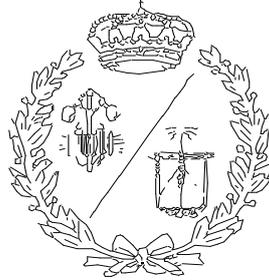


ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Carrera

**Mejora de las prestaciones mecánicas
frente a la temperatura de piezas
termoplásticas de ingeniería inyectadas
con poliamida aditivada con un material de
cambio de fase**

**(Improved mechanical properties of
engineering thermoplastic parts subjected to
heating phenomenal, injected with polyamide
additivated with a phase change material)**

Para acceder al Título de

INGENIERO INDUSTRIAL

Santiago Carriles García

Septiembre-2015

ÍNDICE

1. Memoria

| | |
|---|-----|
| 1.1. Introducción y definición de objetivos. | 5 |
| 1.2. Antecedentes. | |
| 1.2.1. Estudios previos y generalidades. | 8 |
| 1.2.2. Polímeros: poliamida y el refuerzo de vidrio. | 14 |
| 1.2.3. Comportamiento en fatiga de materiales compuestos de matriz polimérica. | 30 |
| 1.2.4. Comportamiento en fatiga de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra. | 43 |
| 1.2.5. Problemática y objetivos. | 55 |
| 1.2.6. Materiales de cambio de fase y aplicaciones. | 55 |
| 1.3. Metodología. | |
| 1.3.1. Caracterización térmica de los materiales. | 74 |
| 1.3.2. Obtención de probetas para ensayo. | 79 |
| 1.3.3. Análisis microscópica e inspección visual. | 86 |
| 1.3.4. Caracterización mecánica: ensayo de fluencia. | 90 |
| 1.4. Resultados. | |
| 1.4.1. Resultados de la caracterización térmica. | 95 |
| 1.4.2. Resultados del análisis microscópico e inspección visual. | 109 |
| 1.4.3. Resultados de la caracterización mecánica | 111 |
| 1.5. Conclusiones. | |
| 1.5.1. Conclusiones de la caracterización térmica. | 115 |
| 1.5.2. Conclusiones del análisis microscópico y visualización | 116 |
| 1.5.3. Conclusiones de la caracterización mecánica. | 116 |

2. Presupuesto

| | |
|---|-----|
| 2.1. Cuadro de precios nº 1. | 119 |
| 2.2. Cuadro de precios nº 2. | 120 |
| 2.3. Presupuesto de Ejecución Material y resumen. | 121 |

3. Bibliografía.

4. Anejos.

1. MEMORIA

1.1. Introducción y definición de objetivos.

La temperatura es un fenómeno de gran influencia en la vida en servicio de cualquier material de naturaleza termoplástica. En zonas donde la temperatura ambiente es elevada, el riesgo de debilitamiento mecánico por alcance de la temperatura de transición vítrea, T_g , produce un ablandamiento notorio de cualquier pieza polimérica de altas prestaciones que puede provocar su fallo. Este tipo de estudio está siendo abordado en proyectos de investigación en la actualidad.

El Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de los Materiales (en adelante, LADICIM) se ha sumado a éstas líneas de investigación, trabajando desde hace años, entre otras, en la caracterización microestructural y mecánica de los materiales [1].

El Servicio de Caracterización de Materiales (SERCAMAT) cuenta con equipos de caracterización físico-química y estructural, y colabora con LADICIM en proyectos de investigación, así como otros Centros de Investigación en el desarrollo de actividades de I+D+i, tanto de carácter básico como aplicado [2]. SERCAMAT será parte fundamental en el desarrollo de éste proyecto, en todo lo relacionado con la caracterización térmica de los materiales empleados en el mismo.

Este proyecto es un paso más dentro de una línea de investigación, que comenzó hace unos años con el propósito de mejorar las prestaciones mecánicas de piezas de altas prestaciones que daban servicio a líneas de alta velocidad de ferrocarriles y que ha obtenido excelentes resultados en el desarrollo de diversos estudios. El objetivo principal del presente proyecto es dar un paso más ambicioso dentro de esa línea de investigación y, apoyándose en los resultados obtenidos en estudios previos, se consiga una pieza de ingeniería de altas prestaciones de carácter polivalente. El propósito de esta línea de investigación sigue siendo el de encontrar una mejora en el comportamiento mecánico de la pieza final, en situaciones de trabajo con altas temperaturas y, con ello, aumentar la vida útil de esas piezas en su uso.

Los materiales de cambio de fase (PCM) poseen la capacidad de almacenar calor (unidades de almacenamiento de calor latente), alto calor de fusión y punto de transición de fase en el entorno de la temperatura de operación. La inclusión de este tipo de materiales en matrices poliméricas mejora las propiedades mecánicas de las mismas, aumentando la vida útil de la pieza acabada, con el consiguiente beneficio económico [3].

A lo largo de este proyecto, se intentará conocer cómo se mejora la respuesta mecánica de una matriz de Poliamida (PA), en condiciones de temperatura de servicio críticas, con la incorporación de PCM en la mezcla de PA, que consiga “un efecto refrigerante” de la matriz cuando se alcancen temperaturas próximas a la temperatura de transición vítrea, T_g .

En los capítulos siguientes, se realizará una descripción de la caracterización y cuantificación de los materiales a emplear, así como un estudio preliminar de las condiciones óptimas de inyección de la nueva mezcla. Se evaluará el comportamiento frente a ensayos normalizados de las probetas, observando los resultados obtenidos.

Previamente, se describirán los materiales empleados, tanto la poliamida como el material de cambio de fase, en sus aplicaciones ingenieriles y sus principales características y propiedades. Se describirá el comportamiento de las distintas poliamidas técnicas bajo condiciones de fatiga, así como la forma de producción de la poliamida 6, material patrón en la ejecución del presente proyecto. Del mismo modo, se realizará una descripción detallada de qué es un material de cambio de fase, introduciendo sus principales propiedades y aplicaciones en el mundo de la ingeniería. Estableceremos los principales tipos de materiales de cambio de fase, y profundizaremos en los aspectos fundamentales de los materiales de cambio de fase microencapsulados.

En primer lugar, se detalla el procedimiento de la caracterización de los materiales empleados mediante ensayos de infrarrojos (IR), termogravimetría (TGA), calorímetro diferencial de barrido (DSC), tanto del PCM como de los dos tipos de poliamida 6: con fibra de vidrio al 50% y sin refuerzo. De esta forma, podremos determinar las propiedades

térmicas de cada material, tales como: temperatura de transición vítrea (T_g) de la PA y la temperatura de fusión del PCM, así como verificar que se cumple la composición especificada por el proveedor. De forma paralela, se realizará una visualización con microscopio óptico (OM) y de barrido (SEM) del PCM, con el fin de conocer su distribución.

Posteriormente, se describirá el proceso de inyección de probetas patrón, conformadas únicamente con PA 6, y de probetas con inclusión de PCM con un porcentaje determinado. Se desarrollan a su vez los criterios adoptados para la determinación de las proporciones de materiales en la inyección, en busca de una dosificación óptima de la mezcla.

Seguidamente, se visualizarán las probetas inyectas de una probeta de PA+PCM con μ TAC de forma que, por diferencia de densidades, se puede conocer la distribución del PCM dentro de la matriz de PA, con el objetivo de conocer la distribución del material de cambio de fase en la matriz polimérica.

Finalmente se expondrá la metodología empleada en los ensayos realizados de fluencia (ensayo de fluencia a temperatura constante y ensayo de fluencia con rampa de temperatura creciente a velocidad controlada). El objetivo de estos ensayos es encontrar de qué forma actúa el material de cambio de fase en la matriz polimérica, discutiendo los resultados obtenidos y deduciendo de ellos las conclusiones pertinentes para continuar con el trabajo de investigación.

En el último capítulo, se presenta el presupuesto de la ejecución de este proyecto. Se exponen los precios estimados

1.2. Antecedentes.

1.2.1. Estudios previos y generalidades.

Como se ha citado con anterioridad, LADICIM desarrollo proyectos en el marco de la caracterización microestructural y mecánica de los materiales, ámbito donde se engloba el presente proyecto. En anteriores estudios se ha trabajado en la idea de aportar, a las altas prestaciones de los materiales poliméricos, una mejora significativa en su comportamiento mecánico frente a condiciones de trabajo exigentes en materia de temperatura y sollicitación mecánica. Para ese cometido y debido a las numerosas aplicaciones en el ámbito de la ingeniería actual y a los buenos resultados extraídos de otros estudios, se plantea la adición de material de cambio de fase (PCM) a una matriz de poliamida, polímero termoplástico de ingeniería habitualmente empleado en la confección de piezas técnicas (engranajes, bisagras, topes, ...).

El presente proyecto continúa con una línea de investigación que comenzó hace unos años con un estudio de la posibilidad de mejora de materiales de altas prestaciones empleados en líneas de alta velocidad de ferrocarriles, del que se obtuvieron resultados que han sentado las bases en la elaboración de este proyecto.

En las líneas de ferrocarriles de alta velocidad se emplea el sistema Vossloh (figura 1) para sujetar el carril a la traviesa de hormigón. Como puede verse en la figura, este sistema está compuesto de un clip, el anclaje (tornillo embebido en el hormigón de la traviesa), una placa de asiento donde apoya el carril y una placa acodada.

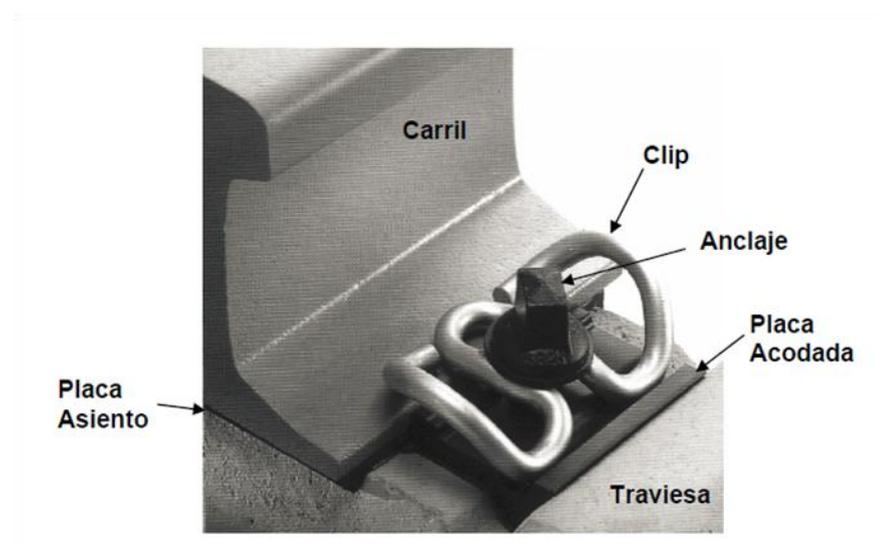


Figura 1. Sistema de sujeción Vossloh [54].

Los estudios que preceden al objeto de este proyecto están basados en el trabajo realizado sobre la placa acodada de la figura anterior. La sujeción original del sistema Vossloh está formada por placas metálicas. Estas placas han sido sustituidas a placas de matriz polimérica formadas en base a PA6, llamadas en la actualidad placas macizas, dado que no presentan nervadura alguna. Dicha placa ha evolucionado a placas con nervadura, denominadas en la actualidad placas ligeras, formadas en base a PA6.6 con refuerzo de fibra de vidrio corta al 30%. Estas nuevas placas presentan una reducción de coste significativo por su menor peso, pero presentan peores características frente a efectos de fatiga. En el desarrollo de estas nuevas placas (figura 2) la Universidad de Cantabria y en particular LADICIM, ha colaborado de forma activa. Estas nuevas placas disponen de especificación técnica, por lo que ya habrían superado los criterios de seguridad en la homologación de las mismas.

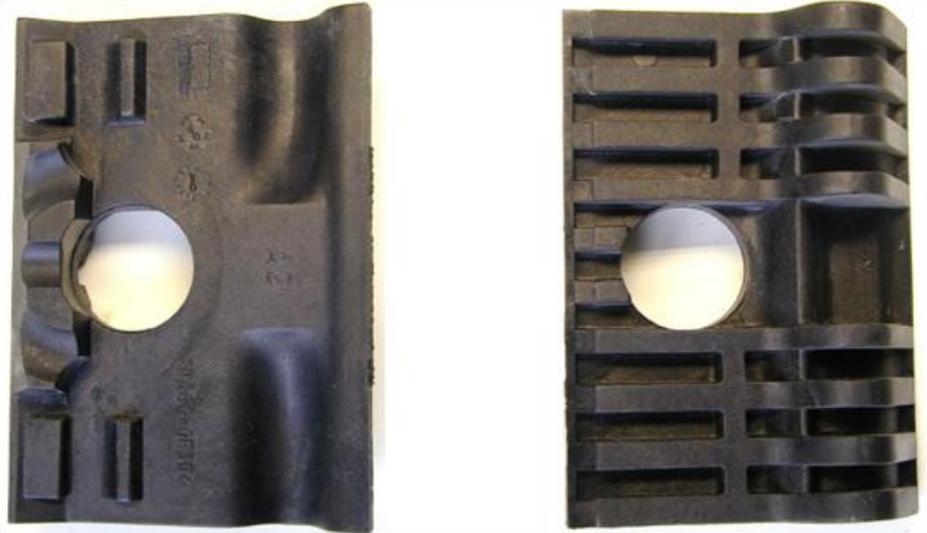


Figura 2. Placa aligerada A2.

Para resolver estos problemas de fatiga que presentan las nuevas placas ligeras se realizaron estudios sobre la incorporación de un material de cambio de fase. En este caso se valoró la incorporación a la matriz de un PCM perteneciente al grupo de las sales hidratadas.

En el desarrollo de estos estudios se llegaron a resultados esperanzadores, tras un gran trabajo por parte del personal de la división LADICIM. Se intentó inyectar probetas con PA6.6 con refuerzo de fibra de vidrio corta aditivada con PCM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. El problema principal de este PCM es que una vez inyectada, se deshidrata. Ese agua que pierde se corresponde con las 5 moléculas de agua, pero es agua de formación molecular, por lo que no puede recuperarse rehidratándolo. Una vez obtenidas esas conclusiones, se buscó incorporar el material de cambio de fase de forma externa, aplicándolo en las nervaduras de la placa y sellándolas posteriormente, obteniendo un 400% de mejora en sus propiedades mecánicas (figura 3).

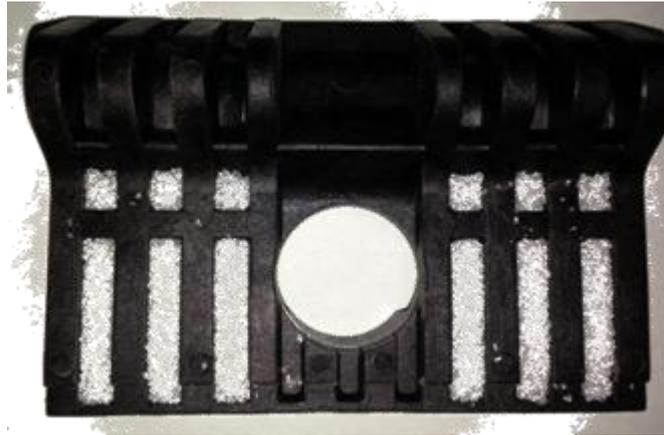


Figura 3. Placa aligerada con PCM incorporado en seco.

El objetivo de este proyecto es incorporar un material de cambio de fase, que sea compatible con las condiciones de inyección de la PA y que mejore igualmente las propiedades mecánicas de la pieza final, para poder realizar piezas directamente tras la inyección, sin recaer en el trabajo posterior de la incorporación del PCM y su correspondiente sellado. Además, se busca no solo encontrar un PCM compatible si no poder inyectar piezas de altas prestaciones, cuyo uso no sea únicamente el sector ferroviario de alta velocidad.

Por estas razones, el primer paso ha sido la elección del material de cambio de fase a emplear. Se ha buscado un PCM que sea capaz de distribuirse de forma más homogénea en las piezas conformadas por inyección, de forma que el efecto de este tipo de materiales en su cambio de fase actúe de forma global sobre la geometría de la pieza a desarrollar. Además, será necesario que el PCM empleado no pierda sus características cuando se deshidrata, de forma que no pierda el valor de calor latente de fusión, cuando se realizan ciclos de calentamiento y enfriamiento en servicio. Del mismo modo, se deberá tener en cuenta en la selección de PCM su temperatura de fusión, de forma que no se degrade en el momento del conformado de piezas junto con la PA. En la redacción del presente proyecto se describirá el material de cambio de fase seleccionado. En cuanto a la selección de la poliamida, que servirá de base para la inyección de probetas patrón, es necesario tener en

cuenta que su temperatura de fusión no supere la temperatura a la que comienza a desintegrarse el PCM.

1.2.2. Polímeros: poliamida y refuerzo de vidrio.

En el desarrollo de la ingeniería actual, es necesario disponer de materiales con una gran resistencia mecánica, elevadas resistencias eléctricas y, al poder ser, que conformen piezas ligeras y que puedan atender a las necesidades geométricas impuestas por su futuro uso.

Los polímeros técnicos reúnen las condiciones necesarias para su uso en numerosas aplicaciones, que sean capaces de absorber una fuerza, o transmitirla, y que presenten una elevada resistencia al impacto y al desgaste, junto con una baja dilatación térmica y escasa deformabilidad. Alguno de los ejemplos de este tipo de materiales son: policarbonato (PC), el polietilentereftalato (PET), el polifeniléneter (PPE), el polióxido de metileno (POM), la poliamida (PA) y los polímeros termoestables, aunque puedan ser más frágiles que los citados con anterioridad [4].

A pesar de que los distintos plásticos presentan grandes diferencias en su composición y estructura, hay una serie de propiedades comunes a todos ellos y que lo distinguen de otros materiales. Un ejemplo de alguna de estas propiedades se encuentra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Densidad, conductividad térmica y eléctrica de diferentes materiales.

| Material | Densidad (g/cm³) | Cond. Term. (W/mK) | Cond. Elec. (S) |
|------------------|--|-------------------------------|----------------------------|
| Plásticos | 0,9-2,3 | 0,15-0,5 | --- |
| PE | 0,9-1,0 | 0,32-0,4 | --- |
| PC | 1,0-1,2 | --- | --- |
| PVC | 1,2-1,4 | --- | 10 ⁻¹⁵ |
| Acero | 7,8 | 17,50 | 5,6 |
| Aluminio | 2,7 | 211 | 38,5 |
| Aire | --- | 0,05 | --- |

El rango de densidades de los plásticos es relativamente bajo y se extiende desde 0,9 hasta 2,3 g/cm³. La densidad de otros materiales a los que los plásticos sustituyen en algunas aplicaciones es varias veces mayor, como es el caso del aluminio o del acero. La densidad tan baja se debe, fundamentalmente a dos motivos: por un lado, los átomos que componen los plásticos son ligeros (básicamente C y H, y en algunos casos además O, N y halógenos) y, por otro, las distancias medias entre átomos dentro de los plásticos son relativamente grandes. Esta densidad tan baja, permite que los plásticos sean materiales fáciles de manejar y suponen una gran ventaja en el diseño de piezas en las que el peso es una limitación [5].

Por otra parte, el valor de la conductividad térmica de los plásticos es sumamente pequeño y supondrá una ventaja en la aplicación a nuestra pieza final, ya que actuará como buen aislante de calor, principal fuente de pérdidas en las aplicaciones ingenieriles.

POLIAMIDA

Una poliamida es un tipo de polímero que contiene enlaces de tipo amida. Las poliamidas se pueden encontrar en la naturaleza, como la lana o la seda, y también ser sintéticas, como el nylon o el Kevlar.

Las más usadas son las poliamidas alifáticas, obtenidas por reacciones de condensación de diaminas (principalmente la hexametildiamina, HMDA, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ y ácidos dicarboxílicos (adípico, sebácico, docecílico, etc.), por una parte, y de los ω -aminoácidos o sus lactamas (como la ϵ -caprolactama), por otra. En este último caso, se produce la apertura del anillo de la lactama y el crecimiento de la cadena por unión de dos grupos funcionales. Todas ellas se conocen comercialmente como “nylons” y se designan mediante números, que corresponden a los átomos de carbono de la diamina y del diácido, secuencialmente, o del aminoácido.

Son polímeros de policondensación y su preparación sigue dos vías principales: las realizadas a partir de un solo monómero (aminoácido o alguno de sus derivados), denominadas poliamidas Z o también

poliamidas AB y las realizadas a partir de dos comonómeros, una diamina y un diácido (o alguno de sus derivados), conocidas como poliamidas XY o poliamidas A ABB Figura 4.

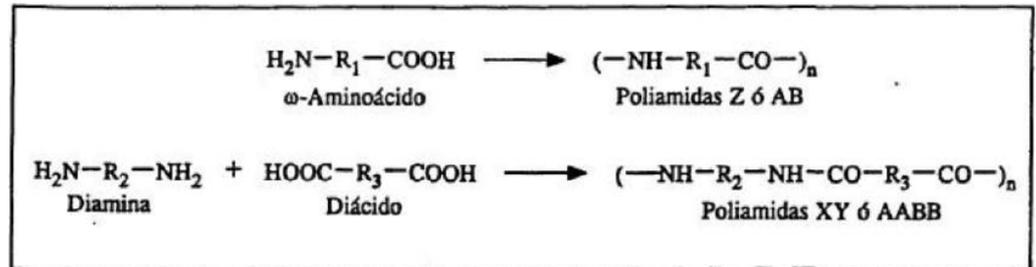


Figura 4. Tipos de Poliamida [6].

Para poliamidas alifáticas o de cadena lineal, las letras Z, X e Y corresponden al número de carbonos (incluidos los carbonilos) de la cadena principal del monómero del aminoácido, diamina y diácido respectivamente. Las poliamidas alifáticas se llaman también nylons o naílones debido a que las primeras poliamidas que se comercializaron, hace ya 50 años, se popularizaron con este nombre. Para poliamidas no lineales (monómeros con anillos aromáticos, por ejemplo) las letras Z, X e Y se sustituyen por letras mayúsculas, que corresponden a las iniciales del monómero utilizado, por ejemplo una T para poliamidas derivadas del ácido tereftálico.

El grupo característico de todos ellos es:

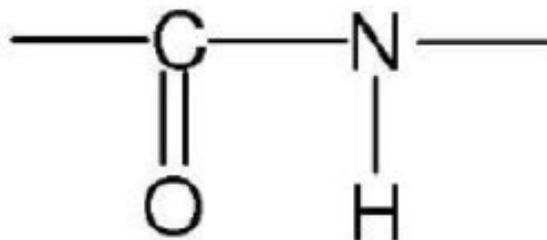


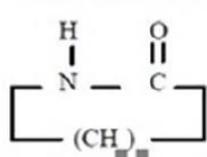
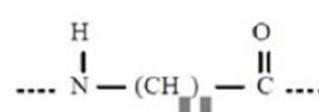
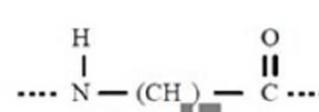
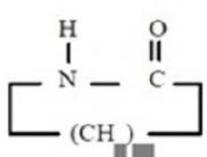
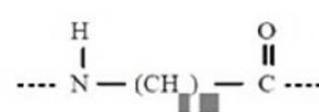
Figura 5. Grupo Amida [6]

La diferencia entre ambos tipos de poliamidas radica en que en las procedentes de los ω -aminoácidos todas las cadenas metilénicas son iguales, teniendo en uno de sus extremos un grupo $-\text{CO}-$ (unido a un grupo $-\text{NH}-$) y, en el otro un grupo $-\text{NH}-$ (unido a un grupo $-\text{CO}-$),

mientras que en las procedentes de diaminas y diácidos, existen dos agrupaciones metilénicas alternadas del mismo o diferente número de átomos de carbono, una terminada en grupos HN y otra en grupos CO.

Como se puede deducir 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 1.2 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 1.2. 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 ○ Poliadición</p> |  |
| PA 11 | <p>ácido 11-aminoundecanoico</p> $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$ | <p>Policondensación</p> |  |
| PA 12 | <p>ω-laurolactama</p>  | <p>Polimerización ○ Poliadición</p> |  |

De forma análoga, en la tabla 1.3 se representa otro cuadro con las principales poliamidas técnicas del X.Y, así como las características anteriormente reseñadas.

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. Será la poliamida 6 sobre lo que se centre el estudio abordado en este proyecto.

OBTENCIÓN DE LA POLIAMIDA 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 6 [7].

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, 53
Materiales disponibles: caracterización convencional y selección 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 CH.

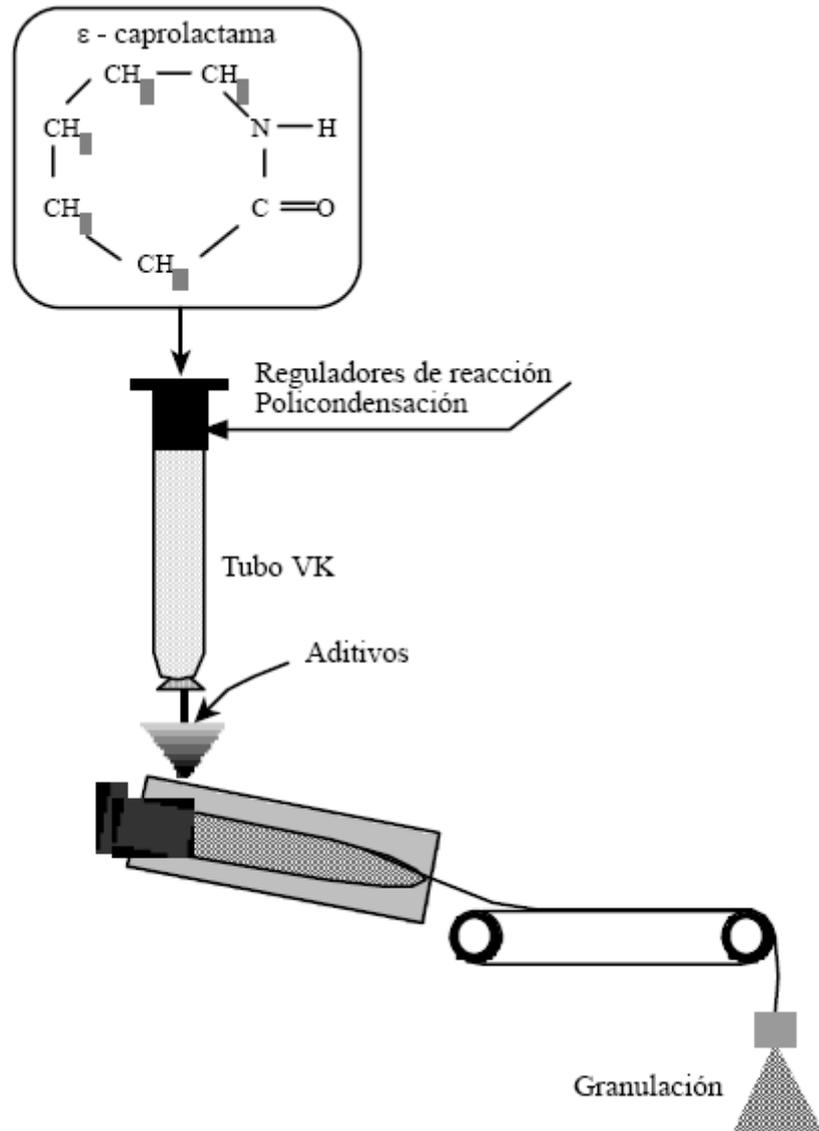


Figura 6. Esquema de fabricación de la PA 6 [7].

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, aldehídos, etc.).

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 7.

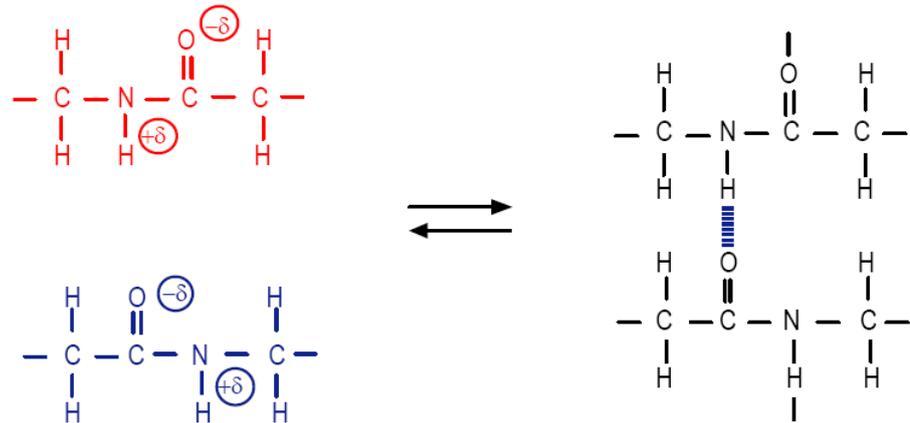


Figura 7. Creación de puentes de hidrógeno entre grupos amida contiguos [6].

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, 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.

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 CH₂/CONH de unas a otras, el número par o impar de átomos de carbono y la distancia entre macromoléculas vecinas [8].

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 CH_2/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 evidentes. 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 desordenan por vibraciones térmicas atribuidas, 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 40-50% 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.

Por ejemplo, en el gráfico de la Figura 8 puede apreciarse como afecta el refuerzo a la rigidez de la PA 6.6.

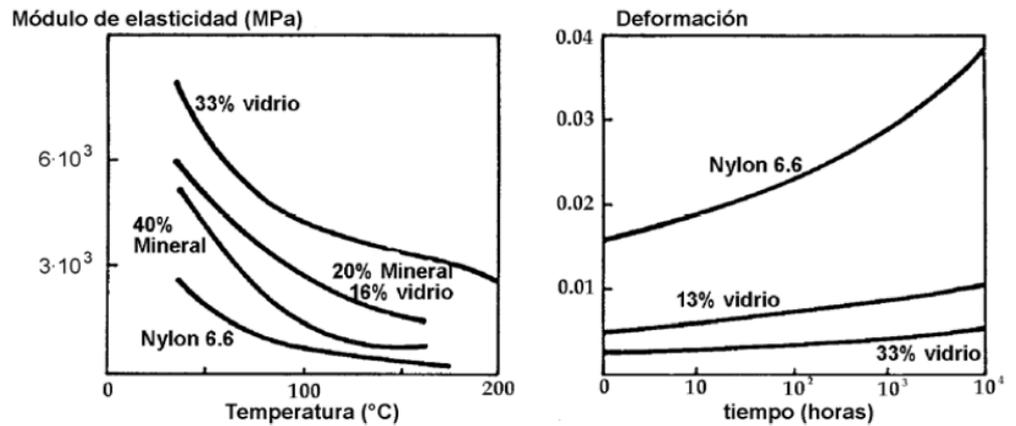


Figura 8. Efecto del refuerzo en la rigidez de la PA 6.6 [9].

Para mejorar 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

solventa 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 9 [9].

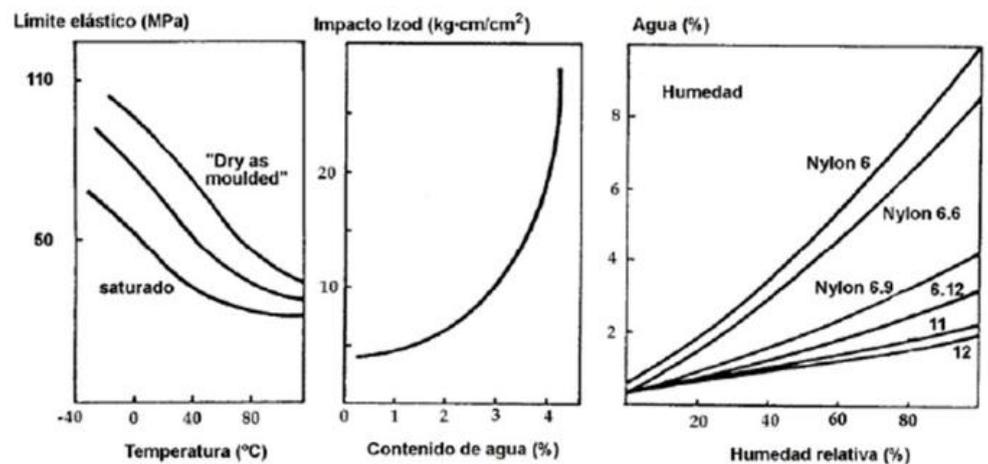


Figura 9. Efecto del agua en las propiedades mecánicas de las PA.

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 encontrarse 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. Esto 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 .

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 1.5.

Tabla 1.5. Composición de las fibras de vidrio [10].

| % 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 1.6 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 1.6. Propiedades de las fibras de vidrio [10].

| 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 |
| \varnothing | 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.

\varnothing 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 10 se muestra una representación bidimensional

de un vidrio de sílice modificado por la incorporación de Na_2O . Los átomos integran una red tridimensional con estructura amorfa y, por este motivo, las fibras de vidrio presentan características isotrópicas.

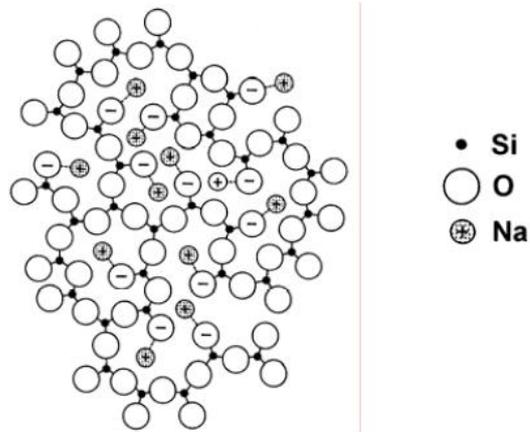


Figura 10. Representación bidimensional del vidrio del silicato de sodio [11].

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 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.

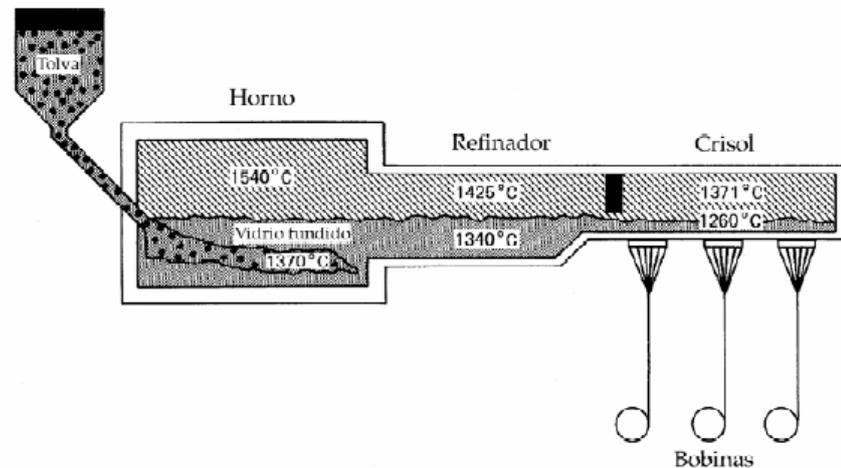


Figura 11. Proceso de fusión del vidrio [12].

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 12.

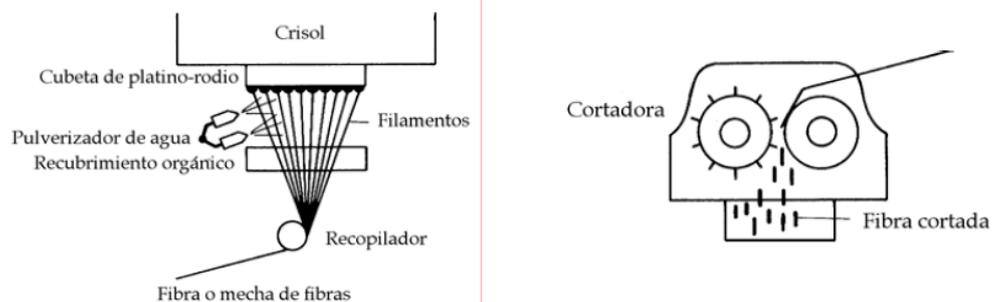


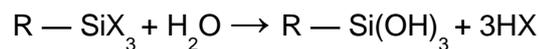
Figura 12. Proceso de corte de las fibras de vidrio [12].

UNIÓN DE 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 [13]. 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 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 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 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 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 13e).

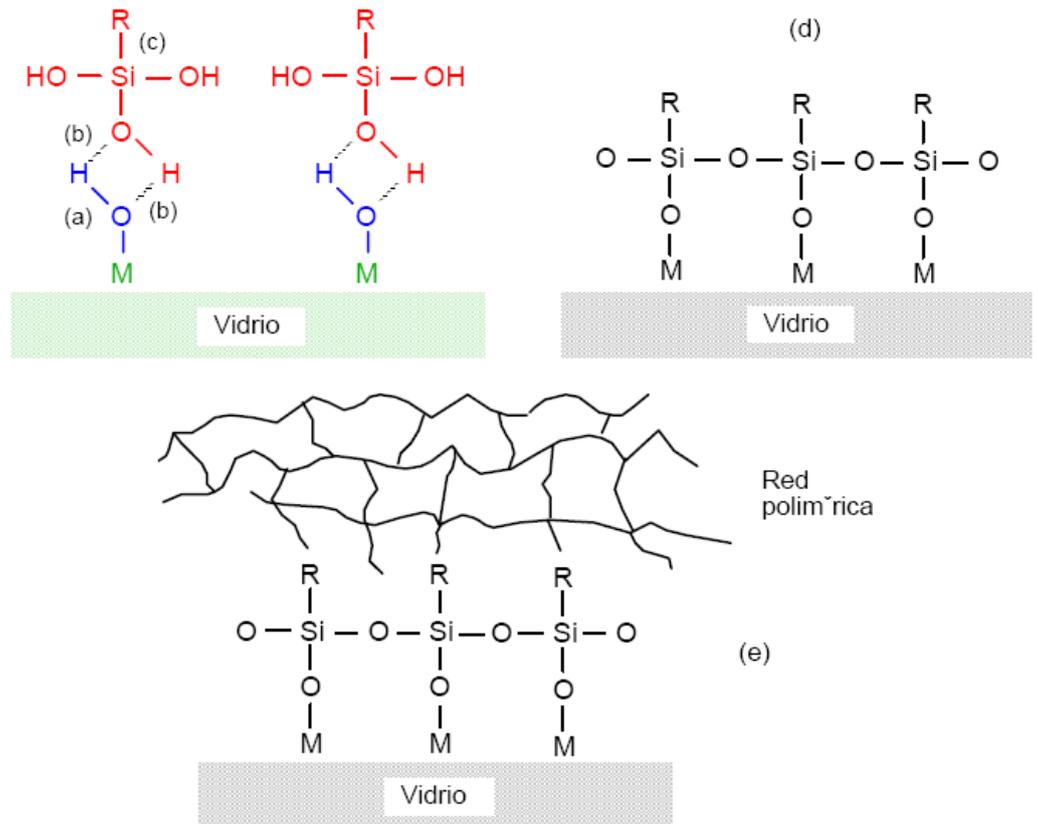


Figura 13. Unión química fibra-matriz.

Durante el curado de la resina, los grupos de PA reaccionan con cualquiera de los grupos funcionales R indicados en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Grupos funcionales (R) compatibles con PA [14].

| 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 | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ |
| 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 | $(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ |

En el siguiente capítulo se va a explicar la influencia de esfuerzos de fatiga en los componentes poliméricos de naturaleza termoplástica, ya que son especialmente sensibles a las sollicitaciones cíclicas.

1.2.3. Comportamiento en fatiga de materiales compuestos de matriz polimérica.

Como se ha expuesto con anterioridad, la adición de fibras a los materiales poliméricos termoplásticos introduce significativas mejoras en sus propiedades mecánicas. Los valores de rigidez y de resistencia son mucho más altos que los correspondientes a los del polímero sin reforzar. Asimismo, la resistencia ante los fenómenos de fluencia es mayor y su estabilidad dimensional es, generalmente, mejor. También la incorporación de fibras al polímero puede, a menudo, dotarle de un beneficioso incremento de la temperatura máxima de servicio [14].

Estas mejoras se obtienen sin sacrificar la procesabilidad de los materiales y pueden ser empleados en máquinas de moldeo por inyección convencionales, diseñadas para los termoplásticos no reforzados. Para ello, durante el procesado de los compuestos de fibra corta o discontinua no se controla el posicionamiento del elemento reforzante por lo que su orientación no es completamente ideal. Con todo, la distribución global es, generalmente, favorable y el moldeo por inyección, para este tipo de materiales, permite velocidades de producción altas, ofreciendo la posibilidad de fabricar piezas reforzadas con formas complejas para destinarlas a una gran variedad de aplicaciones.

El fallo de materiales estructurales bajo aplicaciones cíclicas de tensión o deformación es conocido como fallo por fatiga. El análisis macroscópico del comportamiento en fatiga de los materiales de naturaleza polimérica se realiza atendiendo a las metodologías establecidas para los materiales metálicos, a través de diferentes tipos de estudios mecánicos: determinación del límite de endurancia por medio de la técnica de Wöhler [15], comúnmente aceptada como curva S-N,

que define la relación entre el rango de la variación de tensión y el número de ciclos hasta el fallo final, o la caracterización de las condiciones, globales o locales, de propagación de fisuras.

Las heterogeneidades inherentes en la microestructura de la mayoría de los materiales, incluso sus propios elementos reforzantes, constituyen un campo de defectos aleatorio, tanto por su geometría como por su tamaño y orientación. La aleatoriedad de los defectos influenciada por la tensión impuesta provoca un complejo proceso de crecimiento e interacción de los mismos, que, finalmente, conduce a la formación de fisuras macroscópicas. Estas fisuras propagan durante un tiempo de un modo estable hasta alcanzar unas condiciones o un estado crítico en el que el crecimiento progresa de un modo inestable o incontrolado, produciendo la rotura del material. El tiempo de vida de un componente material está compuesto, por lo tanto, de dos estados: iniciación o formación de fisuras y su posterior propagación hasta rotura.

El estudio del comportamiento en fatiga de estos materiales se debe basar en los factores propios de este tipo de sollicitación, como son la frecuencia de aplicación de la carga, límites tensionales superior e inferior y forma de la onda de carga, es decir, aquéllos relacionados con la evolución en el tiempo de la sollicitación, que afectan a este comportamiento. Además, debe tenerse en cuenta que la naturaleza disipativa de los polímeros establece altas histéresis mecánicas. Debido a su baja conductividad térmica una elevada proporción del trabajo mecánico realizado se convierte en calor, lo cual complica en grado elevado el análisis de la fatiga, particularmente a elevadas frecuencias. Así, el comportamiento en fatiga de estos materiales, en función de su temperatura, aporta una información importante para el conocimiento de los fenómenos de fatiga.

En este apartado se va a exponer el comportamiento en fatiga de materiales compuestos de matriz polimérica, es decir, de polímeros termoplásticos capaces de sustentar, como elemento matriz, a fibras

reforzantes. A continuación, se analizará el efecto que los diferentes factores producen en el comportamiento del material matriz sin reforzar a nivel macroscópico. Se revisarán los condicionantes que, a escala microscópica, potencian los efectos que desencadenan los procesos de fatiga en el dicho material. Por último, se va a analizar el comportamiento en fatiga del material compuesto, constituido por una matriz polimérica de naturaleza termoplástica y por fibras cortas reforzantes de naturaleza cerámica, que diversifican y potencian el uso del material en diferentes campos de aplicación.

COMPORTAMIENTO MACROSCÓPICO.

La fatiga en diversos polímeros de ingeniería fue analizada por Herman y sus colaboradores en 1990 [16]. Las muestras poliméricas ensayadas presentaron roturas debidas a fallos térmicos cuando fueron sometidas a fuertes niveles tensionales al provocar un elevado calentamiento de histéresis. Asimismo, estudios realizados por Pétrault et al en 1993 [17] acerca del comportamiento en fatiga sobre la poliamida (PA) ponen de manifiesto un fuerte calentamiento térmico de histéresis, cuyos efectos son gobernados por la amplitud de las tensiones impuestas y por la frecuencia a la que son aplicadas. La rotura obtenida puede considerarse, por lo tanto, de origen termodinámico.

Cuando progresa el número de ciclos de carga variable aplicada sobre un material polimérico, su temperatura aumenta y se aproxima a una crítica de ablandamiento, característica de cada polímero termoplástico. En estas condiciones, que se alcanzan a partir de un determinado nivel de esfuerzos, dependiente de la frecuencia utilizada, el material se torna demasiado débil y blando, pudiendo la sollicitación aplicada superar la resistencia del material y producir su rotura. Sin embargo, cuando se aplican niveles de esfuerzos inferiores, la rotura de los materiales se produce tras un proceso de propagación estable de fisuras por fatiga, no habiéndose registrado en esta ocasión elevadas temperaturas en el seno de los mismos.

Así, dependiendo de la amplitud de la tensión y de la frecuencia de la aplicación del esfuerzo, el fallo por fatiga de algunos polímeros ha sido descrito por dos vías diferentes: fallo por fatiga térmica y fallo por fatiga mecánica. La primera conlleva un ablandamiento térmico en el que material fluye con facilidad precediendo a la propagación de la fisura que conduce al fallo. Este mecanismo requiere la aplicación de grandes amplitudes de tensión en un rango particular de frecuencias. A más baja amplitud de tensiones, en la segunda vía, se observa una propagación de la fisura por fatiga convencional. Al disminuir la frecuencia de la sollicitación de esfuerzos se produce una mayor tendencia a la rotura por fatiga mediante la propagación de fisura convencional aún a elevados niveles tensionales. De esta forma, cada material va a establecer unos rangos de variación de los parámetros frecuencia y amplitud de carga en los que se establecen por separado cada uno de los dos mecanismos de rotura por fatiga descritos.

FATIGA POR FALLO TÉRMICO.

Cuando el material polimérico es sometido a una variación de esfuerzos superior al nivel de tensiones crítico, se producen movimientos de los segmentos de sus cadenas moleculares, que modifican su conformación para adaptarse a la perturbación impuesta. Estos movimientos moleculares, localizados inicialmente en los grupos laterales de las cadenas poliméricas, se identifican como "transiciones o relajaciones viscoelásticas" en el polímero, y son características en cada material a unas temperaturas propias [18], [19] y [20]. Una parte de la energía producida es almacenada por el material como consecuencia de su deformación, pero los movimientos moleculares provocan un calentamiento por fricción, por lo que otra parte de la energía producida se consume irreversiblemente. La escasa conductividad térmica del material polimérico provoca que gran parte de la energía producida en forma de calor no se disipe, dedicándose a incrementar su temperatura.

La generación de calor en el seno del material depende del estado tensional aplicado, de la frecuencia impuesta, de las condiciones térmicas de partida y de la fricción interna. Por otro lado, la disipación de calor depende de la geometría y dimensiones de la probeta, así como de la conductividad térmica del material. El incremento térmico en el material, resultante del balance entre la generación y la disipación del calor, depende del calor específico.

Cuando la velocidad de transferencia de calor a los alrededores, por cualquiera de los mecanismos de transmisión, ya sea por conducción, convección o radiación, es inferior a la velocidad con que se genera el calor, se alcanzan las condiciones de inestabilidad térmica. En este caso, la temperatura del material aumenta, lo que conlleva que sus propiedades mecánicas disminuyan hasta que sus valores críticos alcancen el nivel de la carga aplicada, produciéndose la rotura. Este fenómeno se denomina fallo térmico.

La estabilidad térmica se alcanza cuando la velocidad con la que el calor es transferido a los alrededores desde la superficie de la probeta, por los mecanismos de transferencia anteriormente citados, iguala a la velocidad con que se genera en su seno. En este caso, la temperatura de la probeta se estabiliza en un valor constante y el material es capaz de soportar los ciclos de fatiga a los que es sometido.

La deformación de los polímeros termoplásticos aumenta, de forma importante, con el incremento de temperatura, que puede ser considerablemente alto a escala local. Wyzgosky y Novack [21], en 1990, observaron incrementos térmicos en el fondo de fisuras del nylon de alrededor de 50 °C. El elevado calor generado en la fatiga de este material se traduce en un incremento considerable de su temperatura local e incluso global, detectable superficialmente.

Los polímeros en general disponen de propiedades mecánicas que dependen del tiempo como resultado de su naturaleza viscoelástica. Por esta razón, cuando se aplica una tensión externa variable sobre los

mismos, éstos responden deformándose diferida o retrasadamente en el tiempo, con respecto al esfuerzo aplicado, acompañado de un calentamiento durante su

estiramiento. La energía necesaria para realizar ese trabajo se toma del propio sistema y la generación de calor se produce, como ya se ha comentado, por fricción al deslizar unos segmentos de cadenas poliméricas con respecto de los otros. En atención a ello, se han de realizar una serie de consideraciones energéticas del comportamiento mecánico en fatiga de los materiales de naturaleza polimérica.

Variación térmica asociada al comportamiento mecánico.

Desde el punto de vista termodinámico, se han establecido varios modelos de calentamiento térmico en base al balance entre la generación de energía de histéresis durante el proceso dinámico y el calor disipado a los alrededores, cuando un polímero es sometido a fatiga. La ecuación general que presenta la diferencia de temperatura entre el ambiente y la muestra se expresa como:

$$\Delta T = f(\dot{Y}Q, v/s) \quad [\text{Ecuación 1}]$$

La ecuación 1 pone de manifiesto que dicha diferencia se incrementa con el volumen de la muestra (V) y se reduce, principalmente, con la superficie de la probeta (S).

El factor $\dot{Y}Q$, definido la primera vez por Ferry [22] en 1961, representa la velocidad de disipación de energía de histéresis en forma de calor por ciclo y por unidad de volumen durante su vida en fatiga y viene dado según la relación:

$$\dot{Y}Q = \pi \cdot v \cdot D''(v, T) \cdot \sigma_0^2 \quad [\text{Ecuación 2}]$$

siendo $D''(v, T)$ la parte imaginaria de la acomodación compleja, D^* , definida a través de la siguiente expresión:

$$D^* = 1E^* = 1E \cdot e^{-i\delta} = D \cdot e^{-i\delta} = D \cdot \cos\delta - iD \cdot \sin\delta = D' - iD'' \quad [\text{Ecuación 3}]$$

que expresada en función de E' y E'' queda:

$$D^* = D' - iD'' = 1/E^2 \cdot (E \cdot \cos\delta - iE \cdot \sin\delta) = (E' - iE'')/E^2 \quad [\text{Ecuación 4}]$$

Es decir, D'' , y por lo tanto $\dot{Y}Q$, resulta proporcional a E'' , que a su vez es proporcional a la energía disipada en forma de calor.

Estudios experimentales llevados a cabo por Hertzberg [46] en 1980 muestran un buen grado de acuerdo con el modelo de calentamiento termodinámico previamente establecido, y corroboran la fuerte sensibilidad al aumento de temperatura en el material con la frecuencia y la tensión máxima aplicada sobre el mismo.

Si prevalecen las condiciones adiabáticas, esto es, todo el calor generado en el polímero se manifiesta como incremento de temperatura en el mismo y no se transfiere nada al entorno, entonces la velocidad de cambio de temperatura en el material viene dada por la expresión:

$$dT/dt = \dot{Y}Q / (\rho \cdot C_p) = (\pi \cdot v \cdot D''(\omega) \cdot \sigma_0^2) / \rho \cdot C_p \quad [\text{Ecuación 5}]$$

siendo ρ y C_p la densidad y el calor específico por unidad de masa del material, respectivamente.

En el caso más general, algo de calor se transfiere a los alrededores. Si T y T_0 son las temperaturas instantáneas de la probeta y del ambiente, respectivamente, la ecuación anterior puede modificarse para considerar la pérdida de calor a través de la superficie S , obteniéndose una expresión de la forma:

$$dT/dt = (\pi \cdot v \cdot D''(\omega) \cdot \sigma_0^2) / \rho \cdot C_p - (H \cdot S) / (\rho \cdot C_p \cdot V) \cdot (T - T_0) \quad [\text{Ecuación 6}]$$

donde S representa el área de la superficie, V el volumen de la probeta ensayada y H el coeficiente de transferencia de calor al entorno desde la superficie de la muestra.

En general, la sollicitación mecánica cíclica impuesta sobre el material polimérico genera una fricción intermolecular en su seno y un

aumento de la temperatura del mismo, así como de su velocidad de calentamiento. Ello conlleva una pérdida de energía mecánica, o energía de histéresis, que puede provocar su ablandamiento, si la sollicitación se realiza bajo niveles de deformación constantes, o bien, su alargamiento cuando la sollicitación se produce bajo esfuerzos alternos constantes. Por lo tanto, si el incremento de temperatura en el polímero progresa indefinidamente en el tiempo, se alcanza la inestabilidad térmica y su consiguiente rotura.

Sin embargo, cuando se verifican las condiciones de trabajo bajo las cuales se estabiliza la temperatura a lo largo del tiempo en el polímero y, por lo tanto, los efectos dinámicos, entonces la rotura sólo tiene lugar si sus defectos pueden crecer hasta alcanzar el tamaño necesario para crecer bajo la acción de las sollicitaciones aplicadas. De este modo, la rotura por fatiga se produce a través de los mecanismos mecánicos clásicos de fatiga en ausencia de elevaciones importantes de temperatura.

Fatiga por fallo mecánico.

Aunque no se generen las condiciones que evitan los fallos en fatiga de los materiales poliméricos causados por su ablandamiento térmico, se puede producir un proceso de fatiga mecánica convencional con un debilitamiento progresivo del material y su posterior rotura debida a la propagación de fisuras o defectos inherentes al mismo. Por lo general, las fisuras propagan de manera estable a lo largo de la sección normal a la sollicitación impuesta, aumentando paulatinamente los esfuerzos locales y globales netos aplicados hasta alcanzar la resistencia del material, lo que conlleva a su rotura brusca.

La frecuencia o velocidad de deformación con que se aplican los esfuerzos sobre un material viscoelástico es una variable de gran relevancia, que puede establecer, a un nivel de tensiones particular, el tipo de fallo por fatiga, ya sea térmico o mecánico. Una frecuencia de aplicación de esfuerzos alternos suficientemente baja sobre un polímero puede establecer su modo de rotura por fatiga puramente mecánica. Estudios realizados por Wyzgoski [21] en 1990 sobre el comportamiento

en fatiga de la PA 6.6, pusieron de manifiesto el acusado efecto de la frecuencia en su respuesta mecánica, incluso para valores de la misma inferiores a los que producen calentamiento de histéresis. Así, se pudo determinar una mayor velocidad de crecimiento de fisura por ciclo para las frecuencias más bajas, indicando, por lo tanto, que el tiempo bajo carga es un factor significativo en la cinética de fisuración. Este hecho indica que la fluencia viscoelástica establece, en este caso, un mecanismo importante en la propagación de la fisura por fatiga. De esta forma, fue posible cuantificar la velocidad de crecimiento de la fisura por ciclo como una función del tiempo bajo carga. Se pudo establecer, de acuerdo con los estudios realizados por Hertzberg y sus colaboradores, en 1975 [23], una relación de la citada fisuración en base a dos contribuciones diferentes. Una componente representa el crecimiento de la fisura debido al proceso real de la fatiga, de tal forma que cada ciclo introduce una cierta cantidad de daño y su consecuente extensión de grieta. Una segunda componente establece el crecimiento de la fisura como resultado de la fluencia viscoelástica, cuyo valor es proporcional al tiempo bajo carga. Esta relación matemática puede representarse según la siguiente relación lineal:

$$Da/dN_{total} = da/dN_{fatiga} + da/dt_{fluencia} \cdot (dt/dN) = da/dN_{fatiga} + (da/dt_{fluencia}) \cdot \tau \quad [\text{Ecuación 6}]$$

donde el factor dt/dN es el periodo de tiempo de la oscilación cíclica, τ , es decir, la inversa de la frecuencia ν .

Por lo tanto, para una variación tensional dada, una frecuencia de oscilación de carga elevada puede producir fuertes incrementos de temperatura en el polímero, erigiéndose, en este caso, el mecanismo de fallo térmico como el causante principal de la rotura. Sin embargo, cuando la frecuencia de la sollicitación es baja, los incrementos térmicos son menores y los mecanismos que producen el fallo del material son los de fatiga y fluencia acoplados, que dan lugar a una rotura por fatiga de

tipo mecánica. En este caso, el peso de la fluencia es mayor conforme decrece la frecuencia.

Micromecanismos de fatiga.

Los procesos de fractura de los polímeros son realmente complejos y dependen de muchos factores tales como la estructura, el ambiente al que se encuentran expuestos, la tensión, la deformación y el tiempo. En ellos, los micromecanismos de la rotura molecular son distintos para los diferentes tipos de estructuras y morfologías poliméricas.

En general, cuando un polímero sólido se deforma las moléculas deslizan relativamente entre ellas y tienden a desenroscarse, rompiéndose inicialmente los enlaces secundarios existentes entre ellas, debidos a las fuerzas de Van der Waals de atracción electrostática. Posteriormente, la rotura molecular, producida como consecuencia de la escisión de los enlaces primarios de tipo covalente, sucede si, por alguna razón, el deslizamiento relativo o flujo de cadenas moleculares se encuentra restringido debido a anclajes propios de la naturaleza estructural del material. En efecto, en un polímero semi-cristalino los cristales, o regiones de elevado ordenamiento de cadenas moleculares, pueden actuar como puntos de anclaje que restringen el flujo molecular. A su vez, los polímeros entrelazados químicamente encuentran dificultado el flujo debido a la presencia de cadenas moleculares adyacentes unidas mediante ligadura cruzada. También, incluso en polímeros amorfos de elevado peso molecular, los propios enredamientos moleculares pueden limitar el flujo, especialmente cuando el polímero se encuentra sometido a elevadas velocidades de deformación.

Parece razonable pensar que, tras la escisión o rotura de las cadenas moleculares, tenga lugar otro tipo de procesos que preceden a la rotura macroscópica del material. Durante la deformación del polímero, se van originando microhuecos que coalescen para constituir grandes cavidades o crazes que pueden dar origen a una fisura que, al propagar, produce la rotura del polímero.

La formación y el crecimiento de microhuecos se puede determinar empleando técnicas de rayos X. Zhukov y sus colaboradores [24] comprobaron que, en un polímero sometido a esfuerzos constantes durante un determinado periodo de tiempo, la concentración de microhuecos era la misma que la de radicales libres o trozos de cadena escindida, de tal forma que los microhuecos se generaban en los extremos de los trozos de las cadenas moleculares rotas.

El craze, considerado como defecto o pseudo-grieta, se inicia cuando una tensión de tracción aplicada sobre el material polimérico origina microhuecos en regiones de elevada concentración de tensiones ocasionadas como consecuencia de la presencia de cualquier tipo de heterogeneidad, ya sean propias de la estructura molecular, como los extremos de cadenas moleculares escindidas, o ajenas como partículas de polvo, fisuras, refuerzos, oclusiones o burbujas de aire [25].

La importancia del pseudo-agrietamiento radica en que con frecuencia es un precursor de la rotura frágil. A pesar de que se desarrolla una considerable deformación plástica y absorción de energía local en la iniciación, crecimiento y desarrollo del craze, el mecanismo se encuentra fuertemente localizado y confinado en un pequeño volumen de material. Sin embargo, se debe asumir que si se iniciasen pseudo-grietas en una región de volumen lo suficientemente representativa del polímero, asociado a un mecanismo de deformación múltiple, el correspondiente estado de multicrazing podría contribuir a una respuesta más tenaz y dúctil del material [26].

Cuando un material polimérico es sometido a esfuerzos de tracción es usual observar el crecimiento de pseudo-grietas antes de que suceda la rotura. Los crazes actúan como fisuras desde el punto de vista que presentan forma de cuña afilada y se desarrollan perpendicularmente a la dirección de la tensión aplicada. Sin embargo, se diferencian de las fisuras en que pueden contener material polimérico estirado de forma orientada perpendicularmente a su plano, es decir, paralelamente a la dirección de la aplicación de la tensión. De esta forma, las pseudo-grietas son capaces de soportar cierta tensión, al

establecer puentes de material entre ambos labios, es decir son fisuras cohesivas.

Un esquema de la morfología de un craze se puede apreciar en el gráfico de la Figura 14, donde se representa una idealización del camino de propagación de la fisura de fatiga generada a través del mismo.

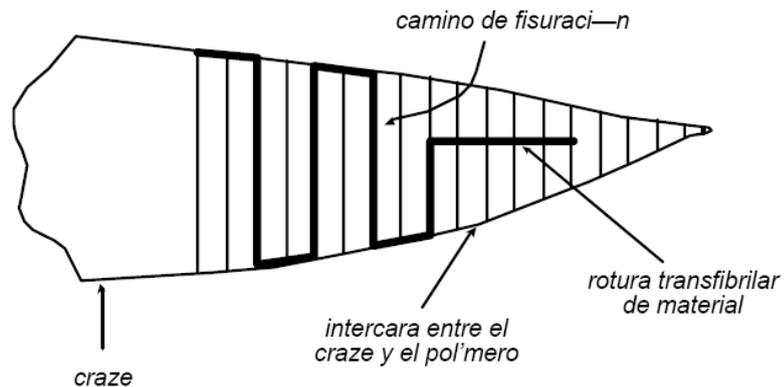


Figura 14. Camino de fisuración a través del craze [27].

La estructura de los crazes fue estudiada por Kambour [28], quien empleó sistemas de medidas ópticas usando el ángulo crítico de la reflexión total en la interfase craze-polímero para establecer el índice de refracción del craze. A partir de ello, mostró que la pseudo-grieta estaba constituida, aproximadamente, de un 50% de polímero y de un 50% de huecos. De esta forma, la zona de crazes se revela como un conjunto de fibrillas cilíndricas de aproximadamente 20 μm de diámetro, separadas por huecos que son los responsables de la baja densidad del sistema.

En la Figura 15, se representa el esquema del bosque de fibrillas cilíndricas orientadas perpendicularmente a la superficie del craze. Esta misma tipología de estructura se determinó empleando diversas técnicas como microscopía electrónica de transmisión realizada por Kambour [29] u observación directa de microtomías realizada por Beaham [30].

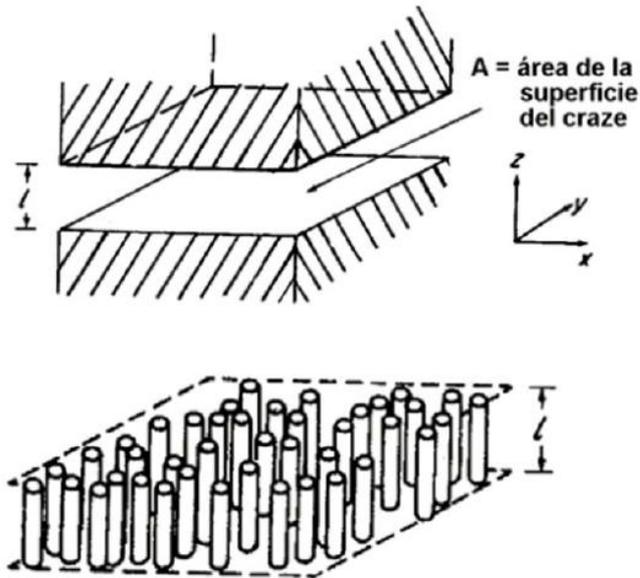


Figura 15. Disposición de fibrillas en un craze [31].

Los crazes dispersan la luz, ya que el índice de refracción de la matriz, el de las microfibrillas y el del aire difieren, siendo, además, el tamaño del craze superior al de la longitud de onda de la luz visible [$\lambda_0 = (0.4-1.1) \mu\text{m}$]. Esta dispersión de la luz produce un blanqueo del material conocido como stress whitening [32].

Existe una teoría que establece la dinámica del crecimiento de pseudo-grietas formadas por crazes que es consistente con la evidencia empírica. Estudios realizados por Argon et al [33] proponen que el frente del craze avanza según un mecanismo de inestabilidad de menisco en el que las crestas en el fondo del craze se producen por la rotura repetitiva de la interfase cóncava aire-polímero, tal como se ilustra en la Figura 16. En la misma, se presenta el perfil del extremo de la pseudo-grieta (a) y una visión de la sección recta en el plano del crazing en la que se muestra el avance de la grieta y la morfología resultante (b), (c) y (d). Donald et al [34] obtuvieron para el poliestireno (PS), a través de medidas realizadas empleando técnicas de transmisión electrónica de barrido, distancias entre fibrillas a lo largo del craze de 20 a 30 nm.

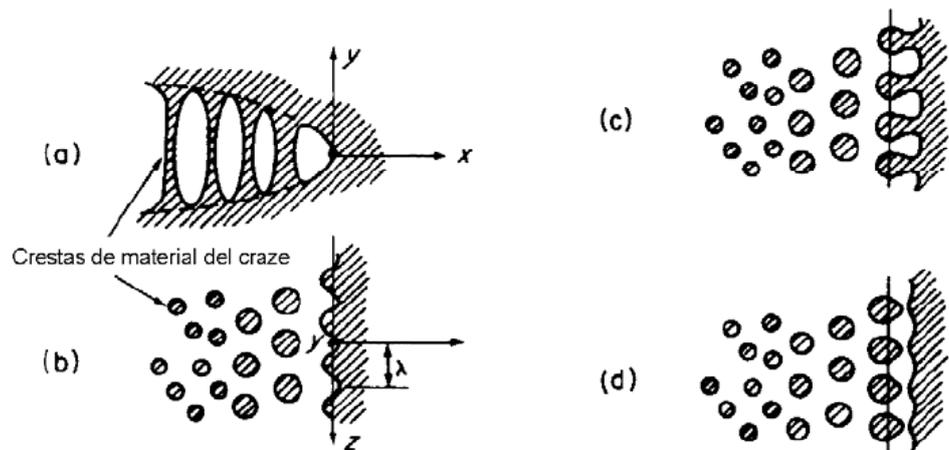


Figura 16. Esquema de una pseudo-grieta [29].

Un tratamiento teórico de este modelo predijo que la velocidad de crecimiento de la pseudo-fisuración o del craze en estado estacionario se relacionaría con la 5ª o la 6ª potencia de la tensión máxima aplicada. Este tipo de predicción fue consistente con los resultados experimentales obtenidos con poliestireno (PS) y con polimetil-metacrilato (PMMA).

Durante la sollicitación cíclica impuesta en el proceso de la fatiga, la combinación de los esfuerzos aplicados y el aumento de temperatura generado en el material polimérico provoca un estiramiento de las microfibrillas que constituyen los crazes existentes en su seno. La excesiva deformación sufrida por las microfibrillas a escala local, durante el proceso dinámico de fatiga, precede a la rotura de los crazes y se constituyen, de esta forma, fisuras o grietas convencionales sin capacidad portante de carga, cuyo posterior crecimiento causado por la aplicación de los ciclos de carga o deformación reduce la resistencia del material y conduce a su rotura final.

1.2.4. Comportamiento en fatiga de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra.

COMPORTAMIENTO MACROSCÓPICO.

Anteriormente se apuntó que la adición de fibras a los polímeros introduce significativas mejoras en sus propiedades mecánicas principalmente, de tal forma que los valores de resistencia mecánica y rigidez se ven claramente incrementados, con relación a los

correspondientes a los del polímero sin reforzar. En el gráfico de la Figura 17 se puede apreciar el efecto producido por el refuerzo de fibra en probetas de polisulfona (PSF) moldeadas por inyección, ensayadas en fatiga a temperatura ambiente hasta su rotura por Mandell et al [35]. El diagrama presenta la relación entre el esfuerzo máximo aplicado (σ_{max}) y el tiempo de vida (N_f , ciclos hasta la rotura) del material sin reforzar y reforzado en distinto grado con fibra corta de vidrio y con un 40% de fibras cortas de carbono.

En todos los casos, se aprecia que, con independencia de la existencia o no del refuerzo, e incluso de su cuantía, bajo el efecto de tensiones máximas elevadas la rotura se obtiene a través de mecanismos ocasionados por la presencia de altas deformaciones, favorecidas por incrementos térmicos importantes, que potencian el fallo térmico y la fluencia en el material. Sin embargo, para tensiones máximas aplicadas bajas, la rotura en el material se obtiene a través de mecanismos convencionales de fatiga mecánica, donde no se involucran efectos térmicos significativos. El aumento de resistencia mecánica del material, introducida por el refuerzo, establece un incremento de la resistencia a la fatiga, tanto más acusado cuanto mayor es la proporción del refuerzo.

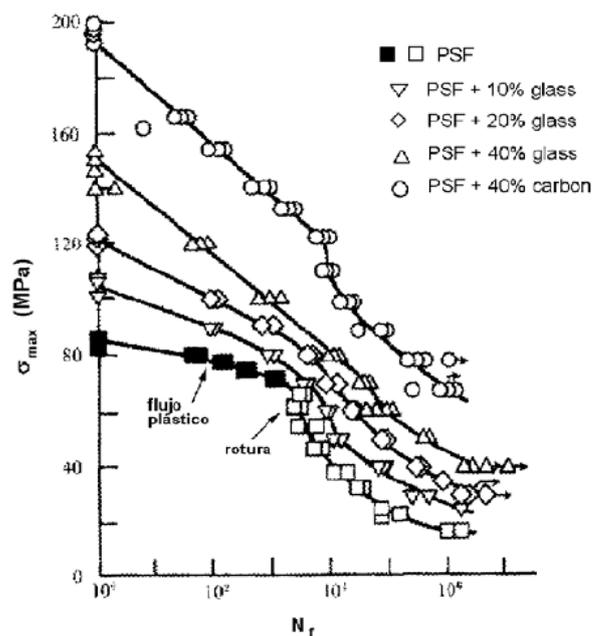


Figura 17. Efecto del refuerzo en el comportamiento en fatiga.

En los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras, la pérdida de adherencia entre la matriz y el refuerzo ocurre tras un número pequeño de ciclos incluso a un modesto nivel de tensiones. Esta secuencia consta de tres etapas que se producen de forma sucesiva: inicialmente se produce el despegue de las fibras con respecto de la matriz, el fenómeno se denomina "debonding"; a continuación se produce la fisuración del material y por último su rotura. Cuanto mayor es la amplitud del estado tensional, menor es el número de ciclos necesarios para alcanzar y desarrollar cada etapa.

Si el material es translúcido, la evolución del daño de fatiga puede ser detectado visualmente. Los primeros síntomas son que el material se torna opaco, haciéndose esta propiedad cada vez más intensa y de carácter permanente. Eventualmente, la fisuración de la resina matriz se hace visible pero el componente es aún capaz de soportar la carga aplicada hasta que la intensidad del daño localizado causa la rotura del componente. Sin embargo, la aparición inicial de fisuras en la matriz limita el uso del componente por razones de seguridad o simplemente por motivos estéticos.

Cuando sobre un material polimérico reforzado con fibras cortas de vidrio se aplican esfuerzos alternos de tracción, se desarrollan en el mismo una serie de pseudo-agrietamientos que se hacen visibles cuando se manifiestan en la superficie. En estas condiciones se aprecia una textura superficial rugosa en la probeta ensayada que, usualmente, se denomina "piel de elefante". La densidad de estas estrías superficiales se hace más acusada cuanto más elevadas son las cargas cíclicas aplicadas sobre el material, estableciéndose un grado de deterioro mayor.

El mecanismo de pseudo-agrietamiento es un proceso localizado de generación de huecos y, por lo tanto, acontece con un incremento de volumen. Esta última propiedad ha sido empleada por científicos investigadores como Leach y Moore [36], en 1985, para calcular la pérdida de adherencia entre una matriz de PA y el refuerzo de fibra de vidrio corta, determinando el incremento de volumen en la muestra

ensayada como una función de la deformación axial experimentada por la misma.

Beardmore y Rabinowitz [37], en 1985, contemplaron el pseudo-agrietamiento con respecto a la iniciación de la fractura como un fenómeno de superficie. A tenor de que el crecimiento de pseudo-grietas es continuo y dependiente del tiempo, la porción del craze situado en las proximidades de la superficie constituye la última etapa en su desarrollo, generando una fisura o defecto de borde, y representaría el inicio del proceso de la fisuración por fatiga, puesto que actuaría, macroscópicamente, como una entalla superficial.

Sato [38] estudió la fractura de la PA 6.6 reforzada con fibra de vidrio corta, realizando ensayos de tracción y empleando técnicas de emisión acústica. La evidencia de fisuras interfaciales entre la fibra y la matriz se observó en todos los rangos de carga analizados, si bien, la microfisuración previa de la matriz fue siempre detectada con anterioridad a la rotura del compuesto. Las emisiones acústicas percibidas durante los procesos de carga se clasificaron en dos grupos, atendiendo al valor del esfuerzo aplicado. Las amplitudes de señal bajas corresponden a la fisuración de la intercara fibra-matriz, mientras que las altas al agrietamiento de la matriz. La observación mostró que, a niveles de esfuerzos relativamente bajos, se inicia un daño interfacial significativo, mientras que el nivel tensional de la matriz, en el momento del fallo del material compuesto, está próximo al valor de su tensión de fluencia. La rotura de la matriz sin deformación acusada, en relación al material sin reforzar, es debida al efecto de entalla realizado por el daño de la interfase y por la supresión del flujo del material provocado por la presencia de fibras adyacentes. Este proceso explica el fallo del material de modo frágil, en contraste con la ductilidad y gran deformación exhibidas por el polímero sin reforzar. Asimismo, se confirmó que las fibras reforzantes embebidas en la matriz termoplástica no rompieron en el momento del fallo.

COMPORTAMIENTO MICROSCÓPICO.

Lang et al [38] en 1987 y Karbhari et al [34] en 1989 describieron los mecanismos de fallo producidos en materiales compuestos de matriz polimérica termoplástica, reforzados con fibras cortas alineadas en la dirección del eje del esfuerzo. Para ello, realizaron ensayos de tracción y de fatiga en tracción sobre los materiales reseñados. La secuencia que establece el mecanismo de fallo de estos materiales compuestos es la que se describe a continuación:

1. Iniciación de fisuración: tanto en los ensayos estáticos como en los de fatiga, inicialmente y debido a la concentración de tensiones asociada a la presencia de los finales o extremos de las fibras, éstos se convierten en los primeros lugares de iniciación de daño, apreciándose una iniciación de fisura en dichas zonas. De esta forma, se producen una serie de debilitaciones locales, donde los esfuerzos tangenciales o de cizalla adquieren un valor máximo. En la Figura 18, se ha representado este mecanismo, donde se aprecia la pérdida de adherencia asociada a la fibra (I) y la formación de huecos posterior (II).

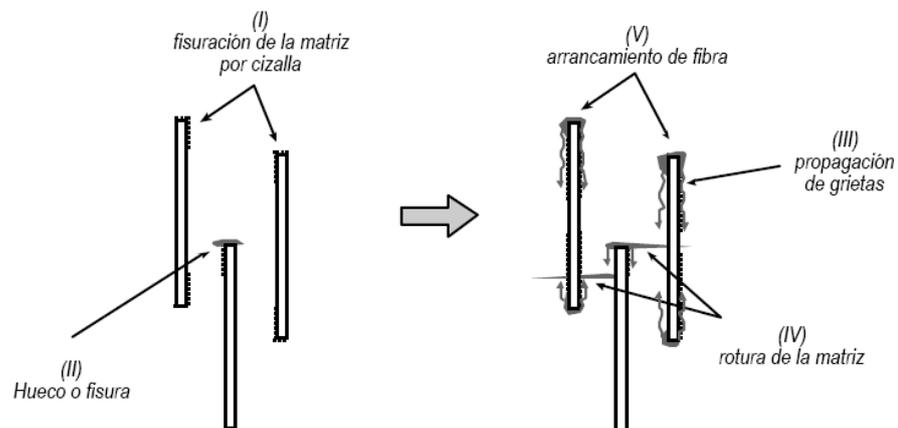


Figura 18. Esquema del mecanismo de fisuración.

2. Crecimiento estable: como se aprecia en la Figura 18, la grieta propaga en la matriz, iniciándose a lo largo de la interfase (representación III) y desarrollándose, posteriormente, en la matriz en la dirección perpendicular al esfuerzo aplicado (representación IV). En general, la velocidad de crecimiento de la misma varía con el grado de

alineamiento u orientación de la fibra, con la carga aplicada y con la fortaleza del agente enlazante entre la matriz y el refuerzo. La pérdida de adherencia secuencial con las fibras adyacentes sucede, principalmente, para aquéllas cuyos extremos se encuentran cerca del plano principal de la grieta. El aumento de la fisura, bajo estas circunstancias, puede ocurrir por crecimiento y coalescencia de estas zonas dañadas entre sí y con la fisura principal, como se indica más detalladamente en la Figura 19. La formación de la grieta conlleva el arrancamiento de la fibra, normalmente de uno de los labios de la misma (representación).

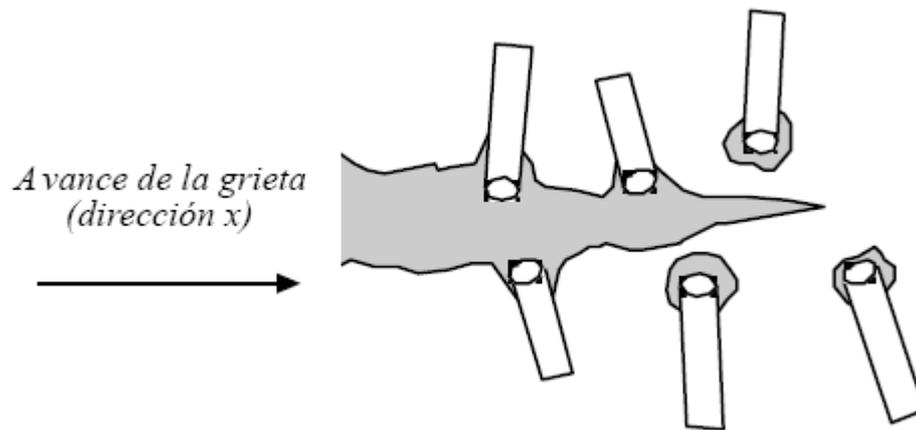


Figura 19. Coalescencia de zonas dañadas con la fisura principal.

En los casos donde la grieta producida por el efecto de la fatiga se aproxima a fibras cuyos extremos están lo suficientemente alejados del plano principal de la fisura y, por lo tanto, en regiones de tensiones más bajas, la pérdida de adherencia puede suceder antes en cualquier zona a lo largo de la fibra en el frente de la fisura. Tal fenómeno de pérdida de adherencia localizada en zonas de la fibra fuera de los extremos, que puede originar incluso la rotura de las mismas, tiene lugar, asimismo, por los efectos de la concentración de tensiones asociadas a fibras adyacentes. Esta situación se muestra en el esquema de la Figura 20.

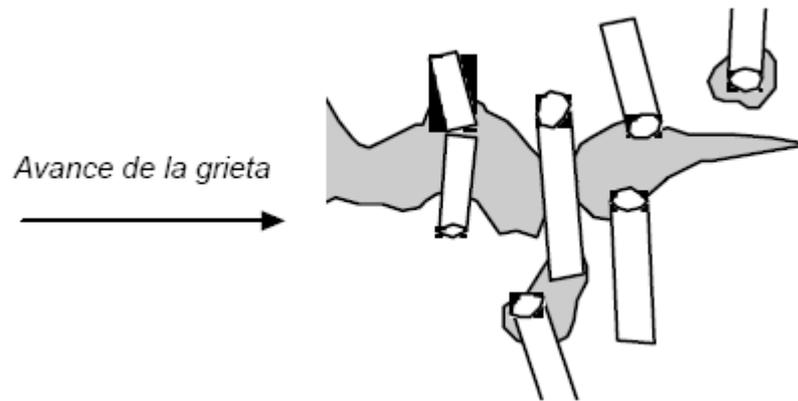


Figura 20. Pérdida de la adherencia a lo largo de las fibras.

En cualquier caso, independientemente de dónde se produzca primero la pérdida local de adherencia, el proceso de la fatiga continuada provoca la propagación de microfisuras de cizalla a lo largo de la interfase fibra-matriz que debilita su unión y favorece la separación entre el refuerzo y la matriz.

En alguna región presente en el avance de la grieta, cuando la interfase está suficientemente debilitada, las fibras pueden deslizar, al menos en parte, siguiendo el movimiento de uno de los labios, como se indica en el esquema de la Figura 21. Cuando las fibras no se rompen pueden puentear los dos labios de la fisura y soportar alguna tensión aplicada debido a la transferencia de carga de la matriz a la fibra a través de fuerzas de fricción por medio de la interfase aún intacta.

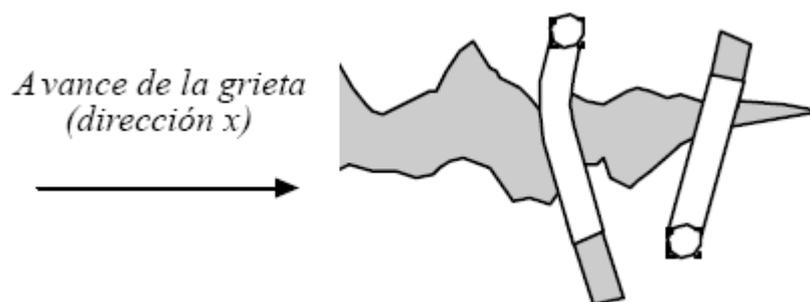


Figura 21. Formación de una fisura cohesiva con arrancamiento parcial de fibras.

Crecimiento inestable y rotura: finalmente, se produce un crecimiento rápido e inestable de la grieta que precede a la rotura final del componente cuando se alcanza su resistencia. Esta última fase se desarrolla en el último ciclo de carga si el material se encuentra sometido a fatiga y el tipo de rotura que resulta es comparable al obtenido en un ensayo de tracción estático. Observando el aspecto final del material se aprecia que las fibras se arrancan quedando en uno de los labios de la fisura o se rompen.

Observaciones realizadas a través de técnicas de microscopía electrónica de barrido por Lang [38] muestran las diferencias entre las superficies de fractura obtenidas en ensayos de tracción simple y de fatiga en tracción-tracción. En la superficie de rotura de las probetas ensayadas en condiciones estáticas se observó una única morfología predominante, caracterizada por la presencia masiva de fibras no rotas arrancadas de la matriz. Sin embargo, sobre la superficie de rotura de las probetas ensayadas a fatiga se verificó la existencia de dos zonas morfológicamente diferenciadas: una zona de fatiga, en la que se produjo el crecimiento estable de la fisura y otra de rotura producida durante el último ciclo del ensayo. En zona de fatiga existe un mayor grado de rotura de fibras que en la zona correspondiente a la rotura última. El fallo por tracción o cizalla asociado al avance de la fisura por la matriz o por la interfase fibra-matriz tiene lugar en la zona ascendente en tracción de la onda de carga. Sin embargo, la rotura de la fibra tiene lugar por flexión o pandeo, durante la zona de descarga de la onda, ya que se originan tensiones de compresión en la zona de daño del fondo de la fisura al cerrarse. En el esquema de la Figura 22, se muestra la secuencia del daño producido en la zona de fatiga debido al avance de la fisura, en función del estado del ciclo de carga

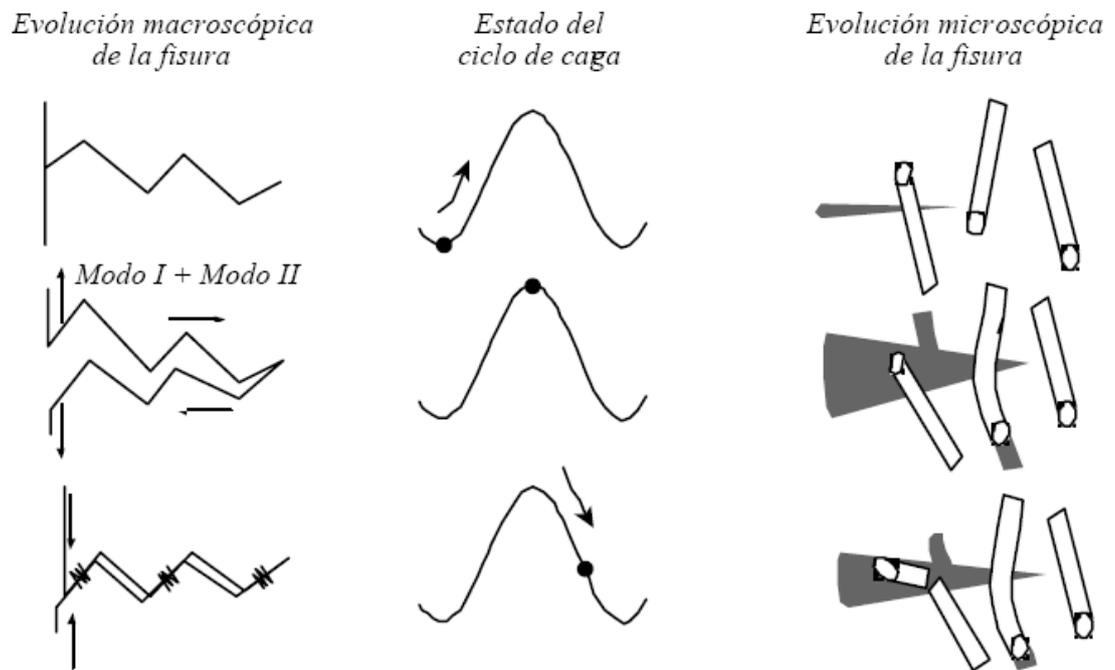


Figura 22. Evolución del daño en función de la posición del ciclo de carga.

Asimismo, se detectaron variaciones del fallo de la interfase: en los ensayos de tracción se comprobó la presencia de material matriz recubriendo a las fibras, mientras que en los ensayos de fatiga las fibras no aparecen con dicho recubrimiento, sino que muestran un aspecto superficial liso y limpio. Este hecho, sugiere que la formación de microfisuras de cizalla y su crecimiento tiene lugar, directamente, en la interfase y no en la matriz, demostrando el efecto adverso de la carga cíclica sobre la resistencia del enlace establecido por la interfase.

También, en fatiga se aprecia una diferencia notable en el comportamiento de la matriz entre el crecimiento de fisura estable y la propagación de fisura por fatiga, siendo en este último caso donde se observa una ductilidad de la matriz más elevada, a escala local, debido al incremento térmico propio del proceso que habilita la posibilidad de que se generen crazes en su seno.

Por ello, en el proceso de la fatiga se pueden distinguir dos mecanismos claramente diferenciados, que establecen el fallo de materiales poliméricos termoplásticos reforzados con fibras cortas. Por un lado, prevalece la iniciación y el posterior crecimiento de una fisura, establecidos en los párrafos anteriores, y, por el otro, existe una degradación general del material sin existir la presencia de una grieta predominante. La mayor o menor presencia de uno u otro se deben principalmente a dos causas:

1. En primer lugar a la deformabilidad de la matriz que se puede ver afectada por factores externos ambientales como la humedad o la temperatura, siendo, en este caso, el fallo por fatiga producido principalmente por causas térmicas, cuyos mecanismos fueron revisados previamente. Horst y Spoomaker [39] establecieron, en 1996, una adaptación de los micromecanismos del fallo por fatiga de la PA reforzada con fibra de vidrio corta. Las fisuras en el componente permanecen puenteadas a través de material de matriz plásticamente deformada por estiramiento y/o por fibras, hasta el momento de la rotura final, como se muestra esquemáticamente en la Figura 23. Este mecanismo se encuentra acelerado cuando la matriz de PA, que presenta un marcado carácter higroscópico, incrementa su grado de humedad, de tal modo que el aumento del contenido de agua en su seno incrementa su ductilidad.

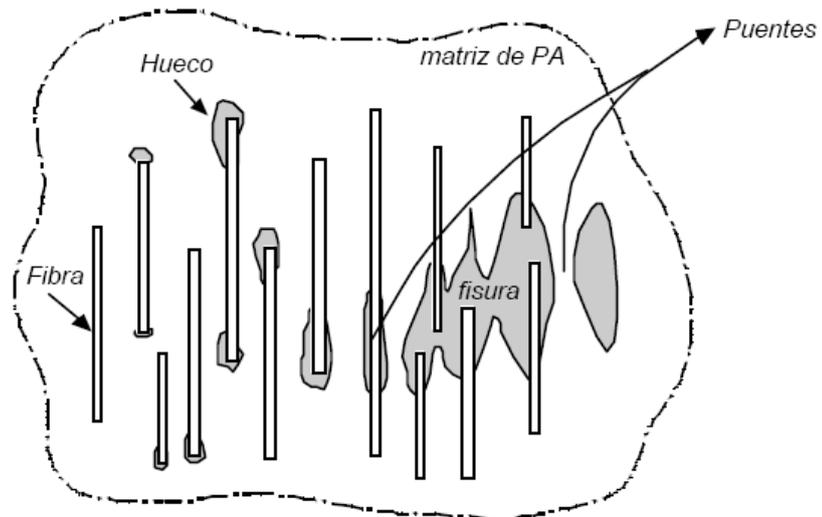


Figura 23. Evolución de la microfisuración de la matriz.

2. En segundo lugar, al grado de fortaleza del agente que establece la unión entre la matriz y el refuerzo. En general, en la zona de fatiga la fisura propaga por la interfase fibra-matriz por formación y coalescencia de microhuecos y microfisuras, debido a la agresividad de las fluctuaciones de carga sobre la resistencia del enlace fibra-matriz. Sin embargo, se comprobó que cuando existe buena adhesión entre los dos constituyentes del material compuesto, en la zona de rotura las fibras aparecen recubiertas de una capa de interfase, por lo que se desprende que el fallo se produce en la matriz adyacente. En el caso de que el material compuesto no presente un buen agente adhesivo, que asegure una unión óptima entre la fibra y la matriz, la fisura propaga por la interfase tanto en la zona de fatiga como en la zona de rotura del material.

Asimismo, en el mecanismo de generación de grietas por fatiga en el material, no sólo está presente el despegue de las fibras con respecto de la matriz a través de esfuerzos de cizalla y posterior rotura de la misma sino que, además, se contempla como condicionante la resistencia a la tracción de la interfase [40]. El daño inicial ocurre en el extremo de la fibra y a continuación se produce el despegue de las fibras circundantes donde las tensiones tangenciales en la interfase son altas. La descarga de las fibras incrementa la tensión en la matriz la cual

responde deformándose. Esta deformación de la matriz se inhibe por el enlace establecido con las fibras de los alrededores que provocan la contracción lateral de la matriz. Este suceso provocará una tensión de tracción en la interfase haciéndola fallar por fatiga en tracción. Por lo tanto, la concatenación de sucesos, que favorecen la formación y el crecimiento de la fisura del material compuesto, puede ser la que se indica de modo esquemático en la Figura 24.

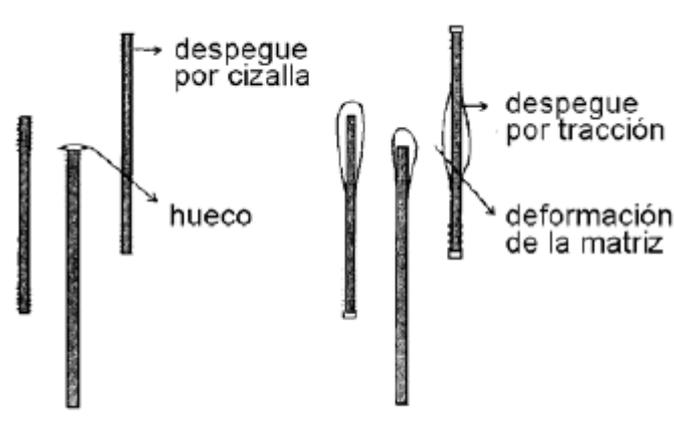


Figura 24. Evolución de la rotura del material compuesto [35].

En este capítulo se comentado los posibles mecanismos de rotura térmicos y mecánicos, aislados o acoplados, existentes en materiales poliméricos en general, y de PA en particular, sin refuerzo y reforzados con fibras cortas, cuando son sometidos a la acción de cargas o deformaciones oscilantes.

También existen numerosos estudios que establecen los condicionantes del fallo por fatiga bajo efectos térmico-mecánicos, que en los materiales de carácter viscoelástico se traduce en un problema acoplado de fatiga y de fluencia.

1.2.5. Problemática y objetivos.

El conocimiento que se tiene sobre la combinación de los efectos de fluencia y fatiga debido a la repetición cíclica de una tensión media constante debe ser considerado. Como se ha mencionado en este capítulo, la temperatura es un fenómeno de gran influencia en el fenómeno de la fatiga, ya que condiciona la vida en servicio del material. Si, además, se tiene en cuenta la temperatura ambiente, como por ejemplo en desiertos o zonas de temperaturas elevadas, puede agravarse aún más la situación ya que podría desembocar en un aumento de temperatura excesivo que, al estar cercano o por encima de la T_g produjese un debilitamiento de la pieza.

Por todo lo expuesto con anterioridad, el interés de estos materiales es que puedan certificar unas condiciones óptimas de servicio a lo largo de su vida útil. Debido a esto, y ya que las condiciones de fatiga y temperaturas elevadas vienen impuestas, se pretende buscar algún tipo de alternativa para “refrigerar” la pieza.

La alternativa que a continuación se plantea es la de aditivar nuestra pieza de matriz polimérica con un material que cumpla con el requisito de hacer que la temperatura de la poliamida se vea reducida mientras se encuentra bajo la influencia de fenómenos de fatiga y fluencia.

1.2.6. Materiales de cambio de fase y aplicaciones.

INTRODUCCIÓN.

Existen diversos factores que actúan cuando un sólido funde o un líquido solidifica. Así pues, un cambio de fase implica transferencia de calor e incluso, puede implicar transferencia de masa, subenfriamiento, absorción o cesión de calor latente.

Tanto la fase sólida como en la fase líquida de un material están caracterizadas por la presencia de fuerzas de cohesión, debidas a la cercanía entre los átomos que las componen. En la fase sólida, las

moléculas vibran alrededor de posiciones fijas de equilibrio, mientras que en la fase líquida estas moléculas pierden esas posiciones. La representación macroscópica de esa energía de vibración es lo que conocemos como energía térmica, la temperatura. Todos los materiales en estado líquido son más energéticos que en estado sólido, por lo que deberán adquirir una cierta cantidad de energía para superar las fuerzas de cohesión existentes en la estructura del sólido. A esta energía se la conoce como calor latente de cambio de fase (h_f) del material y representa el salto de energía (salto entálpico) entre las fases líquida y sólida. Como conclusión directa, se obtiene que para la solidificación de un material en estado líquido será necesario la cesión de calor latente.

El paso de una fase a otra, es decir, el punto de absorción o cesión de calor latente tendrá lugar en torno a la temperatura de fusión del material, que dependerá de la presión y de otras variables termodinámicas.

Cuando a lo largo de este proyecto se haga referencia a materiales con un alto calor de cambio de fase, válidos para la acumulación de energía, se utilizarán las siglas PCM (Phase Change Material o Material de Cambio de Fase).

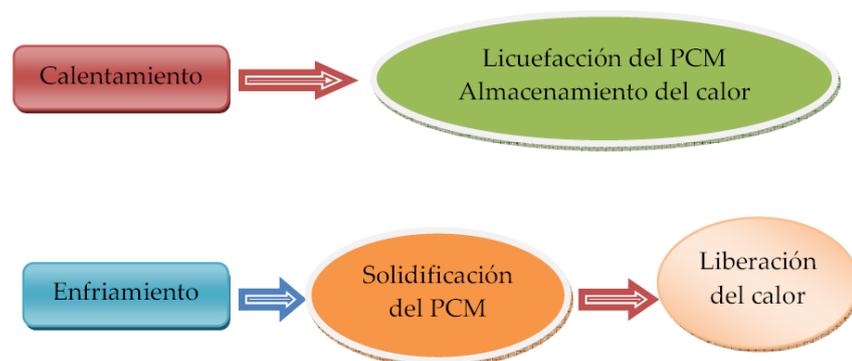


Figura 25. Funcionamiento del PCM.

APLICACIONES.

Las principales aplicaciones que tienen estos materiales vienen definidas por [44]:

- Su alta capacidad de almacenaje de energía en forma de calor. Almacenar calor en un momento determinado para disponerlo más tarde. Esto permite obtener una gestión térmica más eficiente. Por ejemplo, en el ámbito de la construcción, en un sistema colector solar, durante el día se almacenaría el exceso de calor y se dispondría por la noche y justo al día siguiente cuando no hay radiación solar.
- Sus prestaciones como termorregulador para reducir las oscilaciones térmicas de un espacio, en torno a la temperatura de cambio de fase del PCM. Con esto se consigue reducir la dependencia con los sistemas de climatización convencionales y por tanto un ahorro energético. Por ejemplo en viviendas, para reducir las oscilaciones de temperatura en torno a la temperatura confort (22 °C).

A continuación se enumeran algunas aplicaciones específicas donde han sido utilizados los PCM:

- Almacenaje térmico de energía solar.
- Almacenaje pasivo en edificios, para obtener temperaturas de confort constantes.
- Para enfriamiento (banco de hielo).
- Obtención de agua caliente sanitaria (ACS).
- Mantenimiento de temperaturas constantes en habitaciones con ordenadores y dispositivos eléctricos.
- Protección térmica de alimentos durante el transporte.
- Protección térmica de productos agrícolas (vino, leche, verduras, etc).
- Protección térmica de dispositivos electrónicos, evitando sobrecalentamientos.
- Reducción de fatiga térmica en dispositivos.

- Aplicaciones médicas: protección térmica para el transporte de sangre, mantenimiento de la temperatura de la mesa de operaciones, terapias de frío-calor.
- Refrigerante de máquinas.
- Obtención de confort térmico en vehículos.
- Amortiguación de los picos de temperaturas exotérmicos en reacciones químicas.
- Plantas de energía solar.
- Sistemas aeroespaciales.

En el ámbito de la climatización, los principales referentes del sector apuestan por la tecnología de cambio de fase, que ofrece importantes mejoras desde el punto de vista energético, factor vital para ser competitivo en el mercado. En el pasado mes de diciembre, la marca Daikin de climatización lanzó al mercado un producto bajo la referencia VRV IV, que incluía material de cambio de fase, que actúa como elemento de acumulación de calor, que proporciona energía para descongelar la unidad exterior, al mismo tiempo que ofrece una calefacción para mantener las condiciones de confort en el interior. La energía necesaria para el descarche de la batería exterior se almacena en el elemento acumulador de cambio de fase durante la operación de calefacción normal [45] (Anejo IV).

Hoy en día la industria textil hace uso de materiales microencapsulados para mejorar las propiedades de los productos terminados. Una aplicación cada vez más utilizada es la incorporación de materiales con cambio de fase micro encapsulados (PCM). Los materiales con cambio de fase absorben y liberan calor en respuesta a cambios en las temperaturas del entorno. Cuando la temperatura aumenta, el material con cambio de fase se funde, absorbiendo el exceso de calor, y se siente genial. Por el contrario, cuando las temperaturas descienden, el PCM libera calor que se solidifica y se siente caliente. Esta característica de los materiales con cambio de fase micro encapsulados puede aprovecharse para aumentar el nivel de

confort para los usuarios de equipos deportivos, equipos militares, ropa, ropa de cama, materiales de construcción, y muchos otros productos de consumo. Los PCM micro encapsulados incluso han sido utilizados en la sistemas de protección térmica patentados por la NASA (National Aeronautics and Space Administration) para las naves espaciales.

Como se ha podido comprobar, las tecnologías de micro encapsulación abarcan un amplio rango de aplicaciones en diversidad de sectores industriales, con posibilidad de incorporación de diferentes compuestos.

En relación a los materiales concambio de fase (PCMs), como se ha descrito anteriormente, son numerosas las aplicaciones en el sector textil; no obstante, en los últimos años han incrementado las potenciales aplicaciones en otros sectores industriales.

No obstante, el uso principal de los productos micro PCM se encuentra en el revestimiento de telas y espumas para la industria textil. El material de revestimiento tiene amplias aplicaciones para su uso en prendas de vestir varias, tales como ropa interior y exterior, guantes y calzado. Estos productos de uso final, que contienen micro PCMs, trabajan absorbiendo el exceso de calor del cuerpo, almacenando el calor, y lo liberan de nuevo al cuerpo cuando sea necesario [3].

Un ejemplo serían los micro PCM empleados en chaquetas de esquí, que inicialmente absorben el calor corporal (el PCM funde dentro de la cápsula) y lo almacena hasta que la temperatura del cuerpo baja debido a la temperatura ambiente, desprendiendo calor para regular la temperatura y proporcionar confort.

En el sector textil, los micro PCMs se han incorporado a la ropa, calzado, fundas para muebles, colchones, ropa exterior, uniformes militares, ropa de trabajo, sillas para bebé, etc. para la regulación de la temperatura.

Recientemente, Grahremanzadeh [46] analiza la mejora de propiedades sobre la superficie de tejidos basados en lana al incorporar micro PCMs, observando una actividad termal superior, una mayor durabilidad y una mejora del rendimiento de la fibra.

Choi [47] estudia los cambios en la temperatura de los tejidos tratados con PCMs en ambientes fríos y templados, analizando de manera objetiva y subjetiva las sensaciones soportadas.

Zhang [48-49] estudia almacenamiento de calor y la termorregulación en fibras no tejidas con PCMs [3].

La tecnología del PCM microencapsulado también se ha utilizado en los sectores de alimentación, farmacéuticos, telefonía, electrónica y automoción.

Como puede verse, existen numerosas y diversas aplicaciones del material de cambio de fase en la industria actual pero, como puede comprobarse, no existen aplicaciones actualmente en el ámbito de la Caracterización microestructural y mecánica de materiales, línea de investigación en la que se engloba el presente proyecto. Este fenómeno fomenta la peculiaridad e innovación de este proyecto en particular, y de la línea de investigación a la que pertenece en general. Es por ello que se puede considerar que la utilidad que se propone del material de cambio de fase en el ámbito de este proyecto es inédita.

PROPIEDADES.

El almacenamiento de calor latente (LHS) se basa en la absorción o liberación de calor, cuando un material de almacenamiento se somete a un cambio de fase de sólido a líquido o de líquido a gas o viceversa [41].

A diferencia de los materiales convencionales de almacenamiento (sensible), los PCM absorben y liberan calor a una temperatura casi constante. Almacenan de 5 a 14 veces más calor por unidad de volumen que los materiales de almacenamiento sensibles tales como el agua, los ladrillos, o la roca. Se conoce un gran número de PCM's para fundir con un calor de fusión en cualquier intervalo requerido. Sin embargo, para su empleo como materiales de almacenamiento de calor latente estos deben poseer unas propiedades termodinámicas, cinéticas y químicas

deseables. Por otra parte, las consideraciones económicas y la facilidad de disponibilidad de estos materiales deben ser tenidos en cuenta.

A continuación, se enumeran las propiedades fundamentales de este tipo de materiales:

- Propiedades térmicas

- (i) Adecuada temperatura de transición de fase.
- (ii) alto calor latente de transición.
- (iii) una buena transferencia de calor.

- Propiedades físicas

- (i) Equilibrio de fases favorable.
- (ii) Alta densidad.
- (iii) Cambio pequeño volumen.
- (iv) Baja presión de vapor.

- Propiedades cinéticas

- (i) No sobreenfriamiento.
- (ii) Velocidad de cristalización suficiente.

- Propiedades químicas

- (i) La estabilidad química a largo plazo.
- (ii) Compatibilidad con materiales de construcción.
- (iii) No toxicidad.
- (iv) No hay peligro de incendio.

- Factores Económicos

- (i) Abundancia.
- (ii) Disponibilidad.
- (iii) Coste.

Un gran número de materiales de cambio de fase (orgánica, inorgánica y eutéctica) están disponibles en cualquier intervalo de temperatura requerido.

En general los compuestos inorgánicos tienen casi el doble de capacidad de almacenamiento de calor latente volumétrico (250-400 kg/dm³) que los compuestos orgánicos (128-200 kg/dm³).

En la figura 26 se muestra una clasificación de los materiales de almacenamiento de energía:

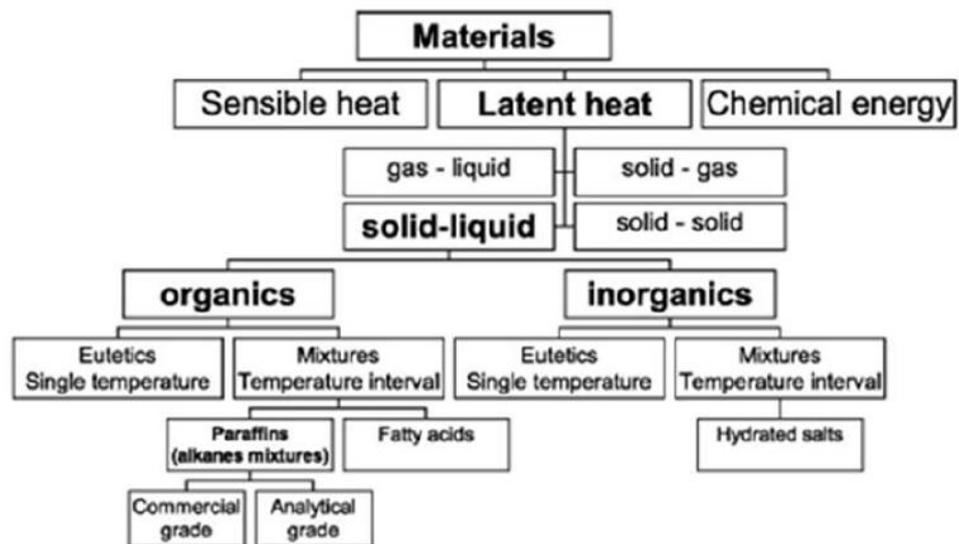


Figura 26. Clasificación de los materiales de almacenamiento de energía [42].

MATERIALES ORGÁNICOS DE CAMBIO DE FASE.

Los materiales orgánicos se describen adicionalmente como parafinas y noparafinas. Los materiales orgánicos son más estables químicamente y tienen una fusión congruente, es decir, derriten y congelan repetidamente sin segregación de fase ni la consiguiente degradación de su calor latente de fusión, ya que, la auto nucleación permite que la cristalización se produzca sin necesidad de agentes nucleantes y con poco o nada de subenfriamiento o histéresis. Finalmente, destacar que generalmente no son corrosivos.

En la Figura 27 se puede apreciar la gran variedad de productos existentes en el mercado como materiales orgánicos.

| Compound | Melting temperature (°C) | Heat of fusion (kJ/kg) | Thermal conductivity (W/m K) | Density (kg/m ³) |
|---|--------------------------|-------------------------|--|---|
| Paraffin C ₁₄ | 4.5 [1] | 165 [1] | n.a. | n.a. |
| Paraffin C ₁₅ -C ₁₆ | 8 [1] | 153 [1] | n.a. | n.a. |
| Polyglycol E400 | 8 [4,11] | 99.6 [4,11] | 0.187 (liquid, 38.6 °C) [4,11] 0.185 (liquid, 69.9 °C) [11] | 1125 (liquid, 25 °C) [4,11] 1228 (solid, 3 °C) [4,11] |
| Dimethyl-sulfoxide (DMS) | 16.5 [28] | 85.7 [28] | n.a. | 1009 (solid and liquid) [28] |
| Paraffin C ₁₆ -C ₁₈ | 20-22 [29] | 152 [29] | n.a. | n.a. |
| Polyglycol E600 | 22 [4,11] | 127.2 [4,11] | 0.189 (liquid, 38.6 °C) [4,11] 0.187 (liquid, 67.0 °C) [11] | 1126 (liquid, 25 °C) [4,11] 1232 (solid, 4 °C) [4,11] |
| Paraffin C ₁₃ -C ₂₄ | 22-24 [1] | 189 [1] | 0.21 (solid) [1] | 0.760 (liquid, 70 °C) [1] 0.900 (solid, 20 °C) [1] |
| 1-Dodecanol | 26 [9] | 200 [9] | n.a. | n.a. |
| Paraffin C ₁₈ | 28 [1] 27.5 [30] | 244 [1] 243.5 [30] | 0.148 (liquid, 40 °C) [30] 0.15 (solid) [1] 0.358 (solid, 25 °C) [30] | 0.774 (liquid, 70 °C) [1] 0.814 (solid, 20 °C) [1] |
| 1-Tetradecanol | 38 [9] | 205 [9] | n.a. | n.a. |
| Paraffin C ₁₆ -C ₂₈ | 42-44 [1] | 189 [1] | 0.21 (solid) [1] | 0.765 (liquid, 70 °C) [1] 0.910 (solid, 20 °C) [1] |
| Paraffin C ₂₀ -C ₃₃ | 48-50 [1] | 189 [1] | 0.21 (solid) [1] | 0.769 (liquid, 70 °C) [1] 0.912 (solid, 20 °C) [1] |
| Paraffin C ₂₂ -C ₄₅ | 58-60 [1] | 189 [1] | 0.21 (solid) [1] | 0.795 (liquid, 70 °C) [1] 0.920 (solid, 20 °C) [1] |
| Paraffin wax | 64 [4,11] | 173.6 [4,11] 266 [6] | 0.167 (liquid, 63.5 °C) [4,11] 0.346 (solid, 33.6 °C) [4,11] 0.339 (solid, 45.7 °C) [11] | 790 (liquid, 65 °C) [4,11] 916 (solid, 24 °C) [4,11] |
| Polyglycol E6000 | 66 [4,11] | 190.0 [4,11] | n.a. | 1085 (liquid, 70 °C) [4,11] 1212 (solid, 25 °C) [4,11] |
| Paraffin C ₂₁ -C ₃₀ | 66-68 [1] | 189 [1] | 0.21 (solid) [1] | 0.830 (liquid, 70 °C) [1] 0.930 (solid, 20 °C) [1] |
| Biphenyl | 71 [4,11] | 119.2 [4,11] | n.a. | 991 (liquid, 73 °C) [4,11] 1166 (solid, 24 °C) [11] |
| Propionamide | 79 [11] | 168.2 [11] | n.a. | n.a. |
| Naphthalene | 80 [4,11] | 147.7 [4,11] | 0.132 (liquid, 83.8 °C) [4,11] 0.341 (solid, 49.9 °C) [4,11] 0.310 (solid, 66.6 °C) [11] | 976 (liquid, 84 °C) [4,11] 1145 (solid, 20 °C) [4,11] |
| Erythritol | 118.0 [31] | 339.8 [31] | 0.326 (liquid, 140 °C) [31] 0.733 (solid, 20 °C) [31] | 1300 (liquid, 140 °C) [31] 1480 (solid, 20 °C) [31] |
| HDPE | 100-150 [32] | 200 [32] | n.a. | n.a. |
| Trans-1,4-polybutadiene (TPB) | 145 [33] | 144 [33] | n.a. | n.a. |

n.a.: not available.

Figura 27. PCM's orgánicos [42].

PARAFINAS.

La cera de parafina consiste principalmente en una mezcla decadenas de hidrocarburos n-alcanos en cadena lineal CH₃-(CH₂)-CH₃. La cristalización de la cadena (CH₃) - libera una gran cantidad de calor latente. Tanto el punto de fusión como el calor latente de fusión se incrementan a medida que aumenta la longitud de cadena. La Parafina se distingue como uno de los materiales de almacenamiento de calor fusión más utilizado debido a su disponibilidad en una amplia gama de

temperaturas de trabajo, de 5 ° C a 76° C, por su capacidad calorífica de 2,14–2,9 J g⁻¹ K⁻¹ [41] y un calor de fusión de 200–220 J/g [43]. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes debido a algunas propiedades indeseables, tales como;

- (i) baja conductividad térmica.
- (ii) no compatibles con el recipiente de plástico.
- (iii) moderadamente inflamables.
- (iv) Calor latente y entalpía más bajos.
- (v) Grandes cambios de volumen durante el cambio de fase.
- (vi) Degradación a la exposición de altas temperaturas

NO-PARAFINAS.

Como ejemplo de las no parafinas se pueden encontrar ácidos grasos o mezclas de estos. Estos ácidos grasos, son derivados de productos animales y vegetales que se constituyen por una larga cadena alifática, más de 12 carbonos. Su forma general es R-COOH, donde el radical R es una cadena alquílica larga.

Al igual que las parafinas muestran excelentes características térmicas (punto de fusión y congelación). El rango de temperatura de refrigeración es grande y generalmente no se produce subenfriamiento. Sin embargo debido a su elevado coste no han gozado de un gran interés.

Las mezclas de ácidos grasos son más atractivas para su fabricación y comercialización, aunque algunas de estas han sido desechadas por su fuerte olor como PCM en paneles.

Como inconvenientes a estos compuestos se pueden encontrar:

- (i) Su elevado coste,
- (ii) Complicidad en su preparación y manejo
- (iii) Moderada inflamabilidad y degradación al ser expuestos a altas

temperaturas

MATERIALES INORGÁNICOS DE CAMBIO DE FASE.

Dado que los materiales anteriormente expuestos son fácilmente degradables y no deben ser expuestos a las altas temperaturas, llamas o agentes oxidantes y que las muestras de PR35 se inyectan a alta temperatura (alrededor de 300°C), los PCM's orgánicos no se puede utilizar.

Por este motivo y por los que se han descrito en el apartado anterior se procede a buscar otros tipos de PCM's con los que poder trabajar y se centró la selección en los PCM inorgánicos.

Los materiales inorgánicos se clasifican como sales hidratadas y metálicos. En estos materiales de cambio de fase no se aprecia sobrenfriamiento y sus calores de fusión no se degradan con los ciclos de congelación fusión.

En las figuras de mostradas a continuación (Figura 28) se indican la gran variedad de PCM's inorgánicos existentes [43].

| Compound | Melting temperature (°C) | Heat of fusion (kJ/kg) | Thermal conductivity (W/m K) | Density (kg/m ³) |
|---|--------------------------|------------------------|---|---|
| H ₂ O | 0 [1,5] | 333 [1] 334 [5] | 0.612 (liquid, 20 °C) [1] 0.61 (30 °C) [5] | 998 (liquid, 20 °C) [1] 996 (30 °C) [5] 917 (solid, 0 °C) [1] 1720 [6] |
| LiClO ₃ · 3H ₂ O | 8.1 [6,7] | 253 [6] | n.a. | n.a. |
| ZnCl ₂ · 3H ₂ O | 10 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| K ₂ HPO ₄ · 6H ₂ O | 13 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| NaOH · 3½H ₂ O | 15 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| | 15.4 [7] | | | |
| Na ₂ CrO ₄ · 10H ₂ O | 18 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| KF · 4H ₂ O | 18.5 [1,6,7,9] | 231 [1,6,9] | n.a. | 1447 (liquid, 20 °C) [1] 1455 (solid, 18 °C) [1] 1480 [6] 1738 (liquid, 20 °C) [10] 1728 (liquid, 40 °C) [10] 1795 (solid, 5 °C) [10] 1562 (liquid, 32 °C) [4,11] |
| Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 25.8 [18] | 125.9 [10] | n.a. | 1802 (solid, 24 °C) [4,11] 1710 (solid, 25 °C) [1] 1634 [12] 1620 [6] |
| CaCl ₂ · 6H ₂ O | 29 [4,11] | 190.8 [4,11] | 0.540 (liquid, 38.7 °C) [4,11] | 1496 (liquid) [1] |
| | 29.2 [7] | 171 [1,9] | 0.561 (liquid, 61.2 °C) [1] | |
| | 29.6 [6] | 174.4 [12] | 1.088 (solid, 23 °C) [4,11] | |
| | 29.7 [1,9] | 192 [6] | | |
| | 30 [8] | | | |
| | 29-39 [12] | | | |
| LiNO ₃ · 3H ₂ O | 30 [6] | 296 [6] | n.a. | n.a. |
| Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O | 32.4 [1,7,9] | 254 [1,9] | 0.544 [1] | 1485 (solid) [1] 1458 [12] |
| | 32 [13] | 251.1 [12] | | |
| | 31-32 [12] | | | |
| Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O | 32-36 [12] | 246.5 [12] | n.a. | 1442 [12] |
| | 33 [6,7] | 247 [6] | | |
| CaBr ₂ · 6H ₂ O | 34 [4,7,11] | 115.5 [4,11] | n.a. | 1956 (liquid, 35 °C) [4,11] 2194 (solid, 24 °C) [4,11] 1522 [12] |
| Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O | 35.5 [8] | 265 [12] | n.a. | |
| | 36 [12] | 280 [6] | | |
| | 35 [6,9] | 281 [9] | | |
| | 35.2 [7] | | | |
| Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 36 [4,7,11] | 146.9 [4,11] | 0.464 (liquid, 39.9 °C) [4,11] | 1828 (liquid, 36 °C) [4,11] |
| | 36.4 [1,9] | 147 [1,9] | 0.469 (liquid, 61.2 °C) [7] | 1937 (solid, 24 °C) [4,11] 2065 (solid, 14 °C) [1] |
| KF · 2H ₂ O | 41.4 [7] | n.a. | n.a. | n.a. |
| K(CH ₃ COO) · 1½H ₂ O | 42 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| K ₃ PO ₄ · 7H ₂ O | 45 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| Zn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O | 45.5 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O | 42.7 [7] | n.a. | n.a. | n.a. |
| | 47 [8] | | | |
| Na ₂ HPO ₄ · 7H ₂ O | 48 [7] | n.a. | n.a. | n.a. |

| Compound | Melting temperature (°C) | Heat of fusion (kJ/kg) | Thermal conductivity (W/m K) | Density (kg/m ³) |
|---|--------------------------|------------------------|---|---|
| Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O | 48 [1,6-8] | 201 [1] | n.a. | 1600 (solid) [1] |
| | 48-49 [12] | 209.3 [12] 187 [6] | | 1666 [12] |
| Zn(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O | 54 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| NaOH · H ₂ O | 58.0 [7] | n.a. | n.a. | n.a. |
| Na(CH ₃ COO) · 3H ₂ O | 58 [6,13] | 264 [14-20] | n.a. | 1450 [6] |
| | 58.4 [7,14-20] | 226 [6] | | |
| Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O | 59.5 [7] | n.a. | n.a. | n.a. |
| Fe(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 60 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| NaOH | 64.3 [6] | 227.6 [6] | n.a. | 1690 [6] |
| Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O | 68.1 [7] | n.a. | n.a. | n.a. |
| Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O | 69 [7] | n.a. | n.a. | n.a. |
| Na ₂ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O | 70 [6] | 184 [6] | | n.a. |
| Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O | 78 | 265.7 [4,11] | 0.653 (liquid, 85.7 °C) | 1937 (liquid, 84 °C) [4,11] |
| | [1,4,6,7,11,13] | 267 [1] | [4,11] 0.678 (liquid, 98.2 °C) | 2070 (solid, 24 °C) [4,6,11] [11] |
| | | 280 [6] | 1.255 (solid, 23 °C) [4,11] | 2180 (solid) [1] |
| AlK(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O | 80 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O | 85.8 [7] | n.a. | n.a. | n.a. |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O | 88 [7] | n.a. | n.a. | n.a. |
| Al(NO ₃) ₃ · 8H ₂ O | 89 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 89 [4,6,11] | 162.8 [4,11] | 0.490 (liquid, 95 °C) | 1550 (liquid, 94 °C) [4,11] |
| | 90 [7,8] | 149.5 [6] | 0.502 (liquid, 110 °C) | 1636 (solid, 25 °C) [4,11] [11] |
| | | | 0.611 (solid, 37 °C) [4,11] | 1640 [6] |
| | | | 0.669 (solid, 55.6 °C) [11] | |
| (NH ₄)Al(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O | 95 [6,8] | 269 [6] | n.a. | n.a. |
| Na ₂ S · 5½H ₂ O | 97.5 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| CaBr ₂ · 4H ₂ O | 110 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ · 16H ₂ O | 112 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| MgCl ₂ · 6H ₂ O | 117 [4,6,7,11] | 168.6 [4,11] | 0.570 (liquid, 120 °C) | 1450 (liquid, 120 °C) [4,11] |
| | 115 [8] | 165 [1,6] | 0.598 (liquid, 140 °C) | 1442 (liquid, 78 °C) [1] [11] |
| | 116 [1] | | 0.694 (solid, 90 °C) [4,11] 0.704 (solid, 110 °C) [11] | 1569 (solid, 20 °C) [4,11] 1570 (solid, 20 °C) [1] |
| Mg(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O | 130 [8] | n.a. | n.a. | n.a. |
| NaNO ₃ | 307 [21] | 172 [21] | 0.5 [22] | 2260 [21] |
| | 308 [22,23] | 174 [23] 199 [22] | | 2257 [22] |
| | | 266 [22] | 0.5 [23] | 2.110 [23] |
| KNO ₃ | 333 [22] | 116 [23] | | |
| KOH | 380 [22] | 149.7 [22] | 0.5 [22] | 2.044 [22] |
| MgCl ₂ | 714 [21] | 452 [21] | n.a. | 2140 [21] |
| NaCl | 800 [21] | 492 [21] | 5 [22] | 2160 [21,22] |
| | 802 [22] | 466.7 [22] | | |

Figura 28. PCM's inorgánicos [42].

SALES HIDRATADAS.

Las sales hidratadas se pueden considerar como aleaciones de sales inorgánicas y agua que forman un sólido cristalino típico de fórmula general AB_nH₂O. La transformación sólido-líquido de las sales hidratadas es en realidad una deshidratación de la hidratación de la sal, aunque este proceso se asemeja termodinámicamente a la fusión o a la congelación.

Las sales hidratadas son el grupo más importante de los PCM, que han sido ampliamente estudiados para su uso en sistemas de almacenamiento de energía térmica de calor latente. Las propiedades más atractivas de estas sales son:

- (i) el elevado calor latente de fusión por unidad de volumen,
- (ii) la conductividad térmica relativamente alta (casi el doble de la de parafina).
- (iii) Los pequeños cambios de volumen en fusión. Estos no son muy corrosivos, compatibles con plásticos y ligeramente tóxicos. Por lo tanto, tienen un gran potencial para el caso particular que se va a estudiar.

Hay varios efectos que se originan debido a la histéresis de los materiales, y la más común es subenfriamiento o sobreenfriamiento que es el proceso de reducción de la temperatura de un líquido o un gas por debajo de su punto de congelación sin que este solidifique.

A pesar del hecho de que muchos PCM no presenten el fenómeno subenfriamiento en geometrías macroscópicas, el problema ocurre en geometrías microscópicas.

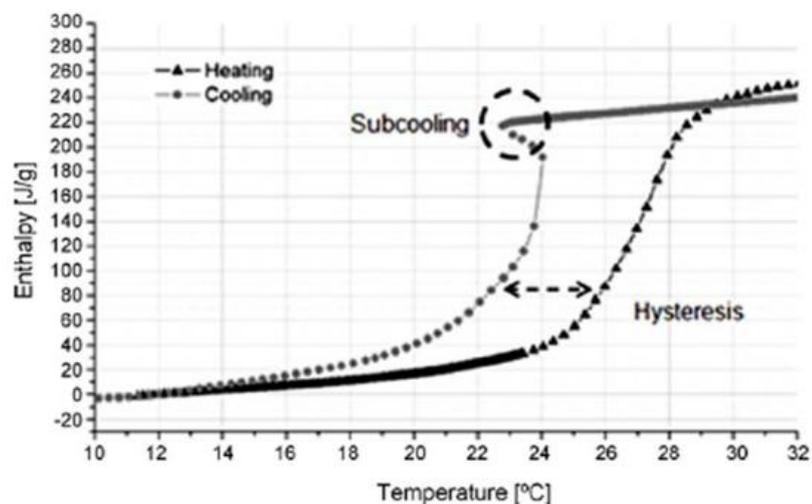


Figura 29. Histéresis y sobreenfriamiento [43].

El Subenfriamiento (Figura 29) siempre es un problema grave en la investigación de los PCM y en sus campos de aplicación, como en el rango de temperatura de operación de los sistemas de almacenamiento y la disminución de la eficiencia energética de los mismos.

Cuando un líquido tiene que ser enfriado a una temperatura por debajo de su temperatura de fusión se cristalizará en presencia de un cristal semilla o núcleo, alrededor del cual formará una estructura cristalina y la creación de un sólido. Sin embargo, carece de cualquiera de dichos núcleos, y la fase líquida puede mantenerse todo el tiempo por debajo de la temperatura a la que se produce la nucleación homogénea de cristal. La nucleación homogénea se puede producir por encima de la temperatura de transición vítrea, pero si la nucleación homogénea no ha ocurrido encima de esa temperatura se formará un sólido amorfo (no cristalina). El sobreenfriamiento de unos pocos grados interferirá con la extracción de calor adecuada del almacenamiento, y 5-10 ° C de sobreenfriamiento puede evitarla por completo.

A la temperatura de fusión, la tasa de nucleación es generalmente muy baja. Para lograr una tasa razonable de nucleación, la solución debe ser subenfriada y por lo tanto la energía en lugar de ser disipada a la temperatura de fusión es descargada a temperatura mucho más baja. Una solución a este problema es añadir un agente de nucleación, lo que proporciona la nucleación que se inicia con la formación de cristales. Otra posibilidad es la de retener algunos cristales, en una pequeña región fría, para servir como núcleos.

Hay que destacar que el material de cambio de fase empleado en anteriores proyectos bajo esta línea de investigación es del tipo sal hidratada $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dado que se pretende buscar una temperatura de cambio de fase próxima a la temperatura crítica de la PA reforzada (material que forma la matriz polimérica).

METÁLICOS.

Esta categoría incluye a los metales de bajo punto de fusión y eutécticos metálicos. Estos metales aún no se han considerado seriamente por la tecnología PCM debido a su excesivo peso.

EUTÉCTICOS.

Un eutéctico es una composición de punto de fusión mínimo de dos o más componentes, cada uno de los cuales se funde y se congela congruentemente formando una mezcla de los cristales de los componentes durante la cristalización. Los eutécticos casi siempre se derriten y se congelan sin segregación, ya que se congelan en una estrecha y compacta mezcla de cristales, dejando pocas oportunidades para que los componentes se separen. En cuanto a la fusión de ambos componentes licuan al mismo tiempo, lo cual hace que sea de nuevo poco probable una separación.

MATERIALES DE CAMBIO DE FASE MICROENCAPSULADOS.

La micro encapsulación podría definirse como el proceso de rodear o envolver una sustancia en otra sustancia a escala muy reducida, produciendo cápsulas que van desde menos de una micra a varios cientos de micras de tamaño. Las micro cápsulas pueden ser de forma esférica, con una pared continua rodeando el núcleo, mientras que otras son asimétricas y con formas variables, con una cantidad de pequeñas gotas de material de núcleo incorporado a lo largo de la micro cápsula. Los tres estados de la materia (sólidos, líquidos y gases) pueden ser micro encapsulado. Esto permite que los materiales en fase líquida y de gas puedan ser manipulados con más facilidad que los de estado sólido, y pueden permitirse un cierto grado de protección a las personas que manipulan materiales peligrosos.

Aportan una solución al aumento de demanda del consumidor por mejorar la eficiencia energética y regulación térmica. La sustancia PCM es normalmente una parafina o éster de ácido graso que absorbe y desprende calor con el objetivo de mantener una temperatura definida. Independientemente del estado (líquido o sólido) del PCM, la cápsula permanece en estado sólido, pues es un polímero inerte y muy estable [3].

La micro encapsulación puede lograrse a través de gran cantidad de técnicas, en base al propósito que se plantee. Las sustancias pueden ser micro encapsuladas con la intención de que el material base esté confinado dentro de paredes de la cápsula durante un período específico de tiempo. Por otra parte, los materiales del núcleo se pueden encapsular para que se liberen poco a poco a través de las paredes de la cápsula, conocida como de liberación controlada o difusión, o cuando las condiciones externas desencadenen que paredes de la cápsula rompan, fundan o se disuelvan (Figura 30).

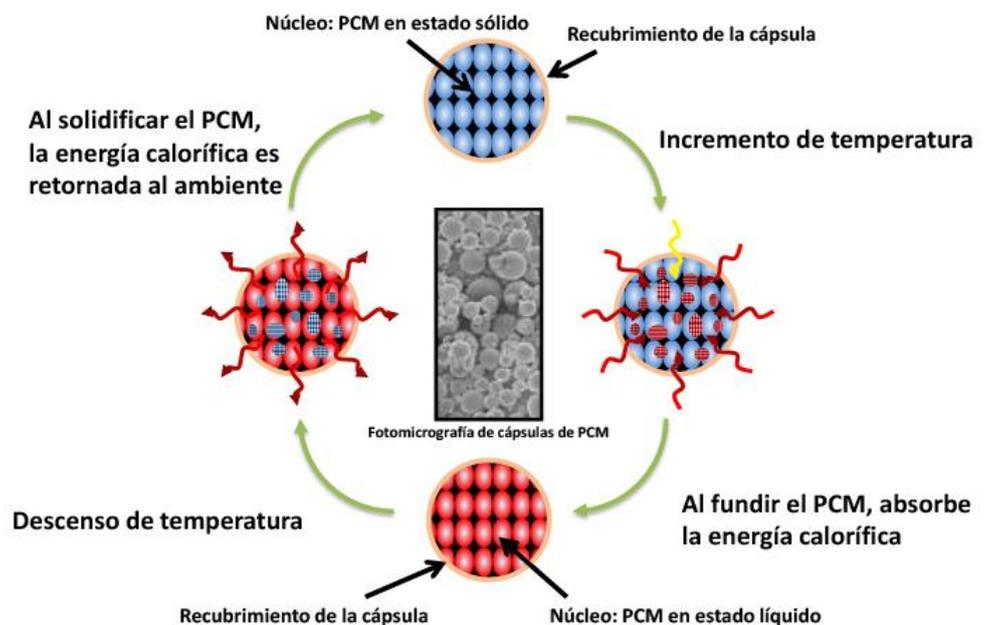


Figura 30. Esquema de funcionamiento de los materiales con cambio de fase (PCM) microencapsulados [3].

La sustancia encapsulada puede ser denominada material del núcleo, ingrediente activo, agente, relleno, carga útil, núcleo o fase

interna. El material empleado para el encapsulado del núcleo se conoce como revestimiento, membrana, depósito o material de la pared. Las micro cápsulas pueden tener una pared o en depósitos de varios dispuestos en capas de diferentes espesores en torno a la base.

Sus características típicas son:

- Cualquier color.
- Temperaturas disponibles: rangos regulables según demanda.
- Forma: Polvo seco o pasta de filtración húmeda. El producto de filtración se puede diluir más para adaptarse a su aplicación.
- Tamaño medio de partícula: micras.
- Estabilidad a elevadas temperaturas.

RESUMEN.

Como se ha leído en este capítulo, lo que se requiere de un PCM es la absorción de energía, de este modo cuando el material actúa en cambio de fase demanda calor y de este modo lo absorbe de la pieza cuando esta se encuentra a temperaturas por cercanas o por encima de la T_g y su vida en servicio pueda verse comprometida. Anteriormente, se han descrito los distintos tipos de PCM's existentes y sus respectivas características, algunas de ellas también reflejadas en la Tabla 1.8.

Tabla 1.8. Ventajas y desventajas de los distintos tipos de PCM [43].

| Organics | Inorganics |
|---|---|
| <i>Advantages</i> | <i>Advantages</i> |
| No corrosives Low or none undercooling Chemical and thermal stability | Greater phase change enthalpy |
| <i>Disadvantages</i> | <i>Disadvantages</i> |
| Lower phase change enthalpy Low thermal conductivity Inflammability | Undercooling Corrosion Phase separation Phase segregation, lack of thermal stability |

Para la selección del PCM con el que se trabaja se han tenido en cuenta todas ellas, aunque las que han sido determinantes para la elección de un PCM orgánico son; su resistencia a temperaturas elevadas, ya que el material se inyecta a temperaturas superiores a 200°C y su gran capacidad de almacenar energía. Posteriormente, y dentro de los PCM's orgánicos se optó por escoger una parafina, debido a su compatibilidad con el plástico, su extremada estabilidad cuando se calienta a temperaturas cercanas a 250 °C, con pérdidas menores del 1%.

Dentro de las parafinas, se ha buscado un material microencapsulado. Como veremos en los siguientes capítulos, el PCM microencapsulado seleccionado está formado por EICOSANO en el interior y un recubrimiento de MELAMINA+FORMALDEHIDO.

Finalmente se ha determinado que, como opción más adecuada para este estudio, sea una parafina cuya temperatura de cambio de estado de 37°C, como refleja la hoja técnica del producto (anejo I), para mejorar el comportamiento de la poliamida utilizada.

1.3. Metodología

En el siguiente apartado, se concretará el comportamiento térmico de los materiales a emplear, que han sido analizados mediante ensayos de infrarrojos y termogravimetría. De forma paralela, se han analizado muestras con el calorímetro diferencial de barrido, para conocer las propiedades térmicas de los materiales, principalmente del material de cambio de fase, tales como: temperatura de fusión del PCM, pérdidas de masa en función de la temperatura de calentamiento del componente y variación de entalpía a temperaturas cercanas a la Tg del PCM.

Una vez recepcionados los materiales en el laboratorio, se procedió a la identificación exacta de los mismos y cotejarlos con los ofrecidos por el fabricante. Esta labor de identificación ha servido para

una primera caracterización de los materiales y el conocimiento de éstos con las condiciones de temperatura y humedad ambientales.

Tras una primera visualización del material de cambio de fase, se pudo comprobar que adquiriría excesiva humedad, al tratarse de un material hidroscópico. Se pudo percibir que tendía a aglutinarse y adherirse al resto de material. Ambas impresiones no presentaban, a priori, ser dos condiciones óptimas para el desarrollo del estudio.

1.3.1. Caracterización térmica de los materiales.

Se realizarán ensayos de las dos poliamidas: poliamida blanca y poliamida negra, reforzada con fibra corta de vidrio al 50%. El objetivo de esta caracterización es comprobar las características proporcionadas por el fabricante, que se adjuntan a continuación en los anejos II y III, respectivamente.

DSC.

Un análisis DSC es una técnica termoanalítica en la que la diferencia del flujo de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas, aproximadamente, a la misma temperatura a través de un experimento.

El flujo de calor se corresponde a una potencia transmitida que se mide en Watios o mW. Integrando la potencia respecto al tiempo se obtiene una cantidad de energía expresada en mWs =mJ. La energía que se transmite se corresponde a un cambio idéntico de la entalpía de la muestra. Cuando la muestra absorbe energía, el cambio de entalpía se denomina endotérmico. Cuando desprende energía, se denomina exotérmico (Figura 31).

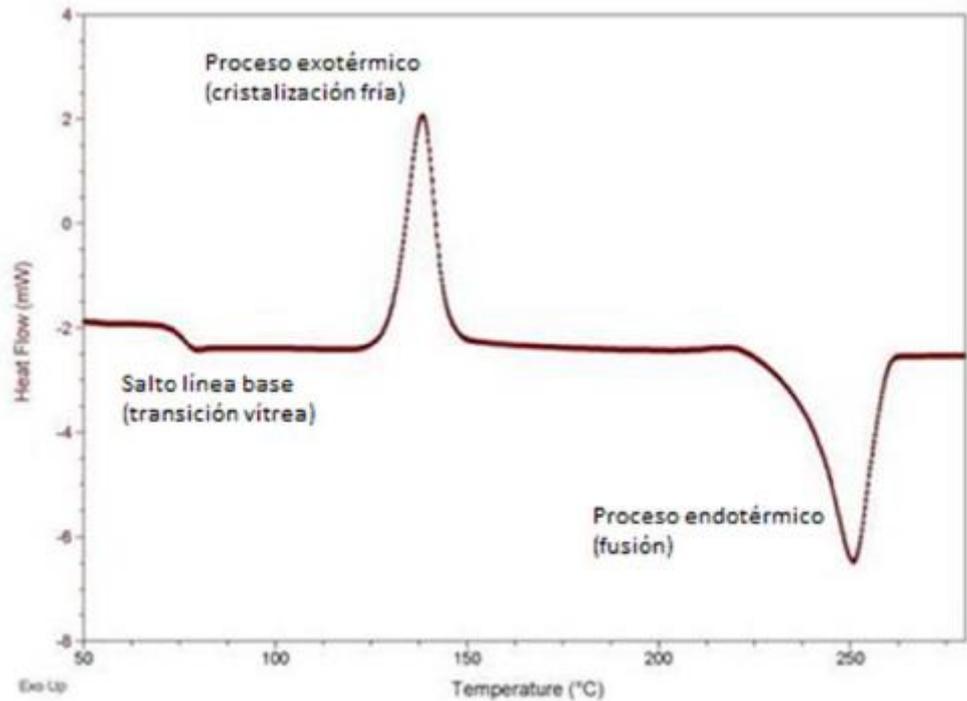


Figura 31. Curva calorimétrica con sus diferentes transiciones térmicas.

Las pruebas fueron realizadas en el Servicio de Caracterización de Materiales (SERCAMAT) de la UC. Para la preparación de la muestra del PCM se procede al pesado y tarado de los crisoles y posteriormente al encapsulado de la cantidad de la muestra en cuestión (Figura 32). El encapsulado es necesario debido a que cuando el elemento se encuentra en fase líquida puede manchar el equipo, además de distorsionar el análisis.

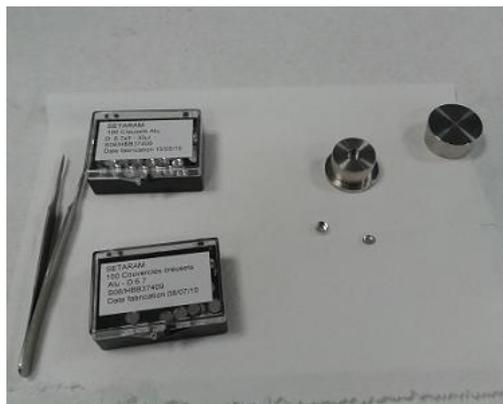


Figura 32. Encapsulado del PCM para el ensayo DSC.

Este ensayo, como se ha citado anteriormente, trata de confirmar las características técnicas del material de cambio de fase a las temperaturas de servicio de la poliamida. En el apartado de resultados, se reflejan las gráficas obtenidas de los distintos ensayos DSC realizados tanto a las poliamidas como al PCM.

Este ensayo se realiza con un equipo DSC 131 (Figura 33).



Figura 33. Equipo utilizado para el ensayo, DSC 131.

Termogravimetría (TGA).

Para continuar con la ratificación de los materiales a emplear en la realización de este proyecto, se procede al ensayo termogravimétrico de las poliamidas. Para ello, se empleara un equipo para ensayos termogravimétricos y DSC (Figura 34). Este equipo es capaz de realizar análisis simultáneo TG-DSC desde temperatura ambiente hasta 1400 °C, análisis DSC de alta sensibilidad desde -100°C hasta 550°C y tiene la posibilidad de utilizar diferentes atmósferas para su análisis: oxidantes (aire,oxígeno) o inertes (nitrógeno, argón) [50]. En nuestro caso, se ha realizado un análisis con atmósfera inerte de nitrógeno.



Figura 34. Equipo utilizado para el ensayo de termogravimetría, Setaram TG-DSC Setsys.

Este equipo, como se verá en el apartado de resultados, proporciona datos comparables a los obtenidos en el ensayo DSC, además de determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros empleados, y determina la pérdida de masa del material ensayado al someterlo a un escalón de temperatura.

Además, se ha necesitado el apoyo de un espectrómetro de masas para determinar el tipo de componente que corresponde a las pérdidas observadas.

Ensayo de Infrarrojos (TC-IR).

Para comprobar la composición exacta del material de cambio de fase utilizado se realiza un ensayo de infrarrojos. Se encapsula una muestra y se somete a un barrido con rayos infrarrojos, de forma que se obtiene como resultado una gráfica que representa picos de intensidad de onda a una determinada frecuencia. Se compara el resultado obtenido con la base de datos para poder determinar con exactitud el porcentaje de cada componente del material ensayado. En el apartado de

resultados se reflejan los resultados obtenidos y se determina el material de la base de datos al que más se aproxima.

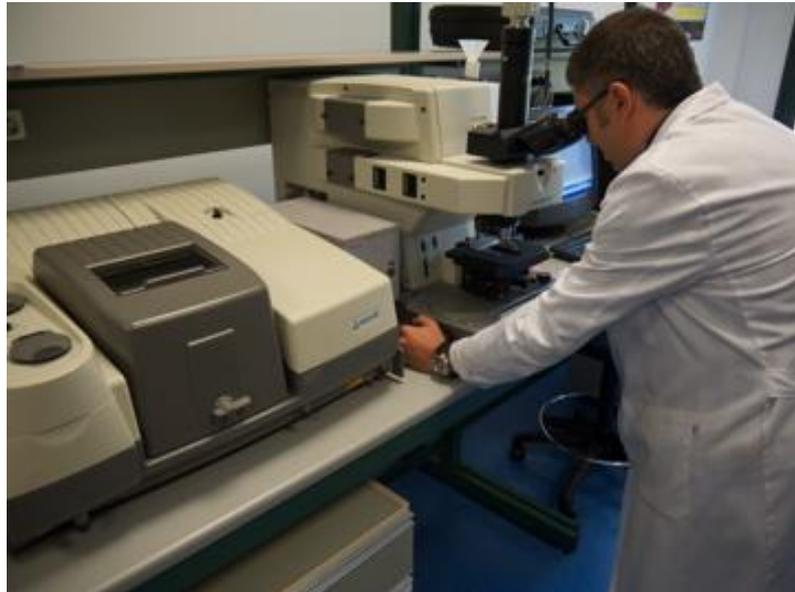


Figura 35. Equipo utilizado para el ensayo de infrarrojos, NICOLET NEXUS con microscopio IR acoplado a la bancada.

Este equipo es capaz de realizar análisis por transmisión mediante pastilla KBr, análisis de sólidos y líquidos mediante reflexión total o reflectancia difusa y microanálisis utilizando el microscopio IR tanto por reflexión como por transmisión [50].

1.3.2. Obtención de probetas para ensayo.

Una vez caracterizados los materiales a utilizar en el estudio objeto de este proyecto, se realiza un estudio previo de dosificación para la inyección de probetas, tanto de poliamida pura como de poliamida aditivada con PCM.

Atendiendo a los resultados obtenidos en la caracterización térmica se decide seguir los siguientes pasos en el proceso de preparación e inyección de probetas:

- Introducir el PCM en mufla, para realizar un secado a 200°C. De esta manera, se eliminarán los posibles residuos originados en la producción del material de cambio de fase, como formaldehído. El proceso de secado se realizará en dos etapas. Una primera a temperatura

moderada, para eliminar la proporción de agua existente en el PCM (como se ha citado con anterioridad, el PCM es hidróscopico y a pesar de mantenerlo en buenas condiciones, el material adquiere humedad del ambiente). La segunda etapa de secado se realiza para eliminar todo el contenido de formaldehído existente.

- Una vez realizado el secado, se procede al pesado de la muestra para corroborar los porcentajes identificados en el proceso de caracterización térmica.
- Por último, se mezcla el PCM y la PA y se seca de forma conjunta a 80°C durante dos días. La proporción de PCM será de un 5%.

Asimismo, se decide repetir el análisis térmico previo, de forma que se compruebe que durante el proceso de secado no se han perdido las propiedades de partida de los materiales.



Figura 36. Pesado de PCM y secado de PA.

Una vez preparados los materiales se procede a la inyección de probetas. En primer lugar, se inyectan probetas de PA sin aditivar y se realiza un control en su pesaje. Es importante disponer de un número de probetas amplio para su correspondiente valoración, así como de probetas con un peso uniforme, para su posterior comparación.

El proceso de inyección se basa fundamentalmente en la función del material y un posterior inyección en un molde cerrado y frío, donde solidifica y de este modo se obtiene el producto final. Las máquinas inyectoras disponen de tres secciones principales:

Unidad de carga: la unidad de carga consta de una o varias tolvas (en nuestro caso una), en donde el material es introducido en la medida necesaria, ya sea de manera manual o automática (en nuestro caso la dosificación será manual). En el caso de la inyección de probetas de PA se introducirá el material tras ser secado, directamente. En el caso de la inyección de probetas de PA+PCM se realiza la mezcla en frío y seco, se seca y se introduce a la inyectora.

Unidad de inyección: en esta etapa del proceso el material queda introducido en el interior de la camisa de máquina y mediante el desplazamiento horizontal del tornillo sin fin hacen fluir el material en estado líquido o gomoso. El tornillo dispone de uno o dos hilos en espiral a lo largo de su eje. El diámetro hasta la parte externa del hilo es el mismo en toda la longitud para permitir un ajuste preciso en la camisa cilíndrica de la máquina. La raíz o núcleo es de diámetro variable de modo que el canal de la espiral varía en profundidad. El objetivo es el de incrementar la presión a lo largo del recorrido que hace el material por el cilindro antes de ser inyectado en el molde correspondiente [51].

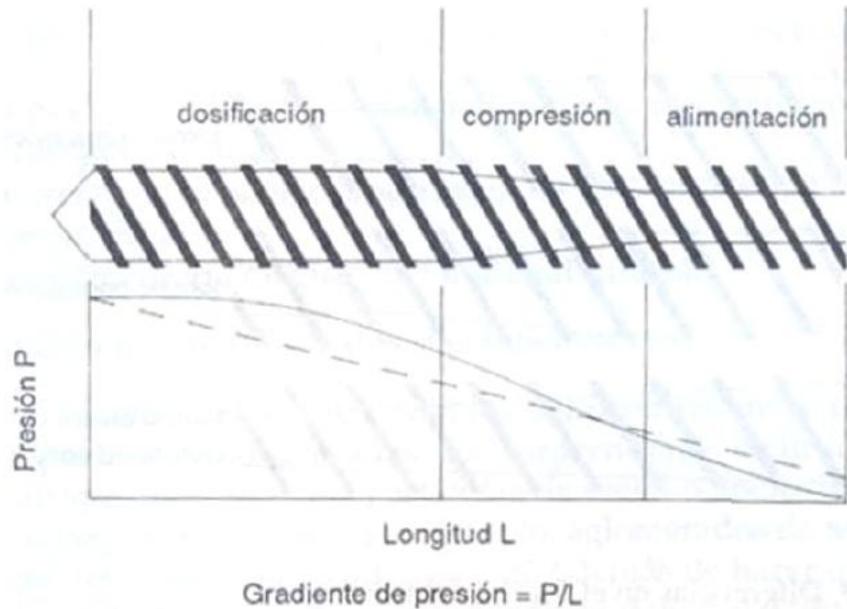


Figura 37. Zonificación del tornillo sin fin.

La zona de alimentación, donde se precalienta y transporta la mezcla. Zona de compresión, con una zona de canal decreciente tiene diferentes funciones: expulsar el aire atrapado entre gránulos originales y mejorar la transferencia de calor desde las paredes del barril calentado a medida que el material se vuelve menos espeso. Por último, se da un cambio de densidad en la fusión. Dependiendo del tipo de polímero que se utilice, se podrán conseguir diferentes configuraciones en cuanto a las longitudes de las zonas expuestas anteriormente.

Y por último la zona de dosificación. Su función es homogeneizar el material fundido y con ello suministrarlo a la zona del dado a temperatura y presión constante.

Unidad de cierre: Se compone de una prensa que cierra con un sistema de presión hidráulico o mecánico. La fuerza de cierre debe ser bastante grande con el objetivo de contrarrestar la resistencia del material fundido a la hora de ser inyectado.

En la ejecución de este proyecto se ha utilizado el equipo de inyección por molde ARBURG ALLROUNDER 221K 350-100 (figura 38).



Figura 38. Máquina de Inyección ARBURG ALLROUNDER 221K 350-100.

En primer lugar, se inyectaron probetas de poliamida pura, PA 6 con un 50% de fibra de vidrio y PA6 blanca (figura 39). Para ello se utilizaron aproximadamente 2kg de PA, obteniendo un número aproximado de 100 probetas, en adelante probetas patrón.

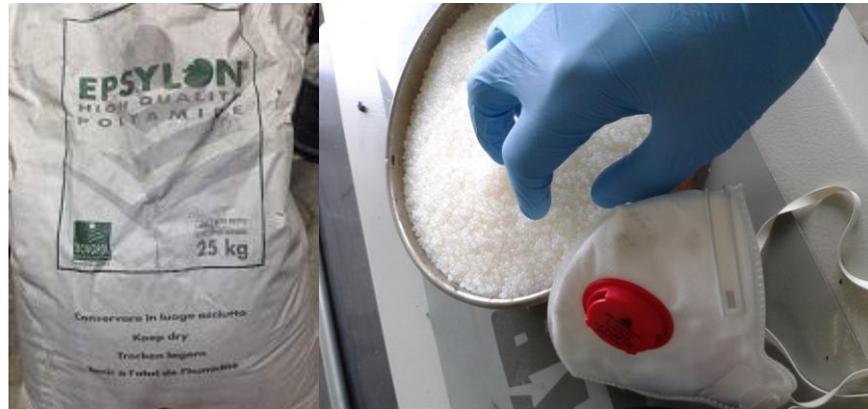


Figura 39. PA 6 sin refuerzo EPSYLON.

Inicialmente, como se ha indicado con anterioridad, se procede al secado de las poliamidas, para evitar que el agua que pueda contener la poliamida se evapore en el interior del equipo, produciendo daños irreparables en el mismo. Una vez alcanzado los valores óptimos de humedad para su inyección, se procede al llenado de la tolva. Se inyectaron varias probetas, hasta obtener la temperatura óptima a lo largo del tornillo sin fin. A lo largo del tornillo, el equipo dispone de unos

termopares, resistencias eléctricas, que podrán ajustarse a la temperatura de inyección fijada, de manera gradual (figura 40).

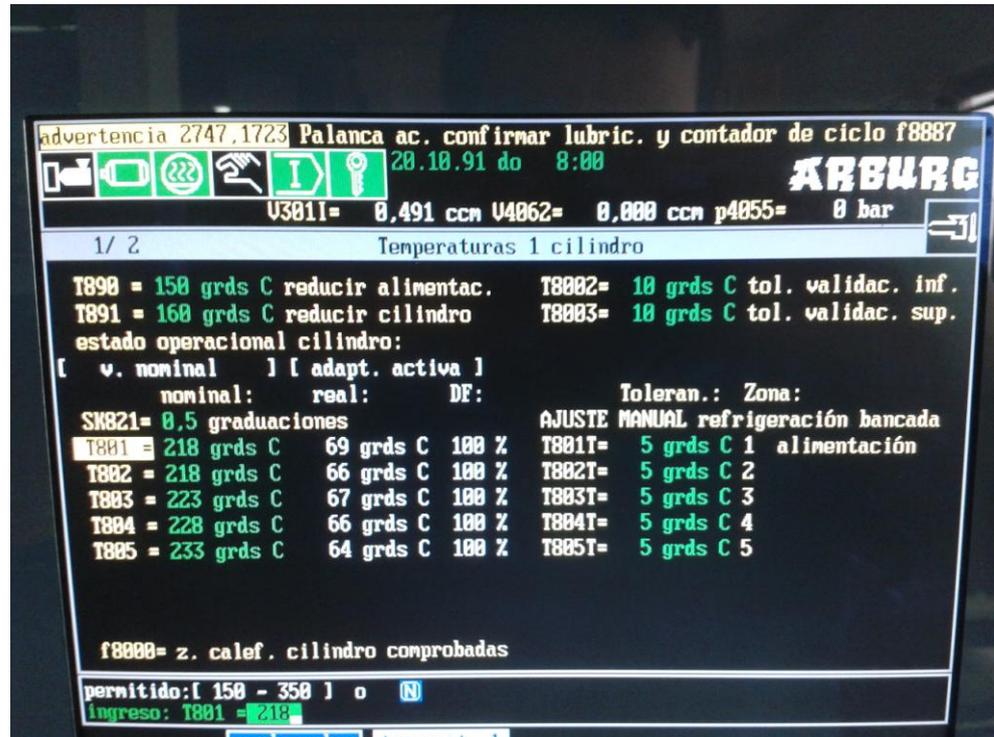


Figura 40. Ajuste de la temperatura de termopares.

Como se puede observar en la figura anterior, se fija la temperatura del último termopar aproximadamente a la temperatura de fusión de la PA. El resto de resistencias se fijan a una temperatura inferior, que aumenta de forma gradual a lo largo del tornillo sin fin hasta la unidad de cierre de la máquina. Es importante destacar que previamente se ha realizado una purga del equipo, para eliminar todo tipo de residuos existentes de anterior inyecciones. En la figura se muestra la elección inicial para la inyección de las probetas. Para conseguir obtener una masa homogénea de las probetas y un llenado uniforme del molde, fue necesario aumentar ligeramente la temperatura, superando levemente el punto de fusión de la PA.

En cuanto al volumen de dosificación empleado, se estableció en 30 cm³, a una presión de inyección de 1400 bar y una postpresión de 250, 300 y 400 bar.



Figura 41. Ejemplo de probetas inyectadas de PA con refuerzo y sin refuerzo.

En cada proceso de inyección se han desechado siempre las primeras probetas, de forma que obtengamos una muestra lo más homogénea posible.

A continuación se inyectaron probetas de PA pura, de forma análoga a las probetas de PA con refuerza de fibra.

Por último, se inyecta la PA y PCM. El PCM empleado pertenece al grupo de las parafinas. Se trata de un material de cambio de fase microencapsulado que, una vez analizado mediante rayos infrarrojos se ha podido observar que, está compuesto de eicosano en su interior recubierto de melamina y elaborado en base a formaldehído. Conforme a lo observado en los resultados, descrito en el apartado resultados, el material de cambio de fase comienza a desintegrarse a una temperatura aproximada de 235°C. Debido a eso, y teniendo en cuenta la temperatura de fusión de la PA, la temperatura de inyección de la mezcla es crítica. Para poder elaborar probetas, se ha tenido que modificar la temperatura del último de los termopares a 250°C, a la cual el PCM comienza a desintegrarse. Es por ello que no se han podido elaborar el número de probetas deseado para su correspondiente análisis mecánico. Para la inyección de las probetas de PA+PCM se ha elegido dosificar la mezcla a un 5% en masa de material de cambio de fase. Es importante señalar

que este porcentaje se ha estimado, teniendo en cuenta ensayos en procesos de investigación anteriores donde se ha podido observar que no existe una relación directamente proporcional de PCM con la mejora de las propiedades mecánicas en servicio. Puede ocurrir que incluyendo un mayor porcentaje de PCM, éste pueda influir negativamente en los resultados de los ensayos mecánico-dinámicos, actuando como impureza y no como mitigador de los efectos de la temperatura sobre la pieza.

A la hora de numerar y marcar las probetas inyectadas se siguió el ha seguido el siguiente criterio:

P6_A_B_C

siendo :

A: 50 para probetas de PA con refuerzo de fibra de vidrio al 50% y 00 para probetas con PA sin refuerzo.

B: 00 para probetas sin aditivar y 05 para probetas aditivadas con 5% en masa de PCM frente a PA.

C: numeración de probetas desde 01 hasta el número de probetas inyectadas.

1.3.3. Análisis microscópico e inspección visual.

Una vez inyectadas las probetas patrón y las probetas de PA aditivadas con material de cambio de fase se procede a un análisis de las mismas

En primer lugar, se realizó un análisis por medio de μ TAC, para visualizar de qué forma se ha repartido el PCM sobre la matriz polimérica. El equipo empleado para el análisis con μ TAC se ha utilizado SXYSCAN (figura 42). En el apartado de resultados se analizará lo obtenido en ambos equipos.



Figura 42. Equipo de μ TAC.

Previamente, se realizó una visualización mediante microscopio electrónico de barrido (SEM, ScanningElectronMicroscope), de una muestra de PCM donde se comprueba las propiedades ofrecidas por el fabricante. Los resultados de este análisis previo se adjuntan en el apartado de resultados, explicando las conclusiones obtenidas. Este equipo permite observar la superficie del material analizado haciendo incidir sobre ella un haz de electrones previamente acelerado mediante una diferencia de potencial que según el material que se analice puede encontrarse en un rango de entre 1000 y 30000 voltios. Los electrones son acelerados por un pequeño voltaje y se usan en muestras muy sensibles, como muestras biológicas o poliméricas. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas, en general, no sufren daños y se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones del haz interactúan con los átomos de la muestra a analizar generando una señal que proporciona una imagen topográfica de la superficie de la muestra, así como el análisis de la composición química del material.



Figura 43. Microscopio electrónico de barrido ZEISS EVO MA15.

La figura 43 muestra un microscopio SEM. En la parte izquierda del mismo se encuentra la cámara de vacío, en la cual se sitúan las muestras y el cañón que produce el haz de electrones que incidirá sobre las mismas [52]. La parte central muestra las pantallas en las que se observan las muestras analizadas y en la parte derecha se encuentra el equipo informático en el cuál se procesan los datos obtenidos (imágenes y análisis químicos, fundamentalmente).

Cuando el haz de electrones incide sobre el material se generan distintos tipos de señales, destacando:

- Electrones secundarios: electrones de baja energía (inferior a 50eV) arrancados por el haz de electrones incidente en la muestra. La señal obtenida con estos electrones permite obtener imágenes de la superficie de la muestra con una resolución muy elevada, revelando detalles a escala nanométrica.

- Electrones retrodispersados, son aquellos electrones del haz incidente que, tras colisionar con los átomos de la muestra, salen rebotados. En este caso, su energía es superior a los 50 eV. Su señal permite obtener imágenes cualitativas de zonas con distinto número

atómico dado que, para un haz determinado, la intensidad de la señal de estos electrones depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las zonas con mayor número atómico.

Los rayos X, son generados por la excitación a la que se ven sometidos los átomos de la muestra cuando incide sobre ellos el haz de electrones. La longitud de onda de los rayos X obtenidos es característica de cada elemento químico, por lo que correctamente interpretados permiten obtener un análisis químico semicuantitativo de la muestra analizada (análisis EDX, Energy Dispersive Xray) [53].

Para completar este proceso de análisis y visualización se intentó visualizar mediante microscopio óptico una muestra de la probeta aditivada. Debido al pequeño tamaño de la muestra, se aprovechó al máximo el material inyectado, tomando fragmentos de la macerota circulares y piramidales (figura 44), para preservar las probetas en mejor estado de cara a los ensayos de fluencia, embutidos en glicol para posteriormente pulirlos y visualizarlos en el microscopio óptico o en el microscopio de barrido de la figura 43, de forma análoga a como se visualiza las muestras de aceros.



Figura 44. Muestras de probeta embutidas en glicol.

Se comenzó puliendo con unos paños MD-GEKKO, MD-LARGO, MD-MOL y MD-NAP, a 150 rpm, con fuerza entre 20-25 N y durante un tiempo por paño de unos 20 segundos. El equipo utilizado queda reflejado en la figura 45.



Figura 45. Equipo de pulido.

No pudo apreciarse nada en el microscopio óptico, debido a la dificultad de pulido de muestras poliméricas, pese a embutirlas en glicol.

1.3.4. Caracterización mecánica: ensayo de fluencia.

Por último, de cara a caracterizar mecánicamente las probetas obtenidas en el proceso de inyección se han realizado ensayos de fluencia, utilizando la totalidad de probetas inyectadas. Debido al bajo número de probetas obtenidas, para la caracterización térmica de las mismas se ha utilizado parte de la macerota y fracciones de probetas, ya que no se requiere de la totalidad de las mismas. Se han preservado las probetas en mejor estado para utilizarlas en los ensayos mecánicos anteriormente citados. Se ha utilizado el mismo equipo para ambos ensayos.

La metodología del ensayo de fluencia tradicional se basa en la aplicación de una tensión constante a una probeta normalizada y observar cómo se deforma con el paso del tiempo. Se conoce como deformación por fluencia lenta o creep al incremento de deformación que sufre un material viscoelástico cuando está sometido a una tensión mecánica constante σ_0 .

La deformación por fluencia viscosa o lenta es más severa en materiales que están sometidos a calor durante largos periodos, y generalmente incrementa según se acerca al punto de fusión: si se aplican a un material metálico cargas pequeñas, dentro del rango elástico, a altas temperaturas y durante un tiempo prolongado, se observará que la deformación no desaparece completamente al retirar la carga, si no que persiste una pequeña deformación que no es consecuencia de un alargamiento de los granos, sino de un ligero desplazamiento de algunos granos respecto de otros.

La velocidad de deformación es función de las propiedades de los materiales, tiempo de sollicitación, temperatura y carga aplicada. Dependiendo de la magnitud de la tensión aplicada y su duración, la deformación puede volverse tan grande que el componente ya no puede desempeñar su función.

En el primer ensayo realizado, se ha sometido a la probeta de PA6 sin refuerzo de fibra aditiva con PCM al 5% a una tensión constante:

$$\sigma_0 = 800\text{N}/40 \text{ mm}^2 = 20 \text{ MPa.}$$

El ensayo se ha realizado a dos temperaturas: un ensayo a 40°C, posible temperatura de trabajo y sin sobrepasar la temperatura de cambio de fase; otro ensayo a 48°C, valor de temperatura de cambio de fase.

Los parámetros característicos de los ensayos son los siguientes:

$$l_0=135 \text{ mm.}$$

$$m=8,85 \text{ g.}$$

$$S=40 \text{ mm}^2.$$

Por otro lado, se ha realizado un ensayo de fluencia con rampa de temperatura creciente a velocidad controlada, sometiendo a la muestra a la misma tensión constante que en el primer ensayo (20 MPa), pero someténdola a un escalón de temperatura de las siguientes características:

$$Vt^a = 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$$

$$\Delta T = 4^{\circ}\text{C}$$

$$t_{\text{escalón}} = 30 \text{ min}$$

$$t_{\text{ensayo}} = 25000 \text{ s}$$

En este caso, se ha realizado el mismo ensayo para probetas de PA6 pura sin refuerzo de vidrio y para probetas de PA6 pura sin refuerzo, aditivada con material de cambio de fase al 5%. La probeta aditiva es de las mismas características que el primer ensayo y la probeta de PA pura tiene las mismas dimensiones, con un peso de 10,4 g, algo superior a la probeta aditivada. Hay que señalar que no se esperaba obtener probetas de menor peso en la inyección de probetas aditivadas, por lo que se ha ajustado los parámetros de ensayo para poder comparar los resultados.

Se ha utilizado el mismo equipo para ambos ensayos. Se trata de una máquina servohidráulica de ensayos estáticos y dinámicos (con célula de carga de 250 kN), marca INSTRON, modelo 8500 (8033). (figura 46.1 y 46.2).

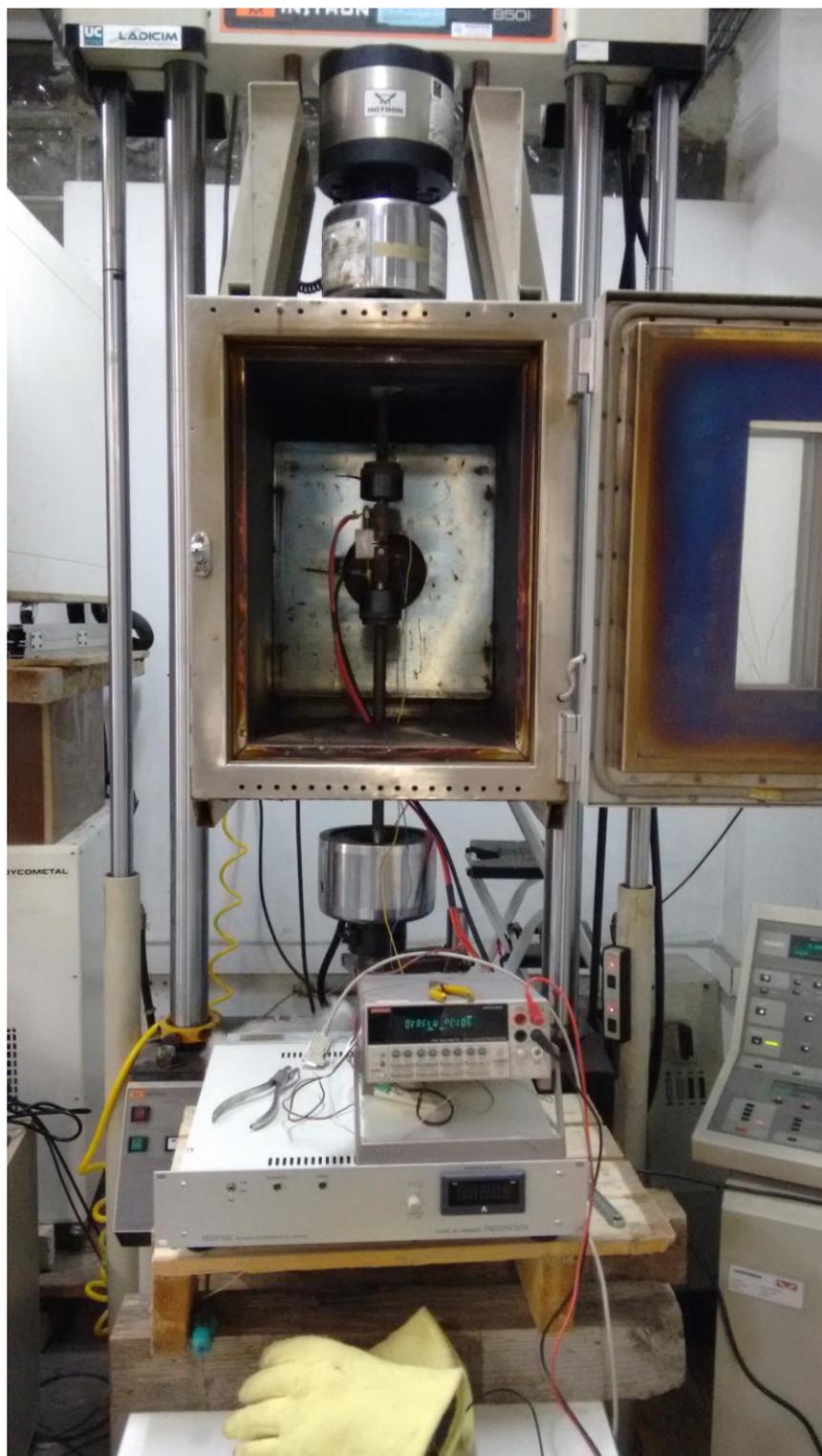


Figura 46.1. Máquina servohidráulica de ensayos estáticos y dinámicos.



Figura 46.2. Probeta en ensayo de fluencia en cámara ambiental.

1.4. Resultados

A lo largo de este capítulo se expondrán los resultados obtenidos a lo largo de todos los ensayos y análisis realizados en la elaboración de este proyecto, haciendo especial énfasis en los parámetros relevantes explicados en el capítulo anterior.

Se presentarán los resultados siguiendo el mismo orden que el expuesto en el capítulo anterior, que corresponde de forma aproximada al orden cronológico de la ejecución del proyecto.

1.4.1. Resultados de la caracterización térmica.

Ensayo de caracterización térmica mediante Infrarrojos con el equipo citado en el capítulo anterior (figura 35) del PCM microencapsulado.

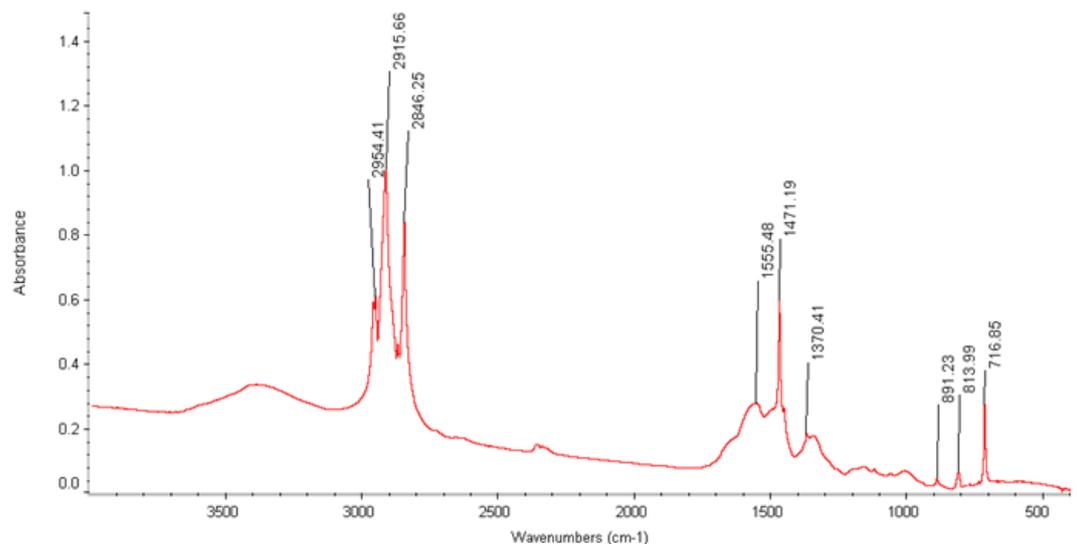


Figura 47. Caracterización térmica de PCM microencapsulado mediante FT-IR.

Tras realizar un análisis por transmisión mediante pastilla KBr, se recogen en la gráfica distintos picos de intensidad. Como puede observarse, se recogen los picos más representativos para valores de número de onda iguales a 2954,41; 2915,66 y 2846,25 cm^{-1} . Tras cotejarlo con los elementos de la base de datos, hemos podido determinar que el material del que se compone el PCM corresponde con EICOSANO en el interior, y el recubrimiento encaja con

MELAMINA+FORMALDEHIDO. En la figura 48 vemos como encajan los picos obtenidos para los distintos componentes.

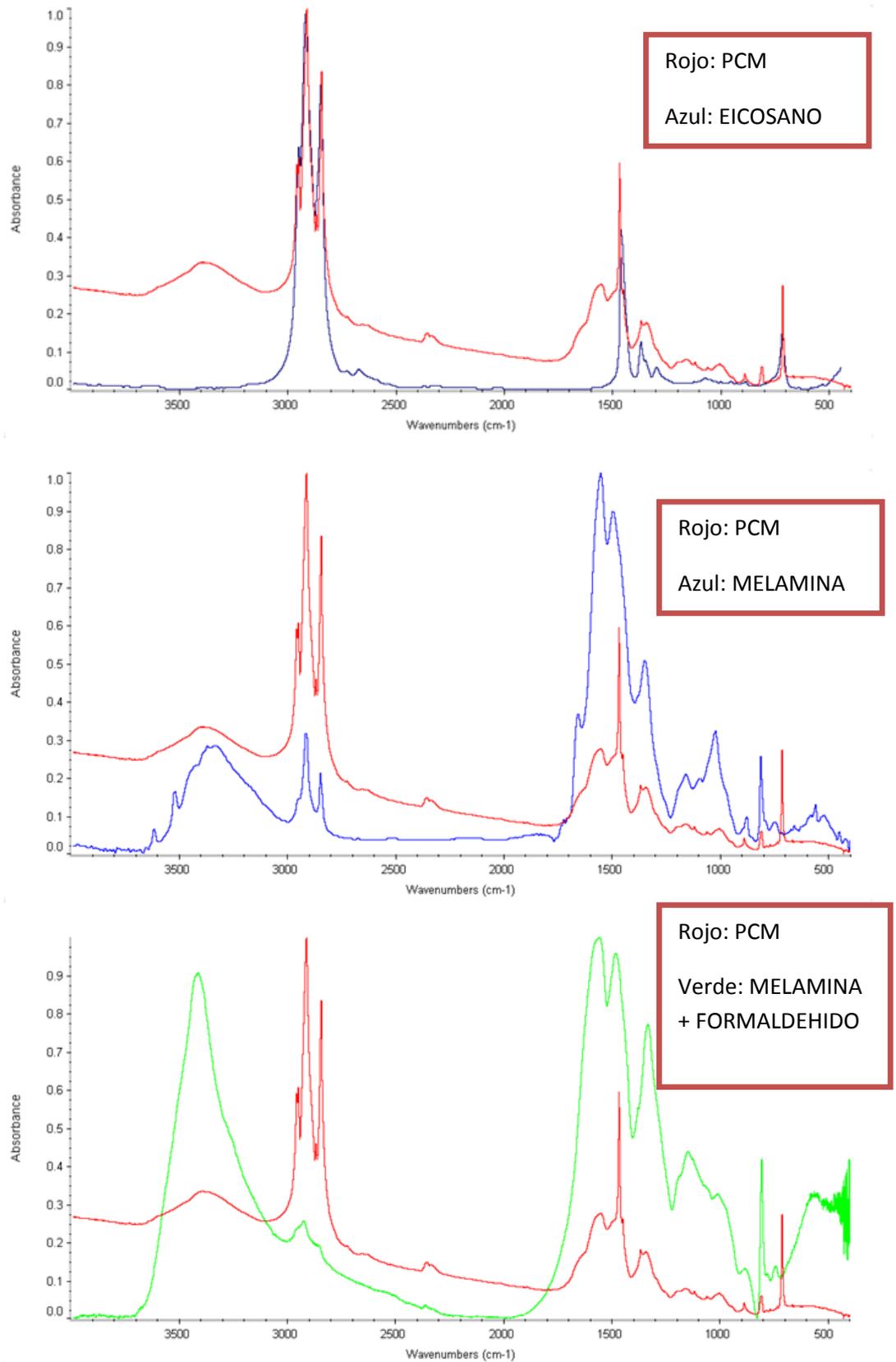


Figura 48. Espectros de intensidad ensayo FT-IR.

Hay que señalar, que este ensayo se ha realizado con distintos porcentajes de PCM en la cápsula de KBr. El primero se realizó con un 3% de PCM, sin obtener resultados ya que la alta cantidad de PCM saturaba la muestra, sin poder identificar los picos de intensidad. El ensayo definitivo se realizó con un 1% de PCM. Ha sido necesario llevar a cabo este ensayo dado que el fabricante, como puede verse en el Anejo I, no identificada con claridad el contenido del recubrimiento, dada la alta competencia en el sector de la investigación sobre este tipo de materiales.

A continuación, se realizó la caracterización térmica del material de cambio de fase y de las poliamidas.

Las condiciones del ensayo de DSC para la muestra de PCM microencapsulado han sido:

$$m_{\text{base}}=55,6 \text{ mg}$$

$$m_{\text{muestra1}}=7,5 \text{ mg}$$

$$m_{\text{muestra2}}=6,7 \text{ mg}$$

$$m_{\text{total1}}=28,6 \text{ mg}$$

$$m_{\text{total2}}=27,9 \text{ mg}$$

El ensayo se ha realizado en atmósfera inerte de nitrógeno y la muestra de referencia es Al.

Previamente se ha sometido la muestra al siguiente programa de temperaturas:

- Isoterma a 25°C.
- Rampa subida hasta 60°C (5°C/min).
- Rampa bajada (5°C/min).
- Isoterma a 25 para asegurarnos que registramos la solidificación.

Dado que no conseguimos registrar el pico de solidificación, modificamos la rampa de subida y bajada a 1°C/min. La duración del ensayo es de aproximadamente 1h y 45 min.

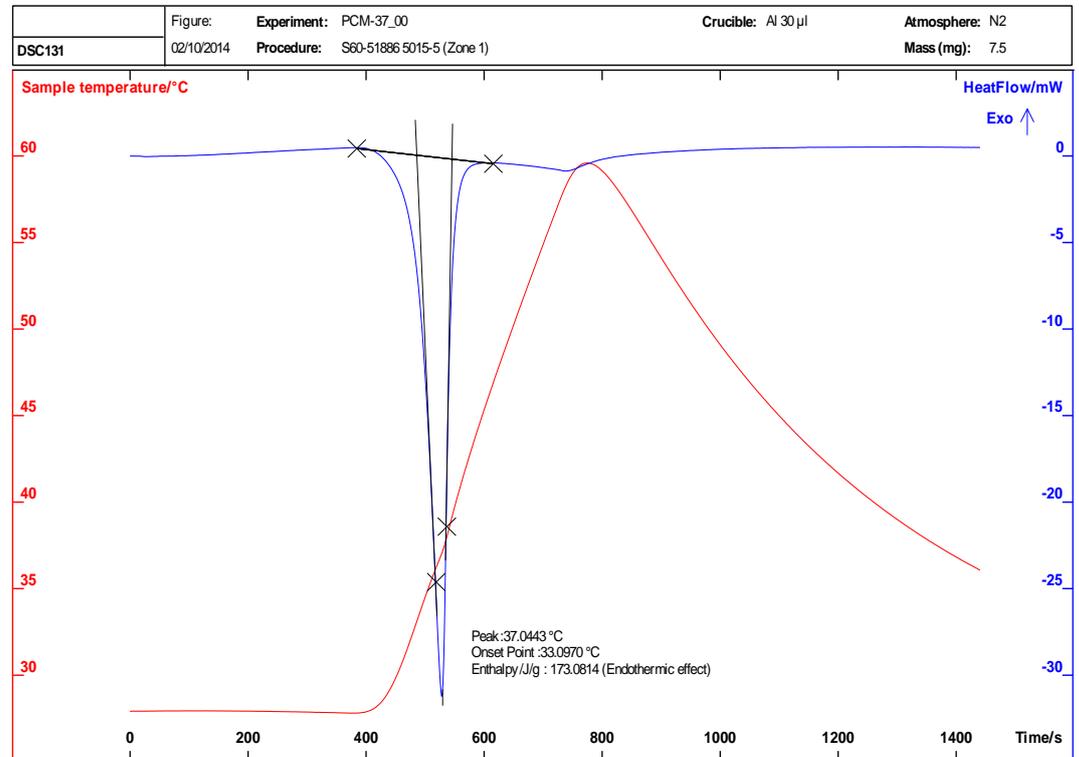


Figura 49 Resultado del ensayo DSC para PCM, 5°C/min subida y bajada.

En la figura 50 se recogen los resultados sobre el PCM microencapsulado para 1°C/min de subida y bajada.

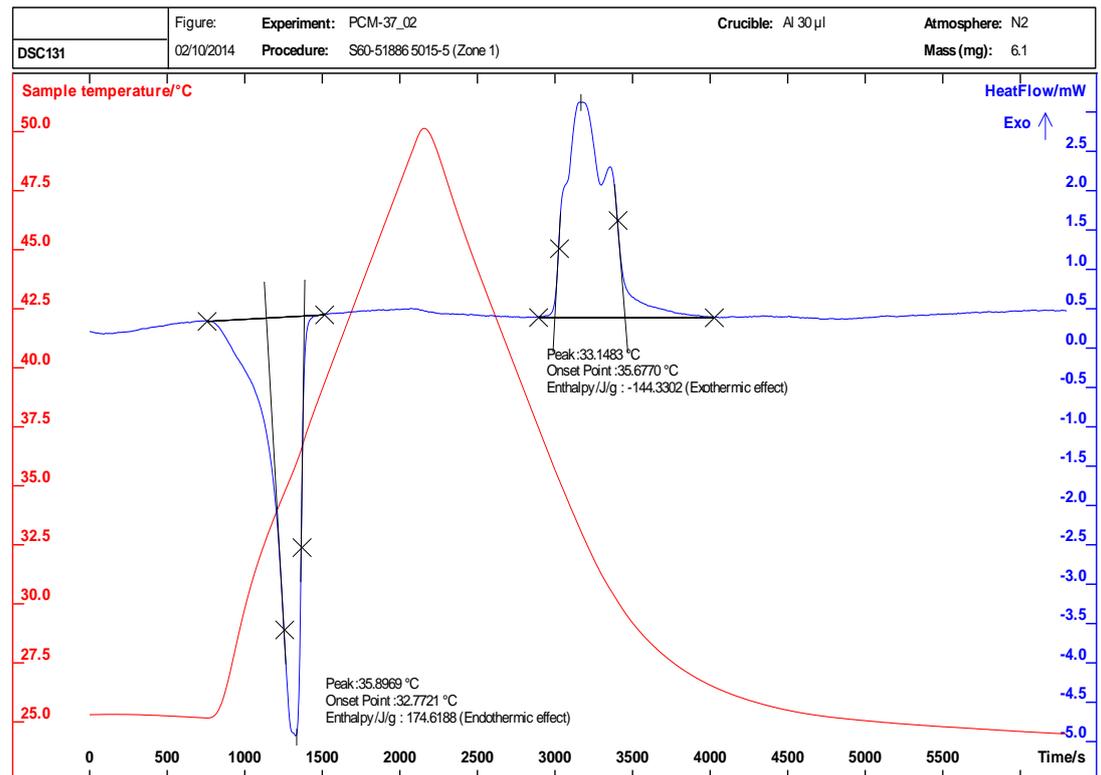


Figura 50. Resultado del ensayo DSC para PCM, 1°C/min subida y bajada.

Puede apreciarse en la figura que no se recoge el mismo valor de entalpía para fusión (174,62 J/g) que en la solidificación (144,33 J/g).

A continuación, se realizó un ensayo TG-DSC sobre el PCM microencapsulado para identificar la variación de masa en el cambio de fase.

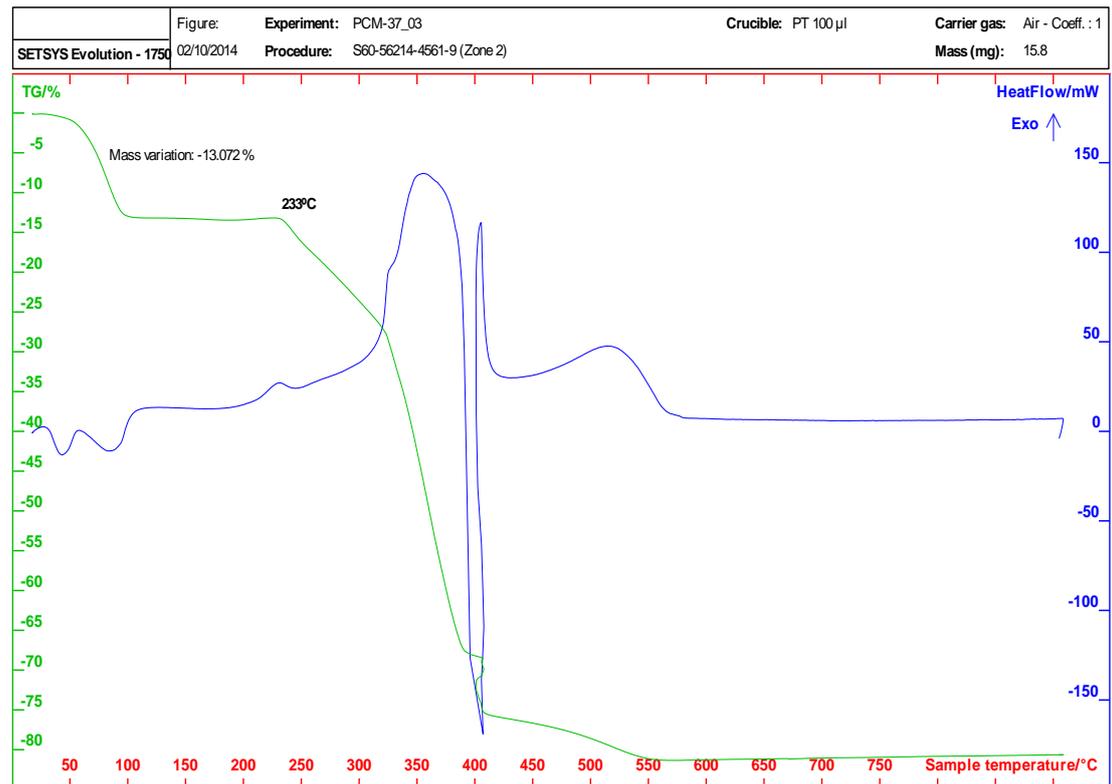


Figura 51. Ensayo TG-DSC sobre PCM microencapsulado, 10°C/min.

La masa de la muestra para este ensayo, en este caso en atmósfera de aire, es de 15,8 mg. En este tipo de ensayo se utiliza el sistema de doble crisol, tomando como muestra de referencia Platino (Pt). Se observa en la figura 51 (línea verde), que la muestra sufre una pérdida de masa de aproximadamente un 13%, comenzando en una temperatura aproximada de 50 °C (eje de abcisas) y terminando en una temperatura aproximada de 100°C, estabilizándose.. Se introdujo a un espectrómetro de masas una muestra para corroborar que esa pérdida de masa es agua, dado el carácter hidrocópico del PCM.

Se puede ver también que la muestra comienza a perder hasta un 80% de su masa inicial aproximadamente a la temperatura de 235,12 °C (punto cogido in situ con el software), estableciendo en esa temperatura el límite estable del material. De acuerdo con las características del proveedor, el material debería ser estable y perdiendo un 1% de su masa inicial cuando lo calentamos hasta 250°C. Esta pérdida de propiedad frente a las características de partida no hace prever que el material vaya a comportarse correctamente.

A continuación, y siguiendo con el material de cambio de fase microencapsulado se realizó un ensayo TG-MASAS con el equipo de la figura 34, con termobalanza, añadiéndole una cámara cromográfica con espectrómetro de masas de forma que evalúa a que elemento corresponde la pérdida de masa existente.

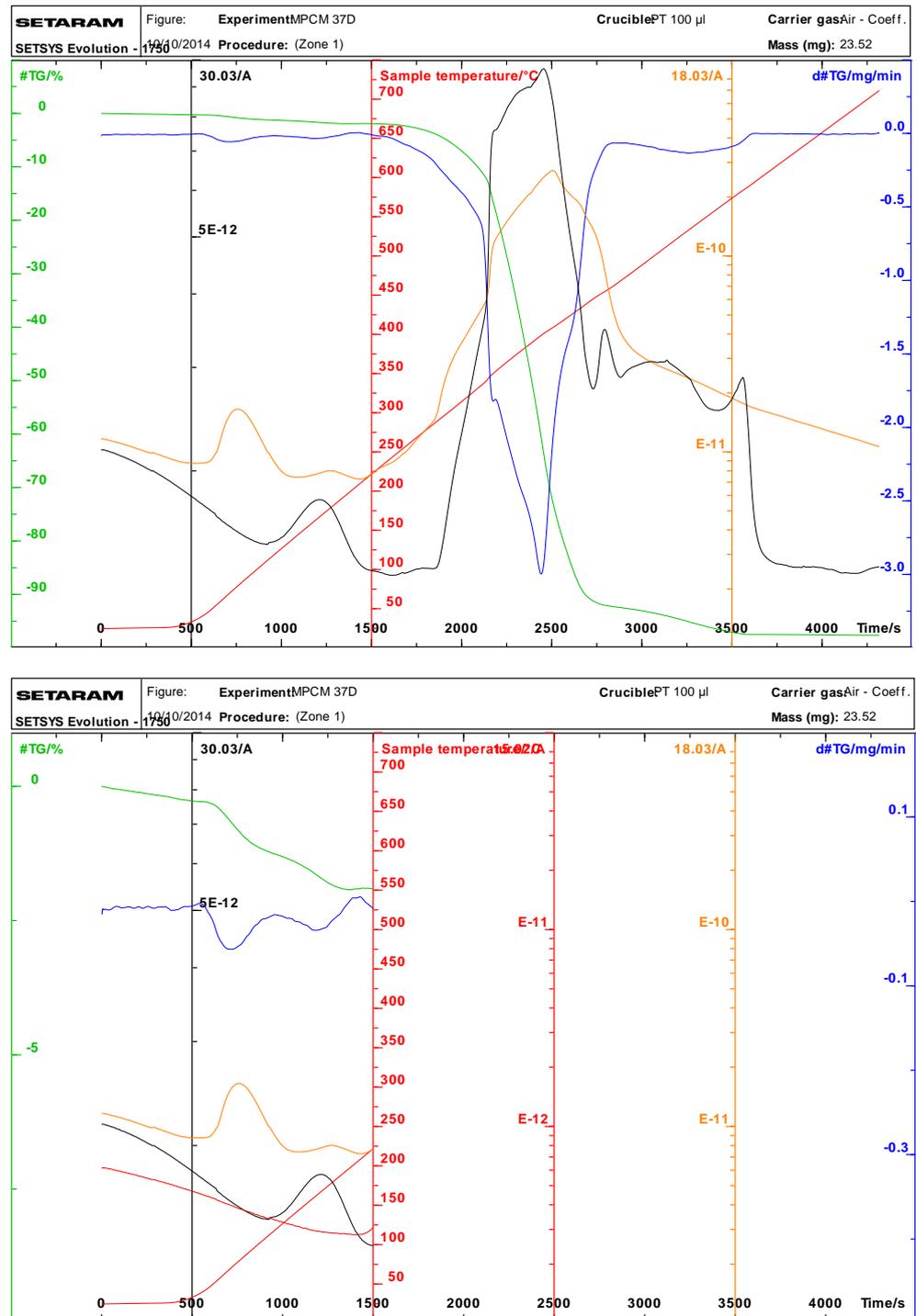


Figura 52. Resultados ensayo TG-MASAS sobre PCM microencapsulado.

En la figura 52, la línea roja representa el programa de temperatura. La línea verde corresponde con la pérdida de masa de la muestra a lo largo del ensayo, que corresponde con la pérdida de masa explicada en la figura 51. La línea azul es tan solo una aproximación de la derivada de la variación de masa (TG) con respecto del tiempo. Como puede verse en la figura 52, la gráfica azul dispone de un pico pronunciado correspondiendo con la pendiente que refleja la pérdida de masa de la muestra.

Lo novedoso de este ensayo queda reflejado en las curvas negra y naranja, que determinan en sus ejes de ordenadas correspondiente la masa molecular del elemento asignado a la pérdida de masa. En el caso de la gráfica negra, puede comprobarse en la gráfica que la pérdida de masa comienza aproximadamente a unos 120 °C y termina a unos 180 °C. El peso molecular de la masa perdida corresponde con la masa molecular del formaldehído, elemento de formación del material de cambio de fase. De forma análoga, en la gráfica naranja se representa la pérdida de masa correspondiente al agua (peso molecular 18), que comienza aproximadamente a la temperatura de 40 °C y termina en los 100°C aproximadamente.

Este ensayo ha sido necesaria para comprobar lo identificado en el ensayo TG con termobalanza, para poder tomar las medidas oportunas en el proceso de inyección, explicado en el capítulo 3.

Se realizó un ensayo TG-DSC de la poliamida negra, para determinar su temperatura de fusión y su compatibilidad con la temperatura de descomposición del PCM. Las condiciones de este ensayo fueron idénticas a las del ensayo TG-DSC sobre PCM microencapsulado, con una masa de muestra inicial de $m_{m0}=35,3$ mg.

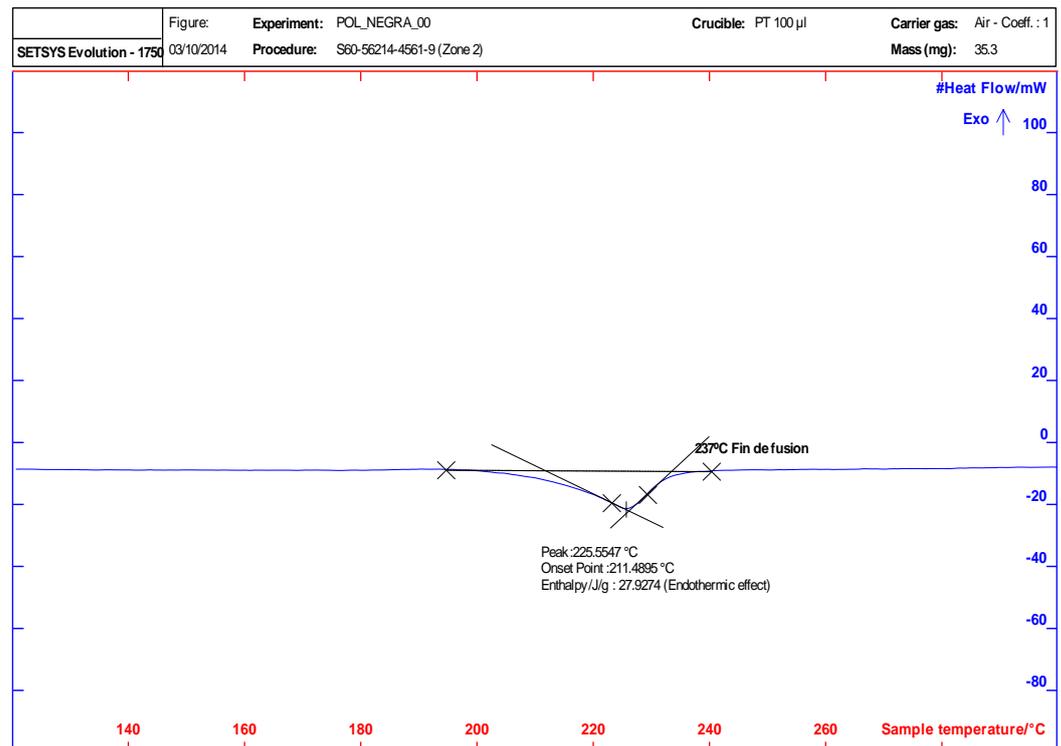
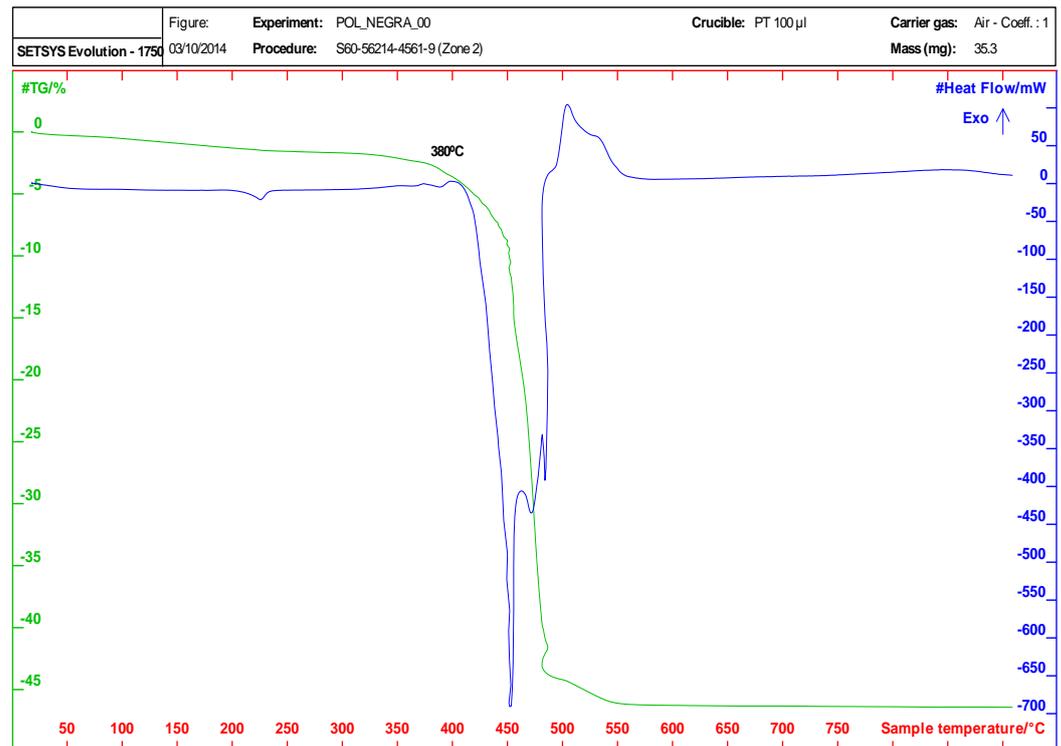
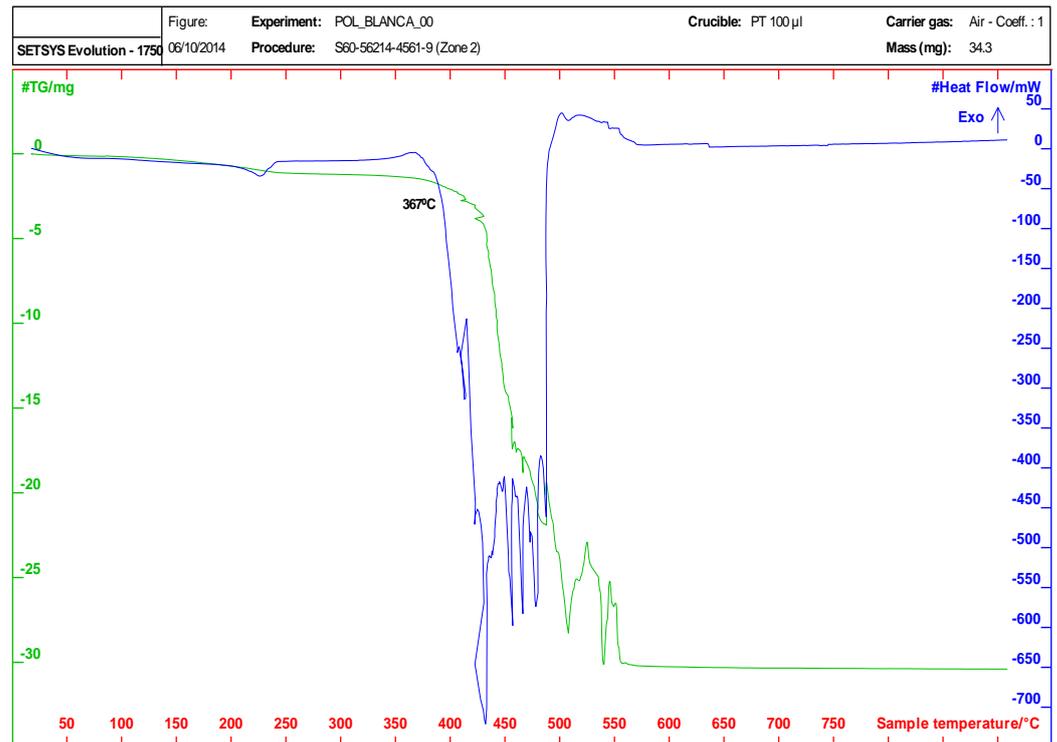


Figura 53. Ensayo TG-DSC sobre poliamida negra 10°C/min.

La masa de la muestra tras el ensayo es de $m_{mf}=16,5$. La pérdida de masa es de, aproximadamente, un 46,74%, corroborando el 50% de fibra de vidrio de refuerzo de la poliamida, valor determinado por proveedor (anejo III).

Como puede verse en la figura 53, el pico de fusión se detecta en 211 °C (onset point) y termina en 237°C. La temperatura del pico de fusión de la poliamida negra es inferior a la de descomposición del PCM, situación óptima para su posterior inyección conjunta.

El ensayo TG-DSC sobre poliamida blanca se realizó bajo las mismas condiciones que para la poliamida negra.



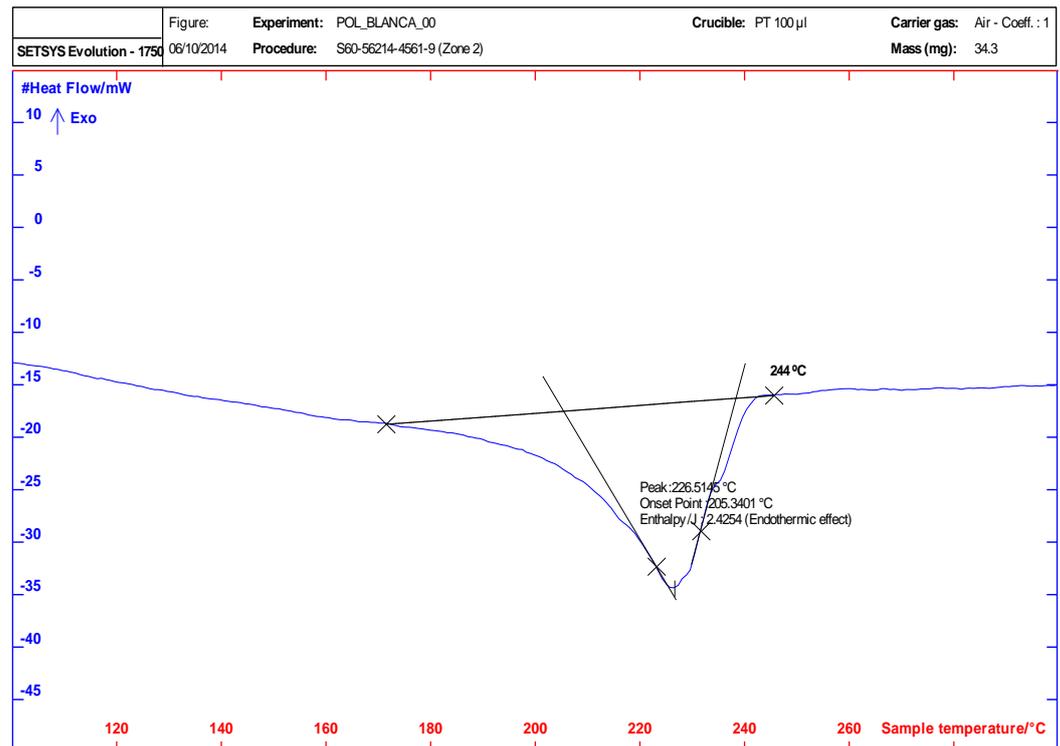
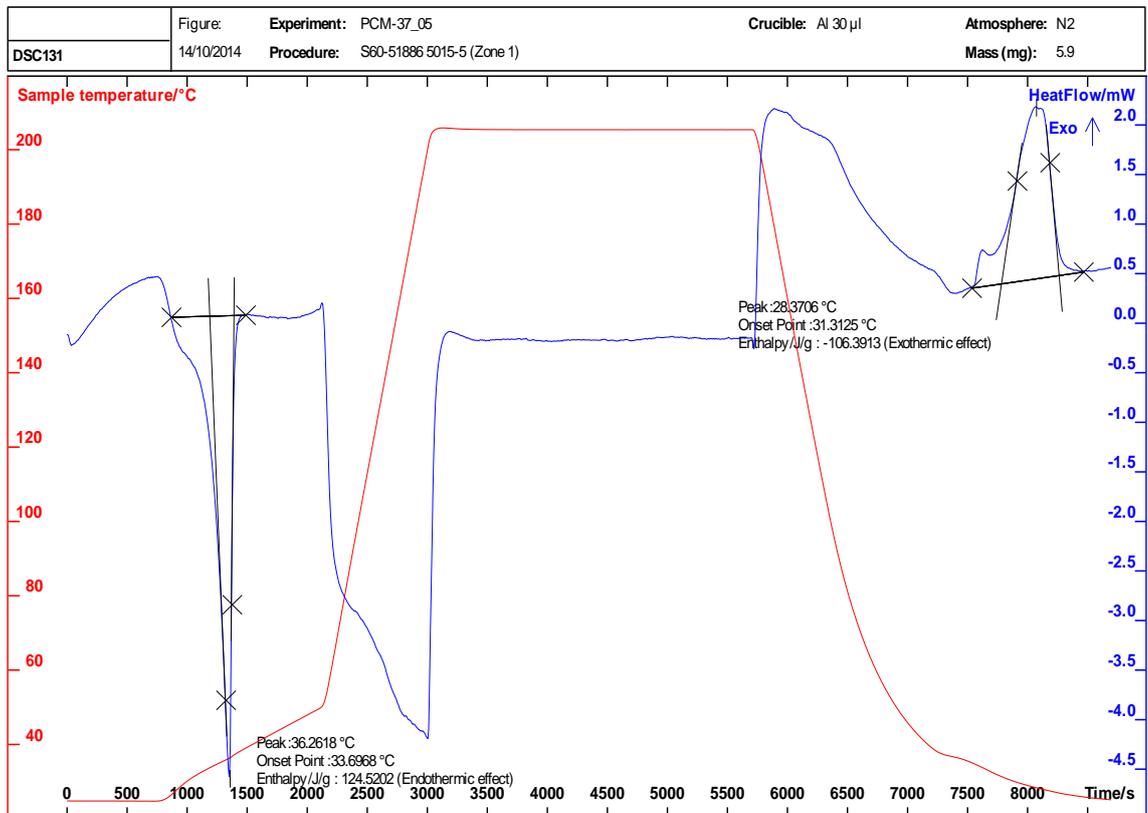
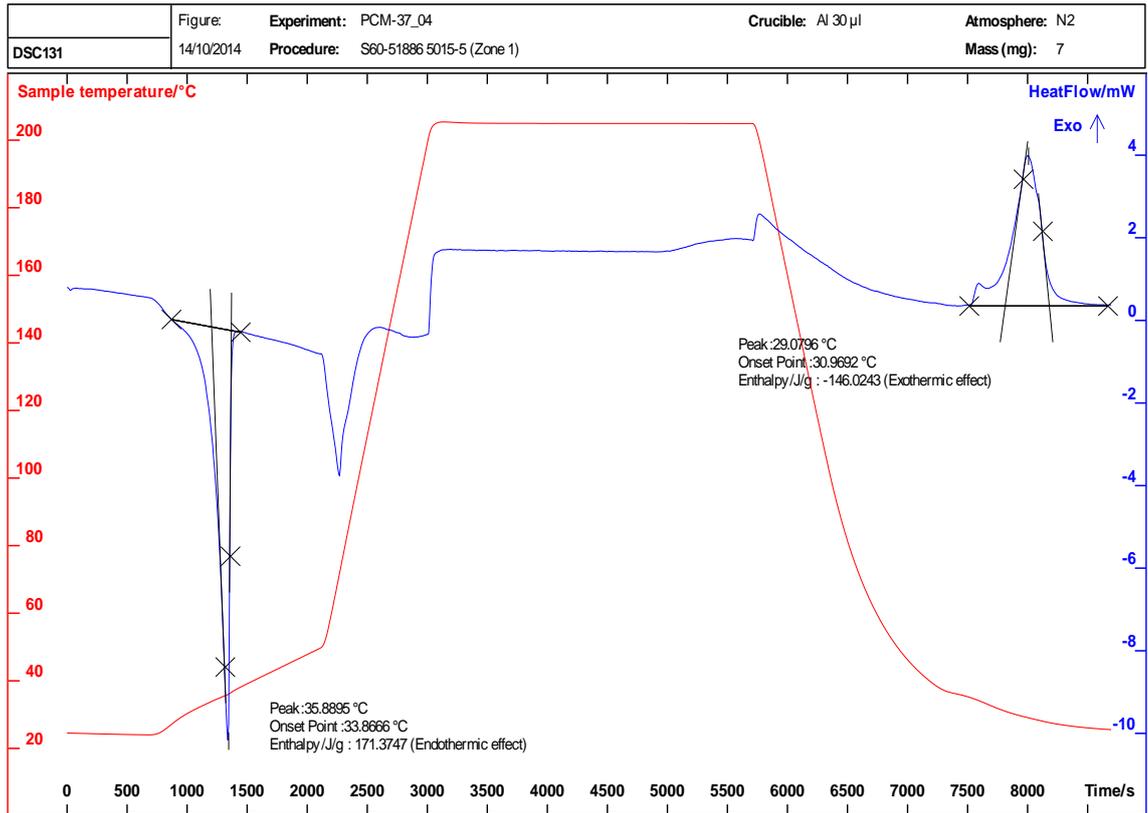
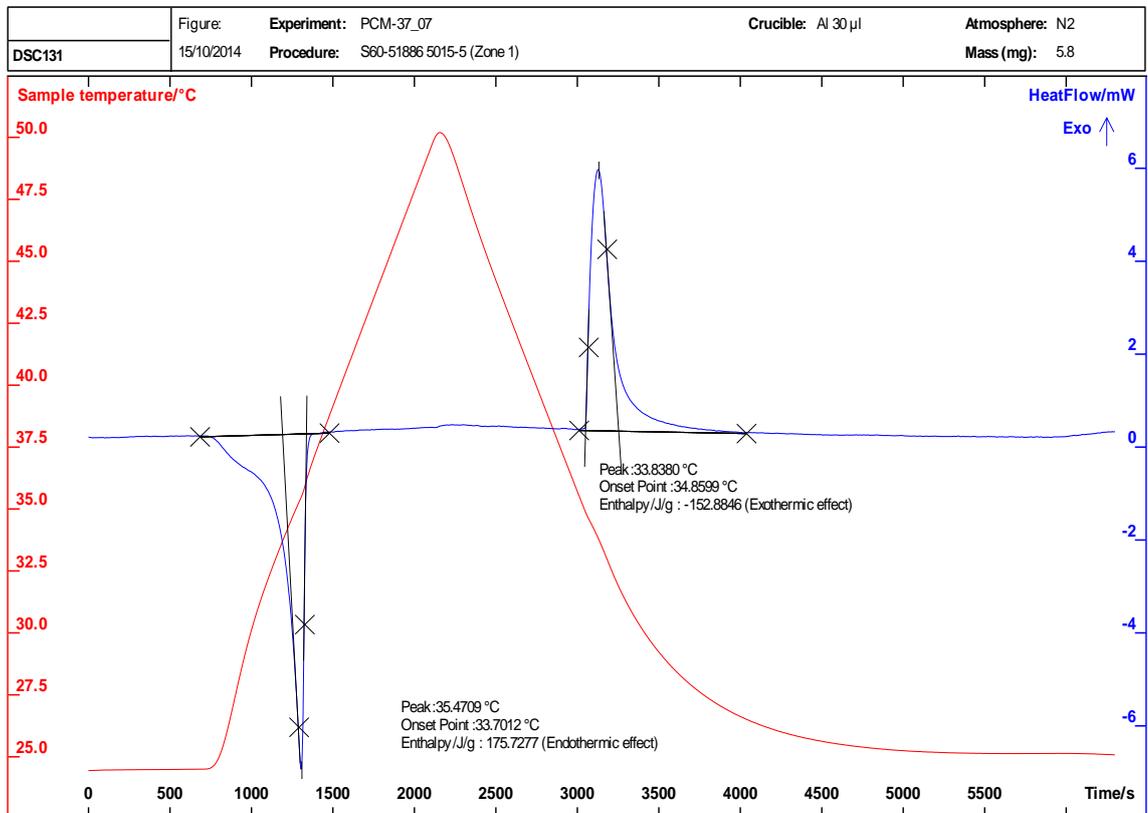
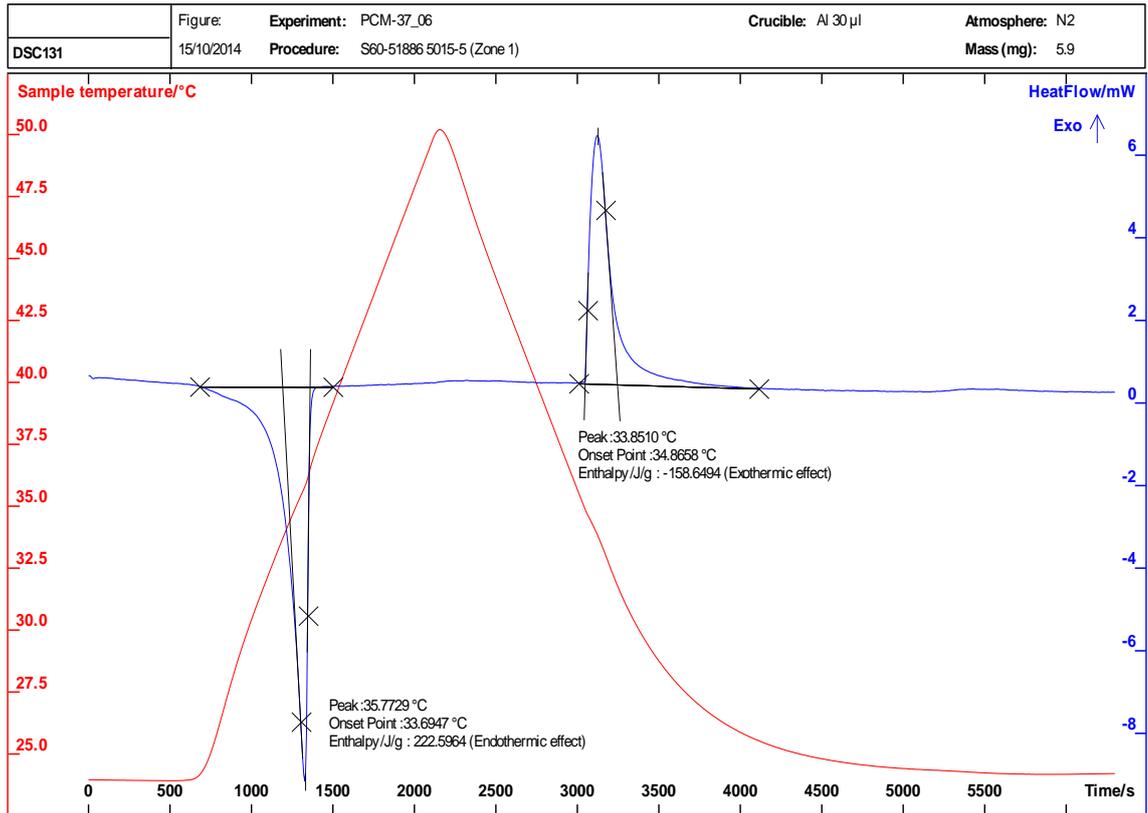


Figura 54. Ensayo TG-DSC sobre poliamida blanca, 10°C/min.

Como puede verse en la figura 54, el pico de fusión se detecta en 205 °C (onset point) y termina en 244°C. La temperatura del pico de fusión de la poliamida negra es inferior a la de descomposición del PCM, situación óptima para su posterior inyección conjunta.

Es interesante comentar que el fabricante nos proporciona valores de entalpía mayores. Se repitieron los ensayos, con las mismas condiciones pero un mes más tarde, de forma que la temperatura ambiente fuera algo más baja, obteniendo los siguientes resultados:





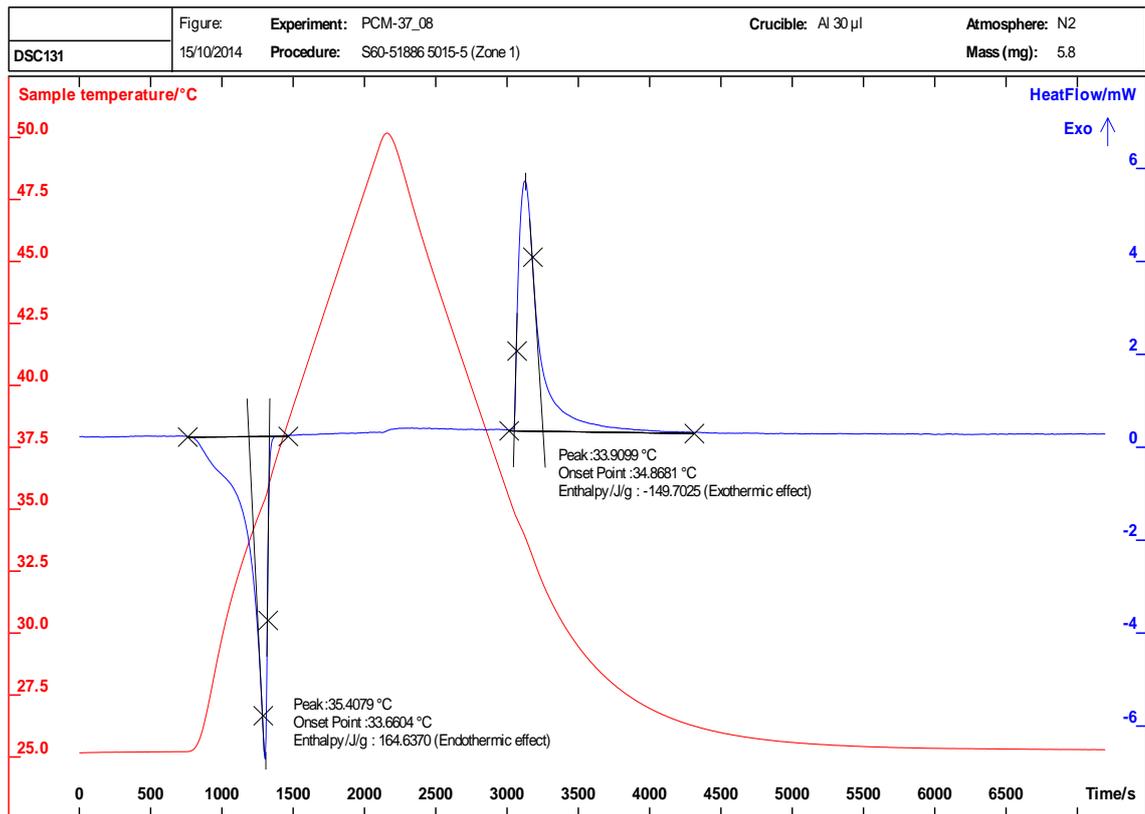


Figura 55. Ensayo DSC sobre PCM microencapsulado, con distintos programas de temperatura.

En todas las graficas de la figura 55, queda representado en la esquina superior derecha de cada gráfica la masa de la muestra ensayada, siempre con atmósfera inerte de nitrógeno. Puede comprobarse que la realización de los ensayos es un mes más tarde que los primeros ensayos, intentando que la temperatura ambiente fuera inferior.

En general, se han obtenido valores de entalpía ligeramente más altos, debido a la bajada de temperatura ambiente. Se han recogido valores de entalpía más parejos para cada muestra, durante los procesos endotérmicos y exotérmicos, aunque siempre ligeramente inferior en el proceso exotérmico.

De forma general, de todos los ensayos realizados sobre el PCM microencapsulado se obtiene:

- El material de cambio de fase obtiene una pérdida de masa de aproximadamente el 80% a la temperatura 235 °C, con lo que podremos considerarla como temperatura de desintegración del material.

- La temperatura de cambio de estado del PCM es, aproximadamente, 36°C.

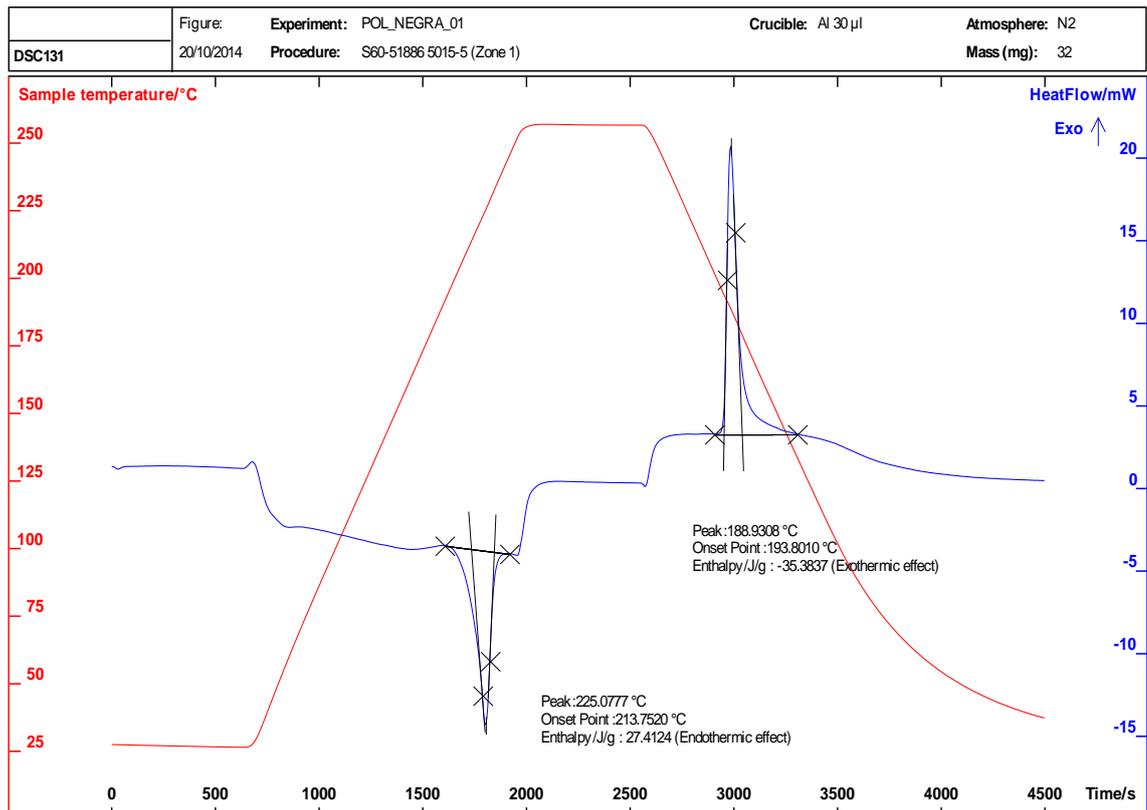


Figura 56. Ensayo DSC sobre poliamida negra, 10°C/min.

El peso de la muestra ha sido de 32 mg y el ensayo se ha realizado con atmósfera inerte de nitrógeno.

1.4.2. Resultados del análisis microscópico e inspección visual.

De forma paralela a todo el estudio de caracterización térmica de los materiales y mecánica de las probetas, se ha realizado un trabajo de análisis microscópico y de inspección visual, de forma que se pueda documentar el proyecto de forma completa.

En primer lugar, de forma paralela a las caracterizaciones térmicas previas del material de cambio de fase, se realizó un análisis por microscopio eléctrico de barrido (figura 43), para observar de qué forma se distribuye microestructuralmente.

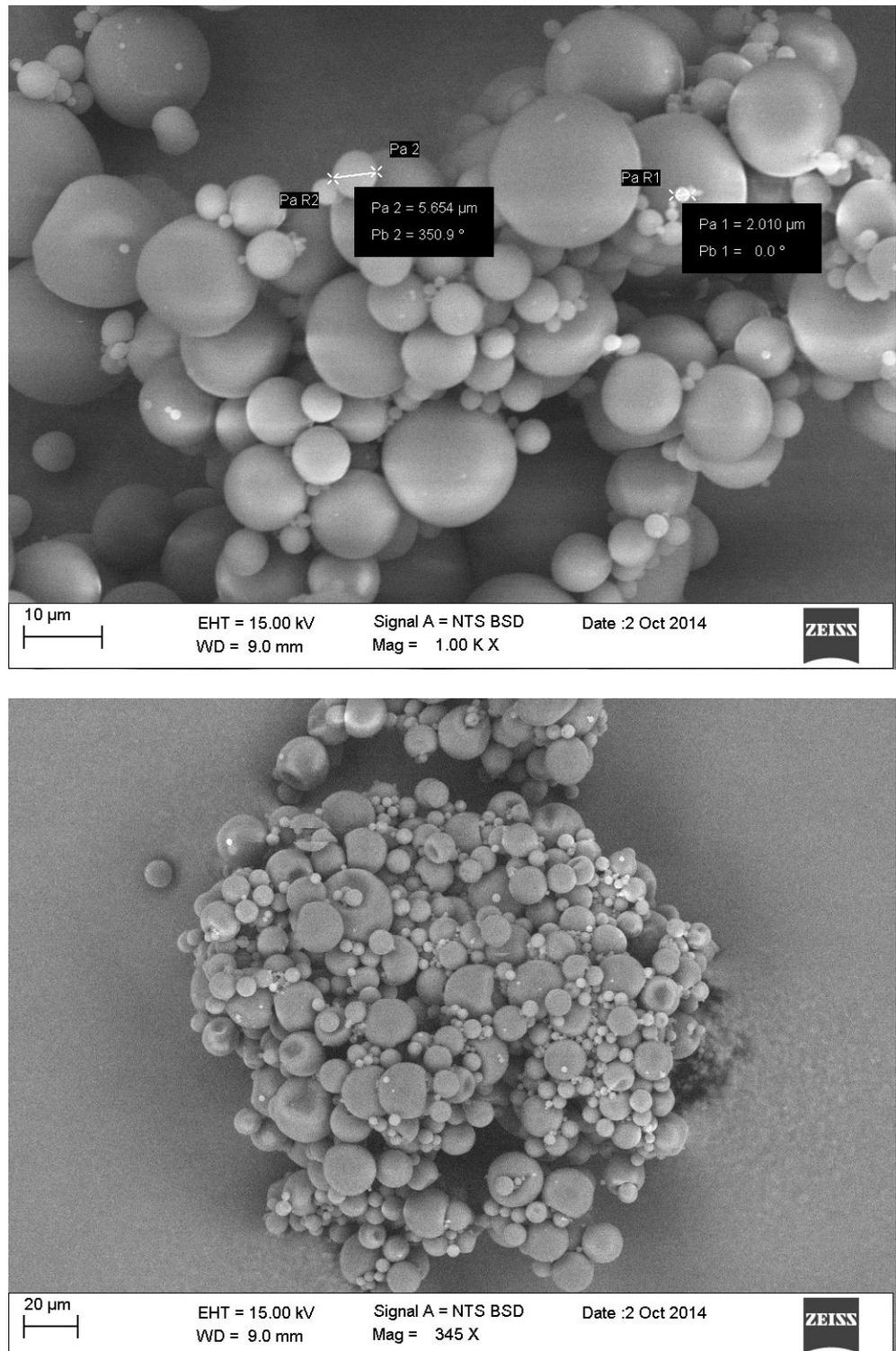


Figura 57. Resultado análisis microscópico con SEM.

Como pudo observarse en el momento de la apertura del material de cambio de fase, el PCM tiende a captar humedad y aglutinarse. A priori no es un resultado esperanzador, pero veremos más adelante que no interfiere de forma importante en la distribución en el interior de la probeta de ensayo.

Puede observarse que el tamaño medio es de 5 μm y el mayor es de aproximadamente 10 μm , ambos valores inferiores a los asegurados por el fabricante (anejo I).

Posteriormente, una vez aditivadas las probetas de PA sin refuerzo con material de cambio de fase al 5%, se realizó un análisis con μTAC , en el que se obtuvo lo siguiente:

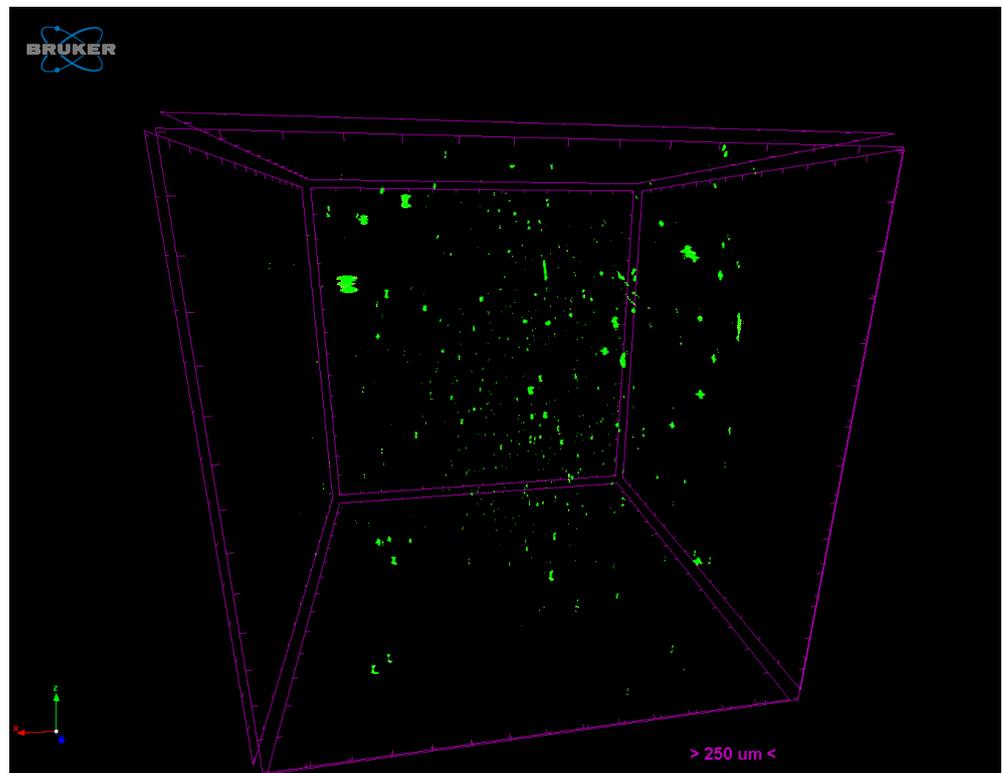


Figura 58. Resultados de análisis microscópico con μTAC .

Como puede observarse en la figura anterior, el material se distribuye más o menos de forma homogénea por la totalidad de la matriz, a pesar de que el material tiende a aglutinarse, como pudimos ver en el análisis previo con SEM de la muestra y que queda confirmado tras el análisis de la probeta.

1.4.3. Resultados de la caracterización mecánica.

Una vez inyectadas las probetas, tal y como se ha explicado en el capítulo 3, se procede a la caracterización mecánica de las mismas.

En primer lugar, se presentan en la figura 59 los resultados de los ensayos de fluencia a temperatura constante. Posteriormente, se representa en la figura 60 los resultados del ensayo de fluencia con rampa de temperatura creciente a velocidad controlada.

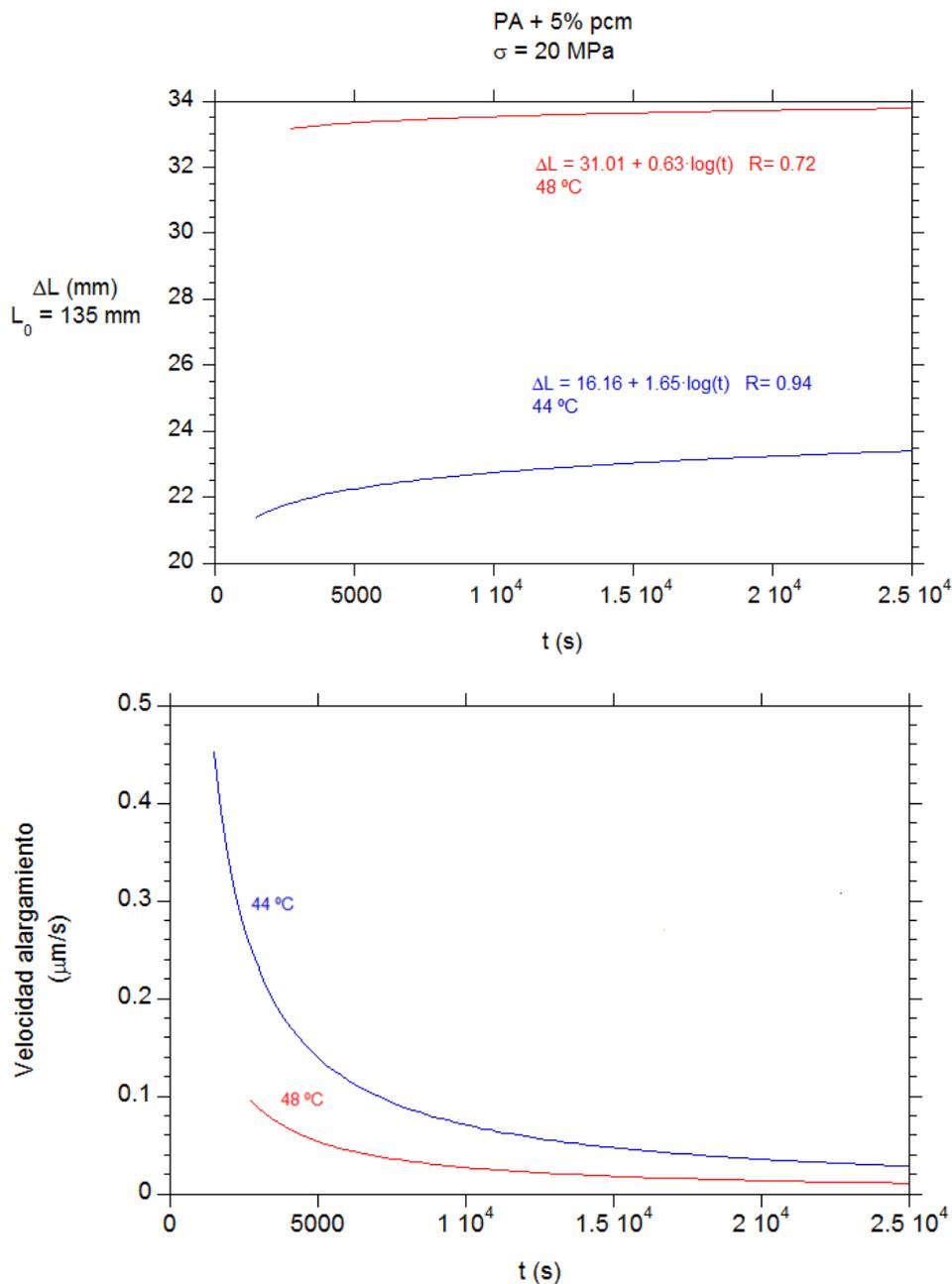


Figura 59. Resultado de ensayo de fluencia a tensión constante de 20 MPa (44 y 48 °C) sobre probeta aditivada.

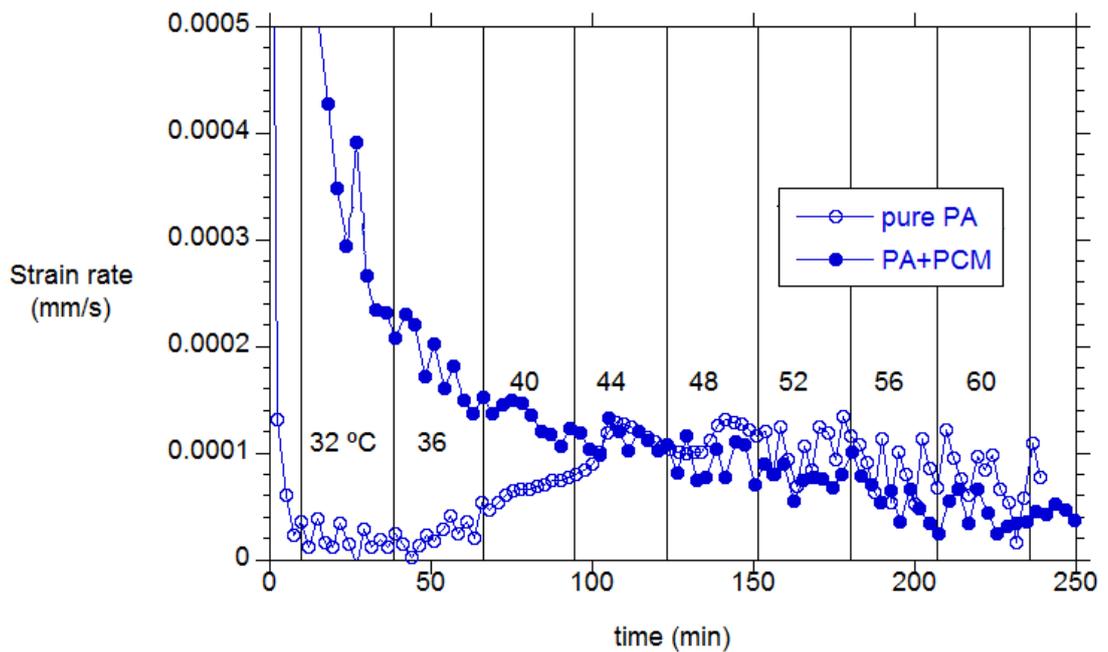
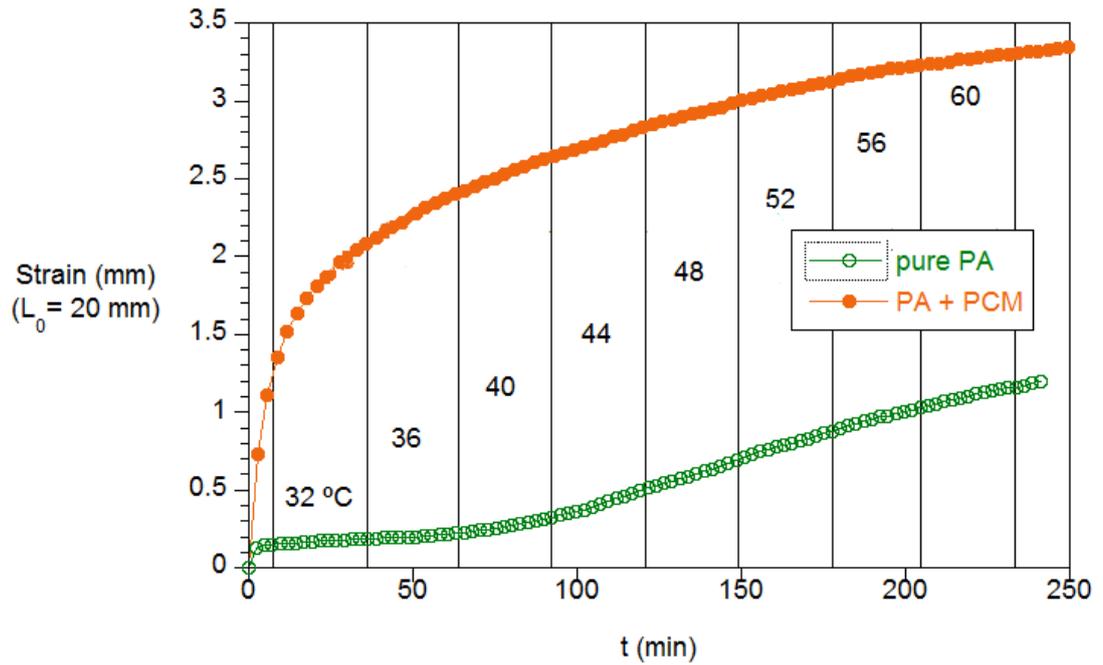


Figura 60. Resultados de ensayo de fluencia a tensión constante con rampa de temperatura creciente a velocidad controlada sobre probetas.

De los resultados obtenidos de la figura 59 puede deducirse que tanto para 44°C como para 48°C, la deformación de la probeta tiende a estabilizarse con el paso del tiempo entorno al valor de $\Delta l = 33,8$ mm.

Conforme a resultados obtenidos en otros estudios de ensayos de fluencia sobre probetas de PA pura puede esperarse que, si la probeta no estuviera aditivada con material de cambio de fase, el alargamiento de la probeta tendería a estabilizarse pero para valores más altos de alargamiento a la temperatura de 48°C, ya que el cambio de fase del PCM no provocaría ningún efecto.

En la gráfica inferior de la figura 59 se representa la velocidad de deformación en función del tiempo de la probeta ensayada a distintas temperaturas. Puede observarse que la velocidad de deformación es inferior cuando el ensayo se realiza a la temperatura de 48°C, próxima a la temperatura de cambio de fase del PCM.

La figura 60 representa los valores de alargamiento y velocidad de deformación de las probetas ensayadas frente al tiempo, tanto de PA pura como de PA+PCM.

La probeta aditivada, pese a tener mayor alargamiento que la de PA pura, tiende a estabilizar su alargamiento una vez superada la temperatura de cambio de fase (48°C aprox.). Lo que sí es verdaderamente significativo es que la velocidad de deformación de la probeta aditivada es ligeramente inferior una vez superada la temperatura de cambio de fase.

1.5. Conclusiones

En el siguiente capítulo se recogen las conclusiones obtenidas del análisis de los resultados expuesto en el capítulo anterior, y que han llevado a ciertas maneras de trabajar a lo largo del desarrollo del presente proyecto y que, por supuesto, se utilizarán para continuar con el proceso de investigación actual.

Hay que destacar que cualquier proceso de investigación es amplio y se realizan un gran número de ensayos y análisis hasta conseguir el camino correcto, pero que todo el proceso es completamente válido en el citado proceso de investigación.

1.5.1. Conclusiones de la caracterización térmica.

En aspectos generales, los resultados obtenidos durante la caracterización térmica de las muestras puras fijaron los pasos a dar en el proceso de inyección y tratamiento de los materiales para la fabricación de probetas para ensayo: duración y temperatura de secado de las muestras, temperatura de inyección, etc.

Una vez realizados los ensayos de caracterización de TG-DSC y FT-IR sobre los materiales puros, se obtuvieron las siguientes conclusiones que sentaron las bases de la metodología a emplear en el proceso de inyección y en futuros ensayos de las mismas características:

Del ensayo TG-DSC sobre la muestra de PCM microencapsulado pudo deducirse que la temperatura de desintegración del material se encuentra en torno a la temperatura de 235 °C. Con ese dato, y atendiendo a los resultados del mismo ensayo sobre ambas poliamidas, se decidió comenzar a inyectar ya que el punto de fusión de ambas poliamidas se encontraba por debajo de la citada temperatura. Se tuvo presente a lo largo de todo el proyecto ese valor de temperatura, sabiendo que el material perdería propiedades al sobrepasar dicho valor.

De forma paralela, el ensayo TG-MASAS sobre la muestra de PCM microencapsulado confirmó lo supuesto tras el ensayo TG-DSC: la pérdida de masa de un 13% al calentar la muestra hasta 100°C se corresponde con agua. El resto de material que se desintegra tras el

ensayo corresponde con formaldehído, proveniente del proceso de formación del material de cambio de fase, dato obtenido del ensayo FT-IR. Estos resultados fijaron los pasos a seguir en el proceso de secado de las muestras, tanto de PCM como de PA, como se ha explicado en el capítulo 3.

1.5.2. Conclusiones del análisis microscópico y visualización.

Estos resultados han servido para conocer a la perfección el comportamiento del PCM en el interior de la matriz polimérica, descartando la posibilidad de que este material no se distribuyera correctamente. Pese a los problemas de inyección de probetas aditivadas, el carácter hidróscópico del material y su tendencia a aglutinarse, así como el menor tamaño de la muestra en función de los datos facilitados por el fabricante, el PCM se distribuye de forma correcta, más o menos homogéneamente y a lo largo de toda la geometría de la pieza. Esto nos conduce a que la elección de una parafina como material de adición a la matriz polimérica es correcta, aunque haya que afinar en la búsqueda de un PCM más compatible con las temperaturas de inyección de la PA.

1.5.3. Conclusiones de la caracterización mecánica.

Las conclusiones obtenidas de los ensayos mecánicos realizados han sido utilizados como criterios a tener en cuenta en la consecución de esta línea de investigación, de cara a mejorar las prestaciones mecánicas de una pieza de altas prestaciones, de cualquier tipo de geometría, frente a la temperatura.

Del ensayo de fluencia a temperatura constante se obtiene que independientemente de la temperatura a la que se encuentre la pieza de PA aditivada, tiende a estabilizar su alargamiento en función del tiempo. Es posible pensar que de no existir el material de cambio de fase, si realizásemos el ensayo a temperaturas próximas a la de cambio de fase, se podrían alcanzar niveles de alargamiento más altos. Hemos podido llegar a esa conclusión a tenor de los resultados obtenidos de la

velocidad de deformación, que es más baja para la temperatura próxima a la de cambio de fase del PCM.

Por otro lado, del ensayo de fluencia sometido a escalones de temperatura podemos deducir que la velocidad de deformación es inferior a la de una probeta de PA pura una vez sobrepasamos la temperatura de cambio de estado del PCM. Esto nos lleva a pensar que, aunque la masa de las probetas aditivadas obtenidas es considerablemente inferior a la masa de las probetas patrón, el PCM ralentiza la aparición de fallo por temperaturas elevadas en la pieza final.

Por todo lo expuesto en este capítulo se puede concluir:

- La incorporación del PCM, como carga orgánica, penaliza sensiblemente las propiedades mecánicas del material objeto de mejora. En este sentido, la deformación en las piezas de PA pura aditivada con PCM, es sensiblemente superior a las probetas patrón.
- La gran ventaja del uso del PCM orgánico, desde el punto de vista del comportamiento mecánico del material, es que la velocidad de deformación es inferior en la probeta aditivada que en la probeta de PA pura.
- Estos resultados confirman la posibilidad de fabricar una pieza termoplástica en un único paso con la incorporación de PCM, abaratando su proceso de elaboración.
- No obstante, para generalizar el empleo de PCMs en polímeros termoplásticos de ingeniería se debe buscar un material de cambio de fase compatible con la temperatura de inyección del material que sea objeto de mejora, debiendo no afectar el uso del PCM en la calidad de las probetas o piezas inyectadas.

Estos resultados, forman parte integrante de un proyecto innovador más ambicioso del equipo de investigación del LADICIM, cuya ejecución actual toma como base de partida estos resultados preliminares. Este proyecto evalúa el empleo de estos aditivos para

mejorar el comportamiento del material incluso en condiciones dinámicas de fatiga.

Santander, Septiembre de 2015

Fdo: Santiago Carriles García

2. PRESUPUESTO

2.1. Cuadro de precios nº 1.

| CUADRO DE PRECIOS Nº1 | | | |
|------------------------------|---|-----------------|---|
| NÚMERO PRECIO | DESIGNACIÓN | PRECIO UNITARIO | |
| | | EN CIFRA (€) | EN LETRA (€) |
| 1 | MATERIA PRIMA | | |
| 1.1 | Poliamida 6 con 50% de fibra de vidrio | 0,85 /Kg | OCHENTA Y CINCO CÉNTIMOS |
| 1.2 | Poliamida 6 sin refuerzo | 0,85 /Kg | OCHENTA Y CINCO CÉNTIMOS |
| 1.3 | MPCM 37 Microencapsulated PCM | 26,19/Kg | VEINTISÉIS EUROS CON DIECINUEVE CÉNTIMOS |
| 2 | INYECCIÓN | | |
| 2.1 | INYECCIÓN DE PA REFORZADA (50% GF) | 0,2/pieza | VEINTE CÉNTIMOS |
| 2.2 | INYECCIÓN DE PA SIN REFUERZO | 0,2/pieza | VEINTE CÉNTIMOS |
| 2.3 | INYECCIÓN DE PA+PCM | 0,2/pieza | VEINTE CENTIMOS |
| 3 | CARACTERIZACIÓN TÉRMICA | | |
| 3.1 | Ensayo FT-IR | | |
| 3.1.1 | Análisis espectro | 51/muestra | CINCUENTA Y UNO |
| 3.1.2 | Interpretación espectro | 48/h | CUARENTA Y OCHO |
| 3.1.3 | Pastilla KBr | 5,3 | CINCO CON TRES CENTIMOS |
| 3.1.4 | Uso microscopio | 57/h | CINCUENTA Y SIETE |
| 3.2 | Ensayo TG-DSC | 51/muestra | CINCUENTA Y UNO |
| 3.3 | Ensayo DSC | 43/muestra | CUARENTA Y TRES |
| 3.4 | Ensayo TG-MASAS | 51/muestra | CINCUENTA Y UNO |
| 4 | CARACTERIZACIÓN MECÁNICA | | |
| 4.1 | Ensayo de fluencia t ^a constante | 300 | TRESCIENTOS |
| 4.2 | Ensayo de fluencia rampa t ^a | 300 | TRESCIENTOS |
| 5 | ANÁLISIS MICROSCÓPICO | | |
| 5.1 | Microscopía electrónica de barrido (MEB) | | |
| 5.1.1 | Preparación de muestras | 17 | DIECISIETE |
| 5.1.2 | Servicio | 105 | CIENTO CINCO |
| 5.1.3 | Microanálisis | 30 | TREINTA |
| 5.2 | Microscopía óptica | | |
| 5.2.1 | Encapsulado | 25 | VEINTICINCO |
| 5.2.2 | Pulido | 35/h | TREINTA Y CINCO |
| 5.2.3 | Ataque | 10 | DIEZ |
| 5.2.4 | Servicio | 65/h | SESENTA Y CINCO |

2.2. Cuadro de precios nº 2.

| CUADRO DE PRECIOS Nº 2 | | | | |
|-------------------------------|---|------------------|--------------------------------|------------------------|
| NÚMERO DE PRECIO | DESIGNACIÓN | Nº UNIDAD | PRECIO UNITARIO (euros) | IMPORTE (euros) |
| 1 | MATERIA PRIMA | | | |
| -1.1 | Poliamida 6 con 50% de fibra de vidrio | 6 | 0,80 | 4,8 |
| -1.2 | Poliamida 6 sin refuerzo | 6 | 0,80 | 4,8 |
| -1.3 | MPCM 37 Microencapsulated PCM | 2,27 | 26.19 | 59,45 |
| | TOTAL MATERIA PRIMA | | | 69,05 |
| 2 | INYECCIÓN | | | |
| -2.1 | INYECCIÓN DE PA REFORZADA (50% GF) | 90 | 0,20/pieza | 18 |
| -2.2 | INYECCIÓN DE PA SIN REFUERZO | 90 | 0,20/pieza | 18 |
| -2.3 | INYECCIÓN DE PA+PCM | 10 | 0,20/pieza | 2 |
| | TOTAL INYECCIÓN | | | 38 |
| 3. | CARACTERIZACIÓN TÉRMICA | | | |
| -3.1 | Ensayo FT-IR | | | |
| -3.1.1 | Análisis espectro | 2 | 51/muestra | 102 |
| -3.1.2 | Interpretación espectro | 1 | 48/h | 48 |
| -3.1.3 | Pastilla KBr | 2 | 5,3 | 10,6 |
| -3.1.4 | Uso microscopio | 0,3 | 57/h | 17,1 |
| -3.2 | Ensayo TG-DSC | 5 | 51/muestra | 255 |
| -3.3 | Ensayo DSC | 15 | 43/muestra | 645 |
| -3.4 | Ensayo TG-MASAS | 1 | 51/muestra | 51 |
| | TOTAL CARACTERIZACIÓN TÉRMICA | | | 1128,70 |
| 4 | CARACTERIZACIÓN MECÁNICA | | | |
| -4.1 | Ensayo de fluencia t ^a constante | 1 | 300 | 300 |
| -4.2 | Ensayo de fluencia rampa de t ^a | 1 | 300 | 300 |
| | TOTAL CARACTERIZACIÓN MECÁNICA | | | 600 |
| 5 | ANÁLISIS MICROSCÓPICO | | | |
| 5.1 | Microscopía electrónica de barrido MEB | | | |
| 5.1.1 | Preparación de muestras | 5 | 17 | 85 |
| 5.1.2 | Servicio | 1 | 105 | 105 |
| 5.1.3 | Microanálisis | 30 | 9 | 270 |
| 5.2 | Microscopía óptica | | | |
| 5.2.1 | Encapsulado | 2 | 25 | 50 |
| 5.2.2 | Pulido | 8 | 35/h | 280 |
| 5.2.3 | Ataque | 2 | 10 | 20 |
| 5.2.4 | Servicio | 1 | 65/h | 65 |
| | TOTAL ANÁLISIS MICROSCÓPICO | | | 875 |

2.3. Presupuesto de ejecución material y resumen.**PRESUPUESTO DE EJECUCION MATERIAL**

| | |
|--|----------|
| MATERIA PRIMA | 69,05€ |
| INYECCIÓN | 38€ |
| CARACTERIZACION TÉRMICA..... | 1128,70€ |
| CARACTERIZACIÓN MECÁNICA | 600€ |
| ANÁLISIS MICROSCÓPICO | 875€ |
| | |
| TOTAL PRESUPUESTO DE EJECUCION MATERIAL..... | 2710,75€ |

PRESUPUESTO DE EJECUCION POR CONTRATA

| | |
|---|-----------------|
| PRESUPUESTO DE EJECUCION MATERIAL..... | 2710,75€ |
| GASTOS GENERALES (5 %)..... | 135,54€ |
| BENEFICIO INDUSTRIAL..... | ----- |
| | |
| TOTAL PARCIAL..... | 2846,29€ |
| PROYECTO Y DIRECCION DE OBRAS (7%)..... | ----- |
| IVA (21%)..... | 597,72€ |
| | |
| TOTAL PRESUPUESTO DE EJECUCION POR CONTRATA..... | 3444,01€ |

El presupuesto estimado para llevar a cabo este estudio asciende a un total de **Tres mil cuatrocientos cuarenta y cuatro euros con un céntimos.**

Santander, Septiembre de 2015

Fdo: Santiago Carriles García

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Sistema de sujeción Vossloh. | 9 |
| Figura 2. Placa aligerada A2. | 10 |
| Figura 3. Placa aligerada con PCM incorporado en seco. | 11 |
| Figura 4. Tipos de poliamida. | 14 |
| Figura 5. Grupo Amida. | 14 |
| Figura 6. Esquema de fabricación de la PA 6. | 18 |
| Figura 7. Creación de puentes de hidrógeno entre grupos amida contiguos. | 20 |
| Figura 8. Efecto del refuerzo en la rigidez de la PA 6.6. | 22 |
| Figura 9. Efecto del agua en las propiedades mecánicas de las PA. | 23 |
| Figura 10. Representación bidimensional del vidrio de silicato de sodio. | 26 |
| Figura 11. Proceso de fusión del vidrio. | 27 |
| Figura 12. Proceso de corte de las fibras de vidrio. | 27 |
| Figura 13. Unión química fibra-matriz. | 29 |
| Figura 14. Camino de fisuración a través del craze. | 41 |
| Figura 15. Disposición de fibrillas en un craze. | 42 |
| Figura 16. Esquema de una pseudo-grieta. | 43 |
| Figura 17. Efecto del refuerzo en el comportamiento en fatiga. | 44 |
| Figura 18. Esquema del mecanismo de fisuración. | 47 |
| Figura 19. Coalescencia de zonas dañadas con la fisura principal. | 48 |
| Figura 20. Pérdida de adherencia a lo largo de las fibras. | 49 |
| Figura 21. Formación de una fisura cohesiva con arrancamiento parcial de fibras. | 49 |
| Figura 22. Evolución del daño en función de la posición del ciclo de carga. | 51 |
| Figura 23. Evolución de la microfisuración de la matriz. | 53 |
| Figura 24. Evolución de la rotura del material compuesto. | 54 |
| Figura 25. Funcionamiento del PCM. | 56 |

| | |
|--|-----|
| Figura 26. Clasificación de los materiales de almacenamiento de energía. | 62 |
| Figura 27. PCM's orgánicos. | 63 |
| Figura 28. PCM's inorgánicos | 67 |
| Figura 29. Histéresis y sobreenfriamiento. | 68 |
| Figura 30. Esquema de funcionamiento de los materiales con cambio de fase (PCM) microencapsulados. | 71 |
| Figura 31. Curva calorimétrica con sus diferentes transiciones térmicas. | 75 |
| Figura 32. Encapsulado del PCM para el ensayo DSC. | 76 |
| Figura 33. Equipo utilizado para ensayo, DSC 131. | 77 |
| Figura 34. Equipo utilizado para el ensayo de termogravimetría, Setaram TG-DSC Setsys. | 78 |
| Figura 35. Equipo utilizado para el ensayo de infrarrojos, NICOLET NEXUS con microscopio IR acoplado a la bancada. | 79 |
| Figura 36. Pesado de PCM y secado de PA. | 80 |
| Figura 37. Zonificación del tornillo sin fin. | 82 |
| Figura 38. Máquina de inyección ARBURG ALLROUNDER 221K 350-100. | 83 |
| Figura 39. PA 6 sin refuerzo EPSYLON. | 83 |
| Figura 40. Ajuste de la temperatura de los termopares. | 84 |
| Figura 41. Ejemplo de probetas inyectadas de PA con refuerzo FV. | 85 |
| Figura 42. Equipo de μ TAC. | 87 |
| Figura 43. Microscopio electrónico de barrido ZEISS EVO MA15. | 88 |
| Figura 44. Muestras de probetas embutidas en glicol. | 89 |
| Figura 45. Equipo de pulido. | 90 |
| Figura 46.1. Máquina servohidráulica de ensayos estáticos y dinámicos. | 93 |
| Figura 46.2. Probeta en ensayo de fluencia en cámara ambiental. | 94 |
| Figura 47. Caracterización térmica de PCM microencapsulado FT-IR. | 95 |
| Figura 48. Espectros de intensidad ensayo FT-IR. | 96 |
| Figura 49. Resultado del ensayo DSC para PCM, 5°C/min subida y bajada. | 98 |
| Figura 50. Resultado del ensayo DSC para PCM, 1°C/min subida y bajada. | 99 |
| Figura 51. Ensayo TG-DSC sobre PCM microencapsulado, 10°C/min. | 100 |

| | |
|--|-----|
| Figura 52. Resultados ensayo TG-MASAS sobre PCM microencapsulado. | |
| Figura 53. Ensayo TG-DSC sobre poliamida negra, 10°C/min. | 103 |
| Figura 54. Ensayo TG-DSC sobre poliamida blanca, 10°C/min. | 105 |
| Figura 55. Ensayo DSC sobre PCM microencapsulado, con distintos programas de temperatura. | 108 |
| Figura 56. Ensayo DSC sobre poliamida negra, 10°C/min. | 109 |
| Figura 57. Resultado análisis microscópico con SEM. | 110 |
| Figura 58. Resultados de análisis microscópico con μ TAC. | 111 |
| Figura 59. Resultado de ensayo de fluencia a tensión constante de 20 MPa (44 y 48 °C) sobre probeta aditivada. | 112 |
| Figura 60. Resultados de ensayo de fluencia a tensión constante con rampa de temperatura creciente a velocidad controlada. | 113 |

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Densidad, conductividad térmica y eléctrica de diferentes materiales.

Tabla 1.2. Estructura y denominación de las principales poliamidas tipo PA X.

Tabla 1.3. Tipos de poliamidas técnicas X.Y

Tabla 1.4. Comparación de las propiedades de la Poliamida 6 con las de otros tipos de poliamidas alifáticas.

Tabla 1.5. Composición de las fibras de vidrio.

Tabla 1.6. Propiedades de las fibras de vidrio.

Tabla 1.7. Grupos funcionales (R) compatibles con PA.

Tabla 1.8. Ventajas y desventajas de los distintos tipos de PCM.

3. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. <http://www.ladicim.unican.es/investigacion.htm>, consultado 25/03/2015
- [2]. <https://www.unican.es/WebUC/Unidades/Investigacion/scti/sercamat/>, consultado 25/03/2015
- [3]. **JUAREZ D., BALART R., FERRÁNDIZ S., GARCÍA D.**, Estudio de materiales con cambio de fase (PCM) y análisis SEM de micro (PCM). Universidad Politécnica de Valencia. Noviembre 2012.
- [4]. **MICHAELI, W., GREIF, H, KAUFMANN,H. & VOSSEBÜRGER,F.** Introducción a la tecnología de los plásticos. Barcelona: s.n., 1992.
- [5]. **BELTRÁN M., MARCILLA A.**, Tecnología de polímeros. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante. 2012.
- [6]. **RAMOS CARPIO M.A., De MARÍA RUIZ M.R.**, Ingeniería de los Materiales Plásticos S.L.: Ediciones Díaz de Santos S.A, 1988. Pág. 143.
- [7]. **GNAUCK, B., FRÜNDT, P.** Iniciación a la química de los plásticos. Barcelona: s.n., 1991.
- [8]. **AHARONI., SHAUL M.** n-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex. England : s.n., 1997.
- [9]. **BRYDSON, J.** Plastics Materials. Butterworth - Heinemann Ltd. University Press. Cambridge. : s.n., 1993.
- [10]. **LUBIN, G.** Handbook of Composites. Van Nostrand Reinhold. 1982.
- [11]. **FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M.** El vidrio. CSIC. Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid : s.n., 1985.
- [12]. **JAMES, WATSON & RAGHUPATHI.** Glas Fibers. Composites. Vol 1. Engineered Material Handbook. ASM International. Ohio : s.n., 1987.El vidrio. CSIC. Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid : s.n., 1985.
- [13]. **OLDYREV, P. P. & PARFEEV, V. M.** Polymer Mechanics, 10, p. 148. 1974.
- [14]. **R., De S. K. and WHITE J.** Short fibre-polymer composites. Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England. : s.n., 1996.
- [15]. **ASTM D 671-90:** Standard Test Method for Flexural Fatigue of Plastics by Constan- Amplitud-of-Force.
- [16]. **HERMAN, W. HERTZBERG R. & MANSON, J.** The influence of loading history on fatigue in engineering plastics. 1990, Journal of Materials Science, pags. Pp 434-440. 25.

- [17]. **PÉTRAULT, D., BERTIN, Y., RANGANATHAN, N. & FOUQUET, J.** A study in fatigue on polyamide-polymer. Fatigue 93: 5th International Conference on Fatigue. Vol.3., pags. Pp. 1417-1422.
- [18]. **YOUNG, R.J.** Introduction to polymers. London: s.n., 1981.
- [19]. **WARD, I.M.** Mechanical Properties of solid polymers, Wiley-Interscience. London : s.n., 1971.
- [20]. **McCRUM, N. G., REED, B.E. & WILLIAMS, G.** Anelastic and dielectrics effects in polymeric solids. John Wiley. London: s.n., 1967.
- [21]. **WYZGOSKI, M., NOVAK, G. & SIMON, D.** Fatigue fracture of nylon polymers. Part. 1. Effect of frequency. 25. 1990, Journal of Materials Science, págs. Pp. 4501-4510.
- [22]. **FERRY, J. D.** Viscoelastic properties of polymers. 3rd. ed. New York, : Wiley, 1980.
- [23]. **HERTZBERG, R. W. & MANSON, J. A.** Fatigue of Engineering Plastics. Academic Press. New York: s.n., 1980.
- [24]. **ZHURKOV, S. N., ZAKREVSKII, V. A., KORSUKOV, V.E. & KURKSENKO. V.** S. Journal of Polymers Science, A-2. 10, 1972, pág. P. 1509.
- [25]. **KINLOCH, A. & YOUNG R** Fracture Behaviour of Polymers Elsevier Applied Science. London : s.n., 1990.
- [26]. **YOUNG, R.J. & LOVELL P. A.** Introduction to Polymers. Chapman & Hall. London: s.n., 1992.
- [27]. **HSURESH, S.** Fatigue of Materials. Cambridge University Press. York, USA : s.n., 1991.
- [28]. **KAMBOUR, R.** Polymer 5. 1964, pág. p. 143.
- [29]. **KAMBOUR, R.** Journal of Polymers and Science, A2, 4. 1966, pág. p. 349.
- [30]. **BEAHAM, M. BEVIS & HULL, D. PHIL.** Mag., 24. 1971, pág. P. 1267.
- [31]. **HERTZBERG, R., MANSON, J. & SKIBO, M.** Polymer Engineering and Science. 15, 1975, pág. P. 252.
- [32]. **DONALD, A. M & KRAMER, E. J. PHIL.** Mag., A43,. 1980, pág. P. 857.
- [33]. **ARGON, A. Y HANNOOSH, J. AND SALAMA, M.** Fracture. Waterloo, Canada,: s.n., 1977, Vol.1, pág. P. 445.
- [34]. **R., LANG Y MANSON, J. & HERTZBERG.** Journal of Materials Science. 1987, 22 págs. pp. 4015-4030.

- [35]. **MANDELL, J., McGARRY, F. & HUANG, D. AND LI. C.** Some effects of matrix and interface properties on the fatigue of short fiber-reinforced thermoplastics. *Polymer Composites* 4. 1983, págs. pp. 32-9.
- [36]. **D., LEACH D. & MOORE.** Failure and fracture of short glass fibre-reinforced nylon composites. April, 1985, Vols. *Composites*, volume 16.
- [37]. **BEARDMORE, P. & RABINOWITZ, S.** *Journal of Materials and Science*. 1972, pág. p. 720.7.
- [38]. **N., SATO Y SATO S. & KURUACHI, T.** Fracture Mechanism of Short Glass Fiber Reinforced Polyamide Thermoplastics. *Proceedings of the 4th International Conference on Composites Materials*. 1982, Vol. 2.
- [39]. **HORST, J. & SPOORMAKER, J.** Mechanisms of fatigue in short glass fiber reinforced polyamide 6". *Polymer Engineering and Science*. No. 22., November 1996, Vol. 36.
- [40]. **HORST, J.:** **Ph Thesis:** Influence of fibre orientation on fatigue of short glass fibre reinforced Polyamide. October 1997.
- [41]. **BELÉN ZALBA, JOSÉ M^a MARÍN, LUISA, F. CABEZA, HARALD MEHLING.** Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications [ed.] *Thermal Engineering and Energy Systems Group, University of Zaragoza, Spain Aragón Institute for Engineering Research (I3A)*. Zaragoza, Spain : s.n., 2002, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pág. 33.
- [42]. <http://www.diracdelta.co.uk/science/source/s/p/specific%20heat%20capacity/source.html#.VY15Uhv1Be>, consultado 15/04/2015.
- [43]. **LESKO.** *Diseño Industrial, guía de materiales y procesos de manufactura*. s.l. : LimusaWiley, 2004.
- [44]. **LLEDRA MARTÍNEZ, A.** CTE y los materiales con cambio de fase. Junio 2012.
- [45]. **DAIKIN.** CATÁLOGO COMERCIAL. 2015.
- [46]. **GHAHREMANZADEH, F., KHODDAMI, A. AND CARR, C. M.** Improvement in Fastness Properties of Phase Change Material Applied on Surface Modified Wool Fabrics, *Fibers, Fibers and Polymers*, 11: (8), 1170-1180 (2010).
- [47]. **CHOI, K., CHUNG, H. J., LEE, B., CHUNG, K. H., CHO, G. S., PARK, M., KIM, Y. AND WATANUKI, S.** Clothing temperature changes of phase change material-treated warm-up in cold and warm environments, *Fibers and Polymers*, 6:(4), 343-347 (2005).
- [48] **ZHANG X. X., WANG, X. C., ZHANG, H., NIU, J. J. AND YIN, R. B.** Effect of phase change material content on properties of heat-storage and thermo-regulated fibres nonwoven, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 2003, 28:(3), 265-269.

[49]. **ZHANG, Y. W. AND FAGHRI, A.** "Analysis of force-convection heat-transfer in microencapsulated phase change material suspensions". Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 9 (4), 727-732 (1995).

[50]. <http://web.unican.es/unidades/scti/servicio-de-caracterizacion-de-materiales-sercamat/instalaciones-y-equipamiento> , consultado 13/07/2015.

[51]. <https://www.arburg.com/es/es/productos-y-servicios/moldeo-por-inyeccion/maquinas-de-inyeccion/maquinas-hibridas/>, _____prospecto consultado 13/07/2015.

[52]. http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html _consultado 22/07/15.

[53]. <http://www.intertek.com/analysis/microscopy/edx/>, consultado 22/07/15.

[54] . **Vossloh**. Sistema de fijación de carril. Clip elástico SKL-14. Ficha técnica.

4. ANEJOS

ANEJO I. CARACTERÍSTICAS DE MPCM 37. Microencapsulated Phase Change Material.



2400 E. River Rd.
Dayton, Ohio 45439

Tel: 937.236.2213 • Fax: 937.236.2217
e-mail: microtek@microteklabs.com
www.microteklabs.com

MPCM 37

Microencapsulated Phase Change Material

Phase Change: 37°C , 98.6°F

DESCRIPTION

Microencapsulated phase change materials (MicroPCMs) are very small bi-component particles consisting of a core material – the PCM – and an outer shell or capsule wall. PCMs are low melting materials with melt points in the range of -30°C to 55°C, that can absorb and release large amounts of heat. The capsule wall is an inert, stable polymer or plastic.

APPLICATIONS

Microencapsulated PCMs are used to regulate temperatures and for heat storage in a variety of applications.

A primary use of the microPCM products is in the coating of fabrics and foams for the textile industry. The coated materials have broad applications for use in various wearing apparel such as inner and outer garments, gloves and footwear. These end-use products containing microPCMs work by absorbing the body's excess heat, storing that heat, and releasing it back to the body as needed.

Microencapsulated PCMs are also finding wide spread applications in several other areas, including in:

- **Electronics** - for cooling electrical components in computers, increasing duty cycles in lasers, and helping maintain constant temperatures for scientific instrumentation and military equipment used in the field.
- **Building Materials** – to increase the energy efficiency of residential and commercial buildings. The materials are being used in combination with radiant heat and solar energy to extend the heating and cooling efficiencies of these systems. PCMs are also being incorporated in plasters, fiberboards, tiles, and insulation.
- **Storage Solutions** – to protect food, beverages, medical products, and temperature-sensitive chemicals in transit.

PROPERTIES

The MPCM 37 product exhibits the following general properties.

| Typical Properties | |
|-----------------------|--|
| Appearance | White to slightly off-white color |
| Form | Wet cake (70% Solids, 30% Water) |
| Capsule composition | 85-90% wt.% PCM 10-15 wt.% polymer shell |
| Core material | Paraffin |
| Particle size (mean) | 17-20 micron |
| Melting point | 37°C (99°F) |
| Heat of Fusion | 190 - 200 J/g |
| Specific Gravity | 0.9 |
| Temperature Stability | Extremely stable – less than 1% leakage when heated to 250°C |
| Thermal Cycling | Multiple |

PACKAGING

This product is generally shipped in 50-gallon fiber drums of 250 pounds net weight (175 pounds nominal dry weight). Sample quantities may be ordered for customers requiring smaller amounts of product.

HEALTH AND SAFETY

The product is classified as non-hazardous. Please refer to the Material Safety Data Sheet (MSDS) for necessary safety and handling precautions for this product.



The product discussed is sold without warranty, expressed or implied, on the condition that the purchaser shall make their own determination of suitability of the product for their purposes. Nothing in this bulletin shall be construed as granting permission to use or practice any invention covered by any patent.

ANEJO II. CARATTERISTICHE DE PA PURA.



Sede Legale e Uffici:
C.so Francia, 252/A
10146 TORINO

Capitale Sociale:
676.000,00 I.V.

Cod. Fisc. e P.Iva:
1702483450017

REA: TO 561708

Tel:
Customer Service
☎ +39 011.77.21.136
Administration
☎ +39 011.77.21.101
Fax:
Customer Service
☎ +39 011.72.02.22
Administration
☎ +39 011.79.77.03

Internet :
☎ www.tecnopol.com
e-Mail :
☎ ittecnopol@tecnopol.com

Plant:
Via Casale, 7 - Zona
Ind. 10070 Robassomero
(TO) ITALY
☎ +39 011.92.41.473
☎ +39 011.92.36.153

COMPANY WITH
QUALITY SYSTEM
CERTIFIED BY DNV
= ISO/TS 16949 =

COMPANY WITH
QUALITY SYSTEM
CERTIFIED BY DNV
= ISO 9001 =

PA 6 EPSYLON VT1000SP NAT CA

POLIAMMIDE 6, MEDIA VISCOSITA', NON CARICATA, NATURALE, CONTATTO ALIMENTI
POLYAMIDE 6, MEDIUM VISCOSITY, UNFILLED, NATURAL, FOOD CONTACT

| | Unità di Misura Unit | Valori Values (dry) | Metodo di Prova Test Method |
|---|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Proprietà fisiche / Physical Properties | | | |
| Indice di giallo/Yellow Index | - | 7,5 | 955 |
| Peso specifico / Specific gravity | g / cm ³ | 1,14 | ISO 1183 |
| Assorbimento umidità/ Moisture absorption (23°C, 50%RH) | % | 3,0 | ISO 62 |
| Proprietà meccaniche / Mechanical Properties | | | |
| Carico snervamento a trazione/Tensile strength at yield | MPa | 80 | ISO 527 |
| Modulo elastico a flessione / Flexural modulus | MPa | 2600 | ISO 178 |
| Urto Izod con intaglio / Izod impact strength (notched) | kJ / m ² | 5 | ISO 180 |
| Proprietà termiche / Thermal Properties | | | |
| Temperature di deflessione H.D.T./Heat Deflection Temperature 181 N/cm ² | °C | 80 | ISO 75 |
| Resistenza alla fiamma / Flame Resistance | | | |
| Comportamento alla fiamma / Flame Behaviour | class | HB | UL 94 |
| Parametri di Stampaggio / Molding Parameters | | | |
| Temperature di essiccazione / Drying Temperature | °C | 80/100 | --- |
| Tempo di essiccazione sotto vuoto / Drying Time (with vacuum) | hours | 2-4 | --- |
| Temperature Cilindro / Barrel Temperatures | °C | 240 - 270 | --- |
| Temperature Stampo / Mold Temperatures | °C | 40 - 80 | --- |
| Velocità Iniezione / Injection Speed | % | Medium/Fast | --- |
| Pressione Iniezione / Injection Pressure | bar | 100 - 150 | --- |
| Post Pressione / Post Pressure | bar | 50 - 100 | --- |
| Contropressione / Back Pressure | bar | 5 - 10 | --- |

Date: 12.05.15

Rev.: 03

ANEJO III. CARACTERÍSTICAS DE PA REFORZADA CON FIBRA DE VIDRIO AL 50%.

CAMPUS® Datasheet

Durethan® BKV 50 H2.0 - PA6-GF50
LANXESS Deutschland GmbH



| Product Texts | | | |
|---|--------------|--------------------|---------------------|
| PA 6, 50 % glass fibres, injection moulding, heat-ageing stabilized | | | |
| Mechanical properties | dry / oond | Unit | Test Standard |
| Tensile modulus | 16300 / 9800 | MPa | ISO 527-1/-2 |
| Stress at break | 220 / 140 | MPa | ISO 527-1/-2 |
| Strain at break | 3 / 5 | % | ISO 527-1/-2 |
| Tensile creep modulus, 1h | * / 8100 | MPa | ISO 899-1 |
| Tensile creep modulus, 1000h | * / 6600 | MPa | ISO 899-1 |
| Charpy impact strength, +23°C | 90 / 100 | kJ/m ² | ISO 179/1eU |
| Charpy impact strength, -30°C | 80 / 80 | kJ/m ² | ISO 179/1eU |
| Charpy notched impact strength, +23°C | 20 / 25 | kJ/m ² | ISO 179/1eA |
| Charpy notched impact strength, -30°C | 13 / 13 | kJ/m ² | ISO 179/1eA |
| Puncture - maximum force, +23°C | 1210 / - | N | ISO 6603-2 |
| Puncture - maximum force, -30°C | 1060 / - | N | ISO 6603-2 |
| Puncture energy, +23°C | 4.2 / 8.9 | J | ISO 6603-2 |
| Puncture energy, -30°C | 3.7 / 3.7 | J | ISO 6603-2 |
| Thermal properties | dry / oond | Unit | Test Standard |
| Melting temperature, 10°C/min | 222 / * | °C | ISO 11357-1/-3 |
| Temp. of deflection under load, 1.80 MPa | 205 / * | °C | ISO 75-1/-2 |
| Temp. of deflection under load, 0.45 MPa | 215 / * | °C | ISO 75-1/-2 |
| Vicat softening temperature, 50°C/h 50N | 200 / * | °C | ISO 306 |
| Coeff. of linear therm. expansion, parallel | 20 / * | E-6/K | ISO 11359-1/-2 |
| Coeff. of linear therm. expansion, normal | 70 / * | E-6/K | ISO 11359-1/-2 |
| Burning Behav. at 1.5 mm nom. thickn. | HB / * | class | IEC 60695-11-10 |
| Thickness tested | 1.6 / * | mm | IEC 60695-11-10 |
| Oxygen index | 24 / * | % | ISO 4589-1/-2 |
| Electrical properties | dry / oond | Unit | Test Standard |
| Comparative tracking index | 550 / - | - | IEC 60112 |
| Other properties | dry / oond | Unit | Test Standard |
| Water absorption | 5 / * | % | Sim. to ISO 62 |
| Humidity absorption | 1.5 / * | % | Sim. to ISO 62 |
| Density | 1570 / - | kg/m ³ | ISO 1183 |
| Material specific properties | dry / oond | Unit | Test Standard |
| Viscosity number | 140 / * | cm ³ /g | ISO 307, 1157, 1628 |
| Rheological calculation properties | Value | Unit | Test Standard |
| Density of melt | 1340 | kg/m ³ | - |
| Thermal conductivity of melt | 0.285 | W/(m K) | - |
| Spec. heat capacity of melt | 1770 | J/(kg K) | - |
| Eff. thermal diffusivity | 1.21E-7 | m ² /s | - |
| Ejection temperature | 140 | °C | - |
| Test specimen production | Value | Unit | Test Standard |
| Injection Molding, melt temperature | 290 | °C | ISO 294 |
| Injection Molding, mold temperature | 80 | °C | ISO 10724 |

ANEJO IV. SISTEMA VRV IV MODELO DAIKIN.

VRV

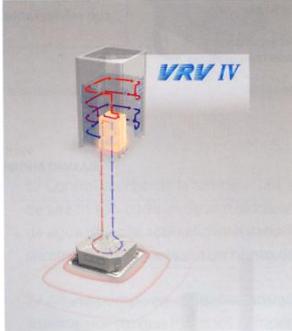
**TECNOLOGÍA
VRV**

▶ VRV
VRV IV
Presentación

▶ **1. Temperatura Variable de Refrigerante**



Permite ajustar la temperatura de refrigerante para optimizar el equilibrio entre consumo de energía y confort en cada proyecto. En modo automático, el sistema está configurado para ofrecer los más altos niveles de eficiencia durante todo el año, al tiempo que permite proporcionar una rápida respuesta en los días más calurosos, garantizando un completo confort en todo momento. Esta tecnología ofrece un aumento del 25% en la eficiencia estacional, ya que el sistema realiza un ajuste continuo de la temperatura del refrigerante de acuerdo con la capacidad total requerida y las condiciones climáticas externas.



← La batería de la unidad exterior se descongela...

← ... con la energía almacenada en el elemento de acumulación de calor gracias al cambio de fase líquido → sólido...

← ... mientras se mantiene una temperatura confortable en el interior al seguir aportándoles calor.

▶ **2. Calefacción continua**

Es otra innovación revolucionaria que ha hecho posible establecer un nuevo estándar en materia de confort térmico, lo que convierte a las unidades VRV IV en la mejor alternativa de bomba de calor frente a los sistemas de calefacción tradicionales. Las unidades VRV IV incorporan un elemento acumulador de calor exclusivo que proporciona la energía necesaria para la función de descongelación, de forma que las unidades interiores continúan ofreciendo calefacción y un clima interior confortable en todo momento.

¿Cómo funciona?

El sistema VRV-IV incorpora un elemento de acumulación de calor único, basado en materiales de cambio de estado, que proporciona energía para descongelar la unidad exterior, al mismo tiempo que ofrece calefacción en el interior para mantener unas condiciones interiores confortables. La energía necesaria para el desescarche de la batería exterior se almacena en el elemento acumulador de cambio de fase durante la operación de calefacción normal.

▶ **3. Configurador VRV**

Es una solución de software avanzada que facilita la configuración del sistema. Gracias a esta herramienta, se requiere menos tiempo para configurar la unidad exterior. Además, se pueden gestionar varios sistemas en distintos lugares exactamente de la misma forma, lo que proporciona una puesta en marcha sencilla en diferentes localizaciones. Los ajustes iniciales se pueden recuperar fácilmente.

Unidades compatibles:

- Unidades interiores VRV
- Climatizadores de expansión directa
- Unidad interior para producción de agua caliente (baja y alta temperatura). Hidrobox
- Cortinas de aire Biddle

Además...

- Compresores Inverter
- Desnivel entre unidades interiores de 30m

▶ **Intelligent Touch Manager**

Además, el sistema VRV IV se completa con el nuevo sistema de gestión de Daikin, Intelligent Touch Manager, que ofrece una intuitiva interfaz de usuario. Este control permite visualizar y gestionar hasta 512 unidades interiores. También incluye herramientas de gestión de energía para maximizar la eficiencia energética. Además, el sistema VRV-IV se puede combinar con una amplia gama de unidades de ventilación, hidrokits de agua caliente, cortinas de aire Biddle y las últimas unidades Round Flow Cassette de Daikin.

Servidor Web para conexión vía Internet de

