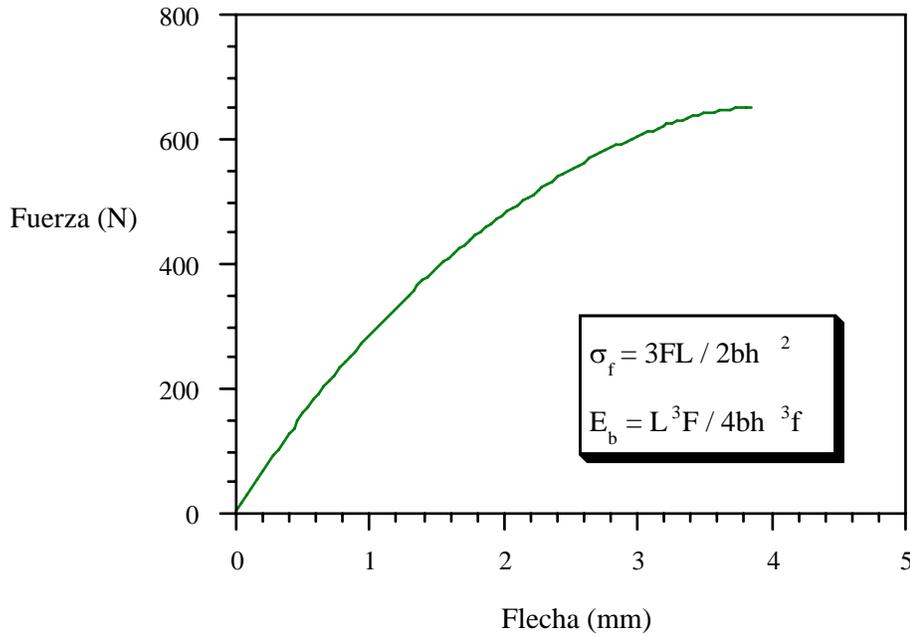


Figura 3.26. Respuesta del material en el ensayo de flexión en tres puntos.

En el caso de la resina acetálica, debido a su gran deformabilidad y al montaje del ensayo, no se consiguió alcanzar la rotura de las probetas durante la realización del mismo, por lo que se decidió su finalización cuando las probetas alcanzaban una flecha de 10 mm, valor en torno al cual se sitúa el máximo en la fuerza absorbida, tal y como puede apreciarse en el gráfico de la Figura 3.27. En ella se refleja la respuesta de este material sometido a distintos ciclos de carga, a una velocidad de 10 mm/min, con el correspondiente fenómeno de histéresis aparecido en su proceso de recuperación cuando se elimina el esfuerzo que provocaba la deformación. En los restantes materiales ensayados se produce la rotura de las probetas en todos los casos, para diferentes valores de la tensión de rotura y de la deformación.

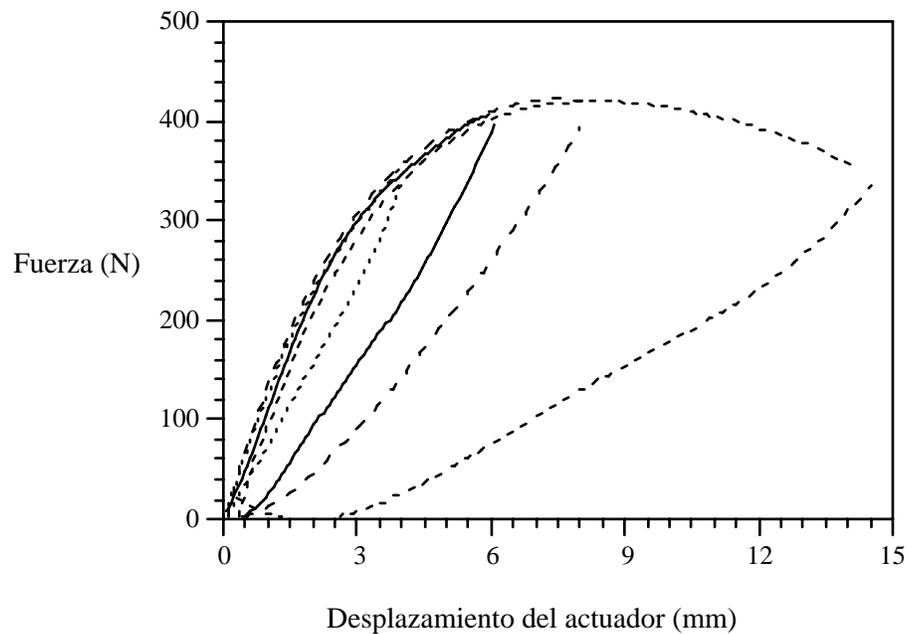


Figura 3.27. *Respuesta de R en el ensayo de flexión en tres puntos.*

La respuesta de los materiales apenas se ve afectada al ir variando gradualmente la velocidad de movimiento del pistón de la máquina de ensayos desde los 10 hasta los 800 mm/min. Sin embargo, considerando las velocidades extremas de sollicitación se puede apreciar una variabilidad notoria de respuesta en el material, como así lo muestra el ejemplo ilustrativo que se presenta en el diagrama de la Figura 3.28. En ésta se representa la respuesta del material PS25 ante las diferentes velocidades de ensayo consideradas.

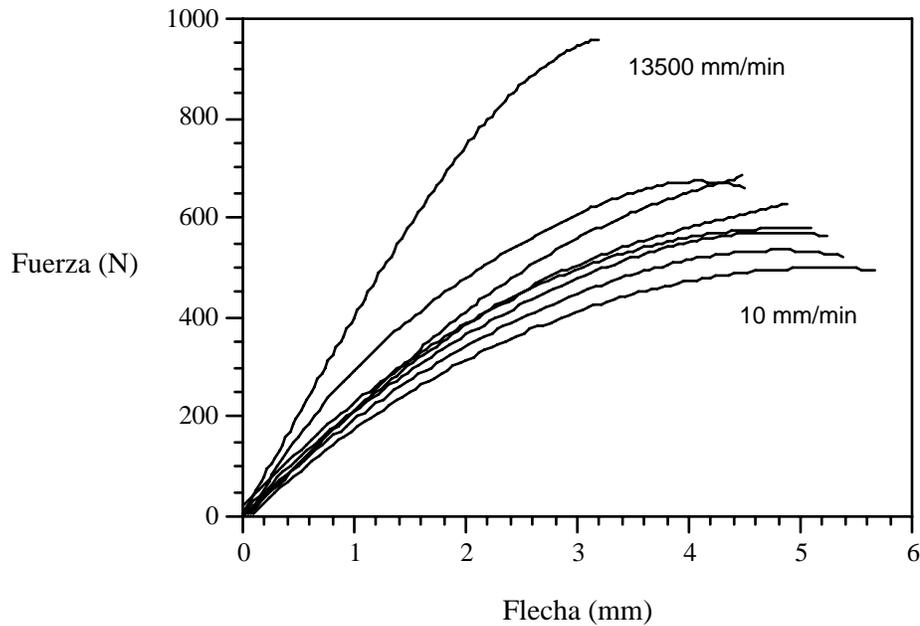


Figura 3.28. Respuesta de PS25 a distintas velocidades de sollicitación.

La similitud de los resultados obtenidos, considerando el abanico comprendido entre los 10 y los 800 mm/min, sugiere establecer el estudio del comportamiento de los materiales en régimen estático y en régimen dinámico, contemplando, respectivamente, las velocidades de 10 y 13500 mm/min, simplificando, de este modo, el análisis de los resultados. Se realizaron dos ensayos sobre probetas de cada material y condición, no encontrándose diferencias apreciables entre los resultados que ambos ofrecieron.

Los valores promediados de la tensión de rotura, σ_r , para las poliamidas y de la tensión máxima, σ_m , para la resina, obtenidos con velocidades de ensayo de 10 mm/min y 13500 mm/min aparecen, en los diagramas de las Figuras 3.29 y 3.30.

Los módulos de elasticidad aparente promediados, E_b , para las dos velocidades de sollicitación anteriores, están representados en los gráficos de las Figuras 3.31 y

3.32. Dichas gráficas muestran la importante diferencia de rigidez entre la resina y la poliamida reforzada con fibra de vidrio.

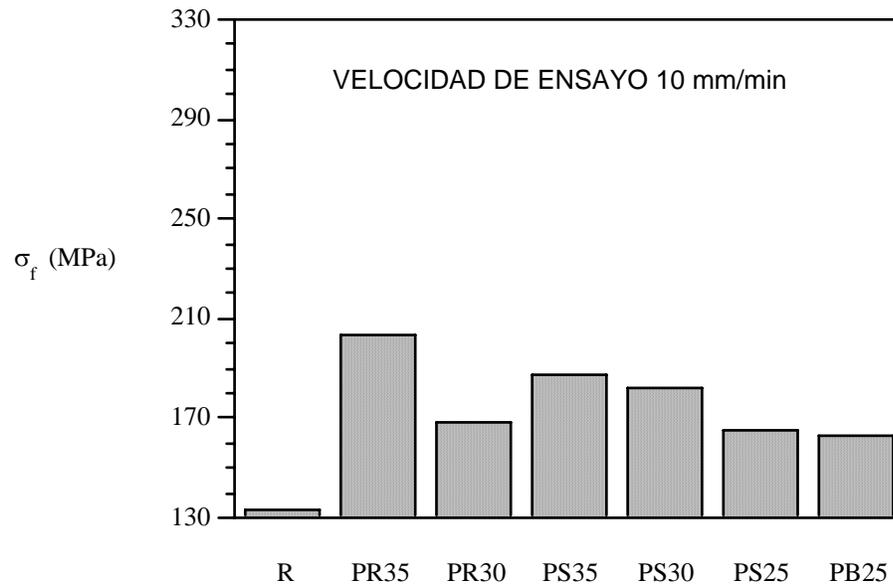


Figura 3.29. Comparativo de σ_f de los materiales a la velocidad de 10 mm/min.

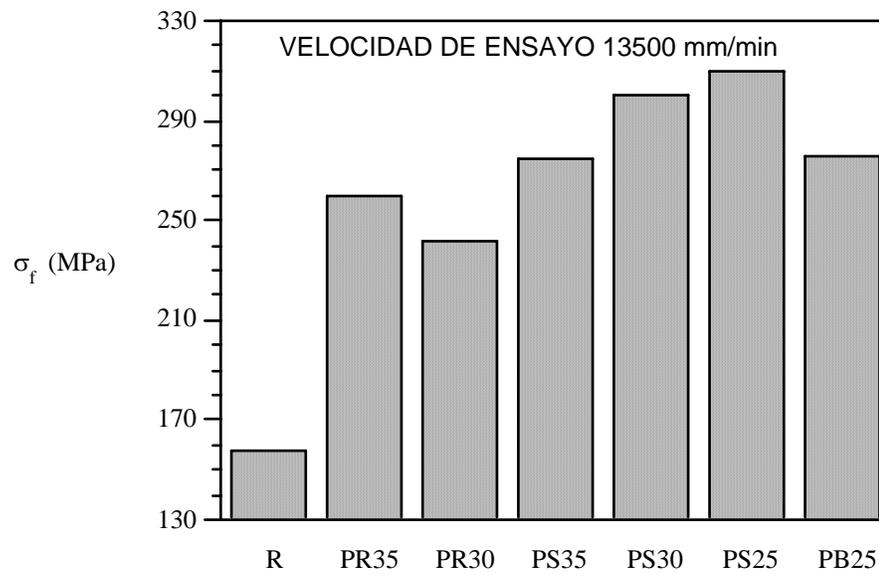


Figura 3.30. Histograma comparativo de σ_f de los materiales a la velocidad de 13500 mm/min.

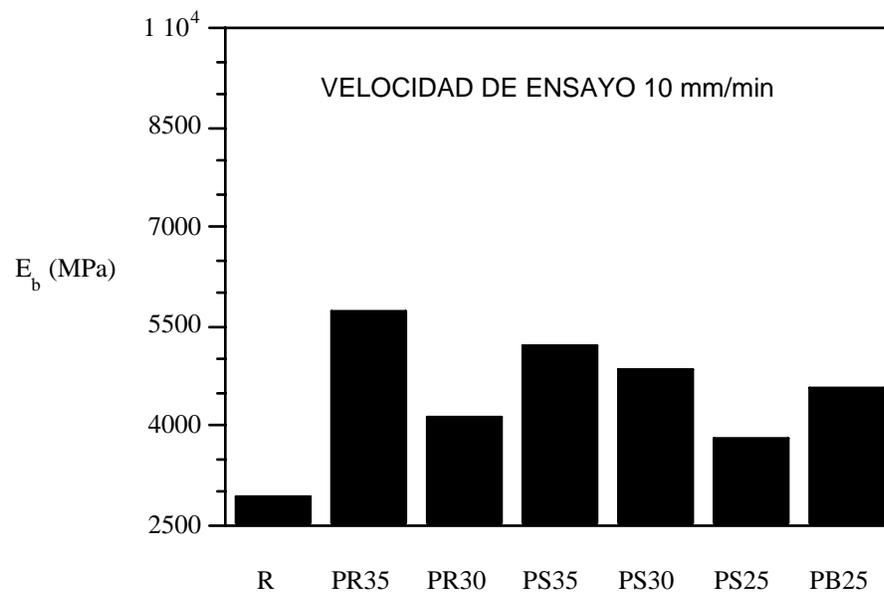


Figura 3.31. Histograma comparativo de E_b de los materiales a la velocidad de 10 mm/min.

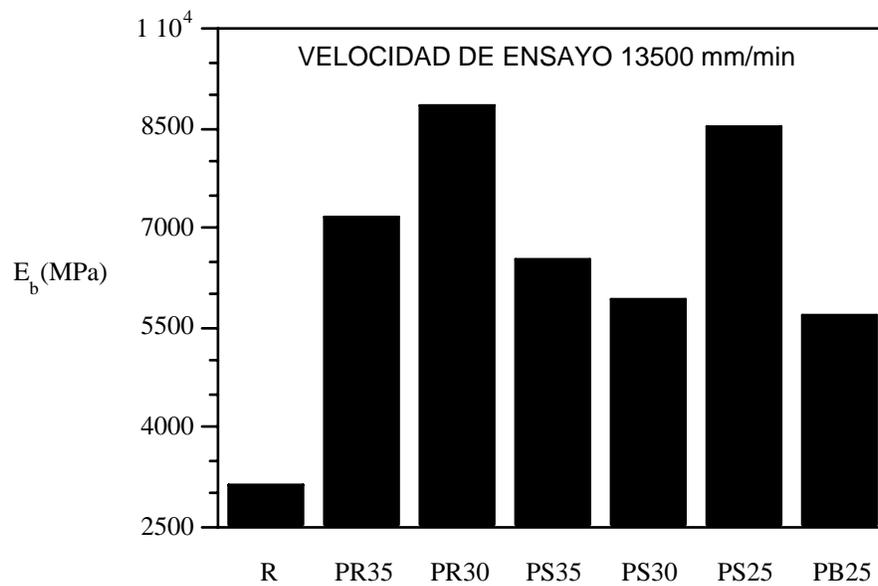


Figura 3.32. *Histograma comparativo de E_b de los materiales a la velocidad de 13500 mm/min.*

A la vista de los resultados obtenidos se puede indicar que las PA reforzadas con fibra de vidrio presentan una tensión de flexión, σ_f , superior a la tensión máxima, σ_m , de la resina acetálica, considerando cualquiera de las velocidades de ensayo.

De los ensayos realizados en régimen estático (10 mm/min) se deduce que la PA 6.6 tiene una tensión de flexión superior a la PA 6 cuando están cargadas con el refuerzo máximo (35%) y el efecto contrario se observa cuando se considera el refuerzo del 30%. En general, la disminución del refuerzo de fibra de vidrio conlleva a una caída de la tensión de flexión, σ_f , dentro de cada familia de PA.

De los ensayos realizados en régimen dinámico (13500 mm/min) se observa que el aumento de velocidad repercute en un incremento de la tensión máxima, σ_m , de la resina acetálica y de la tensión de rotura a flexión de las PA. En este caso, es la PA 6 la que es capaz de resistir mayores tensiones de rotura, σ_f , independientemente del refuerzo de fibra de vidrio.

El módulo de elasticidad aparente, denotado por E_b , sigue una pauta consecuente a la anterior. Las PA reforzadas con fibra de vidrio se presentan como un material más rígido frente a la resina acetálica, a cualquier velocidad de ensayo.

En régimen estático, el aumento de refuerzo de fibra de vidrio prima más que el tipo de PA considerada en el incremento del módulo de elasticidad aparente, E_b .

En régimen dinámico se observa una rigidización general en todos los materiales considerados. En el caso de las dos familias de PA, no se observa una relación de interdependencia clara del incremento del refuerzo de fibra de vidrio con el aumento del módulo de elasticidad aparente.

4.2.4 Observaciones fractográficas

4.2.4.1 Introducción

La caracterización mecánica de los materiales ha sido complementada con un estudio fractográfico para conocer la morfología de su superficie de rotura, utilizando el equipamiento que se describe en el siguiente apartado.

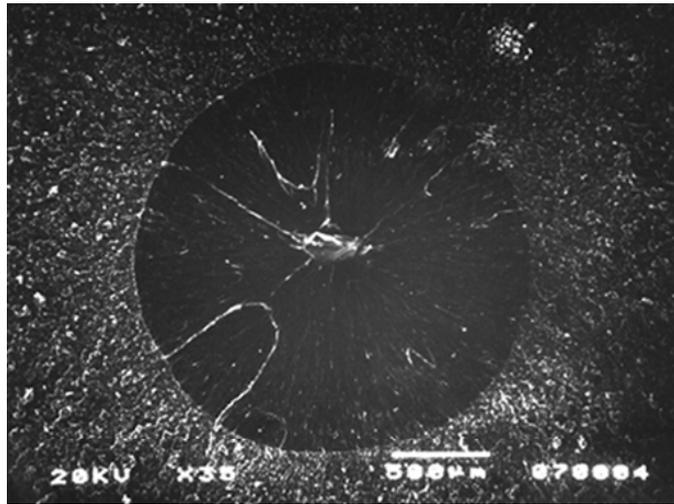
4.2.4.2 Metodología experimental

Para realizar la caracterización fractográfica, se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (MEB), marca Jeol-technics, modelo SSM-T330A, que dispone de un equipo fotográfico mediante el cual pueden recogerse las imágenes obtenidas por él.

Para realizar las fractografías se tomaron probetas de cada material, en estado de recepción, rotas en ensayos de tracción y, a continuación, se metalizaron sus superficies de fractura para hacerlas conductoras y observables, mediante la técnica de metalizado con oro, utilizando el mismo metalizador y procedimiento empleado para la fabricación de los electrodos de las probetas usadas en la caracterización eléctrica.

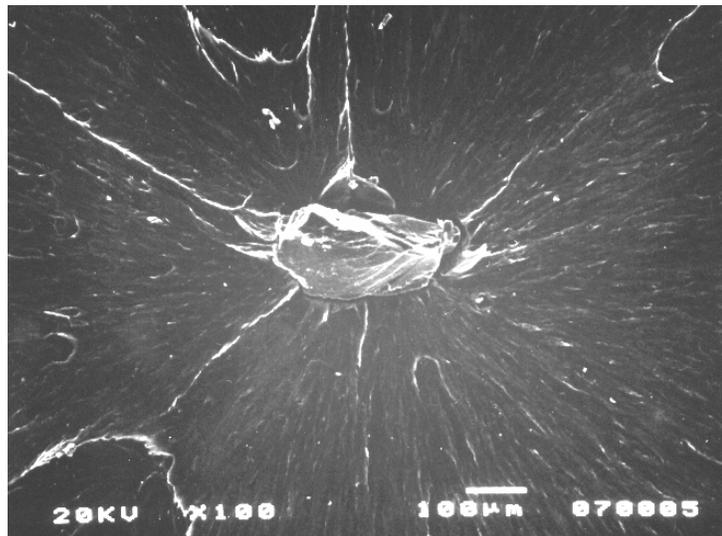
4.2.4.3 Análisis de resultados

La Fractografía 3.1 corresponde a la superficie de rotura típica de las probetas de resina acetálica. La rotura se inicia con un clivaje de geometría circular del orden de 1 mm de diámetro generado a partir de un defecto presente en el material, propio del proceso de fabricación. El resto de la superficie de fractura presenta un aspecto más dúctil. La aparición de clivajes en la superficie de fractura es una constante en este material, ya que se repite en todas las probetas ensayadas a tracción.

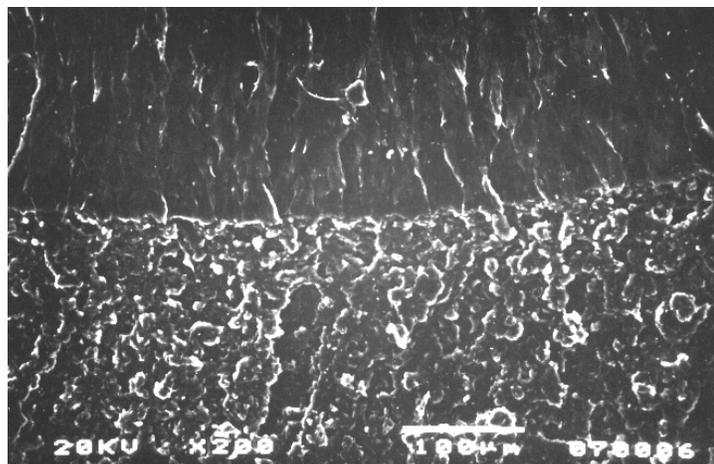


Fractografía 3.1. *R. Clivaje originado en la superficie de fractura. (x35)*

En la Fractografía 3.2 se aprecia el centro del clivaje. En él se observa la impureza o defecto a partir del cual se genera el mismo. La zona de transición entre el clivaje y el resto de la superficie de fractura aparece en detalle en la Fractografía 3.3.



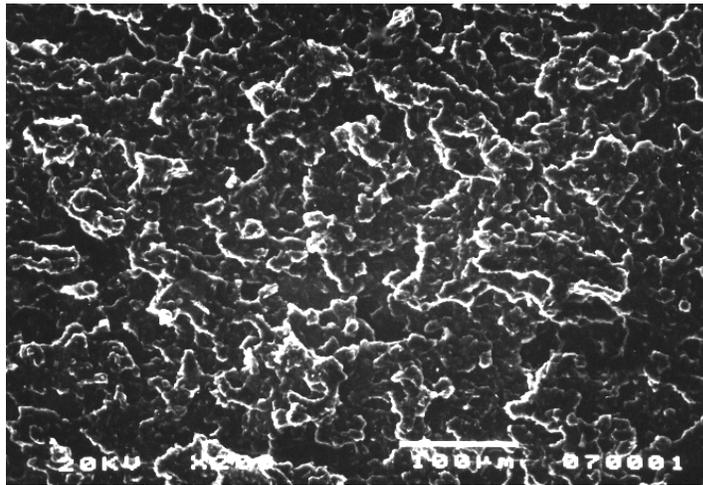
Fractografía 3.2. R. *Detalle del centro del clivaje. (x100)*



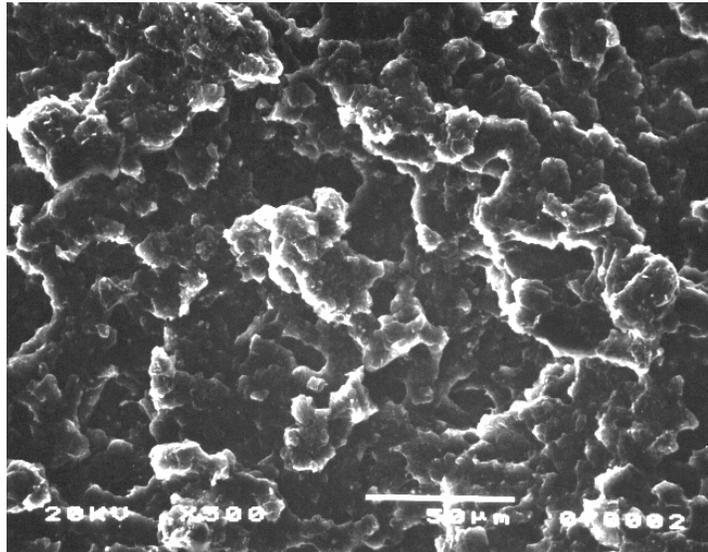
Fractografía 3.3. R. *Zona de transición entre el clivaje y el resto de la superficie de fractura. (x200)*

De este grupo de micrografías se deduce que, alcanzada una situación local crítica, en tensión o deformación, en el entorno de las impurezas se inicia un clivaje, rotura brusca, que se detiene debido a la alta energía de fisuración de la resina. La rotura final se presenta en la superficie más debilitada por la presencia de mayores clivajes.

Las Fractografías 3.4 y 3.5 muestran el aspecto de la superficie de fractura del material en la región más dúctil, a distintos aumentos, observándose una homogeneidad en toda su extensión.

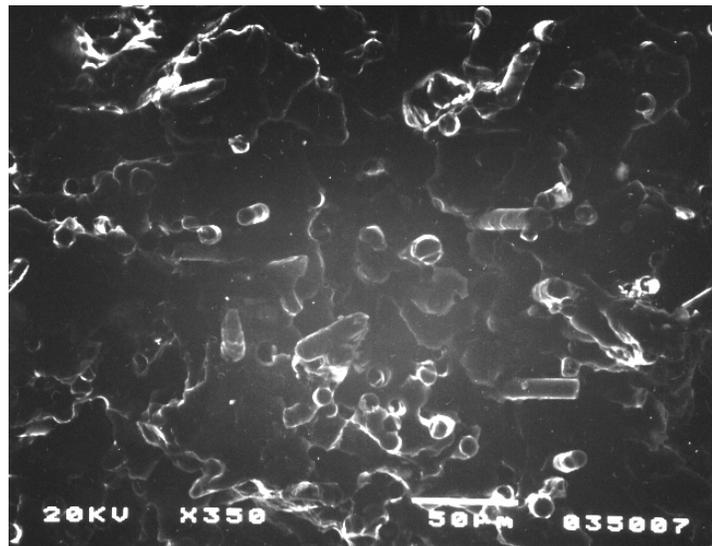


Fractografía 3.4. R. Superficie de fractura con aspecto dúctil. (x200)



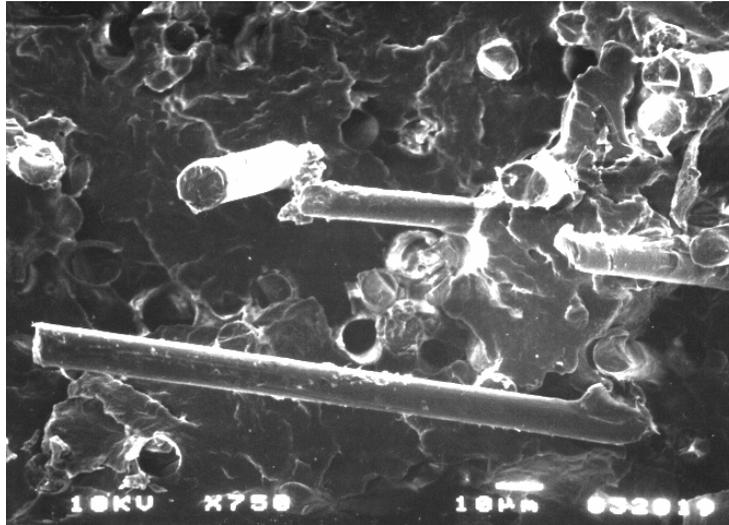
Fractografía 3.5. R. Detalle de la anterior (x500)

La Fractografía 3.6 corresponde a la superficie de fractura de la PA 6.6 reforzada con un 35% de fibra de vidrio, designada por PR35. Se aprecian, claramente, las fibras de vidrio rotas y la matriz de PA, en la cual aparecen huecos correspondientes al lugar que estuvo ocupado por las fibras.



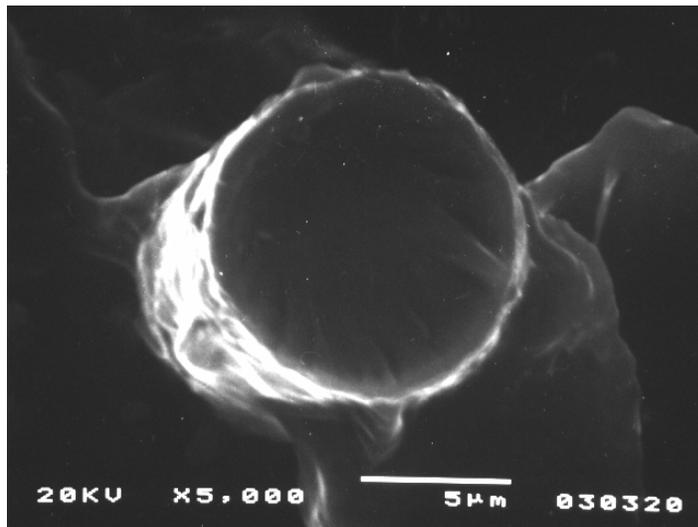
Fractografía 3.6. PR35. Rotura de fibras de vidrio y matriz (x350)

En la Fractografía 3.7 se observa un detalle de la fibra de vidrio, en la que se aprecia la diferencia entre una fibra rota y otra que ha deslizado sin romper con respecto a la matriz, motivo por el que se distingue el final de la fibra de vidrio.



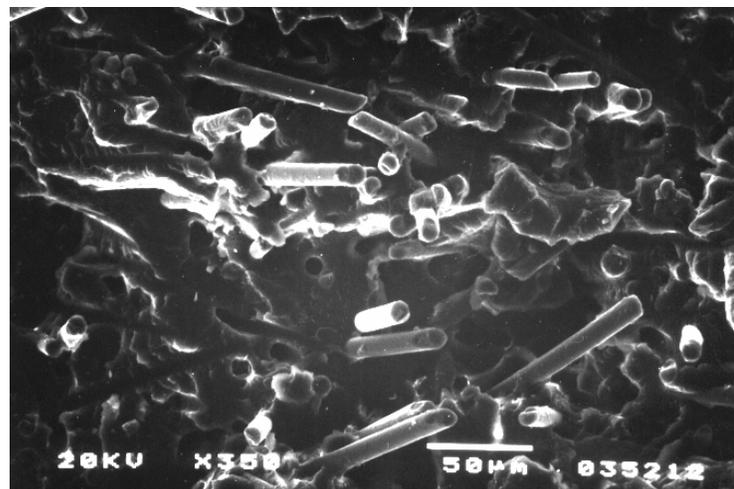
Fractografía 3.7. PR35. Detalle de una fibra rota y otra deslizada (x750)

En la Fractografía 3.8 se aprecia que el diámetro de la fibra de vidrio se establece en torno a las 10 µm. Este valor es similar para todas las fibras de los materiales estudiados.

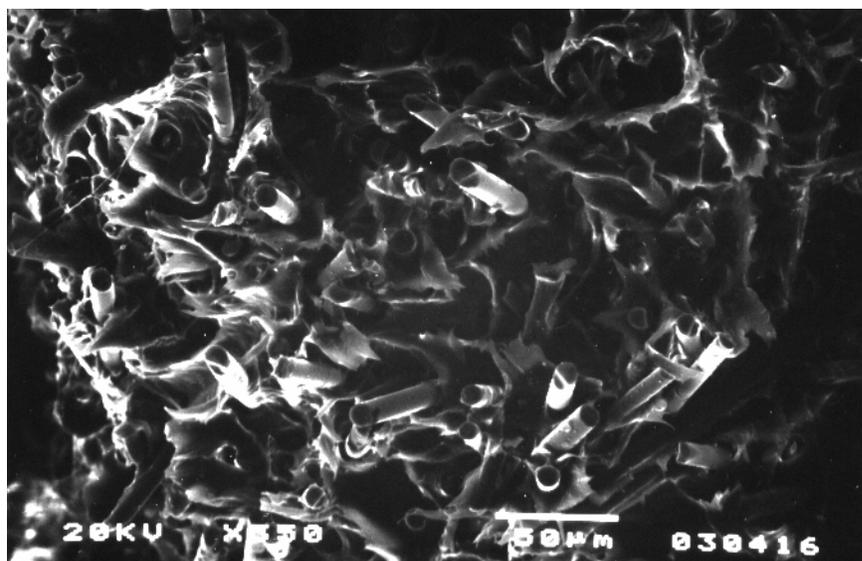


Fractografía 3.8. PR35. *Detalle del diámetro de la fibra de vidrio (x5000)*

La Fractografía 3.9 corresponde al material PS35. La única diferencia apreciable entre las superficies de fractura dentro de la misma familia de PA es la diferente cantidad de fibra de vidrio, como se puede observar comparando la Fractografía 3.9 con la 3.10, que muestra la superficie de fractura del material PS30.



Fractografía 3.9. PS35. *Aspecto general de la superficie de fractura. (x350)*



Fractografía 3.10. *PS30. Aspecto general de la superficie de fractura. (x350)*

Las superficies de fractura de la PA 6 y 6.6 son muy similares, no encontrándose ninguna diferencia apreciable entre ellas cuando ambos tipos de PA contienen la misma cantidad de fibra de vidrio.

4.3 Envejecimiento

En este apartado se pretende caracterizar el comportamiento mecánico de los materiales en estudio, bajo la influencia de las variables ambientales a las que se encuentran sometidos en servicio. Para ello, se realizaron ensayos de tracción simple y de flexión en tres puntos sobre probetas de material que, previamente, fueron expuestas a la acción de los agentes agresivos que pueden afectar a sus propiedades y degradar su comportamiento. Los ambientes nocivos analizados, son los que a continuación se relacionan:

- rayos ultravioleta
- hidrocarburos
- fatiga térmica.

4.3.1 Envejecimiento por rayos ultravioleta

Como consecuencia de la atracción de la energía radiante luminosa por las estructuras químicas que forman los polímeros, se produce una cierta degradación de éstos, tanto mayor cuanto menor es la longitud de onda, que se pone de manifiesto en una fragilidad y decoloración superficial así como un aumento de pérdidas dieléctricas. Esta degradación se debe a que la energía absorbida puede ser superior a la de disociación de un determinado enlace. El que una radiación de una longitud de onda dañe o no a un determinado polímero depende de las frecuencias de absorción de los enlaces existentes entre los átomos de su molécula. Los enlace C — C absorben a 1950, 2300 y 2500 Å, mientras los enlaces C = O lo hacen a 1870, 2800 y 3200 Å. En el diagrama de la Figura 3.33, se representa la relación entre la energía absorbida y la longitud de onda de la luz incidente, indicando la energía de disociación de varios tipos de enlaces.

La fotodegradación de los polímeros es mucho más importante por efecto de la radiación ultravioleta que por la visible. Sin embargo, la luz visible induce un proceso irreversible de oxidación, potenciado por la presencia de óxido de nitrógeno, la acción hidrolizante de la lluvia ácida y de la actividad microbiana, conjuntamente.

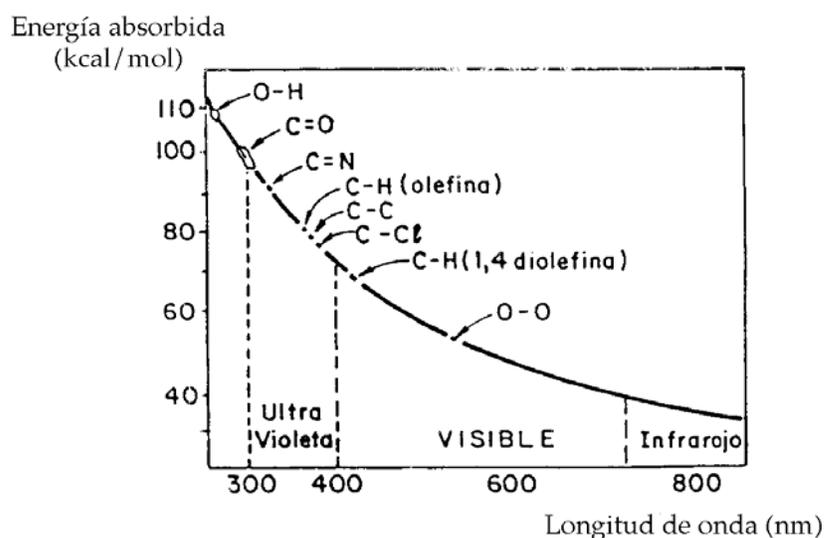


Figura 3.33. *Energía absorbida para diferentes longitudes de onda.*

(Extraído de [69])

La ruptura de enlaces covalentes debida a la absorción de una radiación (radiólisis) origina radicales libres, que, entre otras posibilidades, o bien dan lugar a la abertura de la cadena macromolecular por debilitamiento del enlace C-C con formación de una olefina y un nuevo radical primario, o bien proporcionan reticulaciones entre distintas macromoléculas contiguas (efecto de vulcanización o de curado, propio de los elastómeros y duroplásticos o termoestables). En cualquier caso, la estructura del material original se altera, cambian sus características mecánicas y varía su comportamiento frente a los agentes químicos.

4.3.1.1 Método de envejecimiento por rayos ultravioleta

Para contrastar el efecto provocado por la acción de los rayos ultravioleta sobre los materiales en estudio, se procedió a realizar su proceso de envejecimiento conforme a las prescripciones determinadas por la norma UNE 53 104 [88]. Las probetas de tracción se introdujeron en la cámara especificada por la normativa y se centraron entre las dos filas de lámparas. La radiación de las lámparas utilizadas fue de 313 nm de longitud de onda de pico de emisión. El ensayo se realizó a 57 °C y tuvo una duración de 1500 horas. La notación con que se designa a las probetas sometidas a este tratamiento es la misma que se utiliza para distinguir a los distintos tipos de polímeros seguido del término (UV).

4.3.2 Envejecimiento por fatiga térmica

Los acusados cambios de temperatura, entre el día y la noche o entre el verano y el invierno, que tienen lugar en las zonas geográficas del territorio español dotadas de climatología extrema, por donde discurren los trazados de las líneas férreas, puede modificar el comportamiento mecánico de los materiales en estudio. La repetitividad

de los ciclos térmicos puede provocar una variación de respuesta mecánica acusada que ha de verificarse de modo empírico, puesto que el efecto físico causado por este tipo de degradación no ha sido evaluado.

4.3.2.1 Método de envejecimiento por fatiga térmica

Para verificar el efecto del envejecimiento provocado por la fatiga térmica sobre los materiales se realizó, previo a su caracterización mecánica, un envejecimiento por fatiga térmica acelerado. Para realizar este envejecimiento, y debido a la falta de normativa en España, se ha seguido la norma francesa NF F 50-021 [89]. El proceso realizado con el fin de envejecer las piezas fue el siguiente: las probetas se sometieron a ciclos alternos de 24 horas de duración cada uno de ellos, a temperaturas de +60 °C y -25 °C, respectivamente, durante 20 días. La notación con que se designa a las probetas sometidas a este tratamiento es la misma que se utiliza para distinguir a los distintos tipos de polímeros seguido del término (FT).

4.3.3 Envejecimiento por hidrocarburos

Con el transcurso del tiempo se puede constatar la presencia en la vía de aceites y grasas procedentes de los vehículos rodantes que circulan por la línea, sobre el material de vía, en general, y sobre las piezas aislantes de la sujeción, en particular. Se ha de verificar, por lo tanto, el efecto provocado por la impregnación de los materiales objeto de estudio con los citados agentes orgánicos, para analizar si existe una variación de respuesta mecánica que pudiera incidir en un mal comportamiento de los componentes fabricados a partir de los mismos.

4.3.2.1 Método de envejecimiento por hidrocarburos

Para comprobar experimentalmente los posibles efectos nocivos de los agentes orgánicos citados previamente (aceites y grasas) sobre el material de las piezas de sujeción, previo a su caracterización mecánica, se procedió a realizar una inmersión de los materiales en aceite 15W40, el utilizado en los motores diesel de las locomotoras, a 55 ± 2 °C, durante 7 días, conforme a lo que se especifica en la norma UNE 53-029-82 [90]. La notación con que se designa a las probetas sometidas a este tratamiento es la misma que se utiliza para distinguir a los distintos tipos de polímeros seguido del término (H).

4.3.4 Ensayos de tracción sobre material envejecido

La metodología y los medios empleados para llevar a cabo los ensayos de tracción fueron los mismos que los descritos en el apartado 4.2.2.1. Por cada condición de envejecimiento se realizaron dos ensayos, no encontrándose diferencias apreciables entre los resultados que ambos ofrecieron. En el Anexo II de esta Tesis se relacionan los gráficos tensión-deformación correspondientes a los ensayos realizados sobre los diferentes materiales sometidos a los distintos tratamientos de envejecimiento. Asimismo, se muestran, de forma tabulada, los valores de los parámetros mecánicos indicados en la Figura 3.23, así como su variación con respecto al estado de recepción, no envejecido o en condiciones normales (CN). Los valores que se reflejan en las tablas del citado Anexo son los resultados promediados de los dos ensayos.

4.3.4.1 Influencia del envejecimiento por rayos ultravioleta

Tras ser envejecidos por rayos UV, la resina acetálica (R) y la PA 6.6 (PR35 y PR30) se tornan más flexibles. Su módulo de elasticidad disminuye, al contrario de lo que ocurre con la PA 6, aumentando para ésta más del 30%.

Tras el tratamiento, el límite elástico disminuye en la PA 6.6 reforzada (PR35 y PR30) y aumenta muy poco en la resina acetálica (R) y, en cambio, aumenta considerablemente en la PA 6.

Análogamente, la resistencia a rotura disminuye en la PA 6.6, apenas sufre modificación en la resina acetálica y aumenta por encima del 50% en la PA 6.

De acuerdo con la evolución de la flexibilidad, el alargamiento de rotura aumenta para la resina y la PA 6.6 y disminuye, ligeramente, o se mantiene en las PA 6.

En el caso de las PA reforzadas, la cantidad de refuerzo potencia el efecto observado de los rayos ultravioleta, tanto en la mayor rigidez de la PA 6 como en la mayor flexibilidad de la 6.6.

4.3.4.2 Influencia del envejecimiento por fatiga térmica

La influencia que tiene este tipo de envejecimiento en el módulo de elasticidad, es completamente diferente en la resina acetálica que en las PA. Mientras que en la resina disminuye poco más del 10%, en el caso de las PA, la rigidización que produce resulta más acusada en la PA 6 que en la 6.6 y, en general, es mayor cuanto más elevado es el porcentaje de refuerzo de fibra de vidrio.

En cuanto a la variación producida en el límite elástico por la fatiga térmica, para los dos tipos de polímeros es positiva, siendo más acusada en las PA y, dentro de ellas, más en la 6 que en la 6.6, no quedando patente un efecto claro de la variación del refuerzo.

En el caso de la tensión de rotura, el envejecimiento por fatiga térmica produce un aumento de la misma en todos los materiales, apreciándose una mayor influencia en el caso de las PA. En la resina acetálica la variación es muy pequeña (menor del 5%), y en la PA 6.6 es sensiblemente menor que en la 6. Por otra parte, el aumento

de refuerzo de fibra de vidrio provoca diferentes comportamientos en ambos tipos de PA, ya que en la 6.6 el esfuerzo de rotura disminuye y en el caso de la PA 6 aumenta.

La resina acetálica sufre un aumento en el alargamiento en rotura del 35% aproximadamente. La PA 6.6 apenas ve afectada su ductilidad, en tanto que la PA 6 se vuelve ligeramente más dúctil, aunque el efecto se ve atenuado por la creciente presencia del refuerzo, siendo apenas apreciable para los niveles mayores considerados en el estudio (30-35%).

4.3.4.3 Influencia del envejecimiento por hidrocarburos

Este envejecimiento produce efectos diferentes en la resina y en las PA en cuanto a la variación del módulo de elasticidad. En la primera disminuye en torno al 6% y, en el otro tipo de polímero, aumenta en torno al 20% en la mayor parte de los casos, encontrándose una pequeña diferencia en dicho aumento entre la PA 6 y la 6.6, ya que en esta última el aumento es algo menor.

El límite elástico aumenta en todos los casos, aunque de una forma mucho más acusada en las poliamidas (más del triple) que en la resina. Las PA 6 y 6.6, con un refuerzo de fibra de vidrio del 30 y 35%, tienen un comportamiento similar, con un aumento del límite elástico en torno al 30%. Para menor refuerzo, 25%, el aumento del límite elástico supera el 50%.

La tensión de rotura también aumenta al someter estos materiales a este tipo de envejecimiento, si bien es verdad que las poliamidas se ven mucho más afectadas que la resina acetálica. De entre las PA, la 6.6 tiene una variación menor, siendo en ambas prácticamente independiente del porcentaje de refuerzo.

El alargamiento de rotura para la resina acetálica y las PA 6 y 6.6, con un 30 ó 35% de refuerzo de fibra de vidrio es similar al obtenido para probetas ensayadas en

condiciones normales. Sólo hay variaciones superiores al 10% para la PA 6.6 menos reforzada, la cual se hace ligeramente más dúctil.

4.3.5 Ensayos de flexión en tres puntos sobre material envejecido

La metodología y los medios empleados para llevar a cabo los ensayos de flexión en tres puntos fueron los mismos que los descritos en el apartado 4.2.2.2. Se ensayaron dos probetas del mismo material, bajo las tres condiciones de envejecimiento mencionadas en los ensayos de tracción, a las velocidades extremas de 10 y 13500 mm/min. No se encontraron diferencias apreciables entre los resultados que ofrecieron los ensayos realizados sobre diferentes probetas bajo el mismo estado de envejecimiento.

Los histogramas del Anexo III reflejan los valores de la tensión de rotura y del módulo de elasticidad aparente de cada uno de los materiales estudiados, considerando los diferentes parámetros de envejecimiento acelerado y comparándolos con los resultados encontrados para las probetas en condiciones normales o en estado de recepción (CN). Los valores que se recogen en los histogramas del citado Anexo son los resultados promediados de los dos ensayos realizados por cada condición.

4.3.5.1 Influencia del envejecimiento por rayos ultravioleta

a) Resina acetálica

Caso dinámico:

Tras el tratamiento se produce un pequeño endurecimiento y rigidización, observables por el aumento de la tensión máxima, σ_m , y del módulo de elasticidad aparente, E_b . La máxima variación de estos parámetros de endurecimiento y rigidización se establece en un 9% en ambos casos.

Caso estático:

En esta situación, las variaciones anteriores son del 4% y del 6%, respectivamente. El endurecimiento del material está acorde con lo obtenido en los ensayos de tracción, no correlacionándose sin embargo, su rigidización con la flexibilización del 6% obtenida en los mismos.

b) PA 6.6

Caso dinámico:

Los efectos de endurecimiento se establecen con una leve variación del 6%, mientras que la flexibilización es de hasta el 25%.

Caso estático:

El material endurece, debido al aumento de la tensión de flexión, σ_f , hasta un 36% y llega a rigidizar según el incremento del módulo de elasticidad aparente, E_b , un 55%. En ambos casos, esta situación no se corresponde con los resultados obtenidos en los ensayos de tracción, donde el material se ablanda un 15% y se flexibiliza un 20%.

c) PA 6

Caso dinámico:

Se observa un ablandamiento del material de hasta un 15%, en el caso de la poliamida con menor refuerzo, y una rigidización del 36% para el material designado por la nomenclatura PS30.

Caso estático:

Los resultados en esta ocasión concuerdan con los obtenidos en los ensayos de tracción. El material endurece y rigidiza por el efecto conjunto del aumento de la tensión de flexión, σ_f , de hasta el 47%, y del aumento del módulo de elasticidad aparente, E_b , del 44%.

4.3.5.2 Influencia del envejecimiento por fatiga térmica

a) Resina acetálica

Los efectos producidos por el tratamiento de envejecimiento acelerado son similares a aquellos derivados del envejecimiento por los rayos ultravioleta, tanto en régimen dinámico como en régimen estático.

b) PA 6.6

Caso dinámico:

Las tensiones de flexión, σ_f , se mantienen similares a las obtenidas con las probetas en condiciones normales o estado de recepción. Por otro lado, se producen unas rigidizaciones de hasta el 33% en el caso del material con el máximo refuerzo, PR35.

Caso estático:

El material endurece de forma notoria, llegando a aumentar la tensión de flexión, σ_f , hasta un 41%. La rigidización del material aumenta, incrementándose su módulo de elasticidad aparente, E_b , en un 50%. Los resultados se correlacionan con los resultados obtenidos en los ensayos de tracción, si bien, en éstos los aumentos eran menos acusados, estableciéndose en un 25% y un 20% los aumentos máximos respectivos.

c) PA 6

Caso dinámico:

Por lo general, el material endurece ligeramente aumentando σ_f en torno al 2%, excepto para el material menos reforzado con fibra de vidrio, PS25, que se ablanda, disminuyendo su σ_f en un 11%. Análogamente, el material rigidiza hasta un 37%, excepto el material PS25 que se flexibiliza un 28%.

Caso estático:

El material endurece, estableciéndose el incremento de la tensión de flexión, σ_f , hasta en un 27%. El módulo de elasticidad aparente, E_b , aumenta y su variación, con respecto a su estado en recepción, es del 28%. Los resultados concuerdan satisfactoriamente con aquéllos obtenidos de los ensayos de tracción, si bien los incrementos, en este caso, son más acusados.

4.3.5.3 Influencia del envejecimiento por hidrocarburos

a) Resina acetálica

De nuevo se obtiene que los efectos producidos por el tratamiento de envejecimiento son muy parecidos a los obtenidos con los envejecimientos acelerados provocados por la acción de los rayos ultravioleta y de la fatiga térmica, tanto en régimen dinámico como en régimen estático.

b) PA 6.6

Caso dinámico:

No se observa variabilidad destacable de las propiedades de este material, teniendo en cuenta las variables consideradas.

Caso estático:

Se produce un endurecimiento del material, más acusado en aquél conformado con el máximo refuerzo de fibra de vidrio, PR35, establecido en un 30%. El material, por otro lado, rigidiza hasta un 47% para aquél constituido por el menor refuerzo, PR30. El conjunto de resultados obtenidos se correlaciona con los que se obtuvieron en los ensayos de tracción.

c) PA 6

Caso dinámico:

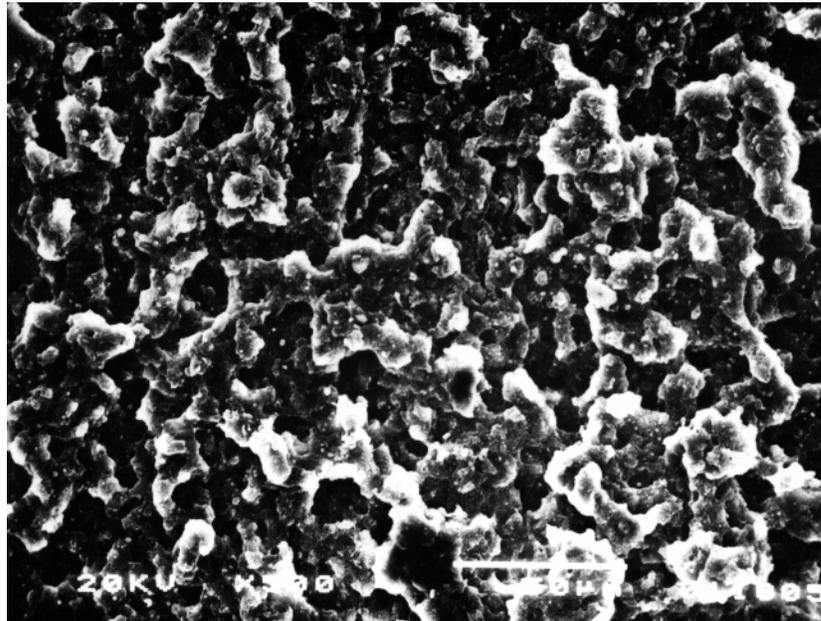
La disparidad de los resultados obtenidos hace complejo su análisis, el cual se vería favorecido con la realización de un mayor número de ensayos, que facilitaría un análisis estadístico de los resultados más adecuado.

Caso estático:

El material, tratado conjuntamente, endurece y rigidiza en términos relativos similares a como lo hace en los ensayos de tracción. La tensión de flexión, σ_f , se incrementa hasta en un 30% y el módulo de elasticidad aparente, E_b , lo hace hasta en un 43%, siendo este valor superior al máximo alcanzado en los ensayos de tracción, que es del 23%.

4.3.6 Observaciones fractográficas

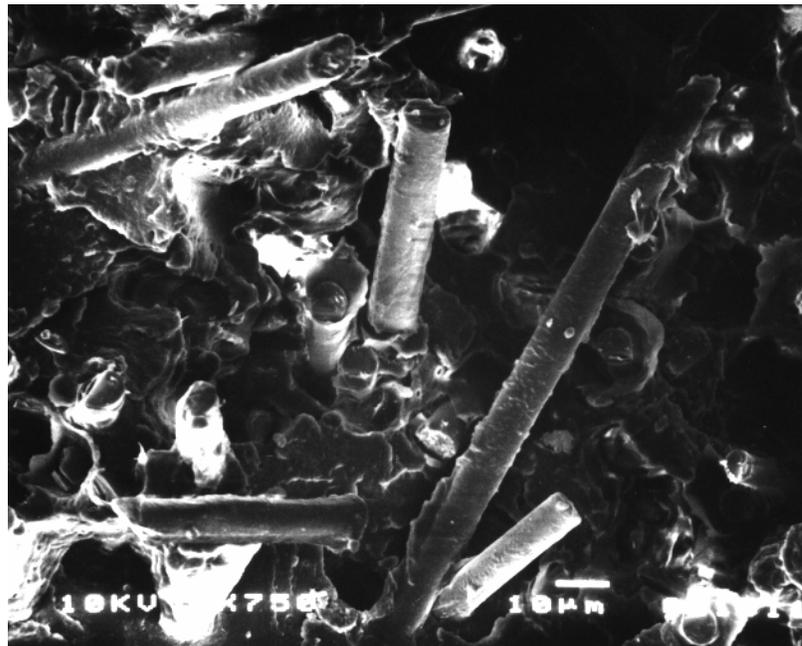
Con relación al material de resina acetálica cabe destacar que, al igual que en estado de recepción, bajo cualquier tipo de tratamiento de envejecimiento acelerado la rotura se inicia con clivajes circulares generados a partir de una impureza o inclusión. El diámetro de los clivajes está comprendido entre 1.5 y 2 mm y el de las inclusiones del orden de 200 μm . Por tanto, con referencia al material ensayado en estado de recepción, no se aprecia variación morfológica importante en este tipo de material. La Fractografía 3.11 muestra la superficie de fractura del material envejecido con rayos ultravioleta.



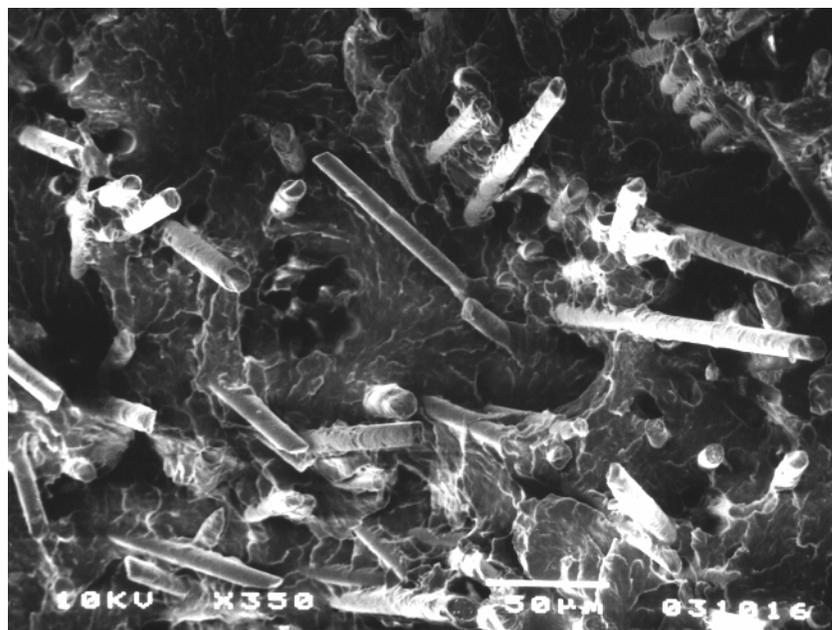
Fractografía 3.11. *R envejecida con rayos ultravioleta. (x500)*

Con relación a los materiales de PA, en general, se observa que los tratamientos de envejecimiento acelerado a los que fueron sometidos provocan que la superficie de fractura de la matriz de PA presente menores deformaciones que cuando es ensayada en estado de recepción. Este efecto muestra que se produce una fragilización del material con el envejecimiento. Por otro lado, se observa una pérdida de adherencia entre las fibras de vidrio y la matriz de PA. Tras los tratamientos, las superficies de fractura muestran, principalmente, la existencia de un mayor número de fibras que han deslizado con respecto de la matriz y no han roto. Este efecto se traduce en una disminución de la rigidez del material, así como de su límite elástico y esfuerzo en rotura.

La Fractografía 3.12 corresponde a la superficie de fractura del material PR30 envejecido con rayos ultravioleta y refleja el comentario anteriormente descrito. En la Fractografía 3.13 correspondiente al material PS30 envejecido con rayos ultravioleta, se observa que la matriz de PA presenta en su superficie de fractura un aspecto muy diferente al mostrado en la Fractografía 3.10, que representa el mismo material ensayado en estado de recepción, donde las deformaciones producidas son mayores y por lo tanto la rotura más dúctil. El efecto de fragilidad inducido sobre el material produce un acortamiento de su deformación en rotura, considerando su respuesta mecánica.



Fractografía 3.12. PR30. Pérdida de adherencia fibra-matriz. (x750)



Fractografía 3.13. PS30. Matriz de PA poco deformada (x350)

5 CONSIDERACIONES Y SELECCIÓN DE MATERIAL

Los resultados obtenidos en los ensayos realizados en torno a la caracterización mecánica convencional realizada, así como la experiencia adquirida, permiten formular una serie de conclusiones acordes con los objetivos del presente apartado.

5.1 Respecto al comportamiento mecánico

Los valores de los ensayos de tracción y de flexión en tres puntos realizados indican que la PA 6.6 posee un módulo de elasticidad y un límite elástico mayor que la PA 6. Asimismo, la tensión de rotura también es superior en la PA 6.6, siendo el alargamiento en este caso muy similar para los dos materiales.

El aumento del contenido de fibra de vidrio en las poliamidas estudiadas produce un incremento en el módulo de elasticidad, límite elástico y tensión de rotura, obtenidos en los ensayos de tracción, así como del módulo de elasticidad aparente y de la tensión de flexión en rotura obtenidos en los ensayos de flexión en tres puntos. Por otro lado, el alargamiento de rotura es inversamente proporcional al contenido en fibra de vidrio, como era de esperar.

El módulo de elasticidad y el límite elástico de la resina acetálica son muy inferiores a los de las poliamidas, resultando ambos parámetros menores al 50% de los correspondientes a la PA 6.6 con un 35% de refuerzo de fibra de vidrio. Esta apreciación queda reforzada por los valores del módulo de elasticidad aparente obtenidos en los ensayos de tres puntos, en los que la diferencia de resultados entre ambos tipos de materiales es similar a la obtenida en los ensayos de tracción. La tensión de rotura también sigue una pauta similar, ya que el valor de la tensión de rotura de la resina acetálica es el 50% del de la PA 6.6 con el 35% de fibra de vidrio. Asimismo, en los valores de la tensión de rotura a flexión, obtenidos en los ensayos de flexión en tres puntos, la diferencia apreciada entre resina y poliamidas, aunque algo menor, también es muy importante, superior al 45% entre la resina y la PA 6.6 con el 35% de fibra de vidrio.

5.2 Respecto a la influencia de los tratamientos de envejecimiento

Como se puede apreciar al observar la información recogida en esta investigación, la influencia de los tratamientos de envejecimiento acelerado, por inmersión en hidrocarburos y por fatiga térmica a que se han sometido los materiales poliméricos a caracterizar, conduce a un ligero incremento de los valores de los parámetros estudiados en lo que al comportamiento mecánico se refiere, siendo dichos incrementos algo más acusados en el caso de las PA. En el caso del envejecimiento por rayos ultravioleta, en general, los resultados muestran la misma tendencia.

Hay que destacar que la resina acetálica se muestra menos susceptible a los tratamientos de envejecimiento que las poliamidas, debido a que estas últimas presentan una diferencia mayor en el incremento de los valores de las diversas características estudiadas, comparativamente hablando. La PA 6.6 acusa los efectos del envejecimiento acelerado en menor grado que la PA 6. Por otro lado, el efecto del envejecimiento acelerado se ve potenciado con el menor refuerzo de fibra de vidrio.

Los efectos de rigidización y endurecimiento derivados del envejecimiento acelerado apenas se acusan en régimen dinámico.

5.3 Consideraciones finales

Los datos aportados no permiten decantarse de una forma contundente en lo referente a la elección del material óptimo para conformar la pieza aislante de sujeción de vía de ferrocarril. Se destaca, eso sí, el distinto comportamiento mecánico de las dos familias de polímeros analizadas. La resina acetálica está dotada de mayor flexibilidad, menor resistencia mecánica y mayor deformabilidad que conducen a una mayor capacidad de absorción de energía previa a rotura, en gran parte de carácter plástico. Por otro lado, la PA posee mayor rigidez, mayor resistencia mecánica y menor deformabilidad, trabajando prácticamente en régimen elástico.

La pieza de PA ofrecerá una mayor estabilidad al ancho de vía al recuperar su posición tras ser solicitada, pero romperá para energías menores que la resina (efectos de gran impacto).

Por el contrario, la pieza de R rompe más difícilmente, debido a su gran capacidad de absorción de energía, pero ofrecerá deformaciones remanentes y mayores problemas de fluencia, que harán evolucionar el ancho de vía.

La exhaustiva dedicación a la inspección y al control, que requeriría el mantenimiento de piezas de sujeción de vía de ferrocarril conformadas con material cuyas características mecánicas le confieran una elevada capacidad de deformación, supondría un gasto económico y un esfuerzo humano considerable. Sin embargo, la instalación de piezas de sujeción inyectadas con un material más rígido, hace que el mantenimiento sea más ágil y económico, puesto que una simple inspección visual en tramos conflictivos, ya sea por el estado de la vía o por la elevada velocidad con que circulan los vehículos pesados, sería suficiente para reemplazar las piezas deterioradas.

Las actuales tendencias europeas establecen la instalación de piezas conformadas con PA, material éste considerado como un polímero de ingeniería caro. El abaratamiento de este tipo de pieza supone su optimización a través de un aligeramiento en peso que se consigue sustituyendo grandes espesores por estructuras nervadas, cuyos nervios se disponen en la dirección de los esfuerzos que tienen que contrarrestar. La incorporación de cargas de refuerzo, como fibra de vidrio, abaratan el componente, dotándolo, a su vez, de una mayor rigidez que garantiza una gran estabilización dimensional ante determinados esfuerzos, en general, y una buena estabilidad del ancho de vía, en particular.

En consecuencia, el objetivo de esta Tesis se encamina a conocer el comportamiento mecánico en condiciones estáticas y, principalmente, dinámicas del material empleado para conformar las citadas piezas aislantes. Para ello, se analizará el efecto del tipo de matriz de PA y de la cantidad de refuerzo en el comportamiento a fatiga. Asimismo, se confrontará la respuesta en fatiga de la R sin reforzar, como material alternativo a los anteriores.