

**Fabricación de materiales compuesto de polibutilén
tereftalato cíclico reforzados con tejido de fibra de
carbono mediante VARTM, y su posterior
caracterización a impacto.**

Asier Agirregomezkorta Aizpurua

Directores de Tesis:

Dr. D. Jon Aurrekoetxea Narbarte

Dra. D^a. Mariasun Sarrionandia Ariznabarreta



Para obtener el título de DOCTOR INGENIERO INDUSTRIAL de
MONDRAGON UNIBERTSITATEA

Departamento de Mecánica y Producción Industrial
Mondragon Unibertsitatea

July 2012

Nire amari

*Amak supritzen dula
ez al da ezagun?
Lorikan egin gabe
or dabil gau ta egun;
deskantsurikan ez du
billatutzen iñun,
baietz uste izan arren
ez dakit dakigun,
semiak ama bati
zenbat zor diogun.*

“Sasoia joan da gero”, Manuel Olaizola Urbieta ‘Uztapide’

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Declaración de originalidad

Declaro a través de este documento que esta tesis, y el trabajo presentado en ella con sus resultados fueron hechos totalmente por mí, en el Departamento de Mecánica y Producción Industrial de la Escuela Politécnica Superior de Mondragon Unibertsitatea.

Asier Agirregomezkorta
(Julio 2012)

ESKERRAK

Eskerrak

Eskerrak eman nahi nizkieke tesi hau garatzea posible egin duten pertsona eta erakunde guztiei. Eta bereziki Eskola eta osatzen duten pertsona guztiei, unibertsitate hau leku paregabe bilakatzen bait dute.

Lehenik eta behin gustatuko litzaidake nire tesis zuzendariei, Jon Aurrekoetxea eta Mariasun Sarrionandia, eskertzea tesi hau bikain zuzendu bait dute, baina gehien bat niregan jarri duten konfiantzarengaitik eta une baxuetan (ez dira gutxi izan...) aurrera egiteko indarra emategaitik.

Gustatuko litzaidake lineako kidei eskerrak ematea, aholku, laguntza eta une onengaitik; Asierri bere esperientziak nirekin banatzeagaitik, Laurentzi eta Modestori lankideak baino gehiago izateagaitik (ea betetzen dugun hitzegin genuena...), eta bereziki Gorkari, lagun eta maisu, hau ez zen posible izango zure laguntzarik gabe.

Bereziki gustatuko litzaidake eskertzea Terrasako Centre Català del Plàstic-eko lankidei; Migel eta Tonik prestatutako laguntza ordainezina izan da tesi honen garapenerako. Baita ere gustatuko litzaidake eskertzea Maria Lluisa, Silvia eta Tobiasi bertan egon naizenean emandako harrera bikainarengaitik. Tobias, sekula ez ditut ahaztuko Barnan igaro genituen egun haiek...

Gustatuko litzaidake Alberto Lopezi eskertzea prestatutako lankidetza baliotzua eta beragandik jasotako tratu bikaina, eta Iban Amenabarri eskainitako laguntza ordainezina eta bere adeitasuna.

Nire 'garitoko' kideei Aitor, Christian, Haritz, Imanol, Jon, Joseba eta Zurbiri eskertu barreak, momento paregabeak, eta eskainitako laguntza. Eta bereziki Luisi, lankide bikaina eta lagun hobe izateagaitik. Baita ere eskertu departamentu berriko kide guztiei sorturiko giro onarengaitik.

Tailerreko laguneei, Aitor, Arkaitz, Bea, Iñaki, Larra, Lander eta Mikel, eskerrak eman nahi nizkieke elkarrekin gozatu ditugun afari on eta tertulia guztiengaitik. Eta bereziki nire lagun min diren Gotzon eta Exabierri, ni hainbeste urtean jasatearren, eta geratzen zaizkizuenengaitik...

Gustatuko litzaidake eskertzea nire kuadrilako lagun guztiei eman didaten baldintzarik gabeko sostenguarengaitik, eskerrik asko beti hor egoteagaitik (Urta, Pitu, Jonas, Gabi, Paben, Meji, Bizkai, Alvaro, Marcelo, Txitxi, Uribe, Txuti, Güe, Fresón, O'Liar, Apraiz, Engüi, Zen, Javo, Gus, Giltzak, J....sentitzen dut asko aipatu gabe geratzen zarete).

Eta nire eskerrik beroenak nire familiarentzat, nire arreba eta gurasoei, tesi hau egiteko aukera emateagaitik eta ni beti babestu eta maitatzeagaitik. Nire begietako Jone ahaztu gabe, berak alaitu bait ditu nire une txarrenak.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos

Me gustaría dar las gracias a todas las personas e instituciones que han hecho posible el desarrollo de esta tesis. En especial a Eskola y a todas las personas que la forman, y hacen de esta universidad un lugar único.

En primer lugar me gustaría agradecer a mis directores de tesis, Jon Aurrekoetxea y Mariasun Sarrionandia, por su excelente dirección, pero sobre todo por confiar en mí y darme aliento en los momentos de bajón, que no han sido pocos.

Me gustaría agradecer a todos mis compañeros de línea la ayuda, consejos y los buenos momentos; a Asier por compartir sus experiencias conmigo, a Laurentzi y Modesto por ser más que compañeros de trabajo (tenemos una pendiente...), y en especial a Gorka, amigo y maestro, sin tí esto no hubiera sido posible.

Quisiera agradecer especialmente a los compañeros de Centre Català del Plàstic, de Terrasa; la ayuda que me han brindado Miguel y Toni ha sido inestimable para el desarrollo de la tesis. Quisiera agradecer también a Maria Lluisa, Silvia y Tobias por su excelente acogida cuando he estado allí. Nunca olvidaré aquellos días en Barna Tobias...

Me gustaría agradecer a Alberto López por la valiosa colaboración prestada y el excelente trato recibido, y a Iban Amenabar su inestimable ayuda y amabilidad.

Quisiera agradecer a mis compañeros de 'garito' Aitor, Christian, Haritz, Imanol, Jon, Joseba y Zurbi las risas y los buenos momentos, así como la ayuda prestada. Y en especial a Luis, por ser un gran compañero y mejor amigo. También agradecer el buen ambiente a todos los compañeros de esta última etapa en el nuevo departamento.

A los amigos del taller Aitor, Arkaitz, Bea, Iñaki, Larra, Lander y Mikel por estar siempre dispuestos a compartir una buena cena. Y en especial a mis viejos amigos, Gotzon y Exabier, por soportarme durante tantos años, y los que os quedan...

También quiero agradecer el apoyo incondicional de la cuadri, sin vosotros esto no hubiera sido posible (Urra, Pitu, Jonas, Gabi, Paben, Meji, Bizkai, Alvaro, Marcelo, Txitxi, Uribe, Txuti, Güe, Fresón, O'Liar, Apraiz, Engüi, Zen, Javo, Gus, Giltzak, J....lo siento me dejo un montón).

Y mis agradecimientos más especiales para mi familia, a mi hermana y a mis padres, por haberme dado la oportunidad de llevar a cabo esta tesis y por apoyarme y quererme siempre. Sin olvidar a Jone, que es la que me ha animado en los momentos más difíciles.

LABURPENA

Laburpena

Tesi honetan hutsuneaz gidatutako erretxina prozesuaren bidez moldekatutako karbono-zuntzez indartutako polibutileno tereftalatozko matrizedun material konposatuen talka portaera ikertu da. Ikerketa lana bi esparrutan banatu da. Alde batetik, hutsuneaz gidatutako erretxina moldekatze prozesuaren doitze lana, eta ondoren ziklo termiko ezberdinen bidez material konposatuak fabrikatzea. Eta bestetik, fabrikatutako material konposatuen karakterizazio fisikoa, eta energi baxuko talka mekanikoarena. Lehenik eta behin, karakterizazio fisikoa egin da, horretarako material konposatuen dentsitatea, zuntz eta hutsune edukia neurtu dira, ondoren kristalinitatea ikertu da, eta azkenik mikroegitura aztertu da. Bigarrenik, lamina arteko propietateak, ardatz-biko talka portaera, eta hondar-propietateak ikertu dira. Propietate fisiko eta talkaren karakterizazio mekanikoaren ikuspegi orokorrak, energi baxuko talkarekiko jokaera ebazteko aukera ematen du. Azkenik, karbono-zuntzez indartutako epoxi-matrizedun material konposatuak fabrikatu dira gailu bera erabiliaz, eta berauen talkarekiko jokaera termoplastikozko matrizedun material konposatuenarekin parekatu da.

RESUMEN

Resumen

En esta tesis se ha llevado a cabo el estudio del comportamiento a impacto de los materiales compuestos de matriz polibutilén tereftalato reforzados con fibra de carbono fabricados mediante transferencia de resina asistida con vacío. El trabajo se ha dividido en dos partes. Por un lado, la puesta a punto del proceso de moldeo por transferencia de resina asistido por vacío, y la posterior fabricación de materiales compuestos mediante ciclos térmicos diferentes. Por otro lado, la caracterización física, y mecánica a impacto de baja energía de los materiales compuestos fabricados. En primer lugar, se ha realizado la caracterización física que ha consistido en medir la densidad, contenido de fibras y vacíos, estudiar la cristalinidad, y analizar la microestructura de los materiales compuestos. En segundo lugar, se han estudiado las propiedades interlaminares, el comportamiento a impacto biaxial y las propiedades residuales. La visión en conjunto de las propiedades físicas y la caracterización mecánica a impacto permiten determinar el comportamiento a impacto de baja energía. Finalmente, se han fabricado materiales compuestos de matriz epoxi reforzados con fibra de carbono mediante el mismo dispositivo, y su comportamiento a impacto se ha comparado con el de los compuestos de matriz termoplástica.

ABSTRACT

Abstract

In this thesis, the impact behaviour of the carbon fibre reinforced polybutylene terephthalate matrix composites manufactured by vacuum assisted resin transfer moulding has been investigated. The task has been carried out at two stages. On the one hand, the set-up of the vacuum assisted resin transfer moulding process, and the subsequent manufacturing of the composites under different thermal cycles. On the other hand, the physical and low energy impact characterization of the manufactured composites. Firstly, physical characterization has consisted of measuring the density, fibre and void content, studying the crystallinity, and analysing the microstructure of the manufactured composites. Secondly, interlaminar properties, biaxial impact behaviour and residual properties have been studied in order to characterize the low energy impact behaviour. A global outlook of the physical properties and the impact mechanical characterization permits establishing the low impact performance. Finally, carbon fibre reinforced epoxy matrix composites have been manufactured with the same device in order to compare their impact behaviour with that of the thermoplastic composites.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Índice de contenidos

1	Introducción	3
1.1	<i>Enmarque de la tesis</i>	3
1.2	<i>Estado del arte</i>	6
1.2.1	Materiales compuestos de matriz polimérica.....	6
1.2.2	Procesado reactivo de materiales compuestos termoplásticos	12
1.2.3	Tipos de termoplásticos reactivos.....	16
1.2.4	Polibutilén tereftalato polimerizado desde un cíclico	19
1.2.5	Materiales compuestos de pCBT	29
1.3	<i>Análisis crítico del estado del arte</i>	35
1.4	<i>Objetivos.....</i>	37
1.5	<i>Organización de la memoria de tesis.....</i>	38
2	Materiales y técnicas experimentales.....	43
2.1	<i>Materias primas.....</i>	43
2.1.1	Matrices	43
2.1.2	Refuerzos	45
2.2	<i>Método de procesado.....</i>	46
2.2.1	Dispositivo de VARTM para resinas termoestables	46
2.2.2	Diseño del dispositivo de TP-VARTM [Hoyos, 2007].	48
2.3	<i>Caracterización del proceso y material compuesto</i>	54
2.3.1	Monitorizado del proceso de TP-VARTM mediante termopares	54
2.3.2	Monitorizado del proceso de TP-VARTM mediante fibra óptica	54
2.3.3	Análisis térmico.....	55
2.3.4	Densidad, contenido en fibra y vacíos de los materiales compuestos	56
2.3.5	Microscopía	57
2.4	<i>Caracterización mecánica de los materiales compuestos</i>	58
2.4.1	Resistencia a cortadura interlaminar	58
2.4.2	Ensayo de impacto biaxial de baja energía instrumentado.....	63
2.4.3	Propiedades residuales a partir de ensayos de impacto biaxial instrumentado.	67
2.4.4	Inspección de daño mediante ultrasonidos	68

3	Resultados y discusión	71
3.1	<i>Procesado</i>	71
3.1.1	Rutas térmicas	72
3.1.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	74
3.1.3	Monitorizado del proceso TP-VARTM con fibra óptica [Agirregomezkorta et al. 2009a]	79
3.1.4	Densidad, porcentaje de fibras y vacíos	82
3.2	<i>Propiedades mecánicas a impacto de baja energía</i>	85
3.2.1	Resistencia de cortadura interlaminar [Agirregomezkorta et al. 2009.c].	86
3.2.2	Ensayos de impacto biaxial de baja energía [Agirregomezkorta et al. 2012a].....	93
3.2.3	Propiedades residuales a partir de ensayos de impacto biaxial.	116
4	Conclusiones y líneas futuras	121
4.1	<i>Conclusiones</i>	121
4.2	<i>Aportaciones</i>	122
4.3	<i>Líneas futuras</i>	123

LISTA DE FIGURAS

Lista de figuras

Figura 1.1:	Rigidez específica vs. Resistencia específica. Comparación cualitativa entre compuestos de matriz polimérica y metales [Barbero, 1999].....	7
Figura 1.2:	Etapas de procesado para fabricar materiales compuestos termoplásticos a partir de resinas de baja viscosidad por procesado desde el fundido y reactivo [Van Rijswijk y Bersee, 2007].	9
Figura 1.3:	Diferentes métodos para la disminución de la distancia de flujo durante el moldeo desde el fundido de materiales compuestos termoplásticos [Wakeman y Rudd, 2000].....	10
Figura 1.4:	Diferentes tipos de hilos entremezclados [Verpoest, 2000].	10
Figura 1.5:	Etapas del procesado mediante RTM; (a) colocación de la preforma, (b) cierre del molde, inyección de la resina y curado, y (c) desmoldeo [Long, 2005].	13
Figura 1.6:	Viscosidad en estado fundido y temperatura de procesado para polímeros convencionales y reactivos [Van Rijswijk y Bersee, 2007].	18
Figura 1.7:	La corporación Cyclics fabrica resina CBT [®] a partir de PBT termoplástico lineal [Rokman y Hanitzsch, 2007].	19
Figura 1.8:	Polimerización de apertura de anillo de los oligómeros cíclicos de PBT con un iniciador que contiene Sn. [Parton, 2006].	20
Figura 1.9:	Termograma del CBT [®] (un componente: XB3-CA4), del PBT moldeado por inyección (IM-PBT) y del pCBT polimerizado in-situ a 190 °C (ISP-PBT) durante el primer calentamiento a 5 °C/min [Mohd Ishak et al. 2007].	21
Figura 1.10:	(a) Variación de la viscosidad de fundido del CBT [®] (XB3-CA4) un componente en función del tiempo a 150, 170, 190 y 210 °C, y (b) el tiempo de impregnación y polimerización aparente en función de la temperatura [Mohd Ishak et al. 2006b].	21
Figura 1.11:	Los diferentes sistemas de polimerización y cristalización, según Wunderlich [Wunderlich, 1968].	23
Figura 1.12:	Representación esquemática de conformación de cadenas en los polímeros [Wunderlich, 1968].	24
Figura 1.13:	Imagen de TEM de un pCBT procesado isotérmicamente, y por lo tanto cristalizado durante la polimerización. La fase cristalina (blanca) está bien orientada, lo que se debe a sus cristales espesos y perfectos [Parton, 2006].	24
Figura 1.14:	Imagen de TEM de un pCBT reprocesado, producido isotérmicamente y posteriormente moldeado por inyección [Parton, 2006].	25
Figura 1.15:	(a) pCBT obtenido a partir de CBT [®] (dos componentes: XB0, FASCAT [®] 4101) procesado por TP-VARTM bajo diferentes rutas de procesado, y (b) curvas de tensión deformación registradas en modo flexión tres puntos [Parton, 2006].	26
Figura 1.16:	Resistencia a impacto Charpy para el pCBT obtenido a partir de CBT [®] (dos componentes: XB0, FASCAT [®] 4101) procesado por TP-VARTM bajo diferentes rutas de procesado, epoxy y PBT [Parton, 2006].	27
Figura 1.17:	Influencia de las fibras de vidrio sobre la cinética de cristalización a 190 °C del pCBT obtenido a partir de CBT [®] (un componente: XB3-CA4) por TP-VARTM: (a) durante la polimerización y cristalización simultánea, y (b) después de la polimerización no-isotérmica a 250 °C [Parton, 2006].	30
Figura 1.18:	Curva $\sigma - \epsilon$ del CBT [®] (dos componentes: XB0, FASCAT4101) copolimerizado con PCL y reforzado con fibra de vidrio procesado por TP-VARTM isotérmicamente a 190 °C	32

Figura 1.19: Curva de energía disipada del material compuesto de referencia (▲) y del material compuesto con 2,3% de SMA (●) [Aurrekoextea et al. 2011].	34
Figura 2.1: (a) Conversión isotérmica del CBT®160 en pCBT medida mediante GPC [Steeg et al. 2009], y (b) variación de la viscosidad del CBT®160 polimerizado isotérmicamente con el tiempo [Chen et al. 2012].	44
Figura 2.2: Tejido plano.	45
Figura 2.3: (a) Dispositivo de VARTM, (b) detalle de la unión mediante vacío, y (c) esquema simplificado del dispositivo de VARTM.	47
Figura 2.4: (a) Esquema del molde, (b) colocación del Teflón® expandido y las pletinas en la placa intermedia, y (c) alojamiento de las capas de tejido sobredimensionadas para evitar su arrastre.	48
Figura 2.5: (a) Estufa de aire, (b) recipiente-1: de acero y espesor de 0,3 mm, (c) recipiente-2: tocho de acero con base de 30 mm, (d) recipiente-3: placa de 1,5 mm de acero embutida, (e) recipiente-4: placa de acero de 1,5 mm embutida y taladrada con agujeros de $\varnothing = 1,5$ mm, y (f) recipiente-5: placa de aluminio de 10 mm de espesor taladrada con agujeros de $\varnothing = 1,5$ mm.	49
Figura 2.6: Fundidor de aluminio para fundir y evacuar el CBT® de un componente.	52
Figura 2.7: (a) Dispositivo de TP-VARTM para el CBT® de un componente, y (b) esquema del dispositivo de TP-VARTM.	52
Figura 2.8: Posicionamiento de los termopares en el centro y puerto de entrada de la placa superior.	54
Figura 2.9: (a) Configuración de la fibra óptica adherida mediante adhesivo de doble cara, y (b) esquema de la disposición de la fibra óptica.	55
Figura 2.10 Geometría y dimensiones de la probeta para el ensayo de <i>ILSS</i> .	59
Figura 2.11: Configuración del ensayo de <i>ILSS</i> , y distribución de las tensiones de tracción compresión y cortadura.	60
Figura 2.12: Configuración del ensayo de <i>ILSS</i> a impacto de baja energía.	62
Figura 2.13: Configuración del ensayo de impacto biaxial.	63
Figura 2.14: Diagrama esquemático de las curvas típicas de <i>F-t</i> y <i>E-t</i> para un ensayo de impacto biaxial.	65
Figura 2.15: Diagrama del perfil energético típico de un material compuesto ensayado a impacto biaxial.	66
Figura 2.16: Imagen de C-scan de una probeta de CF-epoxi delaminada.	68
Figura 3.1: Temperaturas tomadas por 4 termopares colocados en diferentes puntos del dispositivo de TP-VARTM durante el procesado no-isotérmico con enfriamiento rápido CF-pCBT(SC).	72
Figura 3.2: Temperaturas tomadas por los termopares colocados en los diferentes puntos del dispositivo de TP-VARTM durante el procesado no-isotérmico con enfriamiento lento CF-pCBT(LC).	73
Figura 3.3: Rutas térmicas utilizadas para fabricar el CF-pCBT(LC) y CF-pCBT(SC) no-isotérmicamente.	74
Figura 3.4: Rutas térmicas aplicadas al pCBT puro durante el DSC para simular las rutas térmicas utilizadas para obtener los materiales compuestos CF-pCBT(LC) y CF-pCBT(SC).	75
Figura 3.5: Termogramas de DSC del pCBT puro sometido al ciclo largo pCBT(LC) y al corto pCBT(SC): (a) con calentamiento a 10 °C/min, y (b) calentamiento a 100 °C/min.	76
Figura 3.6: Termogramas de DSC del pCBT extraído de los materiales compuestos de CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC): (a) con calentamiento a 10 °C/min, y (b) con calentamiento a 100 °C/min.	77

Figura 3.7: Monitorizado de la reflectividad retrodispersada de Rayleigh de la fibra óptica colocada dentro del molde a 23 °C.....	79
Figura 3.8: (a) Laminado de CF-pCBT defectuoso con la traza de la posición de la fibra óptica, y (b) paso de los espectros de dispersión de Rayleigh obtenidos durante la infusión de la resina.....	80
Figura 3.9: Paso de los espectros de dispersión de Rayleigh obtenidos durante los 30 minutos a 190 °C.	81
Figura 3.10: Paso de los espectros de dispersión de Rayleigh obtenidos de las medidas tomadas durante los 30 minutos a 190 °C, y durante la fase de enfriamiento.....	82
Figura 3.11: Micrografías de SEM de las superficies pulidas mostrando la distribución geométrica 2D de las fibras, la dispersión y la calidad de la impregnación de las fibras en los materiales compuestos moldeados por VARTM: a) el CF-epoxi, b) CF-pCBT(SC), y c) CF-pCBT(LC).	83
Figura 3.12: (a) Curvas de $F-x$ registradas durante los ensayos de $ILSS$ de viga corta del CF-epoxi, y (b) sección transversal de una de las probetas ensayadas (cara superior a tracción).....	87
Figura 3.13: (a) Curvas de $F-x$ registradas durante los ensayos de $ILSS$ de viga corta del CF-pCBT(SC), y (b) sección transversal de una de las probetas ensayadas (cara superior a tracción).....	88
Figura 3.14: (a) Curvas de $F-x$ registradas durante los ensayos de $ILSS$ de viga corta del CF-pCBT(LC), y (b) sección transversal de una de las probetas ensayadas (cara superior a tracción).....	89
Figura 3.15: Curvas características de $F-x$ de los ensayos de $ILSS$ de viga corta del CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).....	89
Figura 3.16: (a) Curvas de $F-x$ características de los ensayos de $ILSS$ de viga corta dinámicos a 0,98 y 1,98 m/s del CF-pCBT(SC), y (b) 1 sección transversal de una probeta ensayada a 0,98 m/s, y 2 probeta ensayada a 1,98 m/s (cara superior a tracción).....	91
Figura 3.17: (a) Curvas de $F-x$ características de los ensayos de $ILSS$ de viga corta dinámicos a 0,98 y 1,98 m/s del CF-pCBT(SC), y (b) 1 sección transversal de una probeta ensayada a 0,98 m/s, y 2 probeta ensayada a 1,98 m/s (cara superior a tracción).....	92
Figura 3.18: (a) Curvas de $F-x$ características de los ensayos de $ILSS$ de viga corta dinámicos a 0,98 y 1,98 m/s del CF-pCBT(LC), y (b) 1 sección transversal de una de las probetas ensayadas a 0,98 m/s, y 2 probeta ensayada a 1,98 m/s (cara superior a tracción).....	93
Figura 3.19: Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos del CF-epoxi para una energía de impacto: (a) de 0,3 J, y (b) de 1,7 J.	95
Figura 3.20: Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos supercríticos del CF-epoxi para diferentes energías de impacto: (a) 6,01 J, (b) 17,9 J, (c) 20,01 J y (d) 24,97 J.	96
Figura 3.21: Fractografías representativas del modo de fallo de las probetas de CF-epoxi después de ser ensayadas a impacto biaxial a diferentes energías de impacto: (a) 17,9 J, (b) 20,01 J y (c) 24,96 J. (La superficie de impacto es la de delante)	97
Figura 3.22: Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos del CF-pCBT(SC) para una energía de impacto: (a) de 0,3 J, y (b) de 0,46 J.....	99
Figura 3.23: Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos supercríticos del CF-pCBT(SC) para diferentes energías de impacto: (a) 6,01 J, (b) 17,9 J, (c) 44,49 J y (d) 60,45 J.	100
Figura 3.24: Fractografías representativas del modo de fallo de las probetas de CF-pCBT(SC) después de ser ensayadas a impacto biaxial a diferentes energías de impacto: (a) 17,9 J, (b) 44,49 J y (c) 60,45 J. (La superficie de impacto es la de delante).....	101
Figura 3.25: (a) Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos del del CF-pCBT(LC) para una energía de impacto de 0,3 J, y (b) de 0,62 J	104
Figura 3.26: Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos supercríticos del CF-pCBT(LC) para diferentes energías de impacto: (a) 4,94 J, (b) 9,89 J, (c) 29,66 J y (d) 49,44 J.	105

Figura 3.27: Fractografías representativas del modo de fallo de las probetas de CF-pCBT(LC) después de ser ensayadas a impacto biaxial a diferentes energías de impacto: (a) 9,89 J, (b) 29,66 J, y (c) 49,44 J. (La superficie de impacto es la de delante) 106

Figura 3.28: (a) Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos del CF-epoxi para una energía de impacto de 1,8 J, y (b) 1 imagen de C-scan de una de las probetas antes de ser ensayada, y 2 después de ser ensayada 107

Figura 3.29: (a) Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes al umbral de delaminación del CF-epoxi a 1,9 J de energía de impacto, y (b) 1 imagen de C-scan de una de las probetas antes de ser ensayada, y 2 después de ser ensayada 107

Figura 3.30: (a) Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos del CF-pCBT(SC) para una energía de impacto de 0,46 J, y (b) 1 imagen de C-scan de una de las probetas antes de ser ensayada, y 2 después de ser ensayada 108

Figura 3.31: (a) Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes al umbral de delaminación del CF-pCBT(SC) a 0,62 J de energía de impacto, y (b) 1 imagen de C-scan de una de las probetas antes de ser ensayada, y 2 después de ser ensayada 108

Figura 3.32: Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes al CF-pCBT(LC) para una energía de impacto: (a) subcrítica de 0,8 J, y (b) crítica a 1,02 J 109

Figura 3.33: Evolución del tiempo de contacto (t_c) en función de la energía de impacto (E_0) para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC) 110

Figura 3.34: Evolución de la fuerza pico (F_p) en función de la energía de impacto (E_0) para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC). 111

Figura 3.35: Diagrama del perfil energético del CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC). 113

Figura 3.35: Variación del área delaminada (A_d) en función de la energía de impacto (E_0) para el CF-epoxi y el CF-pCBT(SC). 115

Figura 3.36: Variación de la fuerza F y el tiempo de contacto para un impacto de 0,3 J (t_{Dc}) llevado a cabo sobre probetas de CF-epoxi preensayadas a diferentes energías subcríticas y supercríticas. 116

Figura 3.37: Variación de la relación de duración de contacto (t_{0c}/t_{Dc}) en función de la energía de impacto (E_0). 118

LISTA DE TABLAS

Lista de tablas

Tabla 1.1:	Propiedades físicas del PBT de grado de inyección, del pCBT190 isotérmico y del pCBT230-190 no-isotérmico obtenidos a partir de CBT® (dos componentes: XB0, FASCAT®4101) procesado por TP-VARTM, determinadas mediante GPC y DSC [Parton, 2006].	26
Tabla 1.2:	Propiedades mecánicas del pCBT, pCBT-PCL fabricados a partir de CBT® (dos componentes: XB0, FASCAT4101) procesado isotérmicamente por TP-RTM, PBT-IM y PBT-iso de grado de inyección enfriado rápido y lentamente, respectivamente [Baets et al. 2008].	28
Tabla 1.3:	Resultados de los ensayos de impacto y medidas de C-scan [Baets et al. 2008].	32
Tabla 1.4:	Propiedades mecánicas a flexión tres puntos del pCBT reforzado con fibras de basalto producido con el método de preimpregnado moldeado por compresión no-isotérmica. [Baets et al. 2010b].	33
Tabla 2.1:	Propiedades mecánicas de la resina epoxi EPOLAM 5015 endurecida con el endurecedor EPOLAM 5014, y curada durante 16 horas a 80 °C.	44
Tabla 2.2:	Propiedades de la fibra de carbono [HEXCEL, 2008].	45
Tabla 2.3:	Pruebas realizadas para fundir el CBT®160.	51
Tabla 3.1:	Grado de cristalinidad, temperatura de fusión y entalpía para el pCBT(SC), pCBT(LC) extraídos del material compuesto y calentados a 100 °C/min, y temperatura de fusión del pCBT(LC) y pCBT(SC) puros calentados a 100 °C/min.	78
Tabla 3.2:	Densidad, y porcentaje de fibras y vacíos en volumen del CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC) moldeados mediante VARTM.	83
Tabla 3.3:	Valores de resistencia de cortadura interlaminar de viga corta para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).	90
Tabla 3.4:	Valores de resistencia de cortadura interlaminar de viga corta dinámica para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).	91
Tabla 3.5:	Valores de E_0 , F_p , t_c , y E_a para los ensayos de impacto biaxial del CF-epoxi realizados a diferentes energías de impacto.	94
Tabla 3.6:	Valores de E_0 , F_p , t_c , y E_a para los ensayos de impacto biaxial del CF-pCBT(SC) realizados a diferentes energías de impacto.	98
Tabla 3.7:	Valores de E_0 , F_p , t_c , y E_a para los ensayos de impacto biaxial del CF-pCBT(LC) realizados a diferentes energías de impacto.	103
Tabla 3.8:	Energía crítica y fuerza correspondiente al umbral de delaminación.	109
Tabla 3.9:	Energía crítica y fuerza correspondiente al umbral de delaminación.	114
Tabla 3.10:	Valores de F_p , t_c y (t_{0c}/t_{Dc}) para el: a) CF-epoxi, b) CF-pCBT(SC), y c) CF-pCBT(LC).	117

ABREVIATURAS

Abreviaturas

BVID	Daño apenas visible (<i>Barely Visible Damage</i>)
CAI	Compresión después de impacto (<i>Compression After Impact</i>)
CBT	Oligómero cíclico de butilén tereftalato (<i>Cyclic butylene terephthalate</i>)
CDP	Ciclopolimerización
DEA	Análisis dieléctrico (<i>Dielectric Analysis</i>)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EVA	Etileno vinil acetate
GPC	Cromatografía de permeación en gel (<i>Gel Permeation Chromatography</i>)
HNBR	Caucho de nitrilo hidrogenado
LCM	Moldeo de materiales compuestos por vía líquida (<i>Liquid Composite Moulding</i>)
MMA	Metilmetacrilato
PA-6	Poliamida-6
PA-12	Poliamida-12
PBN	Polinaftalato de butileno
PBT	Polibutilén tereftalato
PC	Policarbonato
pCBT	Polibutilén tereftalato polimerizado a partir de CBT
PCL	Policaprolactona
PEEK	Polieteretercetona
PEK	Polietercetona
PES	Polietersulfona
PET	Polietilén tereftalato
PMMA	Polimetilmetacrilato
POSS	Feniletilsilsesquioxano poliédrico oligomérico
PPS	Polisulfuro de fenileno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PTHF	Politetrahidrofurano
ROP	Polimerización de apertura de anillo (<i>Ring Opening Polymerization</i>)
RTM	Moldeo mediante transferencia de resina (<i>Resin Transfer Moulding</i>)
SMA	Aleación con memoria de forma (<i>Shape Memory Alloy</i>)
SRIM	Moldeo por inyección reactiva estructural (<i>Structural Reaction Injection Moulding</i>)

TEM	Microscopía electrónica de transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
THF	Tetrahidrofurano
TP-RTM	Moldeo por transferencia de resina de termoplásticos (<i>Thermoplastic RTM</i>)
TPU	Poliuretano termoplástico (<i>Thermoplastic Polyurethane</i>)
UE	Unión europea
VARTM	Moldeo mediante transferencia de resina asistido con vacío (<i>Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding</i>)
VI	Infusión asistida de vacío (<i>Vacuum infusion</i>)

GLOSARIO

Glosario

A_d	[m ²]	Proyección del área delaminada
A	[m ²]	Área del haz de fibras
b	[m]	Ancho de la probeta
e	[m]	Espesor de la probeta
E	[J]	Energía
E_a	[J]	Energía absorbida
E_{cri}	[J]	Energía crítica
E_D	[J]	Energía disipada en la generación de daño
E_e	[J]	Energía elástica
E_0	[J]	Energía de impacto o incidente
E_{NC}	[J]	Energía del trabajo de las fuerzas no conservativas
E_{max}	[J]	Energía máxima
c	[J · (kg · °C) ⁻¹]	Calor específico
F	[N]	Fuerza
F_d	[N]	Umbral de delaminación o daño
F_{max}	[N]	Fuerza máxima de los ensayos de <i>ILSS</i>
F_P	[N]	Fuerza pico de los ensayos de impacto biaxial
F_{P0}	[N]	Fuerza pico de referencia
G_{IIC}	[J · m ⁻²]	Tenacidad a la fractura en modo dos
K	[m ²]	Permeabilidad del tejido
ΔH_m	[J · g ⁻¹]	Entalpía de fusión
ΔH_∞	[J · g ⁻¹]	Entalpía de fusión del polímero 100% cristalino
h	[m]	Altura del ensayo de impacto biaxial
<i>ILSS</i>	[Pa]	Resistencia interlaminar de viga corta
l	[m]	Longitud de la probeta
l_f	[m]	Distancia de flujo
L	[m]	Luz o distancia entre apoyos
m	[kg]	Masa
m_{imp}	[kg]	Masa de impactor
M_n	[kg · mol ⁻¹]	Peso molecular promedio en número
M_w	[kg · mol ⁻¹]	Peso molecular promedio en peso
P	[Pa]	Presión

P_{imp}	[N]	Peso del impactor
q	[J]	Calor
Q	[m ³ · s ⁻¹]	Caudal
t	[s]	Tiempo
t_c	[s]	Tiempo de contacto
t_{0c}	[s]	Tiempo de contacto de referencia
t_{Dc}	[s]	Tiempo de contacto debido a la pérdida de rigidez
t_{0c}/t_{Dc}	[-]	Relación de tiempo de contacto
t_{imp}	[s]	Tiempo de impregnación
T	[°C]	Temperatura
T_F	[°C]	Temperatura final
T_0	[°C]	Temperatura inicial
T_m	[°C]	Temperatura de fusión
v	[m · s ⁻¹]	Velocidad
v_{imp}	[m · s ⁻¹]	Velocidad en el instante inicial del impacto
x	[m]	Desplazamiento
X_c	[-]	Tasa de cristalinidad
f	[s ⁻¹]	Frecuencia
η	[Pa · s]	Viscosidad de la resina
λ	[m]	Longitud de onda
ρ	[kg · m ⁻³]	Densidad
φ	[m ²]	Porosidad
ε	[-]	Deformación
σ	[MPa]	Tensión a flexión
τ	[MPa]	Tensión de cortadura

Capítulo 1

Introducción

1 INTRODUCCIÓN

La tesis “*Fabricación de materiales compuesto de polibutilén tereftalato cíclico reforzados con tejido de fibra de carbono mediante VARTM, y su posterior caracterizado a impacto*”, ha sido desarrollada dentro del programa de doctorado “Comportamiento mecánico y materiales” del Departamento de Mecánica y Producción Industrial de la Escuela Politécnica Superior de Mondragon Unibertsitatea en la línea de Tecnología de Plásticos y Compuestos.

1.1 *Enmarque de la tesis*

La movilidad y el transporte de las personas y los bienes son indispensables para el desarrollo social, actividades culturales y crecimiento económico. Sin embargo, esta actividad también acarrea algunos riesgos: daños medioambientales, víctimas de accidentes o congestión. En las últimas décadas los esfuerzos se han centrado en reducir las emisiones de gases de combustión y su impacto en la calidad del aire. Sin embargo, según estimaciones de las Naciones Unidas¹ para el 2050, el 70% de la población vivirá en áreas urbanas, y los esfuerzos en I+D se irán direccionando en mayor medida hacia la reducción de emisiones de CO₂, eficiencia energética y reducción de contaminación acústica. Además, será de gran importancia e interés tanto para la sociedad como para la industria del automóvil, asegurar el abastecimiento de combustibles de calidad, así como otras fuentes de energía que satisfagan las necesidades de los sistemas de propulsión del futuro, y de este modo contribuir a la reducción de emisiones de CO₂.

Una visión general de las emisiones de CO₂ globales producidas por el hombre² presenta los siguientes porcentajes: transporte por carretera, rail, aire y agua 17%, automóvil 7%, deforestación 22%, industria 25%, centrales eléctricas y térmicas 27%, y consumo doméstico 9%. El análisis de estos datos nos lleva a la conclusión de que reducir las emisiones de CO₂ humanas, es una cuestión complicada. Es un problema sin fronteras, ni fácil solución, donde cada industria y persona deben aceptar sus responsabilidades, y tomar acciones colectivas.

¹ United Nations, Department of Economic and Social Affairs 2008, United World Urbanisation Prospects – The 2007 Revision

² IPCC Fourth Assessment Report, WG III, 2007. World Business Council for Sustainable Development, 2004

La industria del automóvil acepta totalmente su papel en esta lucha, y está actuando en consecuencia, buscando soluciones tecnológicas que disminuyen las emisiones de CO₂ y otras que no agraven el cambio climático. Además está trabajando activamente en reducir las emisiones de CO₂ de los coches y vehículos comerciales en uso, pero también de las fábricas, y de las operaciones de logística y transporte.

En el 2008 la Unión Europea (UE) aprobó una nueva legislación de emisiones de CO₂ para los automóviles³, estableciendo la legislación medioambiental más exigente hasta la fecha para la industria del automóvil. La legislación ordena la reducción de emisiones de CO₂ vía tubo de escape a una media de 120 g/km (actualmente son de 140 g/km) para el 2015, y una media de 95 g/km para el 2020. A partir del 2013 se empezarán a debatir las medidas necesarias para cumplir el objetivo fijado para el 2020.

Los automóviles emiten CO₂ cuando consumen combustibles fósiles, como la gasolina, diesel o gas. Por lo tanto, disminuir el consumo de combustible de los automóviles es un factor clave para la reducción de las emisiones de CO₂. La economía de combustible, o eficiencia de combustible cuando se calcula en kilómetros por litro, se puede lograr de varias formas.

- Mediante soluciones tecnológicas, como mejorando la eficiencia del motor, reduciendo el peso, mejorando la aerodinámica o utilizando motores alimentados por combustibles no-fósiles como el hidrógeno.
- Mediante soluciones basadas en el combustible, utilizando combustibles de bajo contenido o incluso sin carbón.
- Mediante soluciones relacionadas con las infraestructuras, asegurando el tráfico fluido y eliminando atascos.
- Mediante soluciones relacionadas con el empleo del automóvil, como empleo de transporte público, elección de coche, ecoconducción o estilo de conducción.

En los últimos años el mercado del automóvil se ha vuelto cada vez más exigente e innovador. Cada día más se tiende a reducir el impacto ambiental que provoca el uso del automóvil mediante el aligeramiento estructural del vehículo sin comprometer otras prestaciones como la seguridad, confort, reciclabilidad y coste. En este ámbito, se estima que la reducción de un 10% de la masa del automóvil disminuye un 7% el consumo de combustible. Por lo tanto, la reducción del peso debe de ser del 20%, para obtener una reducción del 14% en las emisiones de CO₂ y cumplir con las nuevas directivas.

³ Directiva Europea 2009/443/EN Setting emission performance standards for new passenger cars as part of the Community's integrated approach to reduce CO₂ emissions from light-duty vehicles.

Los materiales compuestos de fibra de carbono son una opción válida para alcanzar este objetivo de aligeramiento, que con el acero no se lograría. Sin embargo, su precio debe ajustarse de forma que pueda ser asumido por un sector tan exigente en este aspecto como el de la automoción. El precio final de los materiales compuestos lo establecen el coste de las materias primas por las que se compone (especialmente las fibras de carbono, pero también las resinas), y el coste de su conformación. Por lo tanto, se necesitan nuevas materias primas de calidad y económicas, para crear materiales compuestos adecuados para fabricar componentes estructurales, a la vez que económicos.

Esta búsqueda se centra en tres vías independientes:

- Desarrollo de fibras de carbono, con gran capacidad de absorción de energía y con una relación de costes/prestaciones específicas aceptables para el mercado de la automoción.
- Desarrollo de nuevas matrices y matrices nanoreforzadas con mejores propiedades mecánicas y de intercara que las existentes. Además, también es importante que puedan ser procesadas rápidamente de forma que se puedan obtener altas cadencias de producción.
- Desarrollo de materiales activos como las aleaciones con memoria de forma (más conocido por sus siglas en inglés SMA: *Shape Memory Alloys*), que puedan integrarse en los materiales compuestos y mejoren su capacidad de absorber energía de impacto, mejorando la seguridad de los vehículos y de sus ocupantes.

Una matriz de buenas prestaciones, y procesado rápido y fácil provocaría un gran impacto en el mercado de los materiales compuestos. En este sentido las matrices termoplásticas presentan algunas características prometedoras frente a las termoestables como la buena reciclabilidad, mejor tenacidad y tolerancia al daño, soldabilidad, mejor resistencia a la corrosión, así como un ciclo de moldeo más rápido. Los descubrimientos recientes en el ámbito del moldeo por transferencia de resina (más conocido por sus siglas en inglés RTM: *Resin Transfer Molding*) de termoplásticos son prometedores [Ó Máirtín et al. 2001; Parton y Verpoest, 2005; Verrey et al. 2006; Wakeman et al. 2006; Mohd Ishak et al. 2007; Van Rijswijk y Bersee, 2007]. Las reacciones de polimerización más habituales en el RTM de termoplásticos reactivos son la polimerización de apertura de anillo aniónica de poliamidas [Ó Máirtín et al. 2001] y la polimerización de apertura de anillo entrópicamente conducida de los oligoésteres cíclicos [Parton y Verpoest, 2005]. Además, las matrices nanoreforzadas podrían mejorar propiedades como su módulo elástico y su tensión de rotura, u otras propiedades importantes como su resistencia al fuego.

Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra de carbono cada vez se utilizan más en un amplio rango de aplicaciones ingenieriles cuando la mejora del rendimiento justifica su coste. Sin embargo, si se consiguen desarrollar materias primas a un coste razonable, estos materiales compuestos reforzados con fibras de carbono de bajo coste podrían encontrar mercados diferentes al de la automoción (transporte ferroviario o naval, aerogeneradores, etc). Ya que son materiales de bajo peso, en comparación con el acero o el aluminio, ofrecen mayor resistencia y rigidez específica, mayor absorción de energía de impacto por unidad de masa, mejor amortiguación de los ruidos y las vibraciones, y una resistencia a la fatiga excelente [Shin et al. 2002; Cantwell, 2007]. Sin embargo, los compuestos presentan una resistencia pobre frente al daño fuera del plano (*out of plane*) producido por los impactos, y consecuentemente esto podría excluirlos de ciertas aplicaciones estructurales [Salehi-Khojin et al. 2006]. Así que es imperativo entender como se comportan estos materiales a impacto.

1.2 *Estado del arte*

1.2.1 **Materiales compuestos de matriz polimérica.**

Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra son mucho más ligeros que el acero o el aluminio, y ofrecen mejores ratios de resistencia-peso, rigidez-peso (Figura 1.1) y absorción de energía-peso, reducen el ruido y las vibraciones, y se comportan mejor a fatiga [Shin et al. 2002; Feraboli y Masini, 2004]. Y es por esto, que los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados mediante fibra continua han monopolizado sectores como el aeroespacial, aeronáutico, automovilístico, deportivo y el del ocio durante la última década [Ramakrishna, 1997; Potter, 1999; Corum et al. 2003; Warrior et al. 2003; Kelkar et al. 2006].

En los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibra se pueden usar dos tipos de matriz: termoestable y termoplástica. Las diferencias entre ellas se basan en su estructura química. Los termoestables se suministran como resinas de baja viscosidad [Manson et al. 2000] para ser curadas en un molde, dando la forma y el tamaño final a la pieza, y utilizándose para moldear materiales compuestos reforzados con fibra continua. Como resultado de la reacción de curado se genera una red 3D de uniones covalentes. Debido a su microestructura, los termoestables son insolubles y no se funden, siendo difíciles de reciclar. Por otro lado, los termoplásticos están formados por largas cadenas moleculares (macromoléculas), y estas cadenas están unidas entre ellas mediante uniones débiles (físicas y mecánicas) [Young y Lovell, 1991]. Por lo tanto, un termoplástico puede ser procesado y reprocesado calentándolo, lo que aumenta la movilidad entre las cadenas. La posibilidad de

refundido facilita el reciclado de los materiales compuestos termoplásticos, así como su termoconformado.

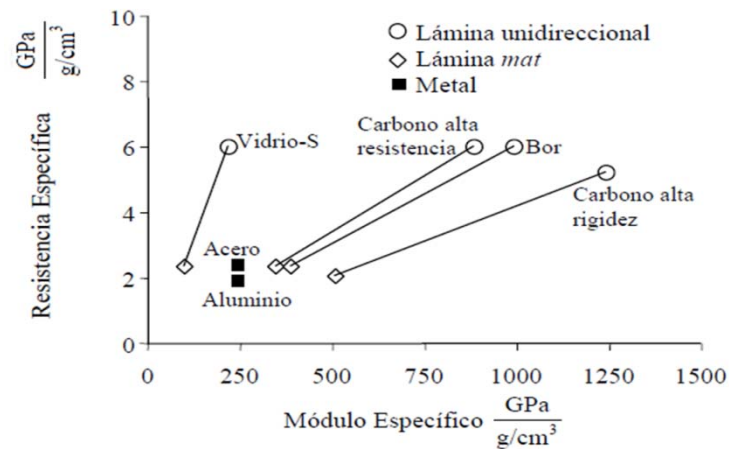


Figura 1.1: Rigidez específica vs. Resistencia específica. Comparación cualitativa entre compuestos de matriz polimérica y metales [Barbero, 1999].

Así, los materiales compuestos de matriz termoplástica presentan un número importante de ventajas frente a los de matriz termoestable:

- Pocos desperdicios / buena reciclabilidad.
- Mejor tolerancia al daño y tenacidad.
- No se emiten compuestos volátiles orgánicos durante su procesado.
- Posibilidad de postconformado y soldabilidad.
- Ciclos de fabricación rápidos.

Sin embargo, los materiales compuestos de matriz termoplástica presentan su punto débil a la hora de ser procesados, ya que las resinas termoplásticas presentan viscosidades de fundido entre 500 y 1000 veces superiores a las de las termoestables. El origen de su alta viscosidad (100 - 10.000 Pa·s [Bourban, 2000]) y temperatura de fusión son sus largas cadenas moleculares. La alta viscosidad genera serios problemas en el mojado e impregnación de la fibra, y por lo tanto las técnicas de procesado son totalmente diferentes a las de las termoestables.

Moldeo de materiales compuestos termoplásticos.

Los materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibra continua de altas prestaciones requieren una buena impregnación de los haces de fibras. De esta forma, además de un producto sin vacíos, se obtiene una buena transmisión de las fuerzas entre las fibras y la matriz. Por lo tanto cada fibra debería estar rodeada de matriz después de la impregnación. La impregnación de los haces de fibra se puede modelizar mediante la ley de Darcy ecuación (1.1) [Long, 2005].

$$\frac{Q}{A} = \frac{K \Delta P}{\eta l_f} \quad (1.1)$$

En esta ley Q/A es la velocidad aparente [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$], K es la permeabilidad del tejido [m^2], η la viscosidad de la resina [$\text{Pa} \cdot \text{s}$], ΔP es la diferencia de presión [Pa] y l_f es la distancia de flujo [m]. En los materiales compuestos el flujo es a menudo considerado unidireccional, transformándose en la ecuación (1.2) para un flujo en la dirección x:

$$\frac{Q}{A} = \varphi \frac{dx}{dt} = \frac{K \Delta P}{\eta l_f} \quad (1.2)$$

En donde φ es la porosidad (la fracción de sección disponible por la que puede fluir la resina). Cuando la permeabilidad K y la viscosidad η son constantes se puede integrar, y el tiempo necesario para que se de la impregnación total es:

$$t_{\text{imp}} = \frac{\varphi \eta l_f^2}{2K\Delta P} \quad (1.3)$$

La ecuación (1.3) muestra que el tiempo total para la impregnación es una función de la viscosidad y de la distancia de flujo; para minimizar el tiempo de producción y por lo tanto el coste de producción, se deberían disminuir la viscosidad y/o la distancia de fluido. Las demás propiedades tan solo pueden ser modificadas de una forma muy limitada: la permeabilidad es una propiedad del tejido utilizado, y si la presión es demasiado alta, puede variarse la orientación de la fibra y se tienen que utilizar moldes más caros.

Por lo tanto las técnicas de producción utilizadas para el procesado de materiales compuestos termoplásticos se basan en (Figura 1.2):

- Disminuir la distancia de flujo del termoplástico para impregnar las fibras.
- Disminuir la viscosidad.

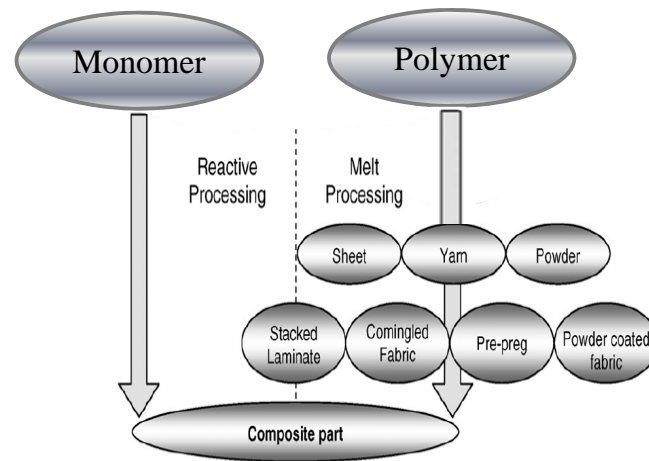


Figura 1.2: Etapas de procesamiento para fabricar materiales compuestos termoplásticos a partir de resinas de baja viscosidad por procesamiento desde el fundido y reactivo [Van Rijswijk y Bersee, 2007].

a) Moldeo de materiales compuestos termoplásticos con pequeñas distancias de flujo.

La disminución de la distancia de flujo del termoplástico es la técnica más generalizada. Esta técnica consiste en mezclar la matriz con las fibras dando lugar a un producto semiacabado antes de moldear, así que es necesaria una etapa intermedia, que encarece el coste del proceso. Existen diferentes técnicas [Miller y Gibson, 1998; Wakeman y Rudd, 2000; Van Rijswijk y Bersee, 2007].

Apilamiento de capas o láminas

En aplicaciones de materiales compuestos estructurales se suelen aplicar habitualmente los refuerzos en forma de tejido, porque proporcionan porcentajes de volumen de fibra elevados, y orientan las fibras en las direcciones principales de carga. Tradicionalmente los materiales compuestos termoplásticos reforzados con tejido de fibra se procesan en estado fundido, alternando láminas de polímero y capas de tejido, dentro de una prensa calefactada. La principal desventaja a la hora de procesar termoplásticos es la necesidad de temperaturas y presiones de procesamiento elevadas, producidas por la alta viscosidad en estado fundido de la matriz. Además, la buena impregnación de las fibras a nivel micro se ve dificultada, y a menudo resulta en productos con alto contenido de vacíos localizados y arrastre de fibras. Cuando se aplica una presión baja solamente se alcanza una impregnación parcial, dando lugar a un preimpregnado (*preimpregnated*) (Figura 1.3). Este preimpregnado se termoconforma a la forma y dimensiones finales, completándose la impregnación de las fibras.

Mediante esta técnica las fibras y la matriz se mezclan fácil y económicamente. La desventaja de la técnica es la limitación de las formas que pueden obtenerse, debido a la

limitada plegabilidad de las láminas. Se pueden moldear placas planas, y después termoconformarlas, lo que supone una etapa más. Otra desventaja es el porcentaje limitado de fibras, y que no son aplicables capas muy gruesas de tejido.

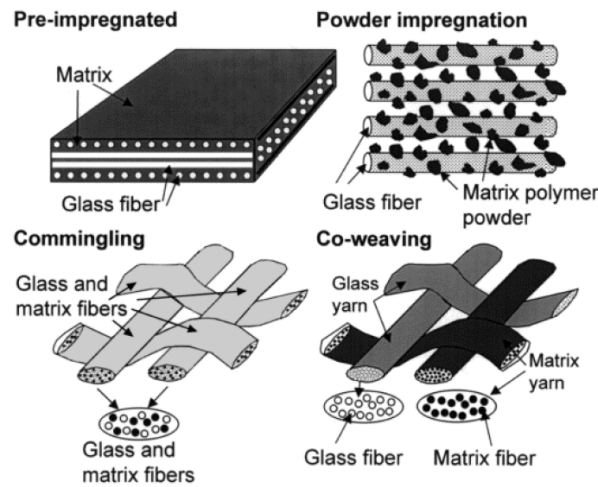


Figura 1.3: Diferentes métodos para la disminución de la distancia de flujo durante el moldeo desde el fundido de materiales compuestos termoplásticos [Wakeman y Rudd, 2000]

Sistemas híbridos: ‘commingling’ o entremezclado de hilos [Verpoest, 2000]

Para esta técnica la matriz se presenta en forma de fibra. Ambas las fibras de refuerzo y las de matriz se mezclan dentro del haz de fibras, formando un hilo híbrido. Esta técnica de entremezclado, (Figura 1.4) puede dividirse en cuatro tipos diferentes: a) ‘intermingled’, b) ‘co-wrapped’, c) ‘core-spun’ y d) ‘stretch-breaking’.

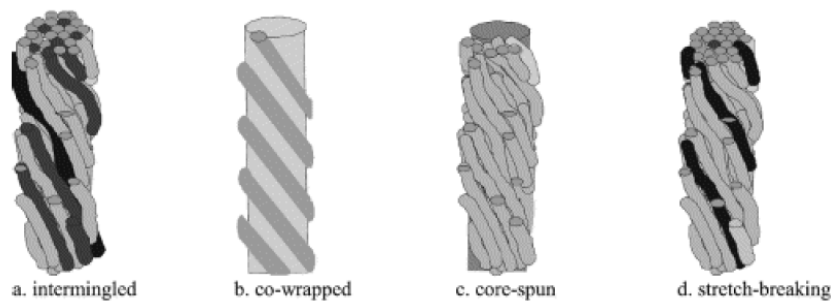


Figura 1.4: Diferentes tipos de hilos entremezclados [Verpoest, 2000].

Los hilos obtenidos mediante la técnica de ‘co-wrapped’ dan lugar a materiales compuestos poco homogéneos. Para solucionar este problema son necesarias presiones y temperaturas altas de procesado, lo que se traduce en un coste elevado de procesado.

La técnica del ‘core-spun’ es parecida a la del ‘co-wrapped’, pero en lugar de filamentos continuos, se hacen girar fibras cortas sobre un núcleo de fibras de refuerzo continuas. En la

técnica de *'stretch-breaking'*, se estiran y rompen refuerzos continuos y fibras de matriz a una longitud predeterminada, y reforman el hilo enrollándose.

En general, los hilos obtenidos por la técnica *'intermingled'*, que contienen hilos girados en vez de filamentos continuos, tienden a estar mejor mezclados dando lugar a materiales compuestos con una distribución de fibra-matriz más homogénea. Por ejemplo, utilizando los hilos fabricados con las técnicas de *'intermingled'* y *'stretch-breaking'*, se producen materiales compuestos más homogéneos que con los de *'core-spun'* y *'co-wrapped'*.

Otra técnica con la que se mezclan las fibras de refuerzo con las fibras de polímero es la técnica del *'co-weaving'* o cotejido. Esta técnica consiste en tejer las fibras de polímero con las de refuerzo de forma que se alternan (Figura 1.3).

'Powder impregnation' o *impregnación de fibra.*

Durante la impregnación con polvo, inicialmente las fibras se extienden para permitir la introducción del polvo termoplástico dentro de la estructura del hilo (Figura 1.3). Las partículas de polvo seco se adhieren electrostáticamente a las fibras [Verpoest, 2000]. A veces se utiliza una mezcla de agua y el polvo de resina, con el que se empapan las fibras. Después las fibras se pasan por un orificio calibrado para controlar la cantidad de resina. Finalmente, el refuerzo impregnado de polvo húmedo se pasa por un horno para eliminar el agua y unir el polvo a la fibra.

b) Moldeo de materiales compuestos termoplásticos con viscosidad más baja.

La segunda solución para procesar materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibra continua es disminuir la viscosidad de la resina.

Impregnación con solventes.

Para la impregnación con solventes, inicialmente se debe disolver la matriz en un solvente. Esta solución se utiliza después para la impregnación. Finalmente se debe extraer el solvente [Wakeman y Rudd, 2000]. Los problemas de esta técnica son la solubilización del termoplástico, la extracción de los solventes y la intercara fibra-matriz [Miller y Gibson, 1996].

Polimerización in-situ.

Una posibilidad prometedora es desarrollar resinas termoplásticas capaces de polimerizar reactivamente como las resinas termoestables, pero manteniendo las ventajas de las termoplásticas [Verrey et al. 2006].

El procesado reactivo de termoplásticos es una solución alternativa al procesado en estado fundido: después de impregnar las fibras con un precursor oligomérico o monomérico de baja viscosidad, la polimerización de la matriz termoplástica se conduce in-situ. La polimerización se inicia con calor, y requiere de la adición de un sistema catalizador, el cual se puede añadir al precursor antes de la impregnación. Debido a su bajo peso molecular, los precursores tienen viscosidad de fundido extremadamente baja, y por lo tanto, se alcanza una impregnación buena de las fibras sin la necesidad de aplicar presiones de procesado altas.

Sin embargo, la diferencia más llamativa entre las tecnología termoplástica reactiva y la termoestable, es el hecho de que mientras los compuestos termoestables son el pilar de la industria mundial de materiales compuestos, las resinas termoplásticas potencialmente mejores, no han encontrado ninguna aplicación en materiales compuestos todavía. Algunos sistemas son muy delicados de manipular, por lo que su industrialización es muy complicada, y en el caso de otras no se obtienen las propiedades deseadas. Por lo tanto, se debe seguir investigando para acondicionar los sistemas actuales, hasta dar con un producto fácil de procesar y con las propiedades finales deseadas. [Parton et al. 2005; Wakeman et al. 2006; Van Rijswijk y Bersee, 2007; Mohd Ishak et al. 2007].

1.2.2 Procesado reactivo de materiales compuestos termoplásticos

Basándose en los procesos reactivos, se pueden fabricar materiales compuestos termoplásticos reforzados con tejido de fibra, incluso a través de procesos de infusión de baja presión, que actúan típicamente a presiones menores a 10 bar, como el RTM, moldeo mediante transferencia de resina asistido mediante vacío (más conocido por sus siglas en inglés VARTM: *Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding*), moldeo por inyección reactiva estructural (más conocido por sus siglas en inglés SRIM: *Structural Reaction Injection Moulding*) e infusión asistida mediante vacío (más conocido por sus siglas en inglés VI: *Vacuum infusion*) [Long, 2005].

El proceso de RTM consiste en introducir las fibras de refuerzo en un molde cerrado, y posteriormente llenarlo con resina. En la Figura 2.5 se muestran las diferentes etapas del procesamiento de materiales compuestos mediante RTM. Esta técnica presenta las siguientes características:

- Equipamiento de procesamiento económico.
- Mano de obra no especializada.
- Excelente control sobre las propiedades mecánicas.
- Molde cerrado, lo que implica buen acabado en la cara superior e inferior.
- Bajas presiones de llenado (2 - 20 bar).
- Posibilidad de utilizar insertos y accesorios metálicos.
- Componentes grandes y complejos.

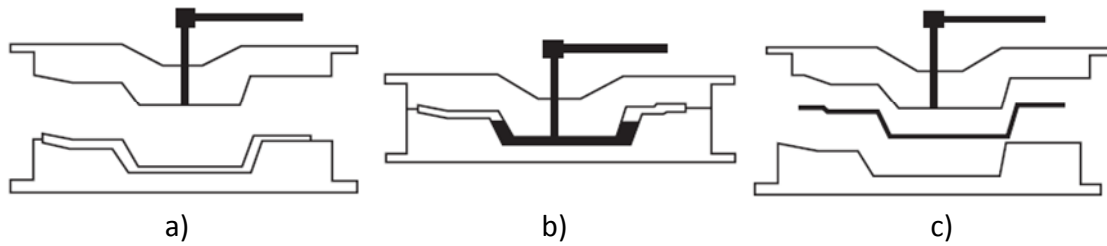


Figura 1.5: Etapas del procesamiento mediante RTM; (a) colocación de la preforma, (b) cierre del molde, inyección de la resina y curado, y (c) desmoldeo [Long, 2005].

Esta técnica tradicionalmente se ha reservado para materiales compuestos de matriz termoestable, donde encuentra un amplio número de aplicaciones (náutica, aeronáutica, automoción, aerogeneradores...). Sin embargo, el VARTM de termoplásticos (TP-VARTM) es prometedor. Esta técnica es similar a la de RTM, consiste en inyectar resina a presión en un molde cerrado. La transferencia de la resina y el llenado del molde se mejoran añadiendo uno o varios puntos, a través de los cuales se aplica vacío. Los precursores poliméricos se funden adquiriendo una viscosidad muy baja, se inyectan mediante vacío, impregnan la fibra y se transforman en macromoléculas tras una reacción química [Ó Máirtín et al. 2001; Zingraff et al. 2005; Wakeman et al. 2006; Van Rijswijk y Bersee, 2007].

Dada la viabilidad del TP-VARTM a escala de laboratorio, existe potencial para la expansión de esta tecnología a volúmenes de fabricación más grandes, y producción de geometrías complejas 3D [Verrey et al. 2006].

Polimerización in-situ de termoplásticos procesados mediante VARTM

Para el procesado reactivo de materiales compuestos termoplásticos mediante VARTM, la polimerización in-situ de la matriz básicamente tiene que cumplir los siguientes requerimientos:

- 1.- La viscosidad de la matriz durante la impregnación debe ser lo suficientemente baja ($< 1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 1000 \text{ cp}$) [Ó Máirtín et al. 2001].
- 2.- Después de la impregnación, la matriz debe solidificar químicamente o físicamente en un tiempo lo suficientemente corto.
- 3.- Después de solidificar el polímero debe tener buenas propiedades mecánicas y físicas.

El peso molecular del prepolímero termoplástico debería ser tan bajo como sea posible para alcanzar una viscosidad adecuada durante la impregnación. Sin embargo, tiene que formarse un polímero lineal de alto peso molecular, con conversión lo suficientemente alta, para asegurar que las propiedades mecánicas finales de la matriz son adecuadas para una aplicación dada [Parton et al. 2005].

- 4.- La reacción debe producirse sin ningún subproducto [Luisier et al. 2002].

Este requisito implica la eliminación de la etapa de purificación, por lo que la conversión se debe completar a unos niveles por encima de los cuales los precursores remanentes no afecten a las propiedades físicas y mecánicas del compuesto. La polimerización de apertura de anillo (de sus siglas en inglés ROP: *Ring Opening Polymerisation* [Pang et al. 2006]) aniónica de las poliamidas [Zingraff et al. 2005] y la polimerización de apertura de anillo entrópicamente conducida de los oligoésteres cíclicos [Parton et al. 2005] cumplen con este requisito.

Diferencias entre procesamiento de materiales compuestos termoplásticos y termoestables.

El procesamiento reactivo de materiales compuestos termoplásticos tiene mucho en común con la fabricación de los termoestables. Sin embargo, hay unas pocas diferencias significativas que se resumen a continuación:

- La velocidad de polimerización aumenta con el incremento de la temperatura, lo que es cierto, tanto para resinas termoplásticas, como termoestables. Sin embargo, cuando se procesan materiales termoplásticos reactivos con una naturaleza semicristalina, se tiene que tener en cuenta que la cristalización se ve afectada adversamente por la temperatura.
- Algunos termoplásticos reactivos como la poliamida-6 (PA-6), poliamida-12 (PA-12) y el polibutilén tereftalato (PBT), tienen una viscosidad de fundido un orden de magnitud menor que las resinas termoestables comunes. Como consecuencia, las fuerzas capilares que se dan durante la impregnación de las preformas de fibra son significativas, y forman una fuente potencial de vacíos y fugas.
- La mayoría de las resinas termoestables son líquidas a temperatura ambiente, mientras que la mayoría de precursores termoplásticos son todavía sólidos. Por lo tanto es necesario un equipo calefactor para fundir y mantener la mezcla en estado fundido.
- Durante el procesamiento de resinas termoestables se generan desechos. En cambio, en el de termoplásticos los desechos se pueden reciclar. Tras el proceso de moldeo se puede recuperar la resina termoplástica sobrante del canal de alimentación y rebosadero.
- Se han desarrollado agentes de acoplamiento para numerosos compuestos de matriz termoestable y para compuestos de matriz termoplástica procesados en fundido. Sin embargo, apenas se han desarrollado para el moldeo reactivo de termoplásticos. Mäder en [Mäder et al. 2007] trató químicamente fibras de vidrio con diferentes agentes de acoplamiento, demostrando que la resistencia de la intercara fibra-matriz en los materiales compuestos procesados a partir de PBT reactivo varía en función del tipo de formulación, y propiedades del agente de acoplamiento.

1.2.3 Tipos de termoplásticos reactivos

En la siguiente sección se enumeran sistemas materiales termoplásticos adecuados, para el procesado reactivo. Se hace una distinción entre procesado reactivo de polímeros ingenieriles y de altas prestaciones [Van Rijswijk y Bersee, 2007].

Polímeros ingenieriles

Poliuretanos termoplásticos (TPU). Los poliuretanos están entre los más utilizados dentro de los materiales especialmente desarrollados para el proceso reactivo. El procesado reactivo de TPU, se basa en un tipo de química diferente, desarrollada recientemente por Dow Chemical (USA), y actualmente aplicada por la compañía de compuestos Fulcrum para el moldeo mediante pultrusión de perfiles continuos de TPU reforzados con fibra.

Policarbonato (PC). El Bisfenol-A macrocíclico ($T_m = 200 - 210 \text{ }^\circ\text{C}$) puede polimerizar en policarbonato, a través de polimerización de apertura de anillo conducida entre $240 - 280 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando iniciadores aniónicos.

Poliamidas (PA-6, PA-12), también conocida como nylon. La polimerización aniónica del lactam es la más vieja, y hasta ahora, la forma más desarrollada para procesar reactivamente los termoplásticos por medio de la polimerización de apertura de anillo. Recientemente la polimerización aniónica del lauro lactam en PA-12 ha vuelto a estar de actualidad tras los trabajos llevados a cabo en la empresa química EMS, y en la Escuela Politécnica Federal de Lausana, ambas en Suiza [Luisier et al. 2002; Luisier et al. 2003; Zingraff et al. 2005; Wakeman et al. 2006].

Polibutilén tereftalato (PBT). La depolimerización del PBT lineal proporciona una mezcla de oligómeros macrocíclicos, que pueden ser directamente repolimerizados en PBT semicristalino de alto peso molecular promedio en peso ($44,5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, M_w) sólido a $180 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$, tras la adición de un iniciador de titanio.

Polietilentereftalato (PET). Los oligómeros macrocíclicos, se pueden obtener a través de ciclodepolimerización (CDP) del PET lineal, y posteriormente repolimerización por medio de polimerización de apertura de anillo en PET de alto peso molecular.

Polimetilmetacrilato (PMMA). El polímero PMMA se obtiene a partir de la polimerización vinílica de radicales libres de los monómeros de metilmetacrilato (MMA). Esto se suele llevar a cabo a temperaturas de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando peróxidos como iniciadores. La viscosidad en estado fundido de los prepolímeros es más alta que la de los monómeros ($0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ a una temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$), pero todavía es lo suficientemente baja para moldear

ventanas de Plexiglas® o Lucite®, que es la principal aplicación del PMMA debido a su naturaleza transparente.

Procesado reactivo de polímeros de altas prestaciones

Después del éxito del procesado reactivo de polímeros ingenieriles, se hicieron varios intentos para desarrollar tecnologías parecidas para el procesado de polímeros de altas prestaciones. Sin embargo, los resultados iniciales reflejan complicaciones, que se deben directamente a las propiedades inherentes de los polímeros de altas prestaciones. Los polímeros ingenieriles son relativamente flexibles y se convierten fácilmente en precursores cíclicos de un único monómero o de unas pocas unidades de monómeros. Sin embargo, se necesita un número mucho mayor de unidades de monómero, para formar los precursores macrocíclicos de los polímeros de altas prestaciones, ya que su esqueleto está compuesto por segmentos muy rígidos de gran peso molecular. El peso molecular más alto de los precursores cíclicos conduce a varios problemas:

- 1.- La síntesis de los precursores cíclicos debe de hacerse en condiciones de dilución alta o pseudoalta, lo que implica usar mucho disolvente y obtener una cantidad relativamente baja de precursores.
- 2.- Los precursores macrocíclicos obtenidos a menudo son una mezcla de oligómeros en vez de una sustancia que consta de anillos de un mismo tamaño. Estas diferencias complican la síntesis y el procesado del precursor.
- 3.- Es necesaria una temperatura de polimerización alta, para fundir y mantener la viscosidad del polímero final lo suficientemente baja induciendo la movilidad suficiente, y poder así obtener conversiones altas.

La polietertercetona (PEEK) polimeriza a 350 °C en 5 minutos utilizando fluoruro de cesio como iniciador.

Polietercetona (PEK). Estos cíclicos funden y polimerizan a 280 °C durante 1 hora, presentando una viscosidad de fundido de 80 mPa · s a 330 °C.

Polietersulfona (PES). La polimerización de apertura de anillo de los precursores cíclicos de PES, se llevó a cabo a 300 °C durante 2h.

Polisulfuro de fenileno (PPS). Se polimerizan en fundido pentómeros y hexómeros de PPS a 300 °C, en una atmósfera protectora de nitrógeno.

Polinaftalato de butileno (PBN). Se prepararon precursores macrocíclicos de PBN, que contenían oligómeros de varios tamaños, ($T_m = 150 - 220$ °C). Posteriormente, se llevó a cabo la polimerización de apertura de anillo a 275 °C que se completó en 15 min.

Comparación entre termoplásticos convencionales y sus precursores

En la Figura 1.6 se comparan las resinas termoestables, las termoplásticas de grado de inyección, y sus precursores termoplásticos para el moldeo reactivo.

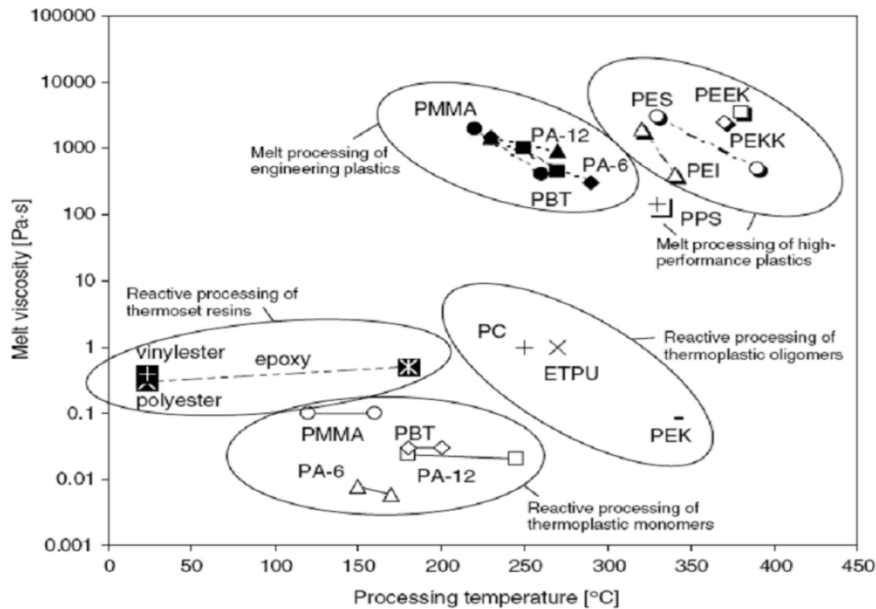


Figura 1.6: Viscosidad en estado fundido y temperatura de procesado para polímeros convencionales y reactivos [Van Rijswijk y Bersee, 2007].

Como se puede observar (Figura 1.6) las viscosidades de los precursores son entre 5 y 6 órdenes de magnitud menores que las de sus homólogas las resinas termoplásticas convencionales, e incluso inferiores a las de las resinas termoestables. Las temperaturas de procesado también son sensiblemente más bajas. El butilén tereftalato cíclico (CBT) es el oligómero cíclico comercial más interesante para el moldeo reactivo mediante VARTM cuando se necesita estabilidad dimensional, ya que el PBT producido absorbe menos humedad que la PA-12 [Ó Máirtín et al. 2001; Luisier et al. 2002; Luisier et al. 2003; Zingraff et al. 2005] y presenta un módulo igual o mayor que el de la PA-6 seca [Van Rijswijk et al. 2006; Van Rijswijk et al. 2006b]. Además los precursores para obtener las poliamidas reactivas necesitan ser almacenados y procesados en atmósferas inertes, lo que complica su industrialización [Van Rijswijk y Bersee, 2007].

1.2.4 Polibutilén tereftalato polimerizado desde un cíclico

Los oligómeros cíclicos de butilén tereftalato son moléculas de forma de anillo, constituidas por la repetición de unidades idénticas de PBT, que se obtienen de la depolimerización del PBT lineal. Después de añadir un iniciador polimerizan en PBT. Dependiendo del iniciador utilizado, polimerizan en PBT macrocíclico o lineal (Figura 1.7) [Brunelle et al. 1998].

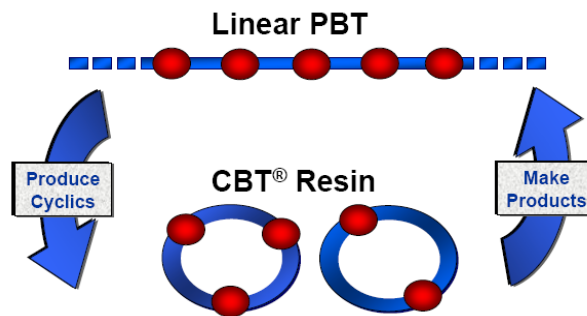


Figura 1.7: La corporación Cyclics fabrica resina CBT® a partir de PBT termoplástico lineal [Rokman y Hanitzsch, 2007].

Cyclics comercializa oligómeros cíclicos de butilén tereftalato (CBT®), que presentan una viscosidad en fundido del orden de 17 mPa · s (1/5000 la del PBT de grado de inyección). Su baja viscosidad en estado fundido, rápida polimerización en termoplástico ingenieril sin generar subproductos, y su disponibilidad en el mercado, lo convierten en un candidato ideal para el procesado reactivo. La resina CBT® está disponible en dos formatos diferentes; CBT un componente o CBT dos componentes. La resina y el iniciador están mezclados en el un componente, y se presentan en forma de granza. En el de dos componentes la resina se presenta en forma de granza, y se le añade el iniciador líquido una vez fundida la granza.

Polimerización de apertura de anillo del CBT

Los iniciadores basados en estaño y titanio son los más efectivos para la polimerización de apertura de anillo del CBT [Hull, 1994]. En este trabajo, se utilizará el iniciador basado en estaño Fascat® 4101 (cloruro de butil dihidroxi estannato), para producir PBT lineal sin generación de subproductos mediante el mecanismo de la Figura 1.8. La reacción implica un comienzo para formar finales de cadena activos, seguida de una reacción de propagación, que continua hasta que todos los oligómeros cíclicos se agotan, y se llega a la rotura del equilibrio anillo-cadena. La reacción no se detiene a menos que no se temple el sistema [Parton, 2006]. A lo largo de este trabajo al iniciador se le llamará catalizador, y al PBT producido a partir de CBT se le llamará pCBT.

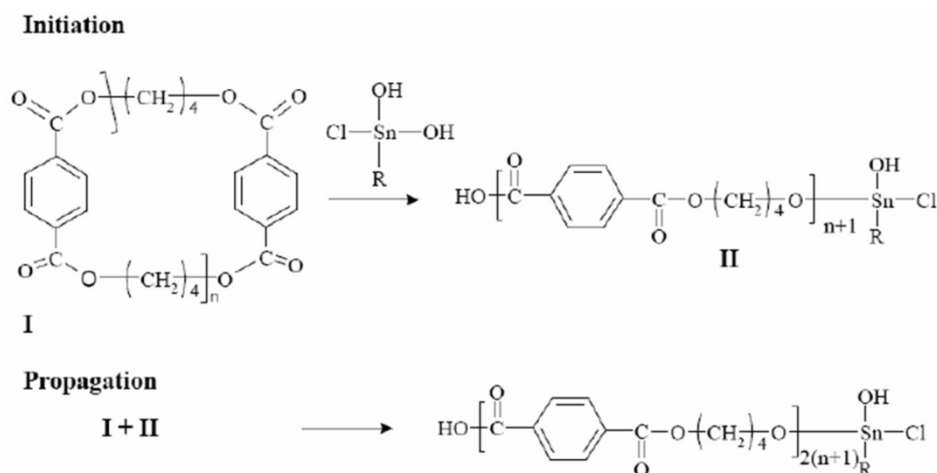


Figura 1.8: Polimerización de apertura de anillo de los oligómeros cíclicos de PBT con un iniciador que contiene Sn. [Parton, 2006].

Los oligómeros de CBT polimerizan en pCBT mediante polimerización de apertura de anillo, este proceso es conducido entrópicamente [Karger-Kocsis et al. 2007], siendo casi atérmico. Las tres variables principales de proceso que controlan la polimerización son la temperatura, y el tipo y concentración de catalizador. La concentración de catalizador es la que menos se utiliza, porque incrementando la concentración, se obtiene un polímero de menor peso molecular (más lugares para polimerizar conducen a moléculas más pequeñas), y bajar la concentración afecta a la robustez del proceso. Por lo tanto la optimización se focaliza en la temperatura y tipo de catalizador [Lohmiller y Winckler, 2004].

La Figura 1.9 muestra los termogramas obtenidos a partir de calorimetría diferencial de barrido (más conocido por sus siglas en inglés DSC: *Differential Scanning Calorimetry*) para el CBT[®] (un componente: XB3-CA4), PBT moldeado por inyección (IM-PBT) y pCBT polimerizado in-situ a 190 °C a partir de CBT[®] (XB3-CA4) (ISP-PBT), para el primer calentamiento a 5 °C/min desde 0 hasta 250 °C. El pico de fusión a 142 °C se debe a la fusión del CBT [Tripathy et al. 2004; Parton y Verpoest, 2005]. Se puede apreciar que el CBT funde en un amplio rango desde 120 a 170 °C, esto se debe a las diferentes temperaturas de fusión de los oligómeros presentes en el CBT [Brunelle et al. 1998]. A 226 °C se observa un pequeño pico de fusión correspondiente al pCBT. La temperatura de fusión del CBT está por debajo de la del PBT (T_m , PBT = 225 °C [Vendramini et al. 2000]), y la conversión de CBT en pCBT es suficientemente rápida a bajas temperaturas [Parton, 2006]. Por lo tanto es posible procesar el CBT a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión del polímero final, a este tipo de procesado se le denominará isotérmico.

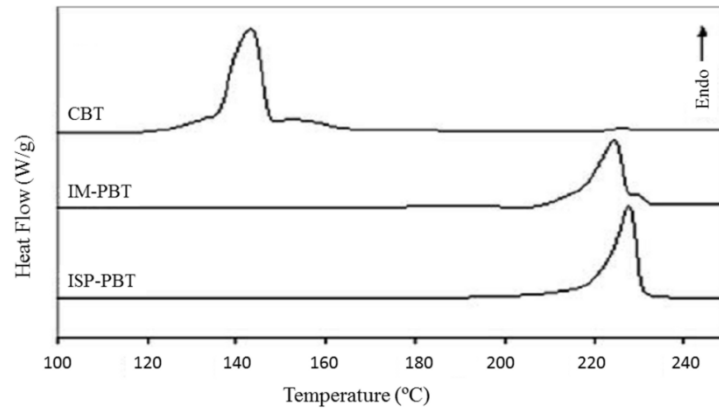


Figura 1.9: Termograma del CBT® (un componente: XB3-CA4), del PBT moldeado por inyección (IM-PBT) y del pCBT polimerizado in-situ a 190 °C (ISP-PBT) durante el primer calentamiento a 5 °C/min [Mohd Ishak et al. 2007].

Viscosidad y grado de conversión del CBT

Uno de los aspectos más importantes desde el punto de vista del estudio reológico es establecer los tiempos de impregnación, dato clave para optimizar el procesado reactivo de materiales compuestos por vía húmeda. La viscosidad aumenta con la polimerización, limitando el tiempo para la impregnación de las fibras de refuerzo. Para obtener materiales compuestos de calidad es necesaria una buena impregnación, y de acuerdo a la bibliografía, la impregnación directa es aplicable para viscosidades $\leq 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ [Ó Máirtín et al. 2001].

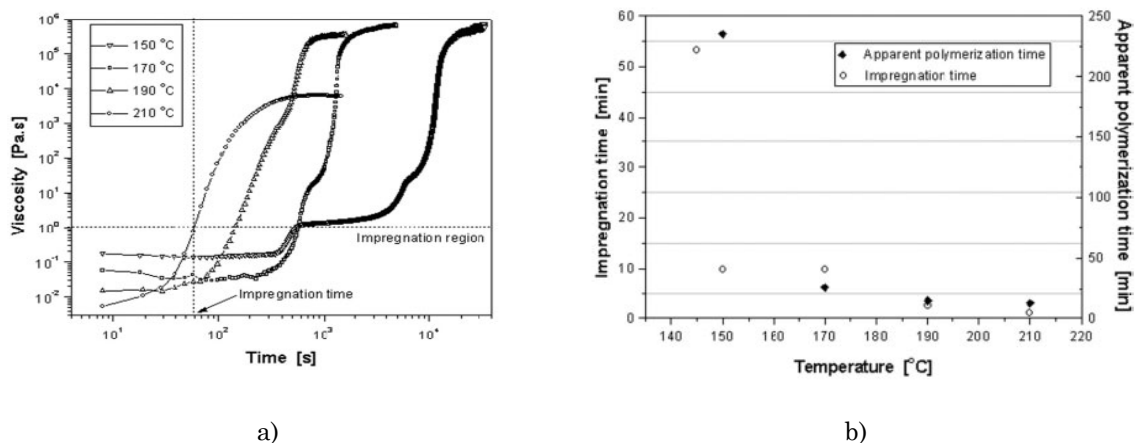


Figura 1.10: (a) Variación de la viscosidad de fundido del CBT® (XB3-CA4) un componente en función del tiempo a 150, 170, 190 y 210 °C, y (b) el tiempo de impregnación y polimerización aparente en función de la temperatura [Mohd Ishak et al. 2006b].

Mohd Ishak [Mohd Ishak et al. 2006b] midió la variación de los parámetros reológicos del CBT® (un componente: XB3-CA4) en condiciones isotérmicas. La Figura 1.10.(a) presenta curvas típicas de la variación de la viscosidad en función del tiempo para diferentes temperaturas, además se propone un método para establecer el tiempo de impregnación a

210 °C. Por otro lado, la Figura 1.10.(b) muestra los tiempos de impregnación y polimerización para diferentes temperaturas. El tiempo de impregnación del CBT disminuye drásticamente con el aumento de la temperatura. Aunque se tarde cerca de 1 hora para alcanzar la viscosidad de 1 Pa·s a 145 °C, se tarda solamente 1 minuto para alcanzarla a 210 °C.

Steege [Steege et al. 2009] midió el grado de conversión y la viscosidad del CBT® (un componente: CBT®160) con equipamiento de cromatografía de permeación en gel (más conocido por sus siglas en inglés GPC: *Gel Permeation Chromatography*) y un reómetro, respectivamente. A partir de los datos de GPC se estableció un modelo isotérmico de predicción de conversión de CBT en pCBT, a partir del cual, se estableció un modelo analítico de conversión para condiciones no-isotérmicas. Además, se relacionaron los datos de conversión con la viscosidad dinámica. Finalmente, fue posible crear un modelo que predice la conversión y la viscosidad dinámica para cada condición térmica.

Chen [Chen et al. 2012] utilizó un reómetro como reactor químico para monitorizar la polimerización de apertura de anillo del CBT® (un componente: CBT®160). Descubrió que ambas, la variación de la viscosidad y la del módulo, pueden ser utilizadas para establecer el grado de polimerización. Además el monitorizado de la viscosidad, y del módulo elástico y viscoso durante la polimerización permiten establecer un método para determinar el peso molecular en función del tiempo de reacción.

Desde el punto de vista del procesado es interesante conocer la evolución de la polimerización durante el moldeo de un componente. Hakmé [Hakmé et al. 2007] utilizó sensores dieléctricos para monitorizar la polimerización del CBT® (un componente: CBT®160), demostrando que la percepción dieléctrica detecta tanto la polimerización como la cristalización, y es un buen método para monitorizar el procesado de CBT.

Polimerización y cristalización

El CBT presenta la posibilidad de poder ser polimerizado por debajo de la temperatura de fusión del polímero final (pCBT). Este tipo de polimerización se denomina isotérmica, y se caracteriza porque la cristalización se da durante la polimerización. Cuando la polimerización se da por encima de la temperatura de fusión del pCBT, se denomina no-isotérmica, en esta la cristalización se da tras la polimerización. Desde el punto de vista industrial esto quiere decir que el CBT puede ser procesado de dos formas diferentes; procesado isotérmicamente y procesado no-isotérmicamente.

Durante el procesado isotérmico la cristalización se da durante la polimerización, pudiendo darse dos posibilidades: Primero, la polimerización y cristalización pueden ser

realmente simultáneas. En este caso, un monómero (o oligómero) móvil se añade al cristal que está creciendo y se dan inmediatamente ambas uniones, las covalentes y las secundarias. Segundo, es viable que la polimerización esté seguida sucesivamente por la cristalización, antes de que el polímero esté totalmente polimerizado. En este caso las cadenas poliméricas están creciendo en un lado mientras que en otro lugar ya están cristalizadas. Cuando se da el procesado no-isotérmico, se separan la polimerización y la cristalización (Figura 1.11).

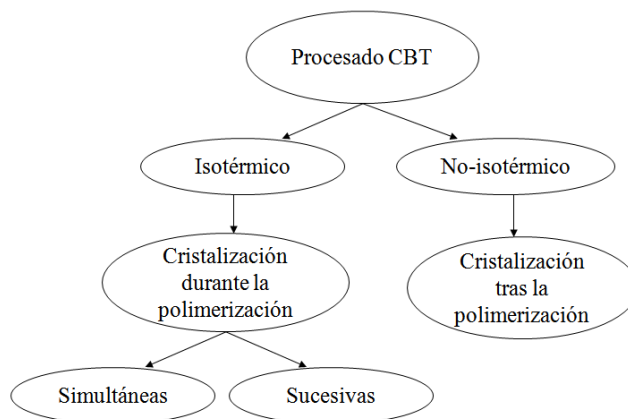


Figura 1.11: Los diferentes sistemas de polimerización y cristalización, según Wunderlich [Wunderlich, 1968].

De acuerdo a Wunderlich [Wunderlich, 1968], la polimerización de las cadenas moleculares a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero final conduce a un estado termodinámicamente más estable que la cristalización desde el fundido. La cristalización durante la polimerización puede llevar a la formación de cadenas más extendidas (Figura 1.12), y mejor alineadas. Cuando la polimerización se completa por encima del punto de fusión de la macromolécula resultante, las cadenas se enrollan aleatoriamente. Durante la cristalización es difícil transformar esta red enmarañada en una formación de cadenas extendidas, debido al obstáculo cinético (debido a la baja movilidad). Por lo tanto, tienden a formarse cristales de pequeño espesor lamelar. Estos cristales alojan cadenas poliméricas mucho más largas, ya que las cadenas se encuentran plegadas. Con el recocido puede darse el espesamiento de la lamela en esta conformación de cadena plegada.

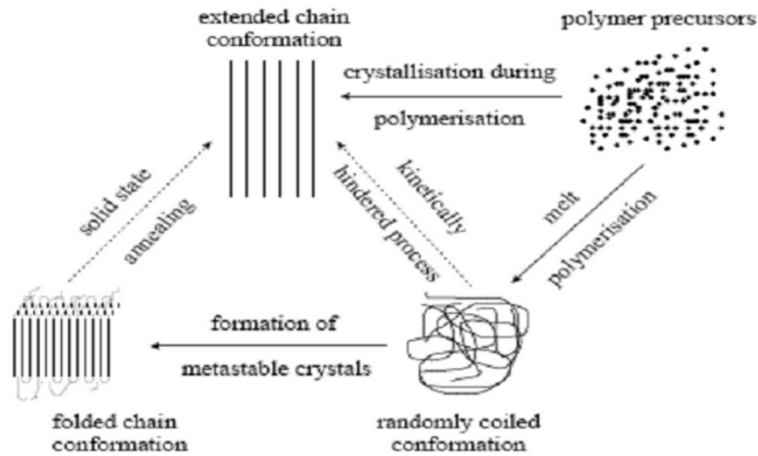


Figura 1.12: Representación esquemática de conformación de cadenas en los polímeros [Wunderlich, 1968].

a) Cristalización isotérmica del pCBT.

En la Figura 1.13 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (más conocido por sus siglas en inglés TEM: *Transmission Electron Microscopy*) tomadas de un pCBT procesado isotérmicamente.

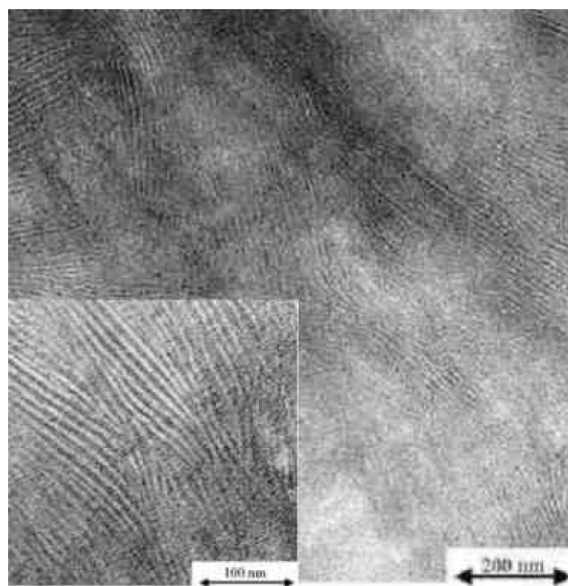


Figura 1.13: Imagen de TEM de un pCBT procesado isotérmicamente, y por lo tanto cristalizado durante la polimerización. La fase cristalina (blanca) está bien orientada, lo que se debe a sus cristales espesos y perfectos [Parton, 2006].

Los estudios calorimétricos llevados a cabo por Mohd Ishak y Karger-Kocsis [Mohd Ishak et al. 2006; Mohd Ishak et al. 2006b; Mohd Ishak et al. 2007; Karger-Kocsis et al. 2007], y el análisis microestructural llevado a cabo por Parton [Parton et al. 2005b; Parton, 2006] mostraron que el pCBT procesado vía isotérmica, presenta una estructura cristalina y

lamelar perfecta con pocas moléculas de unión (Figura 1.13). La diferencia entre la zona cristalina y la amorfa es muy clara, y el cambio entre ellas muy brusco lo que sugiere un bajo número de moléculas de unión. De acuerdo a Miller en [Miller, 1998], esto se debe a la combinación del mecanismo de crecimiento de la cadena molecular y la cristalización. Ya que a las cadenas poliméricas ya cristalizadas únicamente se les pueden unir segmentos amorfos cortos. Por lo tanto la posibilidad de que estos segmentos estén incluidos en diferentes cristales, y formar una molécula de unión, es muy difícil.

b) Cristalización isotérmica del pCBT y reprocesado por inyección, simulando una cristalización no-isotérmica con enfriamiento rápido.

El enfriamiento rápido tras la inyección no permite la formación de cristales grandes. Los cristales que se forman tras la inyección son menos perfectos, porque se ha cristalizado desde el fundido, y existen muchas moléculas de unión que unen la zona amorfa y la cristalina. Como puede verse en la Figura 1.14, los cristales están menos orientados y son más pequeños que en la Figura 1.13. Así que se puede concluir que es posible fabricar pCBT dúctil, si se procesa desde el fundido y se enfría rápidamente, es decir pCBT procesado no-isotérmicamente y templado.

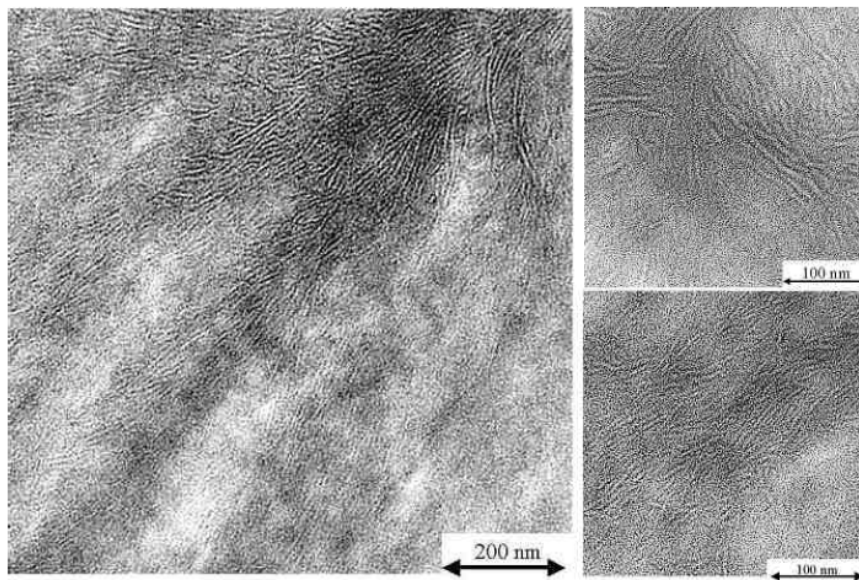


Figura 1.14: Imagen de TEM de un pCBT reprocesado, producido isotérmicamente y posteriormente moldeado por inyección [Parton, 2006].

Propiedades físicas y mecánicas del pCBT

En la Tabla 1.1 se enumeran el porcentaje de conversión α , el peso molecular promedio en número M_n , y el peso molecular promedio en peso M_w obtenidos mediante GPC, y la tasa de cristalinidad X_c calculada mediante DSC para el PBT de grado de inyección, el pCBT obtenido isotérmicamente pCBT190 y para el pCBT obtenido no-isotérmicamente pCBT230-190 [Parton, 2006]. Como se puede apreciar, la polimerización del CBT puede dar lugar a macromoléculas de tamaño similar al PBT de grado de inyección.

Tabla 1.1: Propiedades físicas del PBT de grado de inyección, del pCBT190 isotérmico y del pCBT230-190 no-isotérmico obtenidos a partir de CBT® (dos componentes: XB0, FASCAT®4101) procesado por TP-VARTM, determinadas mediante GPC y DSC [Parton, 2006].

	α (%)	M_n [kg · mol ⁻¹]	M_w [kg · mol ⁻¹]	$X_{c,DSC}$ (%)
PBT	98,8 ± 0,1	33,8 ± 0,4	69,3 ± 0,2	35 ± 1
pCBT190	98,2 ± 0,1	29,3 ± 0,2	61,4 ± 0,5	47 ± 2
pCBT230-190	98,7 ± 0,1	35,0 ± 0,4	73,3 ± 0,6	42 ± 2

En la Figura 1.15.(a) se presentan las diferentes rutas térmicas utilizadas para obtener pCBT mediante TP-VARTM, y en la Figura 1.15.(b) el comportamiento a flexión de las muestras obtenidas a partir de cada una de ellas. El pCBT190 moldeado isotérmicamente presenta menor resistencia, y alargamiento a la rotura que el pCBT230-190 y el pCBT240-Q obtenido no-isotérmicamente. Sin embargo, ninguno de ellos llega a ser tan dúctil como el PBT de grado de inyección (PBT-Q).

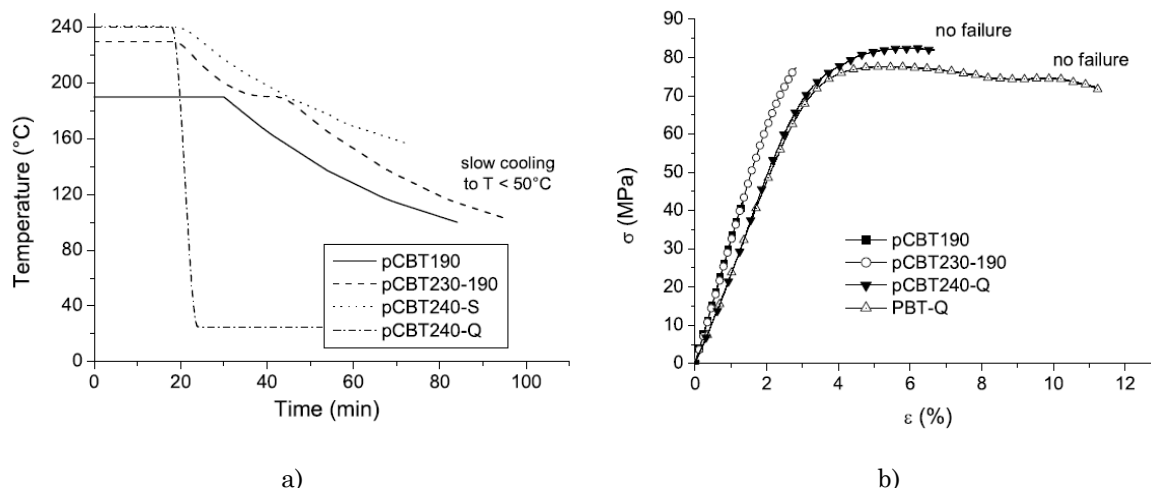


Figura 1.15: (a) pCBT obtenido a partir de CBT® (dos componentes: XB0, FASCAT®4101) procesado por TP-VARTM bajo diferentes rutas de procesamiento, y (b) curvas de tensión deformación registradas en modo flexión tres puntos [Parton, 2006].

Parton [Parton, 2006] llevó a cabo una serie de ensayos para determinar la resistencia a impacto Charpy, como se muestra en la Figura 1.16. Las probetas de grado de inyección (PBT-Q) presentan la resistencia más alta, y las producidas isotérmicamente (pCBT190) la menor. Las muestras producidas no-isotérmicamente y enfriadas rápidamente (pCBT240-Q) tienen una resistencia significativamente mayor que las otras muestras de pCBT.

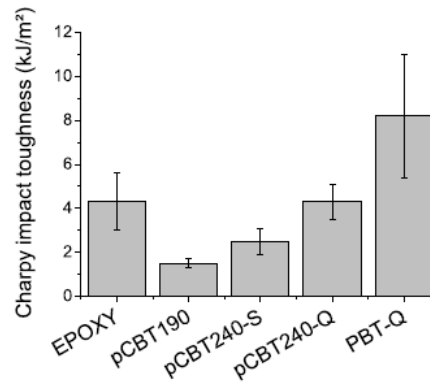


Figura 1.16: Resistencia a impacto Charpy para el pCBT obtenido a partir de CBT® (dos componentes: XB0, FASCAT®4101) procesado por TP-VARTM bajo diferentes rutas de procesamiento, epoxy y PBT [Parton, 2006].

El pCBT producido isotérmicamente a 190 °C es frágil y rompe a alargamientos muy pequeños. El pCBT producido no-isotérmicamente y enfriado rápidamente desde el fundido resulta más tenaz. Sin embargo, desde el punto de vista industrial resulta más interesante un procesamiento isotérmico, ya que se da a temperaturas más bajas, y su ciclo térmico no necesita de fase de enfriamiento. Y es por esto, por lo que es tan interesante conseguir un pCBT tenaz sin alterar la naturaleza isotérmica del proceso.

Modificaciones del pCBT isotérmico

Las investigaciones se han centrado principalmente en la obtención de un pCBT isotérmico tenaz, y útil para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibra continua. También existen trabajos con el fin de mejorar otro tipo de propiedades.

a) Obtención de un pCBT isotérmico más tenaz.

La vía para conseguir un pCBT isotérmico más tenaz es su modificación química o física. Esto se puede conseguir mediante mezclado, copolimerización o utilizando nanocargas. Todas ellas influyen sobre la cristalinidad. Aunque existen muchos trabajos ninguno ha conseguido un éxito definitivo por el momento.

Mezclado y copolimerización del CBT.

Tripathy [Tripathy et al. 2003] lo intentó mezclando butiral de polivinilo (PVL) con CBT, mientras que Baets [Baets, 2008; Baets et al. 2010] lo hizo mezclándolo con policarbonato (PC), ambos sin éxito. Otros trabajos, como el de Bahoul [Bahoul et al. 2009] que copolimerizó pCBT con etileno vinil acetato (EVA) mejorando las propiedades mecánicas y reológicas del pCBT, obtuvieron algo más de éxito. Tripathy [Tripathy et al. 2004] lo copolimerizó con ϵ -caprolactona mejorando levemente su fragilidad. Sin embargo, la caprolactona es volátil y tuvo que ser añadida en grandes proporciones. Para solucionar el problema de la volatilidad Baets [Baets et al. 2008] copolimerizó CBT con policaprolactona (PCL), que es ϵ -caprolactona polimerizada. El copolímero formado tras la polimerización presenta el doble de alargamiento a la rotura que el pCBT puro, como se puede ver en la Tabla 1.2 (PBT-IM y PBT-iso son de grado de inyección enfriado rápido y lentamente, respectivamente).

Tabla 1.2: Propiedades mecánicas del pCBT, pCBT-PCL fabricados a partir de CBT® (dos componentes: XB0, FASCAT4101) procesado isotérmicamente por TP-RTM, PBT-IM y PBT-iso de grado de inyección enfriado rápido y lentamente, respectivamente [Baets et al. 2008].

Sample	E (GPa)	Strength (MPa)	Failure strain (%)
pCBT	3.5 ± 0.1	61 ± 3	1.9 ± 0.1
pCBT-1 wt% PCL	3.6 ± 0.1	66 ± 8	1.9 ± 0.3
pCBT-4 wt% PCL	3.0 ± 0.2	63 ± 4	2.6 ± 0.2
pCBT-7 wt% PCL	2.4 ± 0.1	54 ± 2	4.0 ± 0.2
PBT-IM	2.2 ± 0.1	73 ± 10^a	No failure
PBT-iso	3.1 ± 0.3	89 ± 32	3.4 ± 1.7

^a Material does not break in three point bending, so this is yield stress.

La adición de tetrahidrofurano (THF) mejoró la fragilidad y el alargamiento a la rotura en los ensayos a tracción. Sin embargo, el pCBT retornó a ser frágil al cabo de 130 días [Abt et al. 2010]. La adición de politetrahidrofurano (PTHF) tampoco resultó, ya que disminuyó la rigidez, resistencia y el alargamiento a la rotura [Baets 2008; Baets et al. 2010]. Abt [Abt et al. 2011] consiguió un pCBT tenaz añadiendo pequeñas cantidades de epoxi durante la polimerización. Sin embargo, todavía no se ha demostrado que este método sea aplicable a la producción de materiales compuestos.

Adición de nanocargas.

La adición de nanotubos de carbono mejoró la rigidez y resistencia, pero disminuyó el alargamiento a la rotura. Además, los nanotubos se aglomeraron en las fibras cuando se utilizaron para hacer compuestos reforzados con fibra [Baets et al. 2008c]. Sin embargo, cuando se usaron nanopartículas de sílice, se mejoró la resistencia a flexión, el alargamiento a la rotura, y se prolongó seis veces el tiempo de inducción durante el cual la viscosidad de la

resina es menor que $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Por lo tanto podría ser viable moldear compuestos reforzados con fibra a partir de este nanocompuesto [Jiang et al. 2009]. Existen otros trabajos en los que se utilizan como nanocarga las arcillas modificadas orgánicamente, en ellos se mejoran algunas propiedades mecánicas y térmicas levemente [Tripathy et al. 2003b; Lanciano et al. 2009; Wu and Yang 2009; Berti et al. 2009]. Wu [Wu et al. 2010] fabricó nanocompuestos de pCBT y feniletilsilsesquioxano poliédrico oligomérico (POSS).

Aunque existen muchos trabajos con el fin de obtener un pCBT tenaz y útil para la fabricación de compuestos reforzados con fibra, ninguno ha conseguido un éxito definitivo por el momento.

b) Mejora de las propiedades del pCBT isotérmico.

Por otro lado, existen trabajos en los que se ha modificado el pCBT con el objetivo de obtener propiedades adecuadas para diferentes aplicaciones. Tripathy [Tripathy et al. 2007] copolimerizó el pCBT con retardantes de llama, demostrando que este tipo de resina puede ser utilizada como matriz en materiales compuestos retardantes de fuego para diferentes aplicaciones. Otra aplicación interesante del pCBT puede ser como material de recubrimiento en aplicaciones que sufren desgaste, Karger-Kocsis y Xu [Karger-Kocsis et al. 2008; Xu et al. 2009; Xu y karger-Kocsis, 2010] fabricaron híbridos de caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR) y pCBT, mejorando las propiedades tribológicas.

1.2.5 Materiales compuestos de pCBT

Las propiedades de los termoplásticos reactivos procesados mediante TP-VARTM difieren significativamente de aquellas de los termoplásticos convencionales, ya que las matrices se polimerizan in-situ. Por lo tanto es vital conocer las propiedades de la matriz, así como la influencia de las fibras durante la polimerización y cristalización.

Influencia del agente de acoplamiento y las fibras en las propiedades físicas de la matriz de pCBT

Parton y Mäder [Parton, 2006; Mäder et al. 2007] llevaron a cabo mediciones mediante la técnica GPC para investigar la influencia del tratamiento de las fibras de vidrio sobre las propiedades físicas de la matriz, demostrando que realmente varían significativamente en función del agente de acoplamiento utilizado para tratar las fibras.

Bahr [Bahr, 2001] investigó compuestos de pCBT reforzados con fibra de vidrio tratada con un producto compatible con epoxi comercial. Comparado con los compuestos preparados sin tratamiento, la resistencia de cortadura interlaminar aumentó de 24 a 63 MPa.

La Figura 1.17.(a) compara la cinética de cristalización del pCBT obtenido a partir de CBT® (un componente: XB3-CA4) por TP-VARTM isotérmicamente a 190 °C, con y sin fibra de vidrio, y la Figura 1.17.(b) cristalizado a 190 °C después de polimerizar a 250 °C. La superficie de la fibra de vidrio actúa como lugar de nucleación, favoreciendo la nucleación heterogénea. Esto no solo afecta al tiempo de inducción de la cristalización, sino que también lo hace a la velocidad de cristalización, la cual aumenta con el contenido de fibra vidrio. Para las muestras polimerizadas y cristalizadas simultáneamente, se da un aumento del tiempo de inducción Figura 1.17.(a). Lo más probable es que la demora en el comienzo de la cristalización sea debida a la disminución de la velocidad de polimerización. El catalizador reacciona con el tratamiento de las fibras, promoviendo el entrecruzamiento de la resina CBT y previniendo la cristalización del pCBT. Por lo tanto se concluye que la cantidad efectiva de catalizador se ve reducida por el tratamiento de las fibras, disminuyendo la velocidad de polimerización, y aumentando el tiempo de inducción para la cristalización. Por lo tanto, las fibras de vidrio han aumentado el tiempo de inducción y velocidad de cristalización, así como la tasa de cristalinidad. En la Figura 1.17.(b) no se detecta disminución del tiempo de inducción [Parton, 2006].

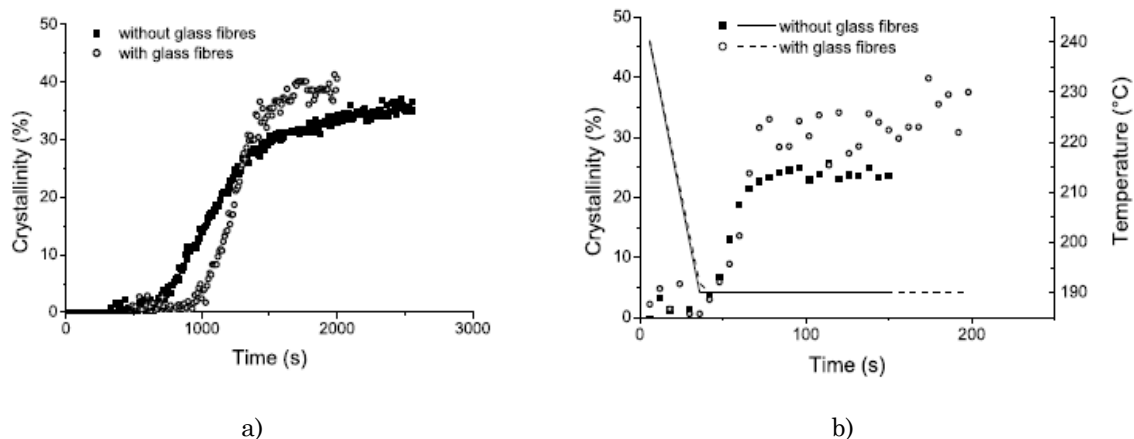


Figura 1.17. Influencia de las fibras de vidrio sobre la cinética de cristalización a 190 °C del pCBT obtenido a partir de CBT® (un componente: XB3-CA4) por TP-VARTM: (a) durante la polimerización y cristalización simultánea, y (b) después de la polimerización no-isotérmica a 250 °C [Parton, 2006].

Monitorizado del procesado reactivo de materiales compuestos de pCBT

El análisis dieléctrico (de sus siglas en inglés DEA: *Dielectric Analysis*) es una técnica ampliamente utilizada para medir el curado de resinas termoestables como epoxi, poliéster, poliamidas, siliconas o fenólicas. Recientemente, la técnica fue utilizada para medir el estado del curado durante la polimerización de oligoésteres cíclicos. Se demostró su viabilidad para monitorizar el estado de la polimerización durante el procesado de pCBT [Hakmé et al. 2007]. Cuando se aplicó al procesado de compuestos de pCBT reforzados, se detectaron la viscosidad mínima y el final de la polimerización, siendo ambas dependientes de la temperatura de procesado. Además se identificó una relación inversa entre el tiempo de postcurado y el porcentaje de conversión del polímero [Archer et al. 2008; Archer et al. 2009].

Materiales compuestos de pCBT moldeados mediante TP-VARTM

Diferentes grupos de investigación han desarrollado materiales compuestos de pCBT reforzados mediante la técnica de TP-VARTM a partir de CBT dos componentes, topándose con el problema de la fragilidad de los compuestos cuando se fabrican mediante un proceso isotérmico [Vargas et al. 2005; Parton et al. 2006; Baets et al. 2010]. Para solucionarlo se han tomado dos vías, una es modificar la resina CBT, y la otra fabricar materiales compuestos no-isotérmicamente.

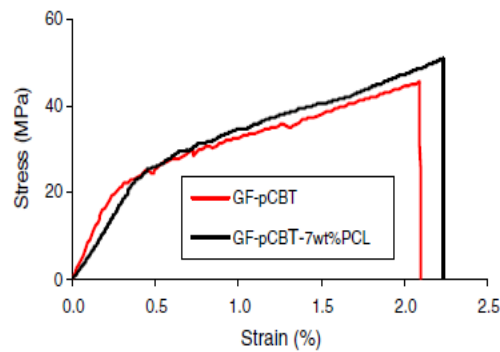
a) Materiales compuestos de pCBT modificado moldeados mediante TP-VARTM.

Se han fabricado materiales compuestos de pCBT copolimerizado con policaprolactona (PCL) y reforzados con fibra de vidrio (GF-pCBT) mediante TP-VARTM isotérmicamente a 190 °C [Baets, 2008; Baets et al. 2008]. La adición de PCL al CBT afecta a diferentes propiedades:

- Aumenta la viscosidad, aunque el aumento es pequeño y permite la producción de compuestos mediante TP-VARTM.
- La mezcla de CBT y PCL produce un copolímero tras la polimerización. Esta copolimerización dificulta la cristalización, lo que a su vez mejora el alargamiento a la rotura a flexión (Figura 1.18). Los resultados de los ensayos a impacto y de las mediciones de C-scan se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3: Resultados de los ensayos de impacto y medidas de C-scan [Baets et al. 2008].

	GF-pCBT	GF-pCBT-7 wt% PCL
Absorbed energy (J)	4.5 ± 0.4	4.0 ± 0.4
Projected damage area (mm ²)	$(8 \pm 3) \times 10^2$	$(2.9 \pm 0.6) \times 10^2$
Abs en/proj area (J/m ²)	$(6 \pm 2) \times 10^3$	$(14 \pm 3) \times 10^3$

Figura 1.18: Curva $\sigma - \varepsilon$ del CBT® (dos componentes: XB0, FASCAT4101) copolimerizado con PCL y reforzado con fibra de vidrio procesado por TP-VARTM isotérmicamente a 190 °C

Materiales compuestos de pCBT moldeados mediante técnicas alternativas al TP-VARTM.

Se han fabricado materiales compuestos de pCBT reforzados con fibra de basalto, no-isotérmicamente mediante dos técnicas novedosas [Baets et al. 2010b].

- La primera consiste en fabricar preimpregnados a partir de CBT, y posteriormente moldearlos por compresión.
- La segunda consiste en crear films de CBT que se intercalan entre las láminas de tejido de basalto, y finalmente se moldean por compresión.

El procesado no-isotérmico permite controlar la velocidad de cristalización, mediante el control de la velocidad de enfriamiento. La velocidad de enfriamiento no afecta a la tasa cristalográfica. Sin embargo, a mayor velocidad de enfriamiento menor es la perfección de los cristales del pCBT. Los cristales de las muestras enfriadas rápidamente presentan más defectos cristalográficos, que consisten en algo de material amorfo entre las lamelas. Por lo tanto, se puede concluir que cuando el pCBT es utilizado como matriz, el enfriamiento rápido produce un material más tenaz, ya que a mayor cantidad de defectos, mayor es la tenacidad.

Se puede observar una clara diferencia con respecto a la resistencia, alargamiento a la rotura y modo de fallo entre las muestras enfriadas lentamente y rápidamente (templadas) (Tabla 1.4). Se observan tres modos de fallo diferentes, mientras que la rigidez es prácticamente la misma:

- Delaminación entre las láminas en el lado a tracción de las muestras flexionadas. Esta delaminación se inicia debido a una tensión de cortadura demasiado alta entre las diferentes láminas. A veces, la delaminación produce una rotura en la mitad de la lámina que crece hacia el lado de compresión.
- Las fuerzas de compresión en la lámina superior generan el fallo a pandeo.
- Las fuerzas de tracción, que actúan en las fibras de la lámina de abajo, producen la rotura de fibras porque superan su resistencia a tracción.

Tabla 1.4: Propiedades mecánicas a flexión tres puntos del pCBT reforzado con fibras de basalto producido con el método de preimpregnado moldeado por compresión no-isotérmica. [Baets et al. 2010b].

	Slow Cooling	Quenching
Stiffness (GPa)	26 ± 1	25 ± 3
Strength (MPa)	220 ± 5	559 ± 56
Failure strain (%)	0.8 ± 0.1	2.7 ± 0.4
Failure method	Delamination	Compression and tensile

The samples were tested with the 0° layers at the outside in a bending test.

Las muestras enfriadas lentamente sufrieron delaminación. Sin embargo, en las templadas la matriz pudo resistir la tensión de cortadura, y el fallo se dio por la rotura de las fibras (tracción) o por el pandeo de las mismas (compresión). Además, el alargamiento a la rotura de las muestras coincide con el de las fibras de basalto. Lo que significa que el fallo se debe a la rotura de las fibras, no de la matriz.

Otra técnica utilizada es la consolidación mediante vacío. Los laminados se generan mediante capas de refuerzo entre las que se esparce polvo de CBT. Una vez realizado el montaje de los laminados, el calor y la presión se generan dentro del autoclave [Durai Prabhakaran et al. 2010].

Balogh y Czigany moldearon materiales compuestos de pCBT reforzados con fibra de carbono mediante la técnica de compresión en prensa caliente a 195 y 270 °C, después algunas de las muestras producidas fueron almacenadas en una cámara climática a 30 °C y a 50% de humedad relativa. Las muestras se ensayaron a flexión tres puntos para evaluar la influencia de la humedad sobre la resistencia y rigidez. Los resultados mostraron que las muestras procesadas a alta temperatura no sufren variaciones, probablemente debido a la alta conversión del monómero, y a la estructura menos porosa [Balogh y Czigany, 2010].

Materiales compuestos de pCBT reforzados con fibra y SMA

Como ya se ha mencionado anteriormente, los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra de carbono están siendo ampliamente utilizados como materiales estructurales en muchas aplicaciones. Sin embargo, no se comportan satisfactoriamente frente al daño fuera del plano inducido por los impactos, pudiendo ser dañados críticamente incluso por impactos de baja energía. La aleación de memoria de forma NiTi es un material interesante para aplicaciones de impacto, ya que presenta una gran capacidad de amortiguamiento relacionada con la transformación martensítica inducida por la de tensión (más conocida por sus siglas en inglés SIM: *Stress Induced Martensitic Transformation*). En este ámbito han sido fabricados los materiales compuestos híbridos de matriz pCBT reforzados con tejido plano de fibra de carbono y alambres de NiTi mediante TP-VARTM [Aurrekoetxea et al. 2011]. La contribución de los alambres de SMA es despreciable para impactos subcríticos, lo que se atribuye al hecho de que el mecanismo de absorción de energía por transformación martensítica no funciona a este nivel de energía. Sin embargo, si lo hacen para impactos supercríticos, ya que la energía absorbida aumenta de 2,22 J del material compuesto de referencia a 4,68 J para el material compuesto híbrido (Figura 2.21).

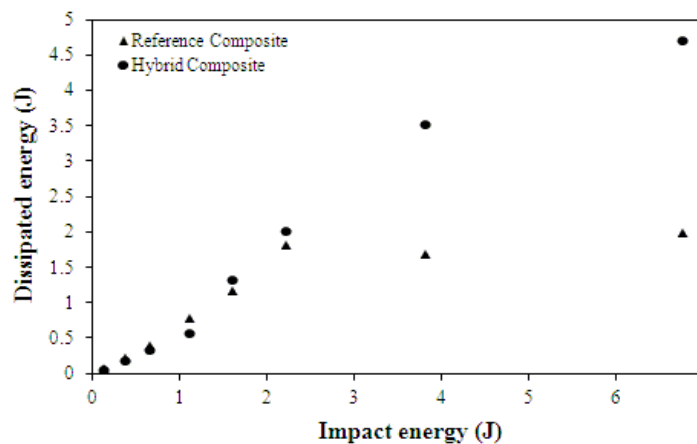


Figura 1.19: Curva de energía disipada del material compuesto de referencia (▲) y del material compuesto con 2,3% de SMA (●) [Aurrekoetxea et al. 2011].

Maquinabilidad de los materiales compuestos de pCBT reforzados con fibra de carbono

La maquinabilidad de los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra es otra característica interesante, ya que es complicado obtener una pieza final sin sobrantes, o sin tener que recurrir al pegado o ensamblado de diferentes partes. La naturaleza viscoelástica de los materiales compuestos de matriz pCBT reforzados con fibra

afecta su maquinabilidad de manera diferente que a los de matriz termoestable. Lopez-Arraiza [Lopez-Arraiza et al. 2011] investigó el daño producido por el taladrado en los materiales compuestos de pCBT reforzados con tejido plano de fibra de carbono, variando las geometrías de las brocas, así como las condiciones de mecanizado. Los resultados fueron satisfactorios, ya que se pudo mecanizar a altas velocidades de corte sin apenas delaminación, así que este compuesto aumenta la velocidad de producción sin pérdidas de funcionalidad.

1.3 *Análisis crítico del estado del arte*

Tras revisar la bibliografía existente, es evidente el interés que las nuevas resinas termoplásticas reactivas están suscitando en el ámbito del moldeo de materiales compuestos reforzados con fibra continua por vía húmeda. El motivo de tal interés es que los termoplásticos presentan ventajas como mayor tolerancia al daño y tenacidad, reciclabilidad, ciclos de fabricación más cortos, soldabilidad o posibilidad de postconformado.

Los esfuerzos se han centrado en dos termoplásticos reactivos, PA-12 y PBT. Por un lado, existen trabajos en los que se han moldeado materiales compuestos reforzados con fibra de matriz PA-12 mediante pultrusión reactiva y TP-VARTM, a partir de la polimerización aniónica de apertura de anillo de la lauro lactama. Sin embargo, la PA-12 absorbe mayor cantidad de agua que el PBT, comprometiendo su estabilidad dimensional, y sus precursores deben almacenarse y procesarse en atmósfera inerte. Por otro lado, están los trabajos llevados a cabo para fabricar materiales compuestos reforzados con fibra de matriz pCBT mediante TP-VARTM, a partir de la polimerización de apertura de anillo del CBT. El estado del arte en torno a las técnicas de moldeo reactivo de materiales compuestos de matriz pCBT, así como las oportunidades para aportar conocimiento, se pueden sintetizar en los siguientes puntos:

- Se han procesado materiales compuestos de pCBT por TP-VARTM a nivel de laboratorio utilizando una resina CBT dos componentes. Esta técnica requiere de un complejo sistema de fusión de los monómeros, y su posterior mezclado con el catalizador. No se ha dado el paso de automatizar el proceso para poder ser industrializado.
- Existe la posibilidad de procesar materiales compuestos de pCBT por TP-VARTM utilizando una resina CBT un componente. El dispositivo de moldeo necesario no necesitaría de la fase de mezclado de catalizador y monómero, simplificando de esta forma el dispositivo. Desde el punto de vista industrial, esta opción sería más interesante que la resina de dos componentes.

Sin embargo, cuando el CBT se procesa isotérmicamente se obtiene un pCBT mucho más frágil que el PBT de grado de inyección. Este hecho ha abierto un amplio campo de investigación. Las principales conclusiones a las que se ha llegado, y están recogidas en la bibliografía son:

- Existen diferentes trabajos sobre la modificación de la matriz de pCBT, ya sea mezclándolo con otros polímeros (PVL, PC), por copolimerización (EVA, ϵ -caprolactona o PCL), por adición de THF o PTHF, y mediante la fabricación de nanocompuestos de pCBT añadiendo nanocargas (nanotubos de carbono, nanocargas de sílice o arcillas orgánicamente modificadas). Ninguno ha conseguido un éxito definitivo. Sin embargo, recientemente el grupo de investigación de Abt puede haber encontrado la clave añadiendo epoxi al CBT durante su polimerización [Abt et al. 2011].
- El pCBT obtenido a partir del CBT dos componentes procesado por TP-VARTM no-isotérmicamente, es más dúctil y tenaz que el obtenido isotérmicamente. Sin embargo, desde el punto de vista industrial resulta más interesante un procesado isotérmico, ya que se da a menores temperaturas y su ciclo térmico no necesita de fase de enfriamiento.
- El postconformado de los materiales compuestos de pCBT reforzado obtenidos por TP-VARTM isotérmicamente, puede ser una vía válida para obtener componentes con buenas propiedades mecánicas. Aunque se añadiría una etapa al procesado.
- La resina CBT un componente se ha utilizado para fabricar preimpregnados y tejidos unidireccionales, que posteriormente han sido moldeados no-isotérmicamente por compresión.

Los materiales compuestos poliméricos reforzados son materiales de bajo peso, en comparación con el acero o el aluminio, y ofrecen mejores ratios de peso-resistencia, peso-rigidez, peso-energía absorbida, reducen el ruido y las vibraciones y ofrecen una excelente resistencia a la fatiga. Sin embargo, su punto débil es su comportamiento frente a los impactos de baja energía, ya que este tipo de materiales compuestos pueden ser dañados con impactos relativamente ligeros durante su fabricación, funcionamiento o mantenimiento, causando daños apenas visibles (de sus siglas en inglés BVID: *Barely Visible Damage*) que disminuyen peligrosamente sus propiedades mecánicas.

- Salvo algún trabajo relativo a los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono y otro con fibra de basalto, la mayoría de trabajos se centran en los materiales compuestos de pCBT reforzados con fibra de vidrio.

- No existe una caracterización exhaustiva del comportamiento mecánico y a impacto de los materiales compuestos de pCBT reforzados con tejido.
- Las propiedades de la intercara fibra de vidrio/pCBT han sido estudiadas, pero no existen trabajos sobre intercara con carbono.
- No existe un equipo industrial adaptado para el moldeo por vía húmeda (de sus siglas en inglés LCM: *Liquid Composite Molding*) de matrices termoplásticas reactivas.

Por último destacar que aunque se han empezado a investigar propiedades como la maquinabilidad o propiedades tribológicas del pCBT y sus materiales compuestos, todavía no se han tratado temas como el reciclado y posterior reprocesado, o su soldabilidad

1.4 **Objetivos**

A partir de la revisión del estado del arte y del análisis crítico del mismo, se han establecido los siguientes objetivos:

- Fabricar materiales compuestos de matriz pCBT reforzados con tejido plano de fibra de carbono a partir de CBT un componente mediante TP-VARTM.
- Caracterizar el comportamiento a impacto del pCBT reforzado con fibra de carbono.

Estos objetivos generales se pueden dividir en dos secundarios, que son:

1.- Puesta a punto del proceso de TP-VARTM para la resina CBT un componente:

- Fabricación del material compuesto.
- Medir los parámetros principales del proceso, como son la temperatura de inyección de la resina, temperatura del molde en el momento de la inyección y durante el procesado, así como la velocidad de enfriamiento.
- Análisis físico y microestructural del material compuesto de pCBT reforzado con tejido de fibra de carbono (densidad, contenido de fibras, vacíos...).

2.- Caracterización a impacto del material compuesto de matriz pCBT y reforzado con tejido de fibra de carbono.

- Resistencia al impacto (energía absorbida, umbral de daño, energía de penetración...).
- Resistencia interlaminar.
- Tolerancia al daño (área de delaminada, propiedades residuales...).
- Micromecanismos de deformación y fractura.
- Comparación de las propiedades con respecto a un material compuesto de matriz epoxi reforzado con tejido de fibra de carbono y procesado mediante el mismo sistema de VARTM.
- Fabricación mediante diferentes rutas el material compuesto de matriz pCBT reforzado con fibra de carbono, y su posterior caracterización a impacto.

1.5 Organización de la memoria de tesis

La memoria de la tesis recoge los resultados más relevantes del trabajo realizado para llevar a cabo los objetivos propuestos y ha sido dividida en 4 capítulos:

En el presente capítulo (Capítulo 1, *Introducción*) se ha realizado el enmarque de la tesis (apartado 1.1), en el que se ha analizado el interés del tema seleccionado para la investigación y se ha justificado su elección. En el apartado 1.2 (*Estado del arte*) se lleva a cabo una revisión bibliográfica del tema de estudio. En el apartado 1.3, *Análisis crítico del estado del arte*, se destacan las principales dificultades y carencias detectadas en el análisis del estado del arte, a la hora de abordar el tema de interés de la tesis. Como resultado del apartado anterior, en el apartado 1.4, *Objetivos*, se establecen los objetivos de este trabajo.

En el capítulo 2, *Materiales y técnicas experimentales*, se describen los materiales empleados tanto para el refuerzo como para la matriz del material compuesto (apartado 2.1, *Materias primas*), así como el sistema utilizado para su fabricación (apartado 2.2, *Método de procesado*). Además se explican las técnicas utilizadas para la caracterización del proceso de moldeo y las propiedades físicas del material compuesto fabricado (apartado 2.3, *Caracterización del proceso y material compuesto*), así como la geometría de las probetas, el equipo y el plan de ensayos de los *Ensayos convencionales y dinámicos de resistencia a cortadura interlaminar de viga corta* (apartado 2.4.1), de los *Ensayos de impacto biaxial* (apartado 2.4.2), y de los *Ensayos de impacto biaxial para la obtención de las propiedades residuales* (apartado 2.4.3).

En el capítulo 3, *Resultados y discusión*, se muestran los ciclos térmicos mediante los que se han procesado los materiales compuestos de matriz pCBT (apartado 3.1.1), su análisis calorimétrico (apartado 3.1.2), los resultados del monitorizado del proceso mediante fibra óptica (apartado 3.1.3), y las densidades, porcentaje de fibras y vacíos, y el análisis de la microestructura de los materiales compuestos de matriz epoxi y pCBT (apartado 3.1.4). En el apartado 3.2.1, *Resistencia a cortadura interlaminar de viga corta*, se establece la resistencia a cortadura interlaminar para los materiales compuestos de matriz epoxi y pCBT, se comparan los modos de fallo que son la clave para entender su comportamiento a impacto de baja energía, y finalmente se analiza la influencia de la velocidad de deformación. En el apartado 3.2.2, *Ensayos de impacto biaxial de baja energía* se determinan los parámetros clave para evaluar el comportamiento a impacto, y se analizan los resultados obtenidos, así como el modo de fallo de las probetas ensayadas para los materiales compuestos de matriz epoxi y pCBT. Posteriormente, se describe el método utilizado para establecer la energía crítica y el umbral de delaminación, y se determina para cada material. Una vez determinada la energía crítica se procede a identificar el umbral de penetración y perforación para los materiales fabricados, y con estos valores se determina el diagrama de perfil energético. Este diagrama permite comparar la capacidad de absorción de energía y el comportamiento a impacto de los diferentes materiales compuestos. Finalmente se ha analizado la variación de la proyección del área delaminada en función de la energía de impacto. En el apartado 3.2.3, *Propiedades residuales a partir de ensayos de impacto biaxial*, se describe un método alternativo para establecer las propiedades residuales de los materiales compuestos, y se establece la pérdida de rigidez en función de la energía de impacto para los materiales compuestos fabricados.

Finalmente, en el capítulo 4 *Conclusiones*, se presentan a modo de resumen un listado de las principales conclusiones a las que se ha llegado tras el desarrollo de este trabajo; las aportaciones, donde se enumeran las publicaciones en revistas con índice de impacto y los trabajos presentados en congresos tanto nacionales como internacionales, fruto del trabajo desarrollado en la presente investigación; y por último las posibles líneas futuras.

Capítulo 2

Materiales y técnicas experimentales

2 MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describe el trabajo experimental llevado a cabo en esta investigación. En primer lugar se presenta la descripción de las matrices y el refuerzo utilizados para la fabricación de los materiales compuestos. Después, se describen la técnica y los dispositivos utilizados para el procesado de los materiales compuestos, así como las principales técnicas empleadas para la caracterización del proceso, el material compuesto y sus propiedades mecánicas.

2.1 *Materias primas*

Se han fabricado materiales compuestos de matriz termoplástica y termoestable reforzados con tejido de fibra de carbono.

2.1.1 Matrices

Butilén tereftalo cíclico (CBT)

El CBT utilizado en este trabajo es una resina de un componente CBT[®]160 que contiene 0,3% de catalizador Fascat[®]4101 (Cloruro de butil dihidroxi estannato). La resina ha sido suministrada por la compañía Cyclics Europa GmbH (Schwarzheide, Alemania; www.cyclics.com). La pureza de los oligómeros cíclicos de butilén tereftalato es superior al 99,7%. El número de grupos butil varía de 2 a 7, presentando un rango de temperaturas de fusión entre 120 - 200 °C. El calor de fusión es de 64 J/g. La velocidad de polimerización aumenta con la temperatura y debe ser superior a 170 °C para que se de una conversión mayor al 90% del CBT[®]160 en pCBT (Figura 2.1.(a)). La Figura 2.1.(b) muestra curvas típicas de la variación de la viscosidad con el tiempo para el CBT[®]160 polimerizado por encima de la temperatura de fusión del pCBT. El aumento de la viscosidad está asociado a la formación de macromoléculas. El aumento de la viscosidad es tanto más rápido cuanto más elevada es la temperatura. Los valores iniciales de la viscosidad de las curvas a mayor temperatura son mayores que las de las curvas a menor temperatura, ya que la velocidad de polimerización aumenta con la temperatura [Chen et al. 2012].

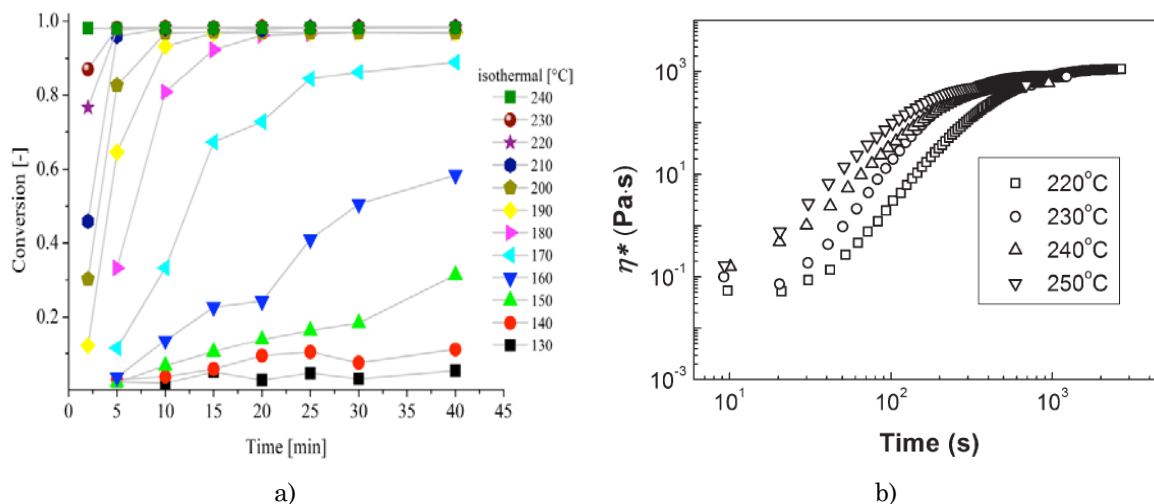


Figura 2.1: (a) Conversión isotérmica del CBT®160 en pCBT medida mediante GPC [Steeg et al. 2009], y (b) variación de la viscosidad del CBT®160 polimerizado isotérmicamente con el tiempo [Chen et al. 2012].

Epoxi

La resina termoestable utilizada es un epoxi bicomponente, que consta de resina (EPOLAM 5015) y endurecedor (EPOLAM 5014), suministrada por la compañía Axson. La relación de mezcla resina-endurecedor es de 100:34 partes en peso. Cuando se aplica un ciclo de curado de 16 horas a 80 °C, se obtienen las siguientes propiedades mecánicas, Tabla 2.1 [AXSON, 2007].

Tabla 2.1: Propiedades mecánicas de la resina epoxi EPOLAM 5015 endurecida con el endurecedor EPOLAM 5014, y curada durante 16 horas a 80 °C.

Propiedades Mecánicas	Epoxi
Resistencia a tracción (MPa)	80
Alargamiento a la rotura (%)	6
Resistencia a flexión (MPa)	100
Módulo a flexión (GPa)	3

2.1.2 Refuerzos

Tejido plano equilibrado de fibra de carbono

El refuerzo utilizado para fabricar los compuestos ha sido un tejido plano equilibrado. Este tipo de tejido se caracteriza por hilos (haces de fibras) o hebras longitudinales (urdimbre) intercaladas en una forma alternada por arriba y por debajo de cada sucesiva hebra transversal (trama) (Figura 2.2). Este tipo de entramado aporta buena estabilidad al tejido, pero dificulta la adaptabilidad del mismo.

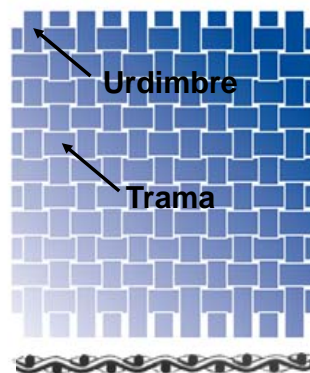


Figura 2.2: Tejido plano

El tejido plano de fibra de carbono es suministrado por HEXCEL (ref. 43199) y se caracteriza por su gramaje de 200 g/m², que se divide en partes iguales entre urdimbre (5 hebras/cm) y trama (5 hebras/cm). Las hebras o haz de fibras con las que se confecciona el tejido están formadas por 3000 fibras (3k) de carbono de alta resistencia, Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Propiedades de la fibra de carbono [HEXCEL, 2008].

Propiedades	Fibra de carbono
Resistencia a tracción (MPa)	4440
Módulo a tracción (GPa)	221
Alargamiento a la rotura (%)	1,9
Densidad (g/cm ³)	1,8
Diámetro de los filamentos (μm)	6,9

2.2 Método de procesado

Tanto el material compuesto de matriz termoestable como el de termoplástica se han procesado mediante una variante del moldeo por transferencia de resina asistida por vacío. En esta variante del VARTM la transferencia de la resina se realiza mediante el vacío.

2.2.1 Dispositivo de VARTM para resinas termoestables

El dispositivo de VARTM utilizado es el de la Figura 2.3, y en la Figura 2.3.(c) se muestra un esquema simplificado y explicativo del mismo. El dispositivo está formado básicamente por un molde de acero (3), y el tanque de entrada y salida (1 y 2) que son de aluminio y se unen al molde mediante el vacío aplicado a través de la manguera (6), facilitando de este modo el montaje, desmontaje y limpieza del dispositivo (Figura 2.3.(a)). En la Figura 2.3.(b) se muestra la unión entre el tanque (1) y el molde (3); se aplica vacío en la zona limitada por las dos juntas de silicona a través de la manguera (6). La unión entre el tanque (2) y el molde (3) se consigue de la misma forma. El tanque (1) y (2) son de aluminio. El funcionamiento del sistema es el siguiente; a través de la manguera (4) se aplica el vacío en la cavidad limitada por el tapón (5), que es el interior del molde (3). Una vez generado el vacío, se añade la resina al tanque de entrada (1), retirando el tapón (5) comenzará la transferencia de la resina, y para finalizar el proceso se retira el vacío presionando el racor (7) (Figura 2.3.(c)).

El molde (3) está formado por tres partes principales; la placa superior, intermedia e inferior (Figura 2.4.(a)). La placa superior presenta un puerto de entrada y otro de salida para la resina. La placa intermedia es un marco que genera la cavidad interna ($240 \times 240 \times 2,5 \text{ mm}^3$) donde se alojan las fibras de refuerzo, el espesor del laminado se puede variar cambiando el espesor de dicha placa. El molde se monta atornillando las tres placas y la estanqueidad necesaria para generar el vacío se consigue intercalando Teflón® (PTFE, politetrafluoroetileno) expandido entre las placas. El hecho de añadir Teflón® entre las placas hace que el espesor de la cavidad del molde varíe en función del apriete de los tornillos. Para solucionar este inconveniente se han añadido 4 pletinas de 0,6 mm de acero rodeando el Teflón® expandido en la cara superior de la placa intermedia (Figura 2.4.(b)), y otras 4 en la inferior.

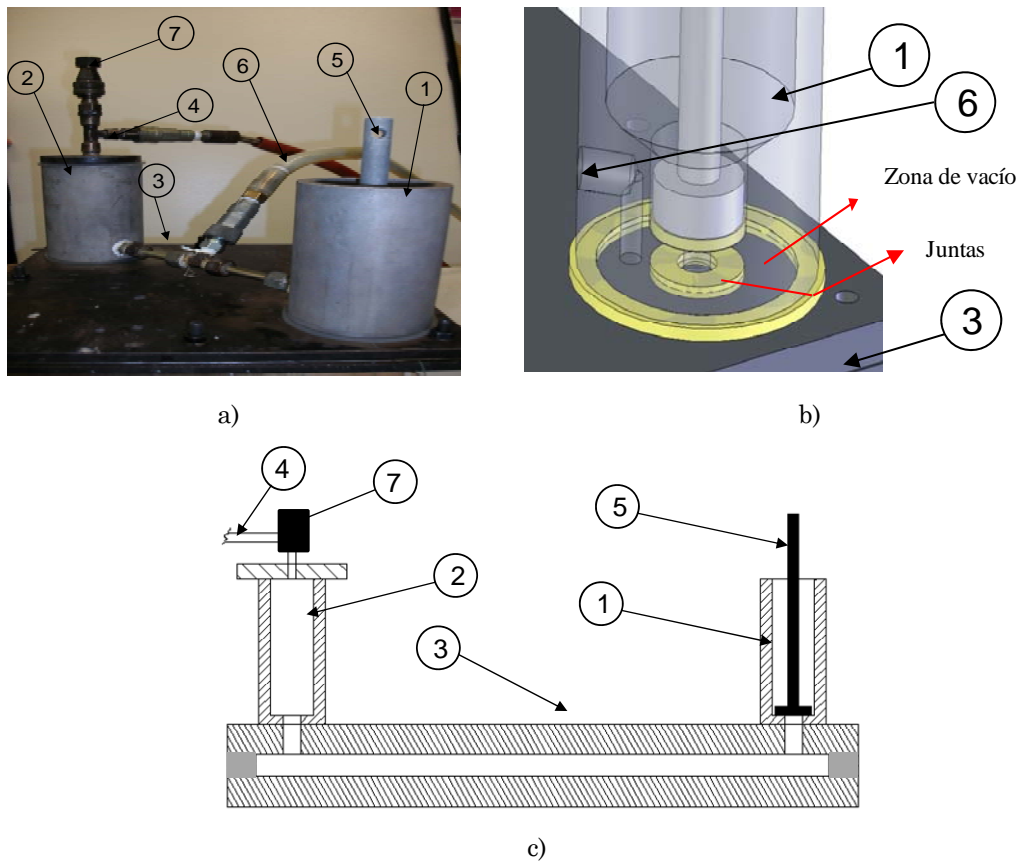


Figura 2.3: (a) Dispositivo de VARTM, (b) detalle de la unión mediante vacío, y (c) esquema simplificado del dispositivo de VARTM.

Otro punto a tener en cuenta es el alojamiento de las fibras en el molde. Es necesario colocar una o dos capas de tejido más grandes que la cavidad interna delimitada por la placa intermedia, para evitar que el flujo de entrada de la resina arrastre las capas superiores de tejido. Esta longitud extra (longitud de fijado) se utilizará para fijar las capas de tejido entre el molde y la placa intermedia (Figura 2.4.(c)), tanto en la parte de arriba como en la de abajo. El fin de colocar capas de tejido entre la placa inferior e intermedia no es otro que mantener la simetría del laminado.

Para evitar la utilización de desmoldeantes se ha utilizado un film de Teflón®, que se adhiere a la placa superior e inferior (Figura 2.4.(b)). Los laminados constan de 12 capas de tejido de fibra de carbono. Una vez realizada la mezcla de la resina y el endurecedor (350 gramos), ésta se desgasifica aplicando una presión de vacío de 0,9 bar durante 15 minutos. Después se procede a verter la mezcla desgasificada en el tanque de entrada (1) (Figura 2.3.(c)). Una vez retirado el tapón (5), la transferencia de resina se lleva a cabo a una presión constante de 0,27 bar aplicada en el puerto de salida, y 23 °C. Una vez finalizada la transferencia de la resina se taponan los puertos de entrada y salida. El laminado se desmoldea después de 24 horas a 23 °C. Finalmente, el laminado se calienta a 80 °C durante

16 horas para finalizar el ciclo de curado. Se obtienen laminados de $250 \times 250 \times 3,7 \text{ mm}^3$ de CF-epoxi.

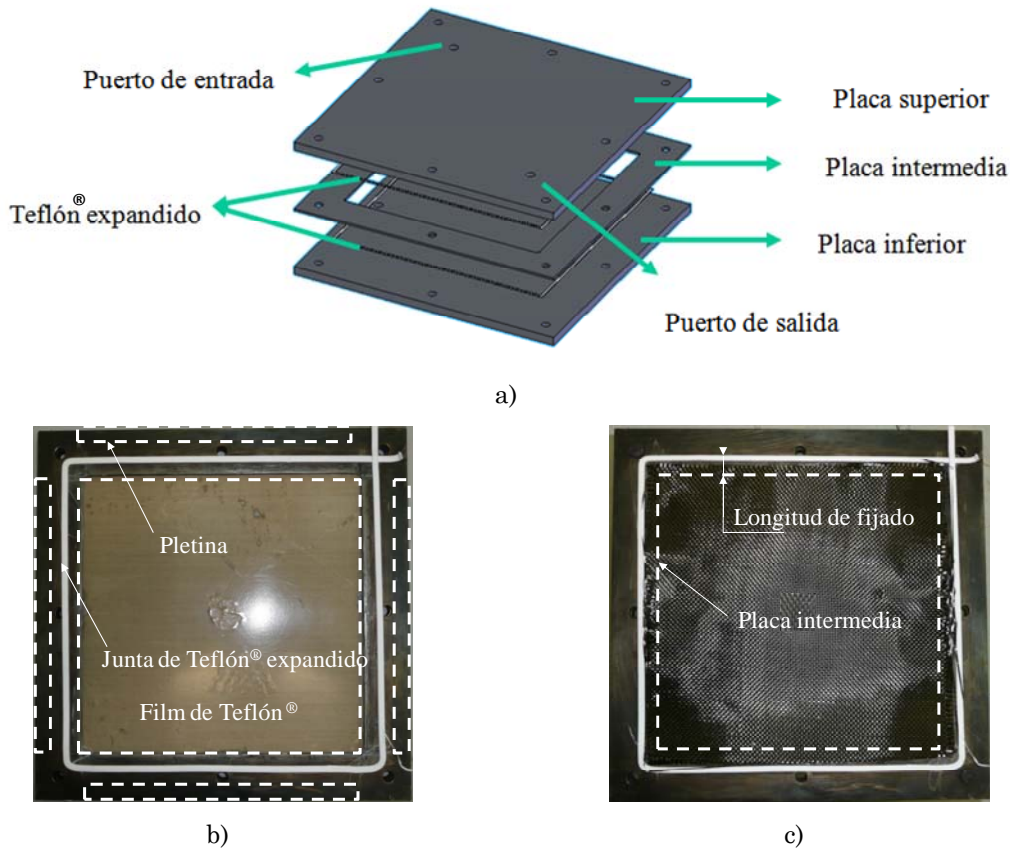


Figura 2.4: (a) Esquema del molde, (b) colocación del Teflón® expandido y las pletinas en la placa intermedia, y (c) alojamiento de las capas de tejido sobredimensionadas para evitar su arrastre.

2.2.2 Diseño del dispositivo de TP-VARTM [Hoyos, 2007].

El hecho de que no exista ningún dispositivo diseñado para la fusión, y posterior inyección del CBT® de un componente para procesos de moldeo por transferencia de resina, ha dado lugar a un estudio para ver de qué manera se puede fundir e inyectar este tipo de resina dentro de un molde. Así que se han realizado pruebas con diferentes cantidades de resina y mediante diferentes métodos de fusión, para evaluar la variación de la viscosidad frente a la temperatura y la fusión de la resina en función de los diferentes medios de transmisión de calor. Como se ha descrito en el apartado *Butilén tereftalato cíclico*, este tipo de resina es sólida a temperatura ambiente, y una vez calentada a cierta temperatura funde siendo su viscosidad muy baja de forma que se puede inyectar en el molde.

En la Tabla 2.3 se muestran las pruebas que se han realizado. La energía se aporta mediante una estufa de aire DIGITRONIC P SELECTA (Figura 2.5.(a), y la geometría y material de los recipientes utilizados para fundir el CBT®160 se varía, para maximizar la rapidez y cantidad de material fundido (de la Figura 2.5.(b) a la Figura 2.5.(f)).

De las pruebas 1, 2, 3 y 4 se concluye que la resina se funde mucho antes por conducción con el recipiente, que por convección a través del aire caliente suministrado por la estufa de aire. Por lo tanto se ha decidido fundir la resina por conducción a través de un dispositivo de aluminio calentado previamente, ya que este material presenta una mejor conductividad que el acero, lo que permite transmitir el calor a la resina más rápido.



a)



b)



c)



d)



e)



f)

Figura 2.5: (a) Estufa de aire, (b) recipiente-1: de acero y espesor de 0,3 mm, (c) recipiente-2: tocho de acero con base de 30 mm, (d) recipiente-3: placa de 1,5 mm de acero embutida, (e) recipiente-4: placa de acero de 1,5 mm embutida y taladrada con agujeros de $\text{Ø} = 1,5$ mm, y (f) recipiente-5: placa de aluminio de 10 mm de espesor taladrada con agujeros de $\text{Ø} = 1,5$ mm.

El siguiente paso consiste en diseñar el dispositivo para aportar la energía calorífica, fundir y evacuar la resina. Uno de los problemas que ha surgido ha sido que a mayor temperatura la ventana de procesado es más estrecha, la resina funde con mayor facilidad pero empieza a polimerizar antes aumentando de viscosidad rápidamente. Por lo tanto se debe aportar la energía necesaria para fundir la granza en el menor tiempo posible, para que toda la resina funda simultáneamente, y posteriormente pueda ser inyectada antes de que la viscosidad suba demasiado. En la prueba 5 por ejemplo, la resina funde y se evacua bien, pero el problema es que desde que funde la primera capa en contacto con la placa, hasta que funde la última granza se tardan 2 minutos, y la viscosidad de la primera capa aumenta demasiado. En la prueba 6 se fabrica una placa de aluminio de mayor superficie de contacto, con lo que se mejora la conductividad. Además se ha aumentado el espesor de la placa de aluminio de forma que el calor se transmite más rápido al mantenerse la temperatura más constante.

Tras las pruebas se ha llegado a la conclusión de que el aporte de calor debe hacerse por conducción a través de un recipiente de aluminio con la mayor superficie de contacto posible, y que debe estar perforado para evacuar la resina. Los agujeros para evacuar la resina son de $\varnothing = 1,5$ mm para evitar que la granza pase a través de ellos sin fundir. Los agujeros de $\varnothing = 1,5$ mm se han avellanado a $\varnothing = 3$ mm y 5 mm de profundidad, para aumentar la superficie de contacto. Tras el proceso de transformación, después de colar la resina, dentro de los orificios de la placa agujereada queda incrustada resina solidificada. Para limpiarla se procede a introducir la placa en un horno de mufla (HOBERSA MOD.10 PR/300 SERIE 8B) a 450 °C. Las dimensiones de este horno limitan la superficie de la placa de aluminio, que no debe ser superior a 240×180 mm².

Tabla 2.3: Pruebas realizadas para fundir el CBT®160.

Nº de prueba	Cantidad de resina	Recipiente	T ^a (°C) del recipiente	Observaciones / Conclusiones
1	30 g	Figura 2.5.(b)	170	La resina funde muy lentamente. Muy viscosa.
2	30 g	Figura 2.5.(b)	190	Las partes en contacto con el metal funden rápidamente, a las que se quedan amontonadas sin tocar el metal les cuesta más tiempo fundir. La viscosidad es alta.
3	30 g	Figura 2.5.(c)	190	Las partes en contacto con el metal funden más rápidamente, que las que se quedan amontonadas sin tocar el metal, que les cuesta más tiempo fundir. Se funde mayor cantidad de material que en la prueba 2. Se nota que necesita mucho calor en poco tiempo.
4	80 g	Figura 2.5.(d)	190	Funde bien la parte en contacto con la placa, pero siguen quedando partes sin fundir (las amontonadas encima).
5	80 g	Figura 2.5.(e)	230	Este ensayo se realiza con el objetivo de aportar calor al material en contacto con la placa, evacuar la resina fundida y seguir aportando calor al material amontonado encima. La prueba es satisfactoria pero se sigue amontonando material al que le cuesta fundir, y para cuando lo hace, la viscosidad de la resina fundida al comienzo ha aumentado.
6	200 g	Figura 2.5.(f)	230	Parece ser la opción óptima. Con un mayor nº de agujeros se va evacuando toda la resina fundida, y la que está por encima va descendiendo y fundiendo con facilidad.

Conociendo el calor de fusión del CBT®160 (64 J/g) y los gramos que se desean fundir (350 g), se establece la cantidad de calor (22,4 kJ) que debe proporcionar la placa de aluminio. El espesor de la placa final de aluminio se calcula a través de la ecuación (2.1):

$$q = m \cdot c \cdot (T_F - T_0) \quad (2.1)$$

donde q es el calor en J, m es la masa en kg, c es el calor específico en $J \cdot (kg \cdot ^\circ C)^{-1}$, T_F y T_0 son la temperatura final e inicial en $^\circ C$, respectivamente. La densidad (ρ) del aluminio es de $2700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, siendo la masa necesaria de aluminio igual a su volumen por la densidad. El calor específico del aluminio utilizado nos lo da el fabricante y es de $920 \text{ J} \cdot (kg \cdot ^\circ C)^{-1}$. La placa de aluminio se calentará a $230 \text{ }^\circ C$, y se establece que tras fundir el material su temperatura será de $210 \text{ }^\circ C$. Introduciendo todos estos datos en la ecuación (2.1) se determina que el espesor mínimo de la placa de aluminio es de 10,4 mm. Las dimensiones finales de la placa

de aluminio son $240 \times 180 \times 12 \text{ mm}^3$. A la placa se le añaden unas paredes de 5 mm de espesor y 30 mm de altura para aumentar la superficie de contacto y evitar que el material fundido se derrame por los lados (Figura 2.6).

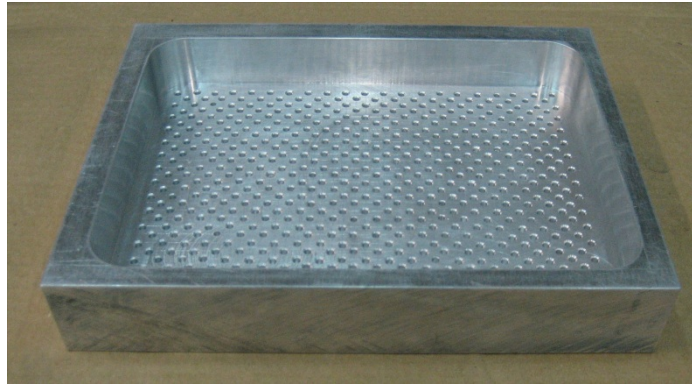
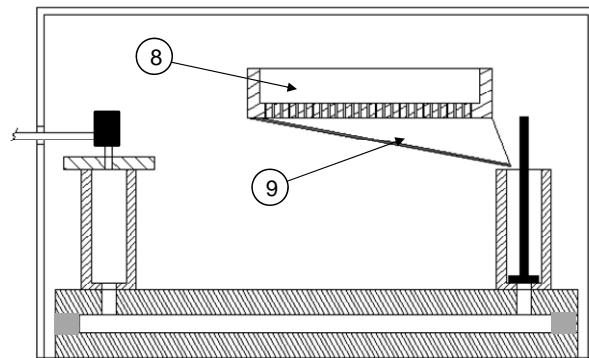


Figura 2.6: Fundidor de aluminio para fundir y evacuar el CBT® de un componente.

El dispositivo utilizado para la inyección y moldeo de CBT® de un componente es el mismo que el utilizado para el VARTM de termoestables con algunas modificaciones. El procesado se lleva a cabo dentro de una estufa de aire (DIGITRONIC P SELECTA) (Figura 2.7.(a)), y se añaden el fundidor (8), que es una placa de aluminio multiperforada, y el embudo (9) para transportar la resina fundida desde el fundidor al tanque de entrada (Figura 2.7.(b)).



a)



b)

Figura 2.7: (a) Dispositivo de TP-VARTM para el CBT® de un componente, y (b) esquema del dispositivo de TP-VARTM.

Fabricación de materiales compuestos de matriz pCBT reforzados con tejido de fibra de carbono (CF-pCBT) [Agirregomezkorta et al 2008]

Para evitar la utilización de desmoldeantes se ha utilizado un film de Teflón®, que se adhiere a la placa superior e inferior (Figura 2.4.(b)). Los laminados constan de 12 capas de tejido de fibra de carbono. Como ya se ha explicado anteriormente la clave de este proceso se basa en fundir la cantidad necesaria de CBT® de un componente lo antes posible. Por este motivo se han atemperado 350 gramos de granza a 110 °C en una estufa de aire, temperatura algo inferior al comienzo de la fusión del CBT®160. El atemperado de la granza disminuye la cantidad de energía que debe ser aportada por el fundidor (8) (Figura 2.7) para la fusión de la granza, acelerando la fusión del prepolímero. El atemperado se ha realizado durante 8 horas para eliminar la humedad residual de la resina, que interfiere con la reacción de polimerización [Miller, 1998; Baets, 2008]. Por otro lado el dispositivo de inyección y moldeo se calienta en otra estufa de aire (colocada al lado de la utilizada para atemperar la granza) a una temperatura superior a la requerida para fundir el CBT®. El procesado se lleva a cabo mediante el siguiente procedimiento:

- Se saca la granza atemperada, y se vierte en el fundidor (8) del dispositivo de TP-VARTM (Figura 2.7).
- La granza va fundiendo y dirigiéndose al tanque (1) (Figura 2.3.(c)). El tiempo que tarda en fundirse depende de la temperatura a la que se ha atemperado el dispositivo de TP-VARTM.
- Se retira el tapón (5) (Figura 2.3.(c)) y comienza la transferencia de la resina a una presión constante de 0,27 bar, aplicada en el puerto de salida.
- Presionando el racor (7) (Figura 2.3.(c)) se detiene la transferencia de la resina.
- El dispositivo se somete a un ciclo térmico para que se de la cristalización.
- Se procede a desmoldear el laminado. Se obtienen laminados de $250 \times 250 \times 3,6 \text{ mm}^3$ de CF-pCBT.

2.3 Caracterización del proceso y material compuesto

2.3.1 Monitorizado del proceso de TP-VARTM mediante termopares

La temperatura de inyección de la resina, la del molde y la de enfriamiento del laminado son parámetros clave para el procesado reactivo del CBT[®] de un componente. Las medidas térmicas se han realizado mediante termopares de tipo K, y la señal se ha registrado mediante un equipo de adquisición de datos National Instruments cDAQ-9178 con una frecuencia de muestreo de 0,5 Hz. Los termopares se han colocado en lugares estratégicos dentro del molde; en el centro del molde superior e inferior, entre las capas de refuerzo (en la mitad del laminado) y en el puerto de entrada de la resina (Figura 2.8).

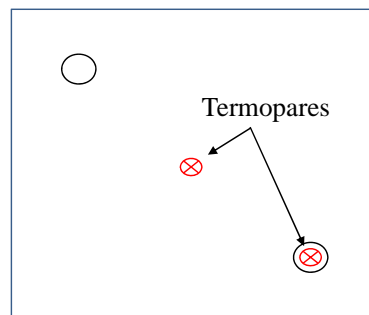


Figura 2.8: Posicionamiento de los termopares en el centro y puerto de entrada de la placa superior.

2.3.2 Monitorizado del proceso de TP-VARTM mediante fibra óptica

Existen multitud de ejemplos en la bibliografía sobre el monitorizado de procesos de curado e inyección de resina con sensores de fibra óptica, mayoritariamente redes de Bragg [Harsch et al. 2007] y sensores basados en el efecto Fresnel [Cusano et al. 2000]. En esta ocasión se ha optado por utilizar la técnica de los sensores distribuidos basada en la medida espectral de la dispersión de Rayleigh [Soller et al. 2005], las medidas se han tomado mediante un reflectómetro óptico de retrodispersión fabricado por Tecnologías Luna. Por medio de esta técnica es posible medir el paso espectral en cada punto de una fibra óptica monomodo (resolución espacial mayor a 0,5 mm), que es proporcional a las variaciones de la temperatura (resolución de 0,1 °C) y deformación (resolución de 1 $\mu\epsilon$), según la ecuación (2.2):

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = -\frac{\Delta f}{f} = K_T \Delta T + K_\epsilon \epsilon \quad (2.2)$$

donde $\Delta\lambda$ y Δf son la variación de la longitud de onda y frecuencia del patrón de dispersión debido a un cambio de la temperatura T , o de la deformación ϵ a lo largo de la fibra. K_T y K_ϵ son el coeficiente de temperatura y deformación respectivamente. Ambas son constantes y función del tipo de fibra óptica utilizada para las medidas [Kreger et al. 2005].

La relación que existe entre la variación de la temperatura y deformación con el desplazamiento espectral es idéntica al comportamiento de una red de Bragg, que es una perturbación local en la fibra de periodo constante, relacionado con su longitud de onda en reflexión. Durante la fabricación de la fibra se producen unas imperfecciones en su núcleo, que se pueden modelizar como una red de Bragg distribuida de periodo aleatorio. El espectro de una sección de la fibra se establece en ausencia de perturbaciones exteriores, y se puede asemejar a una “huella dactilar” de la fibra, de forma que cualquier perturbación (normalmente deformaciones y temperatura) sobre ella se ve reflejada en el espectro de la misma. Fenómeno en el que se basa el monitorizado del proceso.

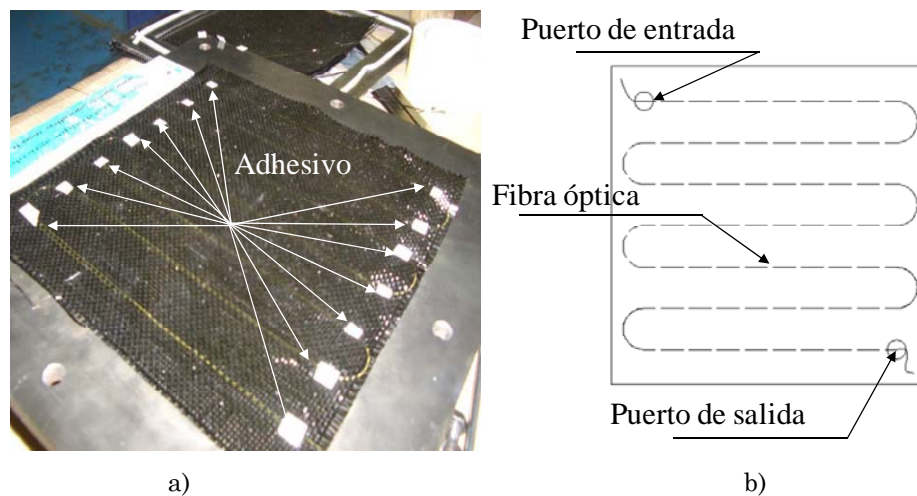


Figura 2.9: (a) Configuración de la fibra óptica adherida mediante adhesivo de doble cara, y (b) esquema de la disposición de la fibra óptica.

La fibra óptica se introduce entre la placa superior y la placa intermedia, se fija entre la placa superior y las fibras mediante cinta adhesiva de doble cara (Figura 2.9.(a)), y finalmente se saca por el puerto de salida (Figura 2.9.(b)). La longitud de la fibra óptica colocada dentro del molde y sujeta a medida es de 1,5 m.

2.3.3 Análisis térmico

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico que se basa en medir la diferencia de calor entre una muestra y una referencia como una función de la temperatura, manteniendo ambas muestras a la misma temperatura. Cuando la muestra sufre una transformación de fase, necesita más o menos flujo de calor, y por lo tanto esta técnica puede utilizarse para investigar transformaciones de fase. Cuando se necesita más calor, como en la fusión, se obtiene un pico endotérmico, mientras que con la cristalización aparece un pico exotérmico porque se libera calor.

Una propiedad importante que puede obtenerse de las medidas de DSC es el grado de cristalinidad. Integrando el flujo de calor en el tiempo bajo el pico de fusión, se calcula la energía total de fusión del polímero ΔH_m . La energía necesaria para fundir un PBT perfectamente cristalizado ΔH_∞ es 142 J/g [Pompe et al. 1996]. El grado de cristalinidad puede calcularse mediante la ecuación (2.3):

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_\infty} 100 \quad (2.3)$$

La morfología de los cristales y el grado de cristalinidad del pCBT son función del ciclo térmico por el que ha sido producido, además la presencia de fibras también influye [Parton, 2006; Baets, 2008]. Por un lado, se han realizado medidas de las probetas de pCBT extraídas desde los materiales compuestos fabricados a partir de diferentes ciclos térmicos. Para la obtención de las muestras se procede de la siguiente forma; se rasca material de las zonas ricas en pCBT de la superficie de los materiales compuestos mediante una cuchilla, posteriormente el material extraído se analiza con un macroscopio WILD MAKROSKOP M420 para eliminar los fragmentos con fibra de carbono. Por otro lado, se han realizado medidas del pCBT procesado sin refuerzo a partir de los diferentes ciclos térmicos utilizados para fabricar los materiales compuestos. La masa de las probetas es de 4 - 5 mg. El dispositivo utilizado es un METTLER-TOLEDO DSC1 STARe System. Los datos se tratan con el software STARe. La calibración se hace con Indio, y las medidas se llevan a cabo en crisoles de aluminio bajo atmósfera de nitrógeno. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento se definirán en función de la caracterización del proceso (apartado 3.1.1.).

2.3.4 Densidad, contenido en fibra y vacíos de los materiales compuestos

La densidad de los materiales compuestos se ha medido según la norma ASTM D792-91:

- Las medidas se obtienen a partir de 5 probetas de más de 1 g.
- Se calcula la gravedad específica o densidad relativa a partir del peso de la probeta en aire, y sumergida en agua destilada. Para las medidas se utiliza una balanza analítica OHAUS GALAXY 110 con una precisión de 0,1 mg, en la que se monta un dispositivo Sartorius YDK 01-OD que permite realizar ambos tipos de pesadas.
- La densidad final es función de la gravedad específica y de la temperatura a la que se han realizado las mediciones.

El porcentaje de fibra de carbono en los materiales compuestos se ha medido por digestión de la matriz de acuerdo a la norma ASTM D3171-06:

- La matriz del CF-epoxi se disuelve en ácido nítrico (HNO_3), y la del CF-pCBT en una mezcla acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Una vez disuelta la matriz se procede a limpiar (con acetona), secar (estufa 80 °C durante 1 hora) y desecar (desecador durante 30 minutos) las fibras antes de ser pesadas en la balanza analítica.
- Las medidas se obtienen a partir de 3 probetas de más de 1 g.
- A partir del peso de las probetas y el de las fibras se obtiene el porcentaje en peso de fibra.
- Para obtener el porcentaje en volumen de fibras es necesario conocer la densidad de la matriz (ASTM D792-91) y las fibras (fabricante).

El contenido de vacíos se ha medido según la norma ASTM D2734-94:

- Se miden las densidades de la matriz y el material compuesto (ASTM D792-91). La densidad de la fibra es conocida (fabricante).
- Se mide el porcentaje de fibras en masa (ASTM D3171-06), y se calcula la densidad teórica del material compuesto.
- La densidad teórica del material compuesto se compara con la densidad medida experimentalmente. La diferencia en densidad indica el contenido de vacíos.

2.3.5 Microscopía

Microscopía electrónica de barrido (más conocida por sus siglas en inglés SEM: *Scanning Electron Microscopy*)

Se ha utilizado para analizar la microestructura de los laminados moldeados. El equipo utilizado ha sido un JEOL-JSM 5600LV. Las muestras utilizadas para analizar la microestructura se engastan en una resina acrílica (VersoCit Kit), posteriormente se utilizan lijas al agua de grado 500 y 1000 para acondicionar las superficies, antes del pulido final mediante un paño impregnado de partículas de diamante de 3 μm . Las mediciones han sido realizadas en el modo de bajo vacío, a un potencial de 20 kV y una presión de vacío aproximada de 50 Pa.

Macroscopía óptica

Se ha utilizado para analizar los modos de fallo de las probetas ensayadas a cortadura interlaminar de viga corta. El equipo utilizado ha sido un WILD MAKROSKOP M420, y las imágenes se han tratado mediante el software KAPPA ImageBase-Launcher. Las muestras se pulen con lijas al agua de grado 500, y posteriormente con las de 1000.

2.4 Caracterización mecánica de los materiales compuestos

2.4.1 Resistencia a cortadura interlaminar

Para medir el la resistencia a cortadura interlaminar (por sus siglas en inglés *ILSS*: *Interlaminar Shear Strength*) de un material se debe generar un patrón de tensión de cortadura pura entre las capas del laminado para inducir un fallo por cortadura interlaminar. Existen varios métodos de ensayo para medir el *ILSS* de un material compuesto, entre los que destacan, el ensayo de cortadura de viga corta [Li et al. 1999; Centeno et al. 2011], ensayos de flexión 4 puntos [Feraboli and Kedward, 2003], ensayo de cortadura de doble muesca [Li et al. 1999], y el ensayo de Iosipescu [Zho et al. 1995].

El ensayo de cortadura interlaminar de viga corta se basa en el fallo a cortadura transversal por medio de un ensayo de flexión 3 puntos y se suele utilizar como un método estandar para determinar la resistencia a cortadura interlaminar de los materiales compuestos reforzados con fibras por su sencillez [Kim et al. 2004; Zhu et al. 2007]. El principal inconveniente es que no todas las probetas fallan a cortadura y se pueden dar diferentes modos de fallo durante la fractura [Daniels et al. 1971]. A pesar de esto, el ensayo de cortadura de viga corta es un buen método para determinar la resistencia a cortadura interlaminar aparente, y comparar el comportamiento entre materiales de la misma naturaleza [Zhu et al. 2007; Centeno et al. 2011].

Ensayo de *ILSS* según norma ASTM D2344-00

a) Descripción de la geometría y proceso de fabricación de las probetas

La geometría y dimensiones de las probetas son las siguientes (Figura 2.10):

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

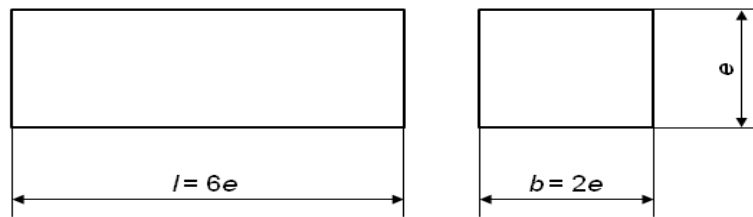


Figura 2.10: Geometría y dimensiones de la probeta para el ensayo de *ILSS*.

Partiendo de los laminados reforzados con tejido plano fabricados se han obtenido probetas reforzadas a $0^\circ/90^\circ$ por chorro de agua.

b) Descripción del equipo de ensayo y tipo de resultados obtenidos

Los ensayos se han llevado a cabo en una máquina universal de ensayos Instron 3369 equipada con una célula de carga de 5 kN. El ensayo de *ILSS* consiste en un ensayo de flexión tres puntos (Figura 2.11). La luz o distancia entre apoyos (L) varía en función del espesor (e) de las probetas, y las fibras de refuerzo utilizadas. Recomendándose la siguiente relación cuando se utilizan las fibras de carbono como refuerzo.

- $L = 4e$, donde L es la distancia entre apoyos en mm.

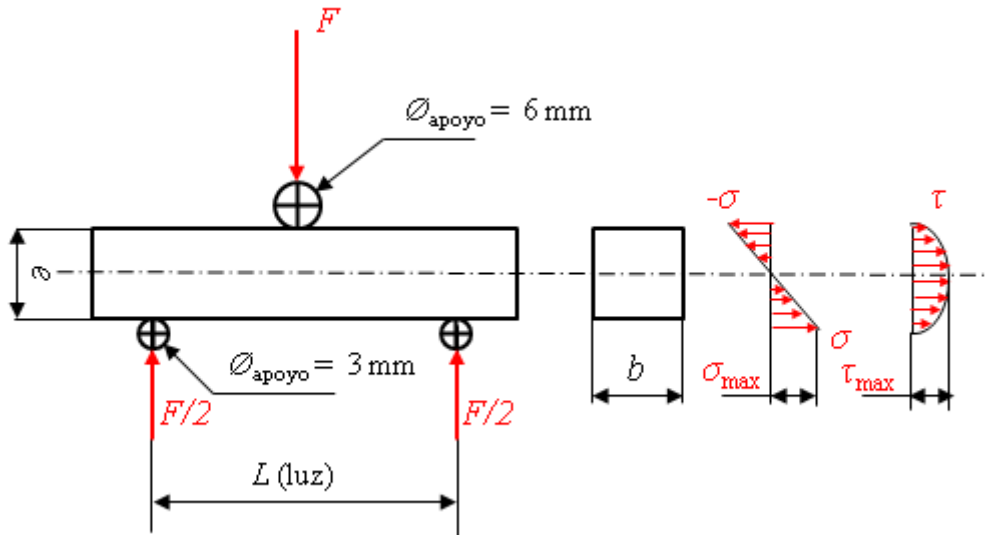


Figura 2.11: Configuración del ensayo de ILSS, y distribución de las tensiones de tracción compresión y cortadura.

El ensayo se lleva a cabo a una velocidad de cruceta de 1 mm/min. La carga (F) se va aplicando a la velocidad especificada mientras se guardan los datos, y el ensayo finaliza cuando se produce una caída de la fuerza del 30%, la probeta se rompe en dos pedazos o el desplazamiento del cabezal supera el espesor de la probeta. Los resultados de los ensayos de viga corta se analizan utilizando la teoría de vigas Euler-Bernoulli. De acuerdo a las suposiciones de esta teoría, las tensiones de cortadura interlaminar se distribuyen parabólicamente a lo largo del espesor de la probeta de viga corta dándose el máximo en el plano neutro. Como resultado de los ensayos convencionales de resistencia a cortadura interlaminar de viga corta se obtienen curvas de fuerza en función del tiempo. El valor característico de estas curvas es la fuerza máxima que se alcanza durante el ensayo. Este valor se utiliza para calcular la resistencia a cortadura interlaminar de viga corta, a partir de la ecuación (2.4):

$$ILSS = 0,75 \frac{F_{\max}}{b \cdot e} \tag{2.4}$$

donde $ILSS$ es la resistencia interlaminar de viga corta en MPa, F_{\max} es la fuerza máxima en N, b es la anchura de la probeta en mm, y e es el espesor en mm.

El valor de $ILSS$ se obtiene a partir de 5 ensayos a temperatura ambiente (20 - 23 °C).

Ensayos dinámicos de *ILSS* a impacto de baja energía

a) Descripción de la geometría y proceso de fabricación de las probetas

Las probetas utilizadas tienen la misma geometría y dimensiones que las utilizadas para los ensayos convencionales de resistencia a cortadura interlaminar de viga corta, y han sido obtenidas del mismo modo.

b) Descripción del equipo de ensayo y tipo de resultados obtenidos

Los ensayos se han llevado a cabo en una máquina de caída de dardo instrumentado comercial Fractovis Plus. La máquina básicamente consta de dos partes; cruceta móvil y base. Dependiendo del tipo de ensayo que se quiera realizar se montan diferentes impactores y utillajes de apoyo para las probetas.

El impactor está compuesto por el portamasas, el impactor instrumentado y el indentador. Esta configuración modular permite variar la masa del impactor, la capacidad de la célula de carga, así como el indentador. El impactor se fija a la cruceta móvil que se encarga de posicionar el impactor a la altura (h) seleccionada.

Una vez montados el impactor y el utillaje, y colocada la probeta, todas las manipulaciones se hacen por medio del software CeastView 5.72 03 B. Además el equipo consta de un sistema de adquisición de datos, que capta la variación de la señal emitida por la galga extensiométrica del impactor durante el impacto. Para llevar a cabo los ensayos es necesario introducir los parámetros básicos del ensayo, además de establecer parámetros adecuados (trigger, frecuencia de muestreo...) para una adquisición de datos óptima.

Para cada ensayo, se registra la fuerza (F) durante un periodo de tiempo (t) predefinido por el usuario, que se divide en un máximo de 8000 puntos por medida. Por lo que es necesario realizar ensayos preliminares a diferentes velocidades de impacto y con tiempos de adquisición elevados, y a partir de los resultados obtenidos escoger un tiempo de adquisición adecuado para cada ensayo, que sea ligeramente superior al tiempo de duración del impacto. De esta manera, se consigue aumentar la sensibilidad de las curvas $F-t$, que, en todo caso, va a depender de las condiciones de ensayo y del tiempo de adquisición.

La energía de impacto (E_0) depende tanto de la velocidad de impacto, como de la masa del impactor:

- La velocidad de impacto depende de la altura de la que se deja caer el impactor.
- La masa del impactor se puede variar colocando más masas en el portamasas.

Para poder relizar este ensayo en esta máquina, se han fabricado un indentador y un utillaje que permite variar la distancia entre apoyos, ya que al no ser un ensayo normalizado, la máquina carece de ellos (Figura 2.12). El indentador se ha fabricado mediante un acero F-521, y posteriormente se ha templado (54 HRC). Se ha utilizado el impactor instrumentado con la célula de carga de 5 kN (ref. 7529.504), a la que se le ha añadido el indentador fabricado. La masa total del impactor ha sido de 1,984 kg.

El ensayo consiste en posicionar la probeta sobre el utillaje, y dejar caer el impactor sobre ella. El impactor golpea sobre la probeta generando un ensayo dinámico de resistencia a cortadura interlaminar de viga corta. Una vez que se activa el trigger, se registra la evolución de la fuerza durante el impacto, obteniéndose curvas de fuerza en función del tiempo. La fuerza máxima registrada durante el impacto se utiliza para calcular el valor de *ILSS* a partir de la ecuación (2.4).



Figura 2.12: Configuración del ensayo de *ILSS* a impacto de baja energía.

El valor de *ILSS* se obtiene a partir de 5 ensayos a temperatura ambiente (20 - 23 °C), y bajo dos velocidades de impacto 0,98 y 1,98 m/s.

2.4.2 Ensayo de impacto biaxial de baja energía instrumentado

a) Descripción de la geometría y proceso de fabricación de las probetas

Las probetas utilizadas para los ensayos de impacto biaxial son discos de 60 mm de diámetro, que se obtienen de los laminados fabricados por corte por chorro de agua. De cada laminado se pueden extraer 9 probetas.

b) Descripción del equipo de ensayo y tipo de resultados obtenido

Los ensayos se han llevado a cabo en una máquina de caída de dardo instrumentado comercial Fractovis Plus. El impactor utilizado ha sido el instrumentado con una célula de carga de 20 kN (ref. 7529.506), junto con el indentador de cabeza semiesférica y 20 mm de diámetro (ref. 7529.804). El utillaje utilizado ha sido una base plana con forma de cilindro que presenta un agujero pasante de 40 mm de diámetro (ref. 7520.042).

El ensayo de impacto biaxial consiste en colocar la probeta con forma de disco simplemente apoyada sobre el utillaje y golpearla con un impactor de cabeza semiesférica con una energía de impacto (E_0) determinada (Figura 2.13). Tras el impacto la E_0 se puede dividir en cuatro partes; energía almacenada o elástica, energía viscoelástica, energía consumida en la deformación plástica de los materiales dúctiles o a través de diferentes mecanismos de daño en los frágiles, y por último la asociada con mecanismos como el rozamiento debido al deslizamiento de la probeta respecto a la base o las pérdidas por amortiguamiento [Karbhari y Rydin, 1999].

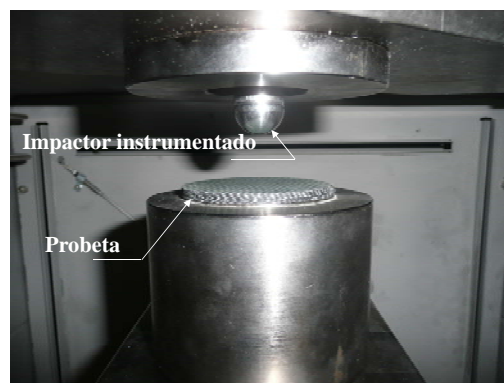


Figura 2.13: Configuración del ensayo de impacto biaxial.

Las probetas utilizadas en este tipo de ensayo son mucho más representativas que en el caso de los ensayos con péndulo, y el esfuerzo aplicado es biaxial. Por consiguiente el material se ensaya en todas las direcciones, reproduciéndose condiciones parecidas a las que sufre el producto final en servicio.

Como resultado del ensayo de impacto biaxial se obtiene la curva de la fuerza a la que está sometido el impactor durante la duración del evento o tiempo de contacto (t_c). A partir de estas curvas experimentales $F-t$, aplicando la segunda ley de Newton y mediante integraciones sucesivas de la aceleración, se calculan la energía perdida por el impactor y su desplazamiento [Cessna et al., 1976; Savadori, 1985], y en consecuencia, la deformación y energía absorbida por la probeta [Zoller, 1983; Grellmann et al., 2001]. En una primera integración se determina la velocidad $v(t)$ en función del tiempo (ecuación (2.5)), donde m_{imp} es la masa del impactor, P_{imp} es el peso del impactor, y v_{imp} es la velocidad inicial en el momento de impacto). En la segunda integración, se obtiene el desplazamiento $x(t)$ en función del tiempo (ecuación (2.6)). Una vez conocidas la fuerza y el desplazamiento se puede determinar la energía $E(t)$ (ecuación (2.7)).

$$v(t) = v_{\text{imp}} - \int_0^t \frac{F(t) - P_{\text{imp}}}{m_{\text{imp}}} dt \quad (2.5)$$

$$x(t) = \int_0^t \left(v_{\text{imp}} - \int_0^t \frac{F(t) - P_{\text{imp}}}{m_{\text{imp}}} dt \right) dt \quad (2.6)$$

$$E(t) = \int_0^t (F(t)) \left(v_{\text{imp}} - \int_0^t \frac{F(t) - P_{\text{imp}}}{m_{\text{imp}}} dt \right) dt \quad (2.7)$$

En la Figura 2.14 se muestra un diagrama esquemático de las curvas típicas de fuerza y energía en función del tiempo para un ensayo de impacto biaxial, así como los parámetros más característicos. La fuerza correspondiente al umbral de delaminación F_d , se define como el valor inicial en el que se puede detectar un cambio significativo en la pendiente, y es independiente de la energía de impacto E_0 [Aleszka, 1978; Cartie y Irving, 2002; Feraboli y Kedward, 2006]. La energía crítica o energía correspondiente al umbral de delaminación E_{cri} es la energía correspondiente a la F_d . Basándose en la E_{cri} los impactos pueden dividirse en dos categorías; impactos subcríticos para valores por debajo del umbral de delaminación o supercríticos para valores superiores [Feraboli y Kedward, 2006]. La fuerza máxima registrada es la fuerza pico F_p . La energía absorbida E_a corresponde a la suma de la contribución de la energía consumida en la iniciación y propagación del daño (E_D), y la contribución de las fuerzas no conservativas (E_{NC}), como son el rozamiento y la amortiguación de la probeta. Finalmente, la diferencia entre la energía máxima (E_{max}) y la E_a es la energía almacenada o de deformación elástica (E_e).

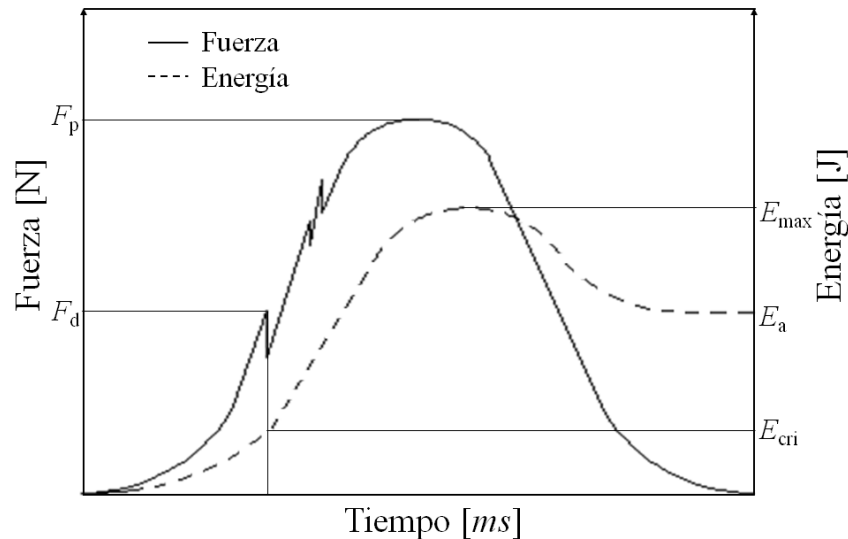


Figura 2.14: Diagrama esquemático de las curvas típicas de $F-t$ y $E-t$ para un ensayo de impacto biaxial.

La energía de impacto E_0 y la energía absorbida E_a son dos parámetros importantes para evaluar el comportamiento y resistencia a impacto de las estructuras de material compuesto. La energía de impacto E_0 se define como la cantidad total de energía que se introduce en el material compuesto. El diagrama que muestra la relación entre la E_0 y E_a se denomina perfil energético, y la línea discontinua diagonal en el diagrama representa la línea de equienergía entre la energía de impacto y la energía absorbida (Figura 2.15).

La forma del diagrama del perfil energético depende de algunos factores asociados con el impactor y laminado. Como pueden ser los materiales constituyentes, geometría de las fibras, espesor y secuencia de apilamiento del laminado, o forma del impactor. En la Figura 2.15 se muestra un diagrama del perfil energético típico para un laminado de material compuesto. El diagrama consiste de tres regiones; AB, BC y CD. En la región AB la probeta permanece sin penetración. La cantidad de daño que sufre la probeta depende de la energía de impacto, y la superficie total de área dañada depende de la energía de impacto. En esta región, la curva se encuentra por debajo de la línea de equienergía, lo que implica que la probeta no es capaz de absorber toda la energía (la diferencia entre la curva y la línea de equienergía). El exceso de energía se acumula en el impactor y produce el rebote del impactor tras el impacto [Aktas et al. 2009].

A la región BC se le denomina como región de penetración, en esta región probablemente el total de la energía de impacto es absorbida por la probeta. Y a la región CD como región de perforación. Además, el punto B y C representan el umbral de penetración (P_n) y perforación (P_r), respectivamente. El umbral de penetración se puede definir como el punto donde la energía absorbida iguala a la energía de impacto por primera vez. Al alcanzar el umbral de penetración, el impactor se queda adherido dentro del laminado y no rebota

[Feraboli y Kedward, 2006]. A partir del umbral de perforación, la energía absorbida permanece más o menos constante. Esto implica que el impactor no produce más daño en la probeta ni siquiera aumentando la energía de impacto.

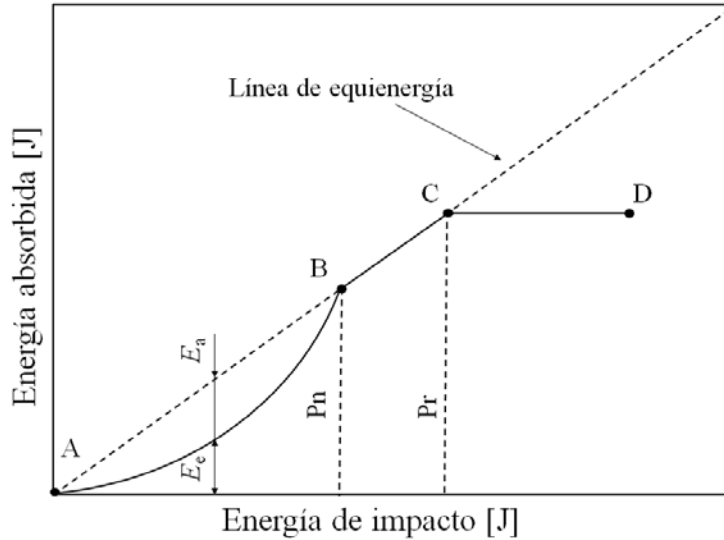


Figura 2.15: Diagrama del perfil energético típico de un material compuesto ensayado a impacto biaxial.

El balance energético que relaciona la energía de impacto con la componente de energía de deformación elástica (E_e) y el término de la energía absorbida (E_a) es aplicable en la región formada por las regiones AB y BC (ecuación (2.7)):

$$E_0 = E_e + E_a = E_e + E_D + E_{NC} \quad (2.7)$$

Cada material se ha ensayado subiendo la energía de impacto hasta llegar a la perforación. Se han realizado ensayos de impacto desde 0,5 a 60 J, para lo que se han combinado diferentes masas y alturas. Los ensayos se han realizado a temperatura ambiente (20 - 23 °C), y se han ensayado un mínimo de tres probetas por nivel energético.

2.4.3 Propiedades residuales a partir de ensayos de impacto biaxial instrumentado.

a) Descripción de la geometría y proceso de fabricación de las probetas

Son las mismas que se utilizan para el ensayo de impacto biaxial.

b) Descripción del equipo de ensayo y tipo de resultados obtenido

La máquina y la configuración utilizada es la misma que la utilizada para llevar a cabo los ensayos de impacto biaxial de baja energía.

Este tipo de ensayo consiste en ensayar las probetas previamente dañadas bajo impacto biaxial. El procedimiento de ensayo comprende tres ensayos de impacto consecutivos sobre cada probeta [Lifschiz et al. 1995].

1°.- Ensayo subcrítico (sin daño).

2°.- Ensayo supercrítico (introduciendo daño).

3°.- Repetición del primer ensayo subcrítico utilizando la probeta del ensayo supercrítico.

La importancia del primero y del último, que son de naturaleza no destructiva, es obtener los valores del tiempo de contacto de referencia y tras el daño. El segundo ensayo, se lleva a cabo a un nivel energético diferente, y tiene el propósito de introducir progresivamente mayor cantidad de daño en la probeta. Los impactos elásticos sobre probetas que han sido previamente dañadas proporcionan gran cantidad de información sobre la respuesta estructural, que sirve para evaluar el daño interno y estimar el comportamiento residual. Como consecuencia directa del daño inducido por el ensayo inelástico se disminuye la rigidez estructural del laminado, lo que produce la disminución de la fuerza pico (F_p) y el aumento del tiempo de contacto (t_c) [Feraboli y Kedward, 2006].

2.4.4 Inspección de daño mediante ultrasonidos

El equipo utilizado ha sido un OmniScan® MXU-M con un encoder de dos ejes, para llevar a cabo las medidas se ha utilizado un palpador de tecnología ‘phased array’ de 64 elementos ($10 \times 0,6$ mm cada uno) que opera a una frecuencia central de 5 MHz. Todas las muestras han sido sometidas a un análisis mediante ultrasonidos antes y después de ser ensayadas. A partir de las medidas se obtienen las imágenes de C-scan. Las medidas tomadas antes de ser impactadas sirven como control de calidad de las placas fabricadas. La superficie de las muestras se impregna con un agente acoplante para favorecer la transmisión de los ultrasonidos desde el palpador a la muestra. Los ultrasonidos atraviesan la muestra y rebotan al llegar a la superficie de abajo de la muestra por reflexión. Las ondas reflejadas pasan a través de la muestra antes de ser detectadas por el transductor, que funciona como transmisor y receptor.

La intensidad de la señal recibida da información sobre los posibles defectos en las muestras. Cuando la intensidad es alta, existe únicamente absorción y dispersión limitada, lo que significa pocos defectos. La absorción y dispersión ocurrirán cuando hay delaminación o porosidades. La muestra se escanea completamente, lo que da una intensidad en cada punto de la muestra. El propio software del equipo transforma estas intensidades en una escala de colores, que van desde el rojo de mayor intensidad hasta el blanco cuando la señal es absorbida totalmente debido a la delaminación (Figura 2.16). El área dañada se mide mediante el software TomoViewer 2.9.

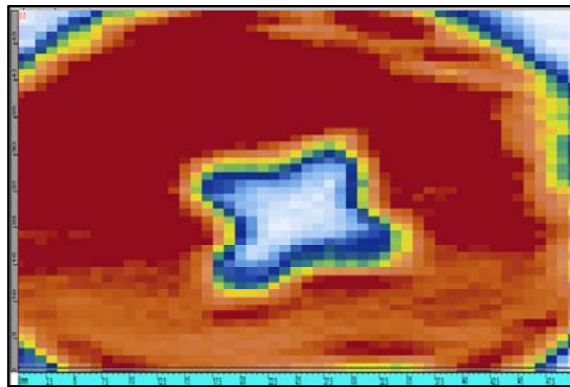


Figura 2.16: Imagen de C-scan de una probeta de CF-epoxi delaminada.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en esta tesis. En primer lugar se estudiarán el procesado y las principales propiedades físicas de los materiales compuestos fabricados. Se expondrán las rutas térmicas utilizadas para obtener los materiales compuestos de pCBT, posteriormente se realizará un estudio de la cristalinidad del pCBT obtenido, se determinarán la densidad, el contenido de fibra y vacíos de los compuestos de CF-pCBT y CF-epoxi, y finalmente se analizará la microestructura de los materiales compuestos de matriz termoplástica y termoestable. Además se evaluará la viabilidad de monitorizar el proceso de TP-VARTM propuesto mediante fibra óptica. En segundo lugar se caracterizarán a impacto de baja energía los materiales compuestos de CF-pCBT producidos, y los resultados se compararán con los de un CF-epoxi. Para lo que se realizarán ensayos estáticos y dinámicos de resistencia interlaminar de viga corta, ensayos de impacto biaxial de baja energía, y finalmente se determinarán las propiedades residuales postimpacto.

3.1 *Procesado*

Las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos de matriz pCBT reforzadas moldeadas mediante VARTM se ven profundamente influenciadas por el ciclo térmico al que se someten [Parton et al. 2005b]. Por lo tanto es imprescindible monitorizar la temperatura de la resina durante el procesado para establecer dicho ciclo térmico. Hoy en día se tiende cada vez más a monitorizar otros parámetros como presión de inyección, llenado del molde, polimerización, cristalización o zonas no impregnadas. El objetivo es mejorar la eficiencia del procesado, además de registrar datos útiles para llevar a cabo simulaciones del procesado. Las simulaciones se utilizan para establecer las condiciones de moldeo óptimas, además son de gran ayuda a la hora de procesar piezas complicadas, ya que aportan información que sirve para mejorar los diseños de los moldes, posicionamiento de puertos de entrada de la resina o puntos de aplicación de vacío para favorecer el llenado del molde.

La caracterización física y microestructural de los materiales compuestos moldeados es otro factor clave para evaluar la viabilidad del proceso de moldeo utilizado, así como la ruta de procesado utilizada. A partir de estos datos se obtiene una idea de la calidad de los laminados moldeables, o el contenido máximo de fibras alcanzable mediante el proceso de moldeo utilizado.

3.1.1 Rutas térmicas

Los materiales compuestos de matriz pCBT procesados no-isotérmicamente presentan mayor tenacidad que los procesados isotérmicamente. Además, cuando se enfrían rápidamente se consigue un material más tenaz que cuando se aplica un enfriamiento lento [Parton et al. 2005b; Parton, 2006; Baets, 2008; Baets et al. 2010b]. Se han fabricado materiales compuestos de matriz pCBT reforzados con tejido de fibra de carbono (CF-pCBT) no-isotérmicamente aplicando un enfriamiento lento y otro más rápido.

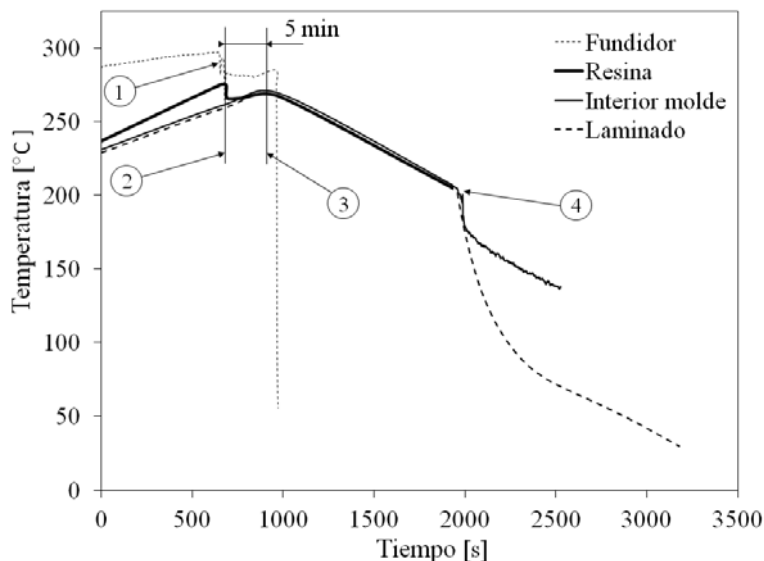


Figura 3.1: Temperaturas tomadas por 4 termopares colocados en diferentes puntos del dispositivo de TP-VARTM durante el procesamiento no-isotérmico con enfriamiento rápido CF-pCBT(SC).

En la Figura 3.1 se muestran las medidas tomadas con los termopares colocados en los diferentes puntos del dispositivo de moldeo, a partir de los que se obtiene el ciclo térmico aplicado. El procesamiento comienza cuando la temperatura en el interior del molde alcanza 260 °C, momento en el que la temperatura del fundidor ronda los 300 °C. Se abre la estufa, se deposita en el fundidor la granza de CBT®160 precalentada a 110 °C, y se vuelve a cerrar la puerta de la estufa (punto 1). Tras un minuto se abre la estufa y se quita el tapón de vacío (5) (Figura 2.3.(c)) dando comienzo a la infusión (punto 2), que finaliza en 35 segundos por el incremento de la viscosidad de la resina. El termopar colocado en el puerto de entrada (llamado Resina) está entre el molde (3) y el tanque (1) que es de aluminio (Figura 2.3.(c)), e inicialmente marca 280 °C. Cuando se retira el tapón de vacío (5) y empieza la infusión, la resina entra en contacto con el termopar que pasa a medir 266 °C, que es la temperatura de infusión de la resina. El molde se mantiene entre 260 y 267 °C durante 5 minutos, tiempo más que suficiente para que se de la polimerización a esta temperatura [Steeg et al. 2009]. Después el molde se saca de la estufa (punto 3) para enfriarse hasta 200 °C, temperatura a la que se desmoldea (punto 4). La velocidad de enfriamiento de 267 a 200 °C es de 3,9 °C/min, y

33 °C/min de 200 a 150 °C. El material obtenido con este ciclo térmico se designa como CF-pCBT(SC).

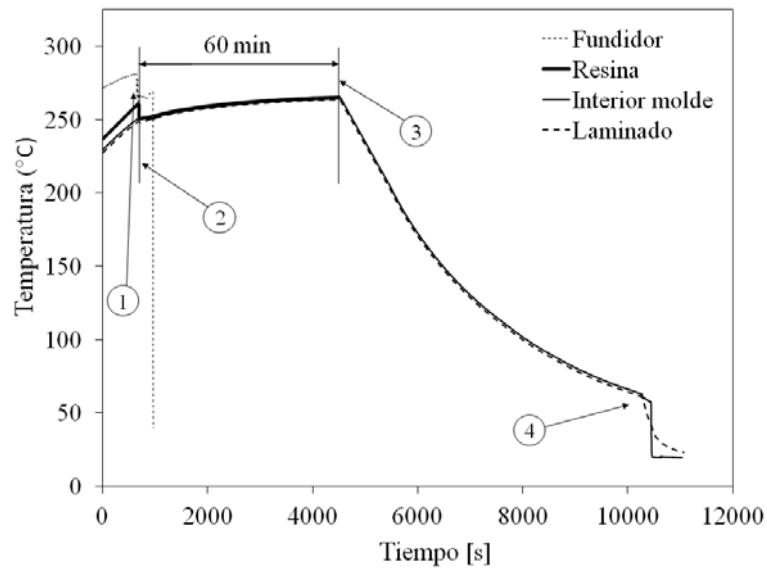


Figura 3.2: Temperaturas tomadas por los termopares colocados en los diferentes puntos del dispositivo de TP-VARTM durante el procesamiento no-isotérmico con enfriamiento lento CF-pCBT(LC).

En la Figura 3.2 se muestran las medidas tomadas por los termopares colocados en los diferentes puntos del dispositivo de moldeo durante un procesamiento no-isotérmico con enfriamiento lento. El procesamiento comienza cuando la temperatura en el interior del molde alcanza 250 °C, momento en el que la temperatura del fundidor ronda los 280 °C. Se abre la estufa, se deposita en el fundidor la granza de CBT®160 precalentada a 110 °C, y se vuelve a cerrar la puerta de la estufa. Tras un minuto se abre la estufa y se quita el tapón de vacío dando comienzo a la infusión (punto 2), que finaliza en 60 segundos cuando se quita el vacío. El termopar colocado en el puerto de entrada inicialmente marca 260 °C. Cuando se retira el tapón de vacío y empieza la infusión, la resina entra en contacto con el termopar que pasa a medir 251 °C, que es la temperatura de infusión de la resina. El molde se mantiene entre 250 y 265 °C durante 60 minutos. Después el molde se saca de la estufa (punto 3) para enfriarse a una velocidad de 3,5 °C/min, y finalmente se desmoldea (punto 4). El material obtenido con este ciclo térmico se designa como CF-pCBT(LC).

En la Figura 3.3 se muestran los dos ciclos térmicos utilizados para el moldeo de los materiales compuestos, el moldeo mediante un ciclo corto con enfriamiento rápido CF-pCBT(SC), y mediante ciclo largo con enfriamiento lento CF-pCBT(LC).

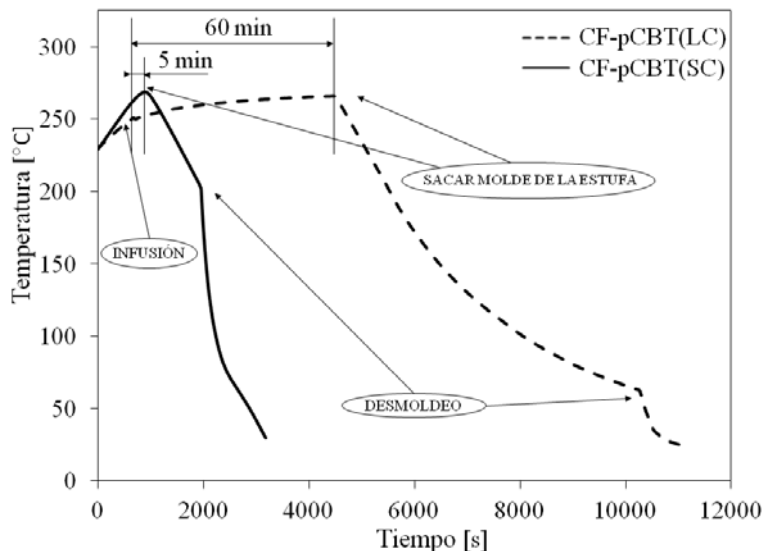


Figura 3.3: Rutas térmicas utilizadas para fabricar el CF-pCBT(LC) y CF-pCBT(SC) no-isotérmicamente.

3.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La tenacidad del pCBT procesado no-isotérmicamente cambia dependiendo de la velocidad de enfriamiento, siendo más tenaz a mayores velocidades de enfriamiento [Baets, 2008; Baets et al. 2010b]. Cuanto más rápida es la velocidad de enfriamiento menor es el tiempo de cristalización. Por lo tanto la mayor tenacidad está relacionada con el cambio en la cristalinidad y/o en la perfección de los cristales generados

La cristalinidad se ha medido mediante el flujo de calor en el DSC. A partir de estas medidas también se puede estimar el grado de perfección de los cristales, ya que el punto de fusión del cristal es más bajo cuando existen más defectos [Mathot, 1994]. Por lo tanto los puntos de fusión son un indicativo de la calidad de los cristales.

Se han llevado a cabo dos tipos de medidas. En primer lugar se han realizado medidas a partir de pCBT puro utilizando dos programas térmicos que simulan los ciclos térmicos utilizados para obtener los materiales compuestos CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC). En segundo lugar se han realizado medidas sobre pCBT extraído de los materiales compuestos de CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).

Cristalinidad del pCBT puro

Para estas medidas el pCBT puro se ha sometido a los ciclos térmicos mostrados en la Figura 3.4. Las muestras sometidas al ciclo largo con enfriamiento lento se someten a 5 etapas; en la etapa 1 la muestra se calienta a 110 °C durante 30 minutos para secarse y precalentarse, en la etapa 2 se funde lo más rápido posible pasando de 110 a 250 °C a 90 °C/min, en la etapa 3 se mantiene durante 1 hora entre 250 y 265 °C siendo la velocidad de calentamiento 0,25 °C/min, en la etapa 4 se enfría a 3,5 °C/min hasta 150 °C y hasta 25 °C a 31,25 °C/min. Una vez realizado el ciclo las muestras se calientan de 25 a 280 °C para investigar la evolución de la cristalinidad, unas a 10 °C/min y otras a 100 °C/min. Las muestras sometidas al ciclo corto con enfriamiento rápido; en la etapa 1 se precalientan a 110 °C durante 30 minutos, en la etapa 2 se funden lo más rápido posible pasando de 110 a 266 °C a 90 °C/min, en la etapa 3 se mantienen 5 minutos a 266 °C, en la etapa 4 se enfrían a 4 °C/min hasta la temperatura de 200 °C, en la etapa 5 a 33 °C/min hasta 150 °C, y finalmente en la etapa 6 se enfrían hasta 25 °C a 31,25 °C/min. Al igual que las muestras sometidas al ciclo largo se calientan de 25 a 280 °C, unas a 10 °C/min y otras a 100 °C/min.

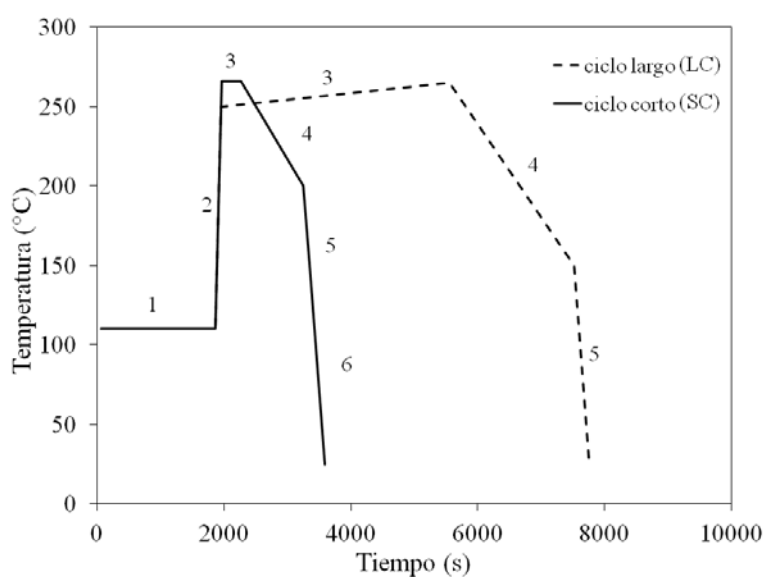


Figura 3.4: Rutas térmicas aplicadas al pCBT puro durante el DSC para simular las rutas térmicas utilizadas para obtener los materiales compuestos CF-pCBT(LC) y CF-pCBT(SC).

a) Muestras calentadas a 10 °C/min

Los resultados de las medidas con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min se muestran en la Figura 3.5.(a). La recrystalización es claramente visible debido a la presencia de dos picos endotérmicos tanto en la muestra de pCBT(LC), como en la de pCBT(SC). El pico a baja temperatura se debe a la fusión de los cristales generados durante la solidificación, mientras que el segundo pico es debido a la recrystalización de los cristales formados durante

el calentamiento [Baets, 2008]. El primer pico es más pequeño que el segundo porque está parcialmente mermado debido al calor exotérmico asociado a la recristalización de los cristales originales fundidos. Si bien existen dos picos en ambos materiales, en el caso del pCBT(SC) es más pequeño y comienza a una temperatura menor, lo que sugiere que hay una familia de cristales de menor espesor. En la muestra de pCBT(LC) hay menos recristalización porque cuando los cristales tienen gran perfección y/o tamaño, su punto de fusión es más alto, lo que dificulta su fusión y participación en procesos de recristalización. A temperatura más alta la velocidad de recristalización es más baja, y en consecuencia se produce menos recristalización.

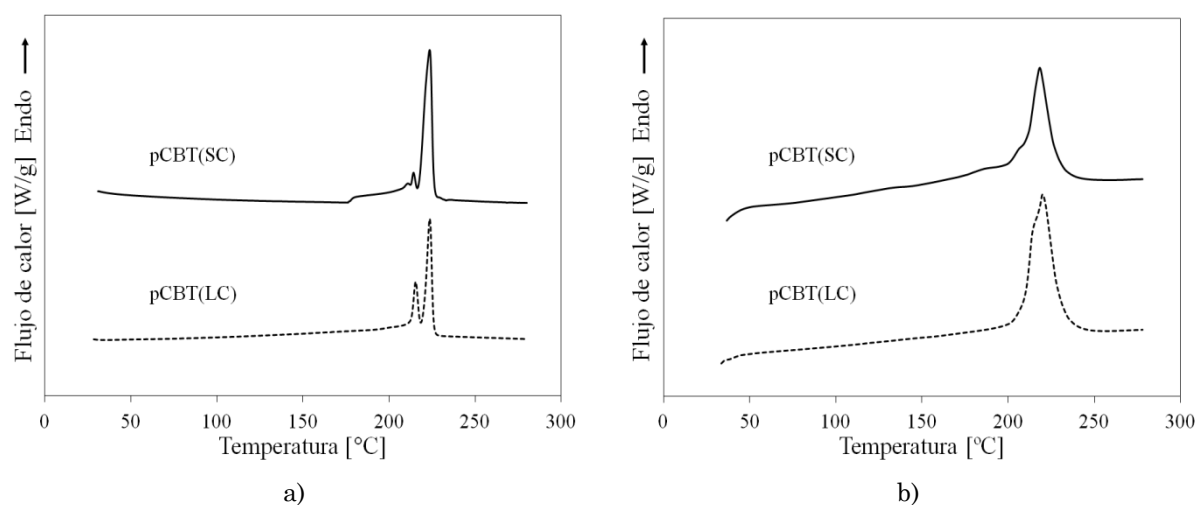


Figura 3.5: Termogramas de DSC del pCBT puro sometido al ciclo largo pCBT(LC) y al corto pCBT(SC): (a) con calentamiento a 10 °C/min, y (b) calentamiento a 100 °C/min.

b) Muestras calentadas a 100 °C/min

Cuando la muestra se calienta a la velocidad de 100 °C/min es menos probable que se de la recristalización, porque el tiempo existente a un grado de subenfriamiento dado es reducido. Los ensayos a esta velocidad dan una visión más clara de la calidad y el tamaño de los cristales originales generados durante la solidificación, ya que el pico de fusión está menos influenciado por el calor exotérmico de recristalización. Sin embargo, los resultados de estas medidas (Figura 3.5.(b)) muestran que la recristalización no se puede suprimir en ninguna de las dos muestras, ya que ambas presentan un hombro a la izquierda del máximo. La tendencia de ambas curvas es similar a las obtenidas a 10 °C/min. En el caso del pCBT(SC) el rango del pico de fusión se da entre 176 y 254 °C, y el máximo a 218,37 °C. El pCBT(LC) presenta un rango de fusión entre 199 y 254 °C, y un máximo a 219,98 °C. El hecho de que el hombro del pCBT(SC) sea menor que el del pCBT(LC) se debe a que en la muestra enfriada rápidamente se da mayor recristalización, lo que sugiere que los cristales formados son menos perfectos.

Cristalinidad del pCBT extraído de los materiales compuestos CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC)

Los resultados mostrados hasta ahora han sido medidos a partir de pCBT sin fibras y en un DSC. Sin embargo, lo que es realmente interesante es medir la cristalinidad del pCBT de los materiales compuestos producidos, y así evaluar la influencia del tejido de carbono en la cristalinidad. Por lo tanto se han tomado algunas muestras de pCBT de los materiales compuestos producidos. Las muestras se han calentado a 10 °C/min y a 100 °C/min (Figura 3.6).

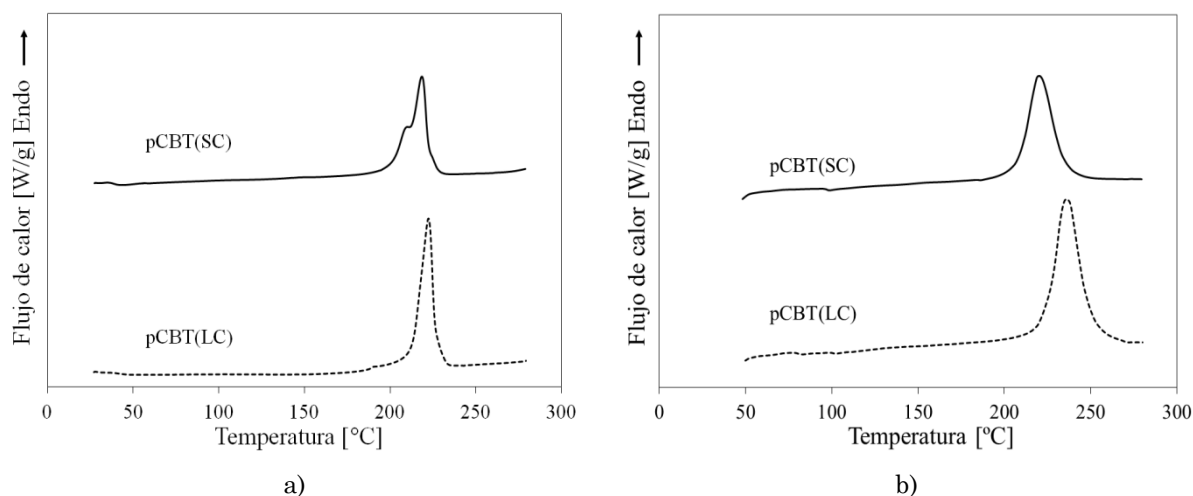


Figura 3.6: Termogramas de DSC del pCBT extraído de los materiales compuestos de CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC): (a) con calentamiento a 10 °C/min, y (b) con calentamiento a 100 °C/min.

Los resultados de las medidas tomadas a 10 °C/min se muestran en la Figura 3.6.(a). El termograma de la muestra pCBT(SC) durante el calentamiento lento muestra un pico de fusión de carácter bimodal lo que implica una recristalización leve. Mientras que la muestra pCBT(LC) presenta un único pico de fusión sin signos de recristalización debido a la fusión de los cristales originales. A partir de estas medidas se puede concluir que los cristales de las muestras pCBT(LC) son mayores y presentan mayor grado de perfección que los de las muestras pCBT(SC).

A diferencia de lo que pasaba en las muestras de pCBT sin fibra (Figura 3.5), cuando el pCBT cristaliza desde el fundido en presencia de la fibra de carbono la estructura es más perfecta y su tendencia a recristalizar es menor, llegando a inhibirse totalmente (Figura 3.6.(b)). El termograma de la muestra pCBT(SC) presenta un pico de fusión entre 184 y 254 °C con un máximo a 220,5 °C, y el de la pCBT(LC) entre 190 y 274 °C con un máximo a 236,5 °C. El hecho de que el rango del pico de fusión de la muestra pCBT(SC) como su máximo están localizados a temperaturas más bajas que las del pCBT(LC), confirma que los cristales

generados son más pequeños. El grado de cristalinidad de las muestras pCBT(SC) es del 30%, y es significativamente menor que el de las pCBT(LC) (44%). Por lo tanto, se puede concluir que el tamaño y grado de cristalinidad de los cristales de las muestras enfriadas rápidamente es menor. El grado de cristalinidad, temperatura de fusión y entalpía de los dos tipos de muestras calentadas a 100 °C/min se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Grado de cristalinidad, temperatura de fusión y entalpía para el pCBT(SC), pCBT(LC) extraídos del material compuesto y calentados a 100 °C/min, y temperatura de fusión del pCBT(LC) y pCBT(SC) puros calentados a 100 °C/min.

	pCBT(LC) puro	pCBT(SC) puro	pCBT(LC) compuesto	pCBT(SC) compuesto
Velocidad de calentamiento (°C/min)	100	100	100	100
T_m (°C)	219,9	218,4	236,5	220,5
ΔH_m (J/g)	-	-	62,6	43,1
X_c (%)	-	-	44	30

Comparando los resultados calorimétricos obtenidos a partir del pCBT puro (Figura 3.5) y el pCBT extraído de los materiales compuestos (Figura 3.6), se puede concluir que el DSC puede simular el proceso, y que la presencia de la fibra de carbono influye en la cristalinidad generada. Para poder deducir el origen de estas diferencias sería conveniente realizar ensayos de fusión a mayores velocidades que eliminen la recristalización del pCBT puro.

3.1.3 Monitorizado del proceso TP-VARTM con fibra óptica [Agirregomezkorta et al. 2009a]

La puesta a punto del proceso de TP-VARTM requiere de la comprensión de los procesos de llenado, polimerización y cristalización, por lo que resulta de gran ayuda el monitorizado de dichos fenómenos durante el procesado. En este trabajo se ha evaluado la viabilidad de monitorizar el proceso de TP-VARTM mediante sensores de fibra óptica, ya que esta técnica es mínimamente invasiva y no compromete la integridad estructural del componente, además es extremadamente sensible a las deformaciones y variaciones de la temperatura.

Montaje y puesta a punto

Una vez colocada la fibra óptica (Figura 2.9) y cerrado el molde, se monitoriza la reflectividad retrodispersada de Rayleigh de la fibra óptica colocada dentro del molde a temperatura ambiente (23 °C), y esta se utilizará como referencia (Figura 3.7).

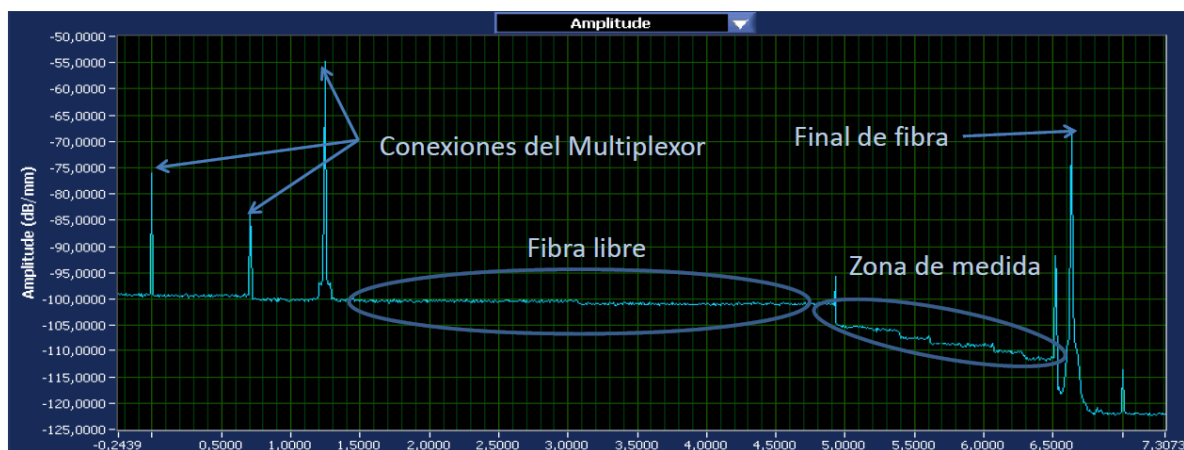


Figura 3.7: Monitorizado de la reflectividad retrodispersada de Rayleigh de la fibra óptica colocada dentro del molde a 23 °C.

Moldeo del material compuesto CF-pCBT mediante TP-VARTM

Se han moldeado dos laminados mediante TP-VARTM, una sin defectos y otra induciendo voluntariamente un fallo durante el llenado (añadiendo exceso de tejido de fibra). El oligómero fundido (230 °C) se infunde mediante vacío en el molde cerrado (calentado a 230 °C). Posteriormente, se enfría a 190 °C, manteniendo esta temperatura durante 30 minutos, y finalmente se enfría fuera del horno durante 120 minutos hasta temperatura ambiente antes de ser desmoldeado. Se han fabricado dos placas de $250 \times 250 \times 3,6 \text{ mm}^3$ de CF-pCBT.

Monitorizado del llenado del molde

Monitorizar el proceso resulta efectivo para controlar el sistema y permite mejorar los modelos de simulación. Como se observa en la Figura 3.8.(a) el proceso de llenado no se ha completado satisfactoriamente, ya que entre los pliegues 4 y 7 se encuentra una zona que no se ha rellenado. Durante la infusión que dura 2 minutos se toman 4 medidas (Figura 3.8.(b)), de los espectros obtenidos con la fibra óptica durante el proceso de inyección se puede interpretar que el sistema no ha sido capaz de detectar el flujo de la resina durante el llenado, ni por tanto las zonas sin impregnar. Esta falta de sensibilidad se atribuye en parte a la baja viscosidad de la resina, un orden de magnitud menor que el de las resinas termoestables convencionales [Van Rijswijk y Bersee, 2007], lo que induce deformaciones despreciables de la fibra óptica durante el llenado. Por otro lado, la fibra óptica, el molde y el polímero se encuentran a la misma temperatura durante el llenado, por lo que la variación de temperatura tampoco es significativa como para generar distorsiones detectables por el sistema de monitorizado.

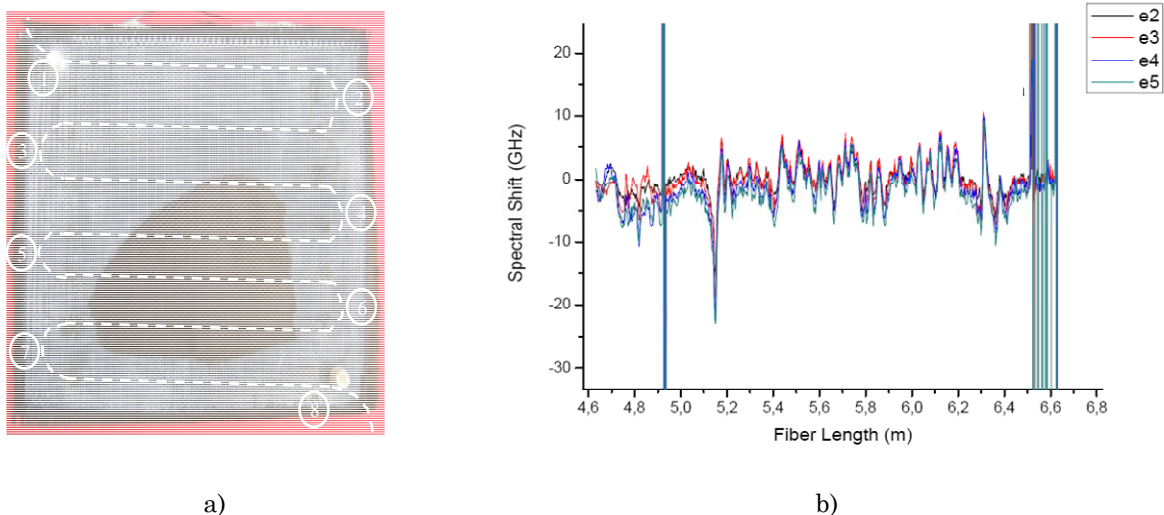


Figura 3.8: (a) Laminado de CF-pCBT defectuoso con la traza de la posición de la fibra óptica, y (b) paso de los espectros de dispersión de Rayleigh obtenidos durante la infusión de la resina.

Monitorizado de la fase de polimerización y cristalización

En la Figura 3.9 se muestran las variaciones del paso espectral a lo largo de la fibra óptica embebida durante el proceso de polimerización-cristalización llevado a cabo a 190 °C durante 30 minutos. Se han realizado 5 mediciones durante dicho proceso. En los espectros no se monitoriza la polimerización, lo que probablemente se debe a que la polimerización ha finalizado antes de disminuir la temperatura a 190 °C. Al ser el paso espectral proporcional a las variaciones de temperatura y deformación, durante esta etapa no se produce una

variación significativa, y las pequeñas desviaciones respecto a la medida inicial se pueden explicar por las variaciones térmicas asociadas al proceso. Esto implica que las contracciones generadas durante la cristalización isotérmica son despreciables.

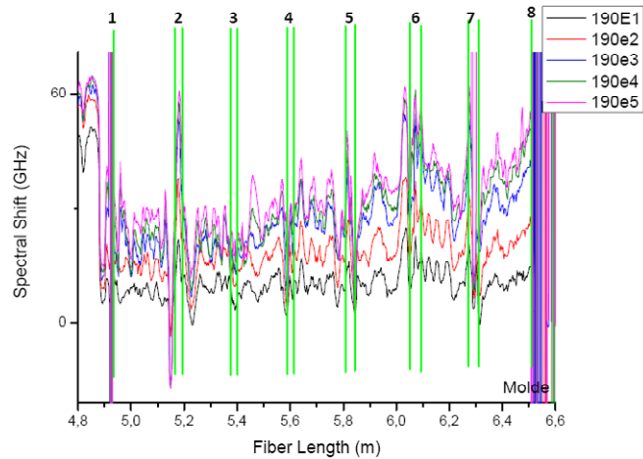


Figura 3.9: Paso de los espectros de dispersión de Rayleigh obtenidos durante los 30 minutos a 190 °C.

Monitorizado del enfriamiento

En la Figura 3.10 se observa la variación del paso espectral de una medida realizada a los 10 minutos de comenzar el proceso de enfriamiento desde 190 °C, además de las medidas tomadas a 190 °C. En la medida tomada durante el enfriamiento existe una clara diferencia entre las zonas con resina y sin ella. La causa son las deformaciones inducidas durante el enfriamiento, y en menor medida las diferencias en la conducción del calor entre las zonas en las que se ha inyectado la resina y en las que no. El alto coeficiente de expansión térmica de la resina (casi $100 \mu\epsilon/K$) genera fuerzas de compresión transversales sobre la fibra óptica durante el enfriamiento, induciendo pérdidas en la fibra que unidas a las pérdidas debidas a la microflexión provocada por la geometría del tejido, han impedido realizar más medidas durante el enfriamiento.

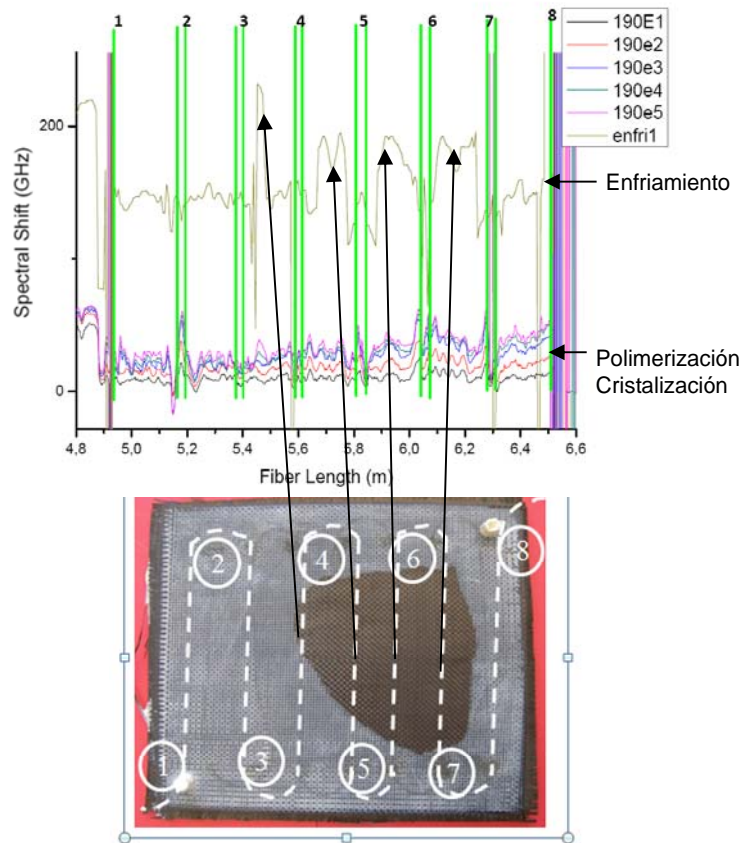


Figura 3.10: Paso de los espectros de dispersión de Rayleigh obtenidos de las medidas tomadas durante los 30 minutos a 190 °C, y durante la fase de enfriamiento.

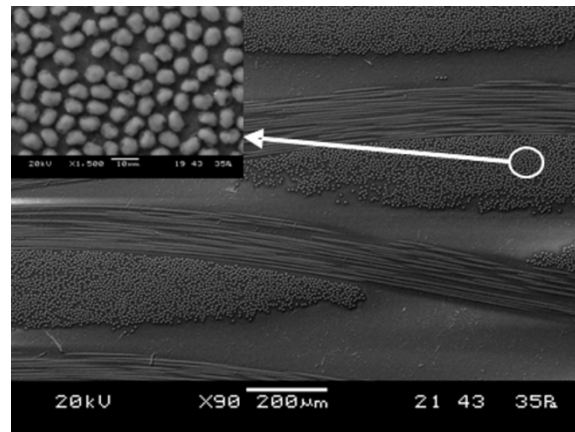
3.1.4 Densidad, porcentaje de fibras y vacíos

La densidad, el porcentaje de fibra en volumen y el contenido de vacíos de los materiales compuestos CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC) se muestran en la Tabla 3.2. Como se puede ver los materiales compuestos de pCBT tienen mayor densidad que los de epoxi. Los tres tipos de materiales compuestos presentan un porcentaje de fibra en volumen parecido, y las diferencias en el contenido total podrían ser debidas a pequeñas diferencias en el espesor de los laminados. Todos ellos muestran un contenido en vacíos mayor al 1%, que generalmente es el máximo contenido aceptado en aplicaciones estructurales [Judd y Wright, 1978]. Sin embargo, el material compuesto de epoxi presenta un contenido de vacíos mucho menor que el de pCBT. El mayor contenido de vacíos de los materiales compuestos de pCBT probablemente se debe a la significativa contracción volumétrica asociada al proceso de cristalización del pCBT [Harsch et al. 2008]. Además, la resina no ha sido desgasificada lo que también podría contribuir al contenido final de vacíos.

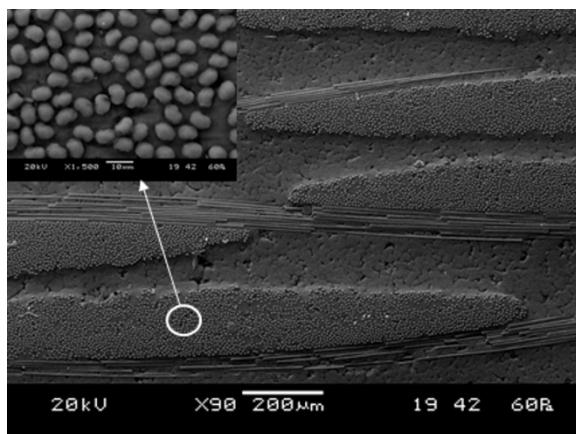
Tabla 3.2: Densidad, y porcentaje de fibras y vacíos en volumen del CF-epoxi, CF-pCBT(SC), y CF-pCBT(LC) moldeados mediante VARTM.

	ρ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	Volumen en fibras (%)	Vacíos (%)
CF-epoxi	1379 ± 6	$37,1 \pm 0,2$	$1,77 \pm 0,01$
CF-pCBT(SC)	1439 ± 7	$37,0 \pm 0,3$	$3,32 \pm 0,1$
CF-pCBT(LC)	1461 ± 2	$37,5 \pm 0,6$	$2,47 \pm 0,2$

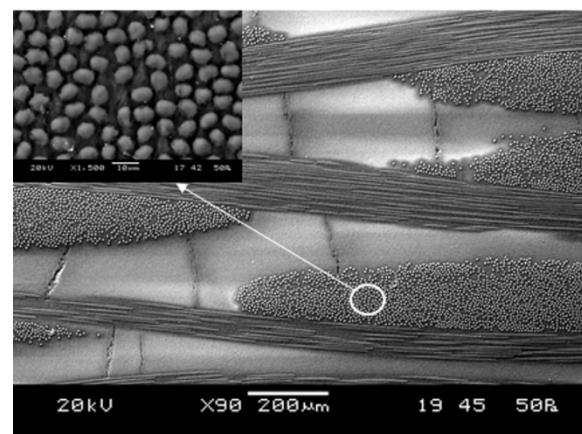
La caracterización de la microestructura de los laminados producidos ayuda a entender mejor la relación entre las propiedades mecánicas, la homogeneidad microestructural, y la intercara fibra matriz. La calidad de la distribución microestructural de las fibras y su impregnación se han investigado puliendo las áreas transversales de los laminados de CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC), y observándolas mediante microscopía electrónica de barrido SEM (Figura 3.11).



a)



b)



c)

Figura 3.11: Micrografías de SEM de las superficies pulidas mostrando la distribución geométrica 2D de las fibras, la dispersión y la calidad de la impregnación de las fibras en los materiales compuestos moldeados por VARTM: a) el CF-epoxi, b) CF-pCBT(SC), y c) CF-pCBT(LC).

En la Figura 3.11.(a) se muestra una micrografía representativa de la distribución geométrica en 2D de la fibra de carbono dentro del material compuesto CF-epoxi. En ella se observa que las fibras permanecen en sus respectivas hebras de urdimbre y trama, y se ha dado una buena macroimpregnación. Además, la distancia entre las fibras dentro de la hebra permanece bastante uniforme, y se ha producido una buena microimpregnación como se puede observar en el detalle de la Figura 3.11.(a).

Aunque una viscosidad más baja que $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ es un factor clave para permitir que la resina fluya entre las hebras y las fibras de las que están formadas, este hecho no asegura la obtención de un laminado con buena impregnación y sin vacíos [Ruiz y Leclerc, 2008]. La Figura 3.11.(b) muestra que en el CF-pCBT(SC) las fibras permanecen dentro de sus respectivas hebras, y la distancia entre las fibras permanece uniforme. Sin embargo, aparecen algunos defectos macroestructurales en forma de vacíos distribuidos aleatoriamente y porosidades en las zonas ricas en resina pCBT, y los vacíos se pueden ver incluso a nivel micro como se puede observar cuando se hace un zoom en la trama. Por un lado, los macrovacíos y porosidades probablemente se deben al efecto de la velocidad de enfriamiento rápida sobre la significativa contracción volumétrica asociada al proceso de cristalización del pCBT [Harsch et al. 2008]. La cristalización de la matriz se produce desde fuera hacia dentro consumiendo la resina todavía líquida del interior, produciendo un vacío, y este fenómeno es el responsable de la porosidad en las zonas ricas en resina. Por otro lado, el origen de los microvacíos se atribuye a la baja viscosidad en fundido de la resina pCBT, ya que su viscosidad similar a la del agua induce fuerzas capilares significativas durante la impregnación de las fibras causando la formación de microvacíos [Ruiz y Leclerc, 2008]. De este modo, la existencia de macro y microvacíos verifica que el contenido de vacíos del CF-pCBT(SC) es más alto que el del CF-epoxi. Además, no hay que olvidar que estos macro y microvacíos generan superficies no impregnadas sobre las fibras, así que se puede concluir que el CF-pCBT(SC) presenta peor impregnación que el material compuesto de matriz epoxi.

La sección transversal del CF-pCBT(LC) presenta una distribución microestructural adecuada, pero se pueden ver defectos macroestructurales en forma de microgrietas en las zonas ricas en resina (Figura 3.11.(c)). La distancia entre las fibras dentro de la trama permanece bastante uniforme, y a diferencia del CF-pCBT(SC) presenta buena microimpregnación sin microvacíos, como se puede ver en el detalle de la Figura 3.11.(c). La ausencia de microvacíos entre las fibras del CF-pCBT(LC) se atribuye al largo tiempo de mantenimiento por encima de la temperatura de fusión del pCBT, hecho que favorece la microimpregnación de las fibras. Por otro lado, el enfriamiento lento aplicado al CF-pCBT(LC) previene la formación de porosidad durante la contracción inducida por la cristalización del pCBT, pero es el responsable de la formación de las microgrietas. El enfriamiento lento genera un pCBT con cristalinidad alta y cristales perfectos, dando lugar a

una matriz frágil. Además, como se puede ver en la Figura 3.11.(c) la cota longitudinal de las zonas ricas en resina es más larga que la cota transversal, así que la contracción longitudinal es mayor. La contracción longitudinal del pCBT se ve dificultada por las fibras, y este proceso induce tensiones residuales que originan la rotura de la matriz en la dirección perpendicular a la disposición de las fibras. Por lo tanto se puede concluir que la causa probable de las microgrietas transversales de las zonas ricas en resina es la combinación de la contracción longitudinal y la naturaleza frágil de la matriz.

Una vez analizada la microestructura de los materiales compuestos moldeados se ha realizado un análisis mediante ultrasonidos. Los resultados de C-scan del CF-epoxi y CF-pCBT(SC) no han mostrado delaminaciones o porosidades, lo que es lógico ya que los defectos que presentan (Figura 3.11) son menores que el tamaño mínimo de defecto detectable por el equipo (1 mm). Sin embargo, la atenuación en la señal para el CF-pCBT(SC) es mayor que para el CF-epoxi debido al mayor factor de absorción de la matriz de pCBT y al mayor contenido de vacíos del CF-pCBT(SC). Finalmente, no se han podido realizar medidas sobre los laminados de CF-pCBT(LC), ya que las microgrietas impiden el retorno del ultrasonido.

3.2 Propiedades mecánicas a impacto de baja energía

Un componente estructural se ve sometido a diferentes estados tensionales durante su vida útil. Una pieza o artículo terminado puede sufrir golpes o choques de distinta naturaleza y de muy diferentes características, siendo el impacto el estado de sollicitación más severo al que se encuentran expuestas las piezas en servicio. Es por ello que el ensayo de impacto se ha vuelto especialmente importante y resulta de vital importancia la caracterización a impacto tanto de materiales como de partes en su forma final. En el caso de los materiales compuestos laminados reforzados con fibra, que son muy sensibles a impactos de baja y media energía, tras un impacto de baja energía (pero la suficiente para generar daño) apenas se podrá detectar daño en la superficie de impacto. Sin embargo, la presencia de delaminación podría reducir la resistencia y rigidez, afectando a parámetros de diseño como p.e. el modo de vibración de la estructura. Por lo tanto es importante comprender como se comportan a impacto de baja energía este tipo de materiales.

En las técnicas habituales de impacto la energía disponible en el impactor es superior a la energía absorbida por la probeta o pieza que recibe el impacto, mientras que en las técnicas de baja energía, la energía disponible en el impactor es reducida, y dependiendo de su nivel puede no afectar, o más bien dañar que destruir la muestra. Este tipo de ensayo resulta útil para comparar la respuesta dinámica de varios materiales. Por ejemplo, para comparar el comportamiento de productos moldeados por diferentes rutas de procesado, o como

parámetro de control de calidad para un proceso de moldeo. Generalmente se utilizan para establecer un orden o “ranking” de materiales.

Uno de los parámetros de diseño más importantes para los materiales compuestos laminados reforzados con fibra es la resistencia de cortadura interlaminar, ya que la delaminación es el mecanismo de fallo más crítico para este tipo de materiales. Además, la resistencia de cortadura interlaminar en los materiales compuestos laminados reforzados con fibra está directamente relacionada con su comportamiento a impacto. Es por esto que es un parámetro a tener en cuenta a la hora de caracterizar su comportamiento a impacto de baja energía.

3.2.1 Resistencia de cortadura interlaminar [Agirregomezkorta et al 2009.c].

El fallo interlaminar entre los diferentes planos de las capas de refuerzo (delaminación) es el mecanismo de fallo más crítico para los materiales compuestos laminados, y produce la disminución de la rigidez y de la fiabilidad estructural de los mismos. Por lo tanto es muy importante comprender los mecanismos de rotura que producen la delaminación. La iniciación de la delaminación y su crecimiento se rigen principalmente por tensiones normales a la dirección interlaminar. Además, los defectos interlaminares inducidos por el proceso de moldeo se propagan fácilmente con la aplicación de cargas paralelas a la dirección de las fibras de refuerzo, resultando en un fallo interlaminar o delaminación.

Resistencia de cortadura interlaminar de viga corta según norma ASTM D2344-00

Los materiales compuestos de CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC) se han caracterizado a resistencia interlaminar de viga corta. Se han llevado a cabo cinco ensayos para cada material. Las dimensiones de las probetas y el método de cálculo se han descrito en el apartado 2.4.1.

a) Resultados de los ensayos de *ILSS* de viga corta para el CF-epoxi

En la Figura 3.12.(a) se muestran las curvas de la fuerza frente al desplazamiento registradas para los cinco ensayos de flexión tres puntos de viga corta llevados a cabo sobre las probetas de CF-epoxi. Todas ellas muestran el mismo patrón y una gran repetitividad, lo que sugiere que los laminados de CF-epoxi obtenidos presentan una gran homogeneidad. En ellas la carga aumenta linealmente perdiéndose la linealidad antes de alcanzar el máximo, tras lo que se da una caída brusca de la carga. Una vez alcanzado el máximo se produce la rotura a flexión, generándose una grieta en la superficie cargada a tracción (Figura 3.12.(b)).

La grieta se propaga en la dirección normal a la disposición de las fibras sin apenas consumir energía, lo que se deduce de la caída vertical de la carga tras el máximo.

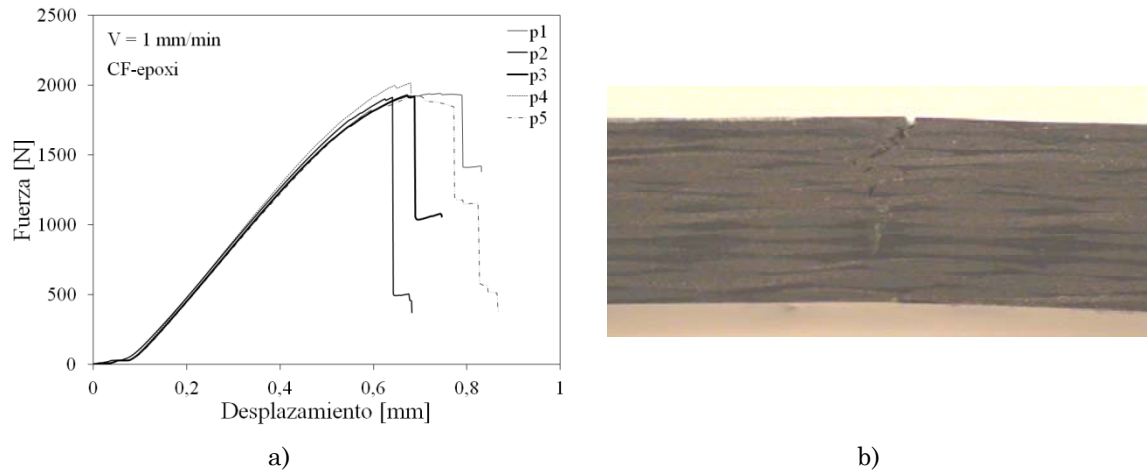


Figura 3.12: (a) Curvas de F - x registradas durante los ensayos de *ILSS* de viga corta del CF-epoxi, y (b) sección transversal de una de las probetas ensayadas (cara superior a tracción).

b) Resultados de los ensayos de *ILSS* de viga corta para el CF-pCBT(SC)

Las curvas de la fuerza frente al desplazamiento (Figura 3.13.(a)) del CF-pCBT(SC) muestran el mismo patrón. En ellas, la carga aumenta de una forma lineal perdiendo la linealidad antes de alcanzar el máximo, después del máximo la carga cae ligeramente antes de comenzar a crecer. Los ensayos se detienen ya que el incremento de la carga se debe a la fricción entre los apoyos, la probeta y el aplicador cilíndrico de carga. Aunque todas las probetas muestran el mismo patrón, la repetividad es peor que para el CF-epoxi, lo que probablemente se debe a la naturaleza porosa del CF-pCBT(SC). El comportamiento a fractura del CF-pCBT(SC) es completamente diferente al del CF-epoxi. La fractura comienza con la deformación plástica de la matriz que da paso a la aparición y propagación de múltiples delaminaciones (Figura 3.13.(b)). La deformación plástica se corresponde con la pérdida de linealidad antes de alcanzar el máximo. La energía necesaria para la propagación del daño es mucho mayor que en el caso del CF-epoxi, ya que la carga no cae bruscamente tras el máximo.

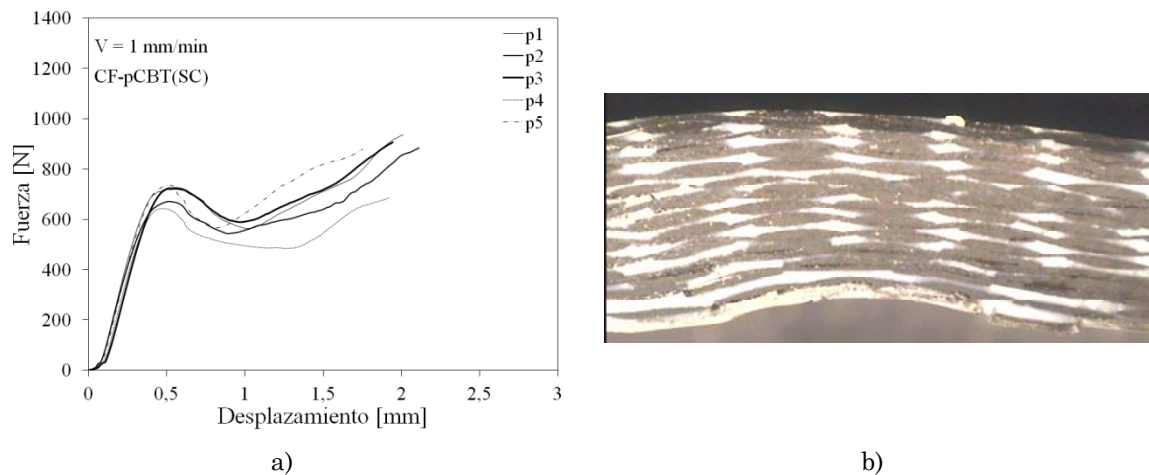


Figura 3.13: (a) Curvas de $F-x$ registradas durante los ensayos de $ILSS$ de viga corta del CF-pCBT(SC), y (b) sección transversal de una de las probetas ensayadas (cara superior a tracción).

c) Resultados de los ensayos de $ILSS$ de viga corta para el CF-pCBT(LC)

En la Figura 3.14.(a) se muestran las curvas de la fuerza frente al desplazamiento para el CF-pCBT(LC). Todas ellas muestran el mismo patrón, y la falta de repetividad probablemente se debe a las microgrietas existentes en las zonas ricas en pCBT. La carga crece linealmente hasta el máximo mostrando pequeñas caídas de carga probablemente debidas a pequeñas roturas de la matriz. Una vez alcanzado el máximo la carga cae progresivamente hasta una asíntota horizontal tras la que la carga cae definitivamente. El modo de fallo del CF-pCBT(LC) presenta una mezcla entre rotura intralaminar e interlaminar (Figura 3.14.(b)). El fallo comienza en el punto de aplicación de la carga o lado de compresión. Una vez iniciada la grieta, ésta se propaga transversalmente siguiendo el camino delimitado por las microgrietas existentes en las zonas ricas en pCBT, produciendo delaminaciones y roturas intralaminares durante su propagación. La propagación de la grieta requiere menos energía que en el caso del CF-pCBT(SC), pero más que en el de el CF-epoxi.

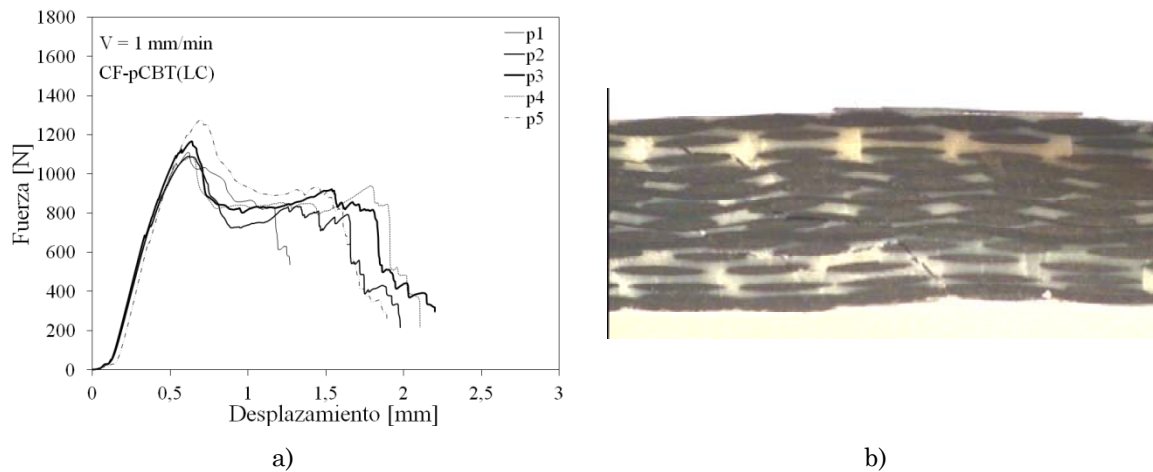


Figura 3.14: (a) Curvas de $F-x$ registradas durante los ensayos de $ILSS$ de viga corta del CF-pCBT(LC), y (b) sección transversal de una de las probetas ensayadas (cara superior a tracción).

d) Valores de $ILSS$ de viga corta para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC), y análisis comparativo de los resultados obtenidos

En la Figura 3.15 se muestran las curvas de fuerza - desplazamiento características para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC). El CF-epoxi presenta la mayor fuerza máxima y la caída de carga más brusca, mostrando el comportamiento más frágil de los tres. El CF-pCBT(LC) presenta un comportamiento más frágil que el CF-pCBT(SC). El ciclo térmico aplicado al CF-pCBT(LC) genera un pCBT frágil que sufre agrietamiento en la dirección normal a la del refuerzo durante el enfriamiento (Figura 3.11.(c)), estas microgrietas combinadas con la fragilidad de la matriz favorecen la formación de grietas transversales que desencadenan en una rotura frágil. El comportamiento a la fractura del CF-pCBT(SC) (Figura 3.13.(b)) confirma que el enfriamiento rápido aplicado al material compuesto origina un pCBT más dúctil, ya que muestra una deformación plástica importante.

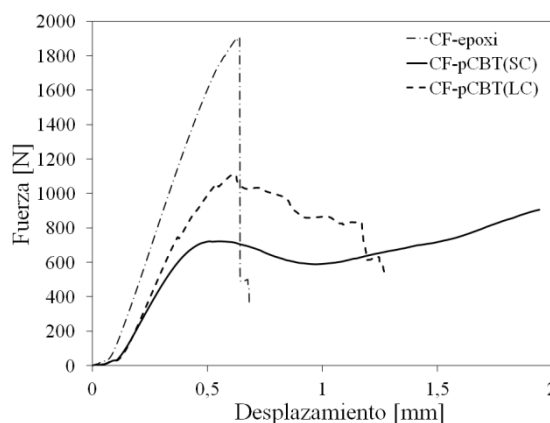


Figura 3.15: Curvas características de $F-x$ de los ensayos de $ILSS$ de viga corta del CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).

Como era de esperar tras analizar los modos de fractura de los tres materiales compuestos, el CF-epoxi presenta el mayor valor de *ILSS*, y el CF-pCBT(SC) el más bajo (Tabla 3.3), ya que a valores altos de *ILSS* se producen roturas frágiles, mientras que la delaminación aparece a valores bajos de resistencia absorbiendo una gran cantidad de energía [Bader et al. 1973; Centeno et al. 2011]. De los ensayos también se puede concluir que aumentando el valor de *ILSS* aumenta la energía de iniciación de daño (energía hasta el pico), mientras que la energía de propagación del daño (energía postpico) y la energía total absorbida disminuyen.

Tabla 3.3: Valores de resistencia de cortadura interlaminar de viga corta para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).

	<i>ILSS</i> (MPa)
CF-epoxi	55,1 ± 0,7
CF-pCBT(SC)	19,8 ± 1,3
CF-pCBT(LC)	34,7 ± 2,4

Resistencia de cortadura interlaminar de viga corta dinámica.

La finalidad de estos ensayos es evaluar la influencia de la velocidad de deformación sobre estos materiales cuando se ensayan a cortadura interlaminar de viga corta. La variación de la velocidad se consigue variando la altura desde la que se libera la masa utilizada en el ensayo, y por lo tanto también se aumenta la energía de impacto (E_0). Se han llevado a cabo cinco ensayos para cada material. Las dimensiones de las probetas y el método de cálculo se han descrito en el apartado 2.4.1.

a) Resultados de los ensayos dinámicos de *ILSS* de viga corta para el CF-epoxi

En la Figura 3.16.(a) se muestran las curvas características de fuerza - desplazamiento registradas durante los ensayos de *ILSS* de viga corta dinámicos llevados a cabo a 0,98 y 1,98 m/s sobre las probetas de CF-epoxi. Ambas curvas siguen el mismo patrón, la carga crece linealmente hasta el máximo tras lo que se da una caída brusca, y apenas existe pérdida de linealidad antes de alcanzar el máximo como sucede en los ensayos cuasiestáticos. Los valores de *ILSS* dinámicos obtenidos (Tabla 3.4) son significativamente mayores que en el estático. Este hecho refleja que la matriz de epoxi es sensible a la velocidad de deformación, lo que podría ser debido a la mayor ductilidad de la matriz a bajas velocidades de deformación. Estos resultados coinciden con los de los trabajos realizados por Hallet y Ray [Hallet et al. 1999; Ray, 2004].

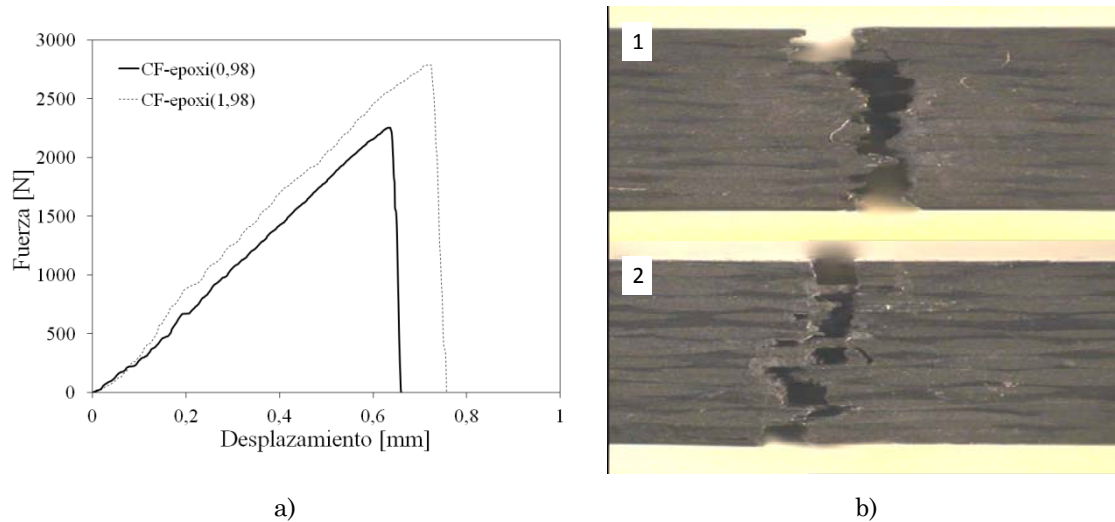


Figura 3.16: (a) Curvas de $F-x$ características de los ensayos de $ILSS$ de viga corta dinámicos a 0,98 y 1,98 m/s del CF-pCBT(SC), y (b) 1 sección transversal de una probeta ensayada a 0,98 m/s, y 2 probeta ensayada a 1,98 m/s (cara superior a tracción).

Una vez alcanzado el máximo se produce la rotura a flexión, se genera una grieta en la superficie cargada a tracción (Figura 3.16.(b)). Esta grieta se propaga en la dirección normal al plano de las fibras, mostrando el aspecto de una rotura frágil, con superficies de fractura relativamente afiladas y sin daño por delaminación (o muy poco). Una vez generada la grieta, ésta se propaga catastróficamente sin apenas consumo de energía.

Tabla 3.4: Valores de resistencia de cortadura interlaminar de viga corta dinámica para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).

	$ILSS$ (MPa)	
	$v = 0,98 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$v = 1,98 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
CF-epoxi	$64,8 \pm 1,4$	$72,6 \pm 3,3$
CF-pCBT(SC)	$32,6 \pm 4,2$	$38,2 \pm 1,6$
CF-pCBT(LC)	$44,5 \pm 1,6$	$48,8 \pm 1,3$

b) Resultados de los ensayos dinámicos de $ILSS$ de viga corta para el CF-pCBT(SC)

Las curvas características de fuerza - desplazamiento registradas para el CF-pCBT(SC) muestran el mismo patrón para las dos velocidades de ensayo utilizadas (Figura 3.17.(a)). La carga crece linealmente hasta el máximo tras lo que se da una caída vertical hasta una asíntota horizontal caracterizada por múltiples oscilaciones, y finalmente la carga cae a cero. Los valores de $ILSS$ dinámicos obtenidos (Tabla 3.4) son significativamente mayores que el estático. La matriz del CF-pCBT(SC) presenta mayor sensibilidad a la velocidad de deformación que el epoxi, ya que su incremento porcentual es mayor.

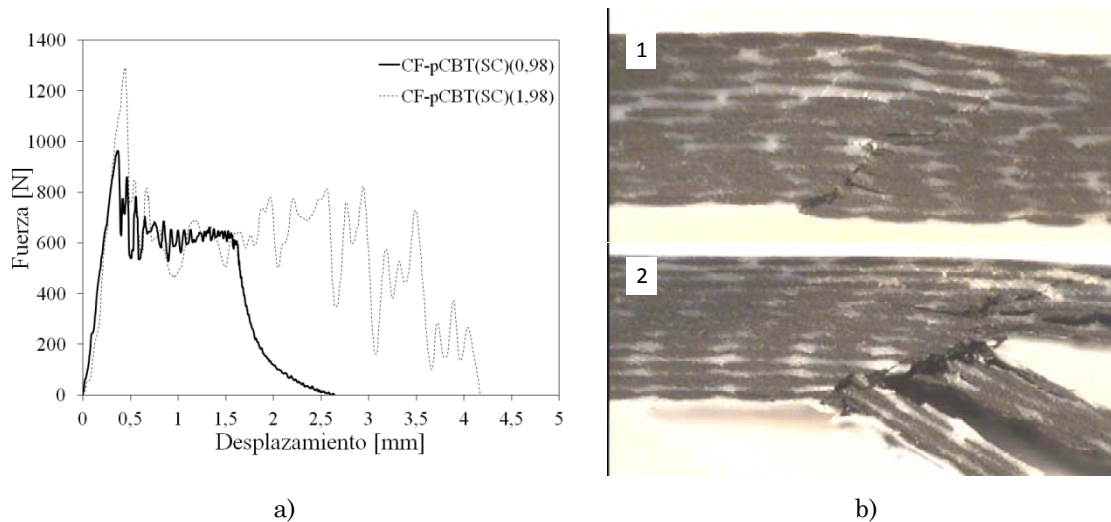


Figura 3.17: (a) Curvas de $F-x$ características de los ensayos de *ILSS* de viga corta dinámicos a 0,98 y 1,98 m/s del CF-pCBT(SC), y (b) 1 sección transversal de una probeta ensayada a 0,98 m/s, y 2 probeta ensayada a 1,98 m/s (cara superior a tracción).

El modo de fallo del CF-pCBT(SC) ensayado dinámicamente presenta menor deformación plástica que cuando se ensaya cuasiestáticamente. El fallo comienza en la superficie de contacto entre el impactor y la probeta. A velocidades de deformación bajas se generan algunas roturas transversales acompañadas de una delaminación significativa (Figura 3.17.(b1)). El aumento de la velocidad de deformación produce el incremento del número y extensión de las superficies delaminadas. Esta gran delaminación produciría la fragmentación de la probeta, si no fuera por la ductilidad de la matriz que lo evita mediante deformación plástica (Figura 3.17.(b2)). Este comportamiento dúctil explica el incremento de la energía de propagación que experimenta el material al aumentar la velocidad de deformación.

c) Resultados de los ensayos dinámicos de *ILSS* de viga corta para el CF-pCBT(LC)

Las curvas características del CF-pCBT(LC) (Figura 3.18.(a)) son muy similares a las del CF-pCBT(SC), mostrando mayor fuerza máxima y menor desplazamiento postpico. Los valores de *ILSS* dinámicos obtenidos (Tabla 3.4) son significativamente mayores que el estático, y la variación debida al aumento de la velocidad es menor que en el caso del CF-pCBT(SC).

El fallo comienza en la superficie de contacto entre el impactor y la probeta. A velocidades de deformación bajas se generan roturas transversales siguiendo el camino delimitado por las microgrietas existentes en las zonas ricas en pCBT acompañadas con algo de delaminación (Figura 3.18.(b1)). El aumento de la velocidad de deformación incrementa el

número de roturas transversales y las superficies delaminadas, dándose fragmentación de la probeta (Figura 3.18.(b2)).

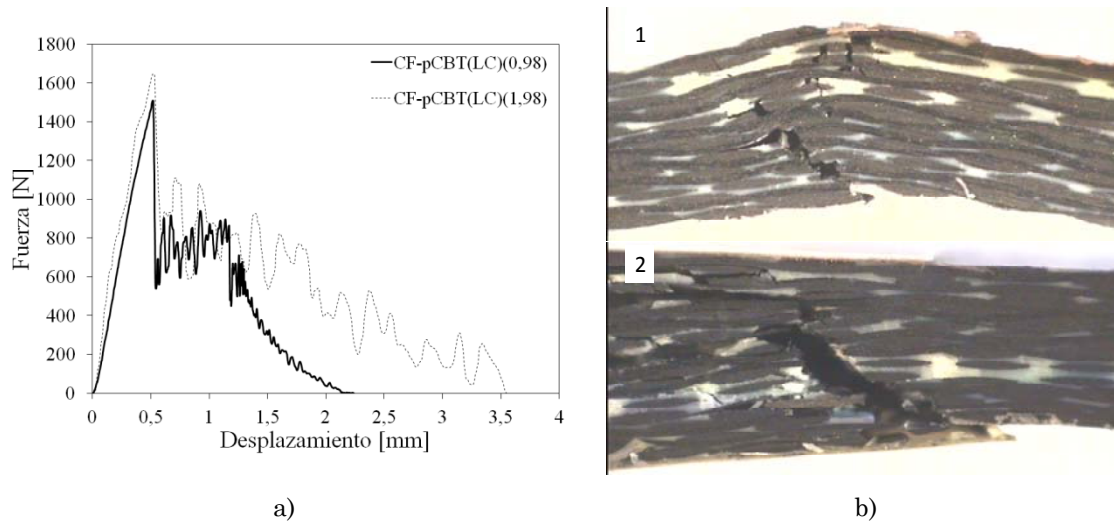


Figura 3.18: (a) Curvas de $F-x$ características de los ensayos de *ILSS* de viga corta dinámicos a 0,98 y 1,98 m/s del CF-pCBT(LC), y (b) 1 sección transversal de una de las probetas ensayadas a 0,98 m/s, y 2 probeta ensayada a 1,98 m/s (cara superior a tracción).

3.2.2 Ensayos de impacto biaxial de baja energía [Agirregomezkorta et al. 2012a].

Los materiales compuestos de CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC) han sido caracterizados a impacto biaxial de baja energía, para lo que se ha seguido la siguiente metodología. En primer lugar se ha determinado la energía crítica (E_{cri}), que es el nivel energético correspondiente al umbral de delaminación, por debajo del cual se considera que no existe daño [González et al. 2010]. Los impactos por debajo de la energía crítica se denominan impactos subcríticos, y los que están por encima supercríticos. En segundo lugar se ha determinado la región de perforación, y finalmente la región de penetración. Una vez establecido el rango energético representativo del comportamiento del material, se han realizado ensayos a diferentes valores de energía de impacto para cubrir todo el rango. Para cada energía de impacto se han llevado a cabo tres ensayos. Las dimensiones de las probetas y el método para el cálculo de los parámetros principales se han descrito en el apartado 2.4.2.

Resultados y análisis de los ensayos de impacto biaxial de baja energía del CF-epoxi.

En la Tabla 3.5 se muestra la batería de ensayos realizados para caracterizar el comportamiento a impacto biaxial de baja energía del CF-epoxi. En ella se muestran la masa del impactor (m_{imp}) y la altura desde la que se deja caer la masa (h) que son los parámetros de ensayo con los que se ajusta la energía de impacto (E_0). También se muestran la fuerza máxima (F_P), tiempo de contacto (t_c) y energía absorbida (E_a) que son parámetros clave a la hora de evaluar el comportamiento a impacto del material.

Tabla 3.5: Valores de E_0 , F_P , t_c , y E_a para los ensayos de impacto biaxial del CF-epoxi realizados a diferentes energías de impacto.

m_{imp} [kg]	h [mm]	E_0 [J]	F_P [J]	t_c [ms]	E_a [J]
2,045	15	0,30	1423 ± 15	$2,47 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,01$
2,045	85	1,70	3359 ± 76	$2,45 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,05$
2,045	90	1,80	3550 ± 27	$2,40 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,06$
2,045	95	1,90	3553 ± 121	$2,54 \pm 0,05$	$0,62 \pm 0,08$
2,045	300	6,01	3954 ± 117	$3,89 \pm 0,01$	$3,56 \pm 0,18$
2,045	600	12,02	4118 ± 265	$5,39 \pm 0,18$	$8,26 \pm 0,10$
3,045	600	17,90	4236 ± 328	$7,82 \pm 0,15$	$12,72 \pm 0,16$
4,045	505	20,01	4238 ± 281	$8,70 \pm 0,47$	$14,45 \pm 0,37$
4,045	525	20,81	4092 ± 360	$3,97 \pm 0,17$	$20,53 \pm 0,22$
5,045	505	24,97	4112 ± 261	$3,45 \pm 0,20$	$21,21 \pm 0,90$

En la Figura 3.19 se muestran algunas curvas de $F-t$ y $E-t$ representativas de los impactos subcríticos para el CF-epoxi, mientras que en la Figura 3.20 se muestran algunas supercríticas. Las gráficas muestran los resultados para las tres probetas ensayadas por nivel energético. La finalidad de mostrar los resultados de cada probeta es analizar la repetitividad de los ensayos, lo que está directamente relacionado con la homogeneidad y los defectos de las probetas ensayadas. Todas las probetas han sido revisadas visualmente y posteriormente analizadas mediante C-scan, para asegurar que ninguna de ellas muestra un daño crítico o delaminación. Los resultados no han mostrado delaminaciones o porosidades mayores que 1 mm, que es el tamaño mínimo de defecto detectable por el equipo utilizado en este tipo de material.

Para los ensayos de impacto subcríticos, las curvas de $F-t$ a 0,3 J de energía de impacto (Figura 3.19.(a)) muestran una forma redondeada asimétrica, lo que significa que las pérdidas de energía son significativas incluso a energías de impacto muy bajas [Martínez et al. 2005]. El aumento de la energía de impacto a 1,7 J (Figura 3.19.(b)) se traduce en un aumento significativo de la fuerza pico (F_P), y una disminución del tiempo de duración del impacto o tiempo de contacto (t_c), que no es perceptible a simple vista, manteniéndose el patrón de comportamiento. Las pérdidas energéticas también aumentan con el aumento de la energía de impacto. Las probetas ensayadas han sido inspeccionadas visualmente y mediante el C-scan. No obstante ninguna de ellas ha mostrado signo alguno de daño superficial o delaminación.

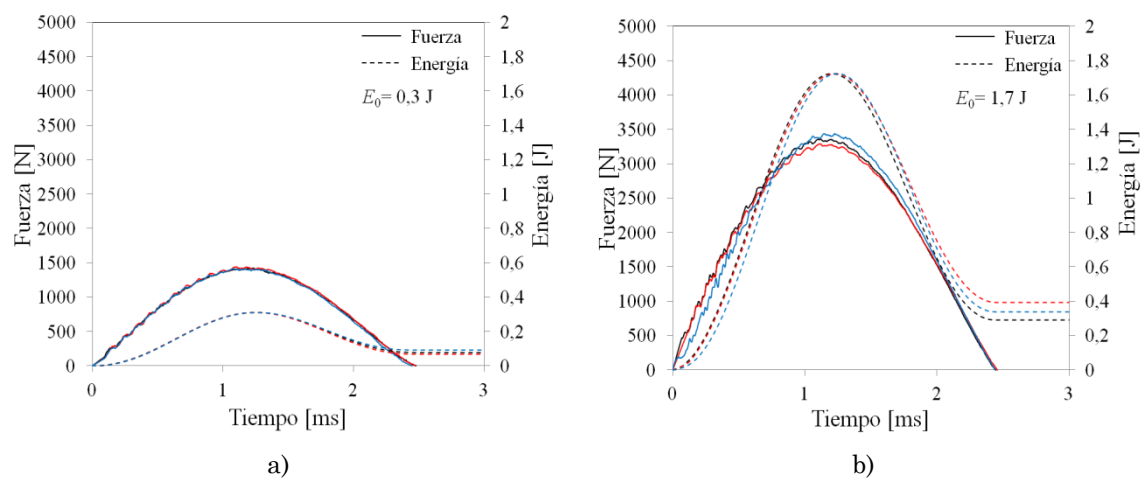


Figura 3.19: Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos del CF-epoxi para una energía de impacto: (a) de 0,3 J, y (b) de 1,7 J.

La Figura 3.20 proporciona una visión general de la evolución de las curvas de $F-t$ en función del aumento de la energía de impacto en el régimen supercrítico. Las cuatro gráficas presentadas muestran un patrón muy parecido con pequeñas variaciones que se explicarán a continuación. Además, merece la pena destacar la buena repetitividad de los ensayos, lo que sugiere que se ha obtenido un material compuesto de CF-epoxi de gran homogeneidad.

Los resultados experimentales cuando la energía de impacto es de 6,01 J (Figura 3.20.(a)) muestran que la carga crece linealmente hasta alcanzar un máximo entorno a los 4000 N. Una vez alcanzado el máximo se produce una caída brusca de la carga hasta un valor que tiende a una asíntota horizontal (denominada fuerza de reposo) de un valor medio de aproximadamente 3000 N, que se debe a la delaminación y como consecuencia directa disminuye la rigidez transversal del laminado. La zona en la que se mantienen la fuerza de reposo (denominada zona de reposo) se caracteriza por presentar un gran número de oscilaciones de alta frecuencia que son un indicativo de la interacción de múltiples modos de fallo, y producen una gran cantidad de daño. La amplitud de las oscilaciones tiende a

disminuir al final de la zona de reposo, tras lo que se produce la disminución final de la carga.

Con el aumento de la energía de impacto hasta 17,9 J (Figura 3.20.(b)) se producen dos cambios significativos. Por un lado, se prolonga la zona de reposo tras la caída de la carga máxima, lo que se atribuye a que se incrementa la cantidad de daño producido al laminado. Por otro lado, se suaviza la disminución progresiva de la carga final debido al aumento de la flexibilidad del laminado. La suma de los dos fenómenos produce el aumento del tiempo de contacto final. En la Figura 3.21.(a) se muestra una de las probetas ensayadas a 17,9 J. La cara frontal presenta una rotura horizontal y otra vertical en forma de cruz con origen en el punto de impacto, orientadas en las direcciones paralelas a las direcciones del refuerzo (0°/90°). La rotura en forma de cruz de la cara frontal se reproduce en la cara trasera en forma de agrietamiento o fisura. Además estas fisuras son rectilíneas y limpias, lo que suele relacionarse con roturas de carácter frágil.

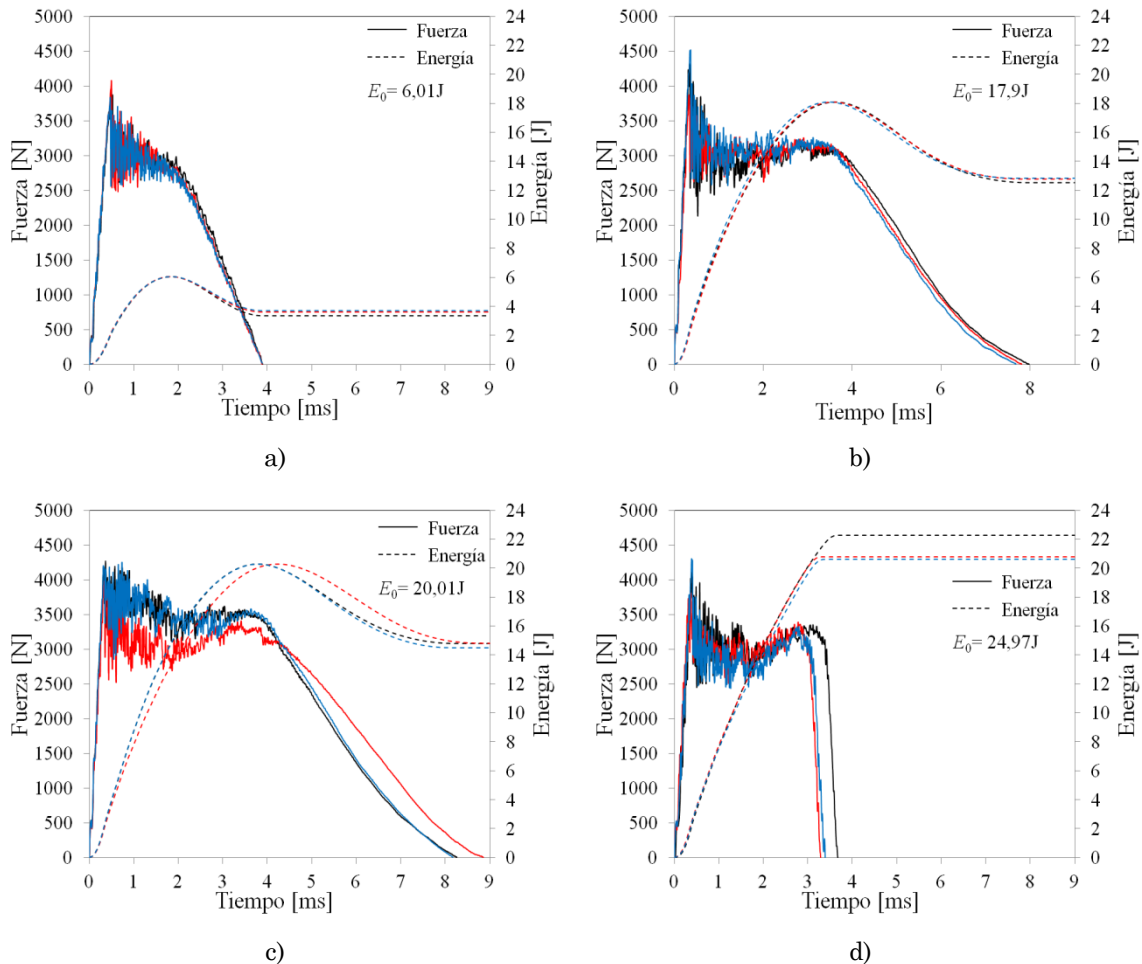


Figura 3.20: Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos supercríticos del CF-epoxi para diferentes energías de impacto: (a) 6,01 J, (b) 17,9 J, (c) 20,01 J y (d) 24,97 J.

Cuando la energía de impacto se aumenta hasta 20,01 J (Figura 3.20.(c)) vuelven a aumentar levemente la zona de reposo y la progresividad de la disminución de la carga final. Las curvas de $E-t$ para los tres casos descritos muestran el mismo patrón (Figura 3.20.(a), Figura 3.20.(b), Figura 3.20.(c)). La energía máxima se corresponde con la energía que el impactor transmite a la probeta, la disminución de la energía se debe a la energía elástica que devuelve la probeta, y el resto es la que denominaremos energía absorbida (E_a) por la probeta. El hecho de que exista una parte de energía elástica quiere decir que la probeta todavía es capaz de absorber mayor cantidad de energía. En la Figura 3.21.(b) se muestra una de las probetas ensayadas a 20,01 J. La cara frontal muestra el mismo aspecto que la ensayada a 17,9 J, pero la longitud de las fracturas es mayor. Sin embargo, la longitud de las fisuras de la cara trasera parece no haber aumentado.

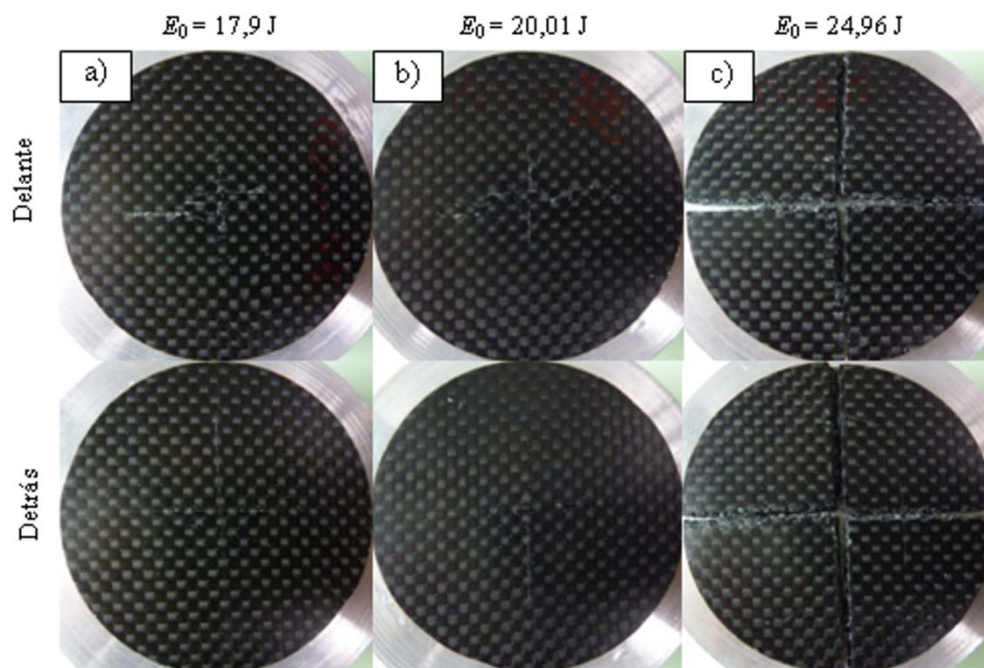


Figura 3.21: Fractografías representativas del modo de fallo de las probetas de CF-epoxi después de ser ensayadas a impacto biaxial a diferentes energías de impacto: (a) 17,9 J, (b) 20,01 J y (c) 24,96 J. (La superficie de impacto es la de delante)

Finalmente, cuando la energía de impacto se aumenta hasta 24,97 J (Figura 3.20.(d)) se producen cambios significativos. Por un lado, las curvas de $F-t$ muestran una disminución de la duración de la zona de reposo, y una caída de la carga final posterior brusca, casi vertical. Por lo tanto se da una disminución del tiempo de contacto total. Por otro lado, las curvas de $E-t$ ya no muestran energía elástica (están saturadas), lo que quiere decir que las probetas están completamente dañadas y no son capaces de absorber más energía. En la Figura 3.21.(c) se muestra una de las probetas ensayadas a 24,96 J, en ella se aprecia que las fisuras en forma de cruz de la cara de atrás se han propagado totalmente, desencadenando la

rotura de la probeta en 4 fragmentos. Las fracturas producidas son rectas y las superficies de fractura generadas muy rugosas (puntiagudas) típicas de una rotura frágil.

Resultados y análisis de los ensayos de impacto biaxial de baja energía del CF-pCBT(SC).

En la Tabla 3.6 se muestra la batería de ensayos realizados para caracterizar el comportamiento a impacto biaxial de baja energía del CF-pCBT(SC), y los parámetros principales utilizados para evaluar su comportamiento a impacto.

Tabla 3.6: Valores de E_0 , F_P , t_c , y E_a para los ensayos de impacto biaxial del CF-pCBT(SC) realizados a diferentes energías de impacto.

m_{imp}	h	E_0	F_P	t_c	E_a
[kg]	[mm]	[J]	[J]	[ms]	[J]
2,045	15	0,30	1287 ± 14	2,75 ± 0,02	0,07 ± 0,03
2,045	23	0,46	1619 ± 10	2,69 ± 0,01	0,12 ± 0,02
2,045	31	0,62	1760 ± 35	2,79 ± 0,01	0,18 ± 0,03
2,045	51	1,02	1969 ± 12	2,98 ± 0,01	0,44 ± 0,03
2,045	95	1,90	2693 ± 141	3,04 ± 0,04	0,88 ± 0,06
2,045	300	6,01	4470 ± 34	3,24 ± 0,06	3,37 ± 0,07
3,045	600	17,90	7554 ± 148	4,15 ± 0,04	11,68 ± 0,42
5,045	900	44,49	7611 ± 645	11,42 ± 1,12	40,39 ± 0,52
15,045	340	50,12	8665 ± 1331	10,90 ± 2,55	49,48 ± 0,37
15,045	355	52,34	7993 ± 1189	8,05 ± 0,13	47,93 ± 3,59
15,045	410	60,45	7769 ± 1003	6,00 ± 0,95	46,63 ± 3,60

Tras el análisis de las probetas mediante C-scan se ha detectado que la atenuación en la señal para el CF-pCBT(SC) ha sido mayor que en el caso del CF-epoxi, hecho que se atribuye a su mayor contenido en vacíos, y al coeficiente de absorción más alto de la matriz termoplástica. En la Figura 3.22 se muestran las curvas de $F-t$ y $E-t$ representativas de impactos subcríticos para el CF-pCBT(SC), y en la Figura 3.23 las de impactos supercríticos.

Para los ensayos de impacto subcríticos, las curvas de $F-t$ a 0,3 J de energía de impacto (Figura 3.22.(a)) muestran una forma redondeada. Sin embargo, no son simétricas ya que existen pérdidas energéticas. El aumento de la energía de impacto a 0,46 J (Figura 3.22.(b)) se traduce en un aumento de la fuerza pico (F_P), y una disminución del tiempo de duración del impacto o tiempo de contacto (t_c) (Tabla 3.6). Las pérdidas energéticas también

aumentan con el aumento de la energía de impacto. Las probetas ensayadas han sido inspeccionadas visualmente y mediante el C-scan. No obstante ninguna de ellas ha mostrado signo alguno de daño superficial o delaminación.

La Figura 3.23 proporciona una visión general de la evolución de las curvas de $F-t$ en función de la energía de impacto en el régimen supercrítico. De donde se deduce que el CF-pCBT(SC) muestra dos patrones de comportamiento bien diferenciados. Uno a niveles bajos de energía de impacto en los que no se introduce mucho daño a las probetas, y otro a niveles más altos de energía en los que la probeta sufre fracturas.

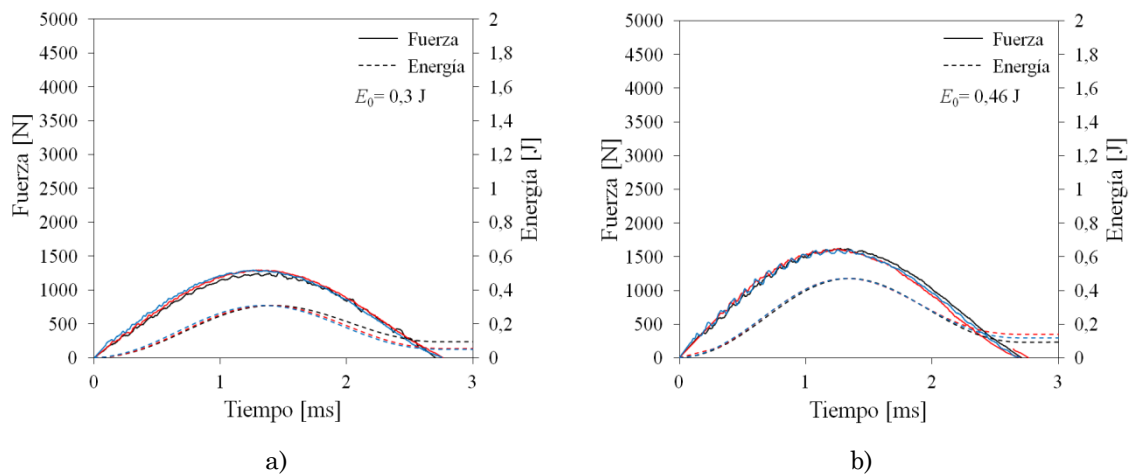


Figura 3.22: Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos del CF-pCBT(SC) para una energía de impacto: (a) de 0,3 J, y (b) de 0,46 J.

Los resultados experimentales para energías de impacto de 6,01 J (Figura 3.23.(a)) muestran que la carga crece con pequeñas oscilaciones de baja frecuencia hasta un valor próximo a los 2000 N, donde se produce un cambio de la pendiente. El valor de la fuerza al que se produce el cambio de pendiente es el umbral de delaminación F_d [Cartie y Irving, 2002], y es independiente de la energía de impacto. Este valor se determinará con mayor precisión en el siguiente apartado. Después de este cambio de pendiente, la carga sigue creciendo pero presenta pequeñas caídas en forma de dientes de sierra, y antes de alcanzar el máximo adquiere una forma redondeada. Este comportamiento probablemente se debe a pequeñas delaminaciones y roturas de la matriz, que probablemente no se han desarrollado debido a la deformación plástica de la matriz, como sugiere el comportamiento de este material a *ILSS* de viga corta (Figura 3.13.(b)). Después del máximo la carga cae progresivamente hasta cero.

El patrón de comportamiento se mantiene con el aumento de la energía de impacto hasta 17,9 J (Figura 3.23.(b)). El aumento de la energía de impacto produce un aumento de la fuerza pico hasta un valor aproximado de 8000 N, lo que implica la generación de más daño en forma de pequeñas delaminaciones, roturas de la matriz, deformación plástica e incluso

algo de rotura de fibras. Y como resultado aumenta el tiempo de contacto debido al aumento de la flexibilidad de la probeta. En la Figura 3.24.(a) se muestra una de las probetas ensayadas a 17,9 J. La cara frontal presenta indentación con deformación plástica, y roturas horizontales y verticales en forma de cruz con origen en el punto de impacto, y orientadas en las direcciones paralelas a las direcciones del refuerzo ($0^{\circ}/90^{\circ}$). La cara de atrás apenas muestra daño, pero se puede ver algo de degradación de la matriz y de las fibras en un área circular justo debajo del punto de impacto. Las curvas de $E-t$ para los dos casos descritos muestran el mismo patrón (Figura 3.23.(a) y Figura 3.23.(b)). Ambas están insaturadas lo que quiere decir que las probetas pueden absorber mayor cantidad de daño. Además la repetitividad a estos niveles de energía es bastante buena.

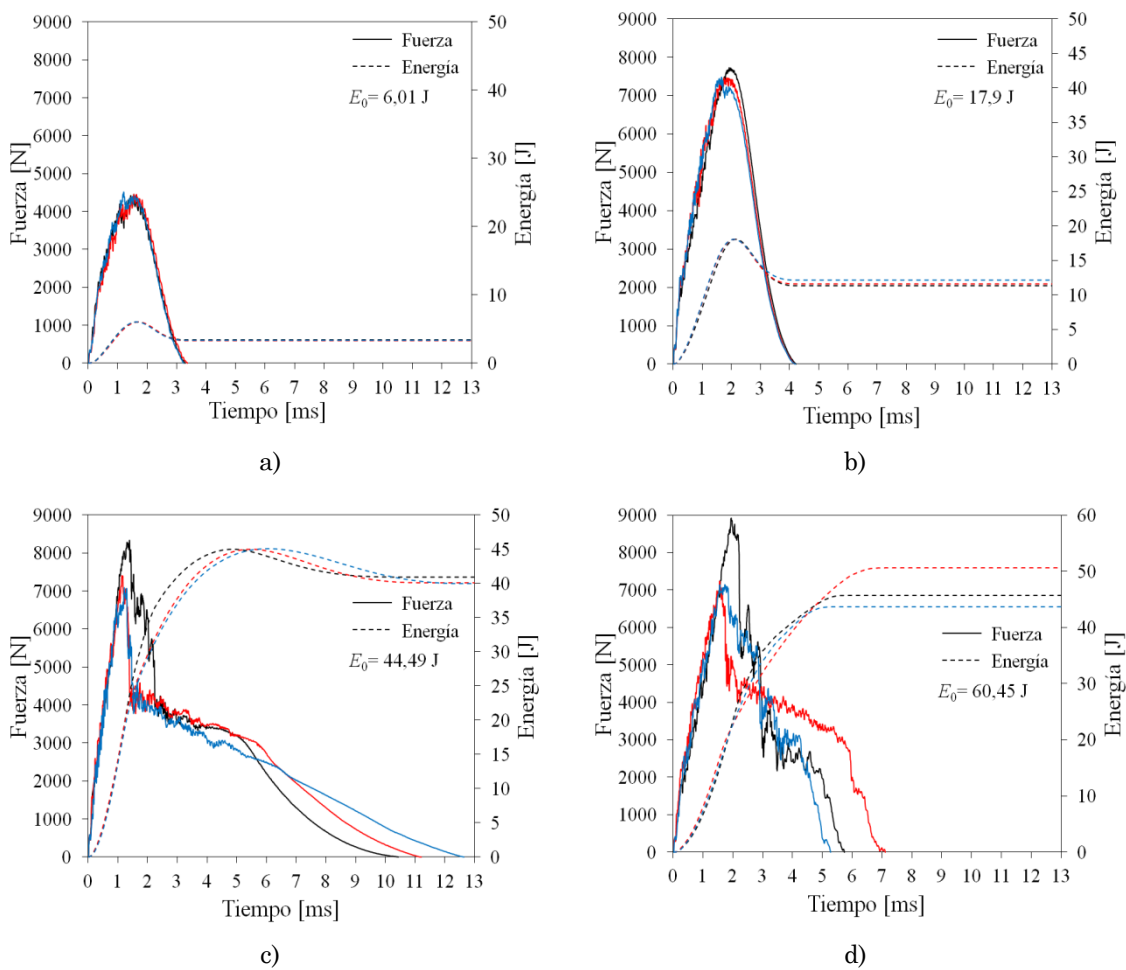


Figura 3.23: Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos supercríticos del CF-pCBT(SC) para diferentes energías de impacto: (a) 6,01 J, (b) 17,9 J, (c) 44,49 J y (d) 60,45 J.

El patrón de comportamiento se mantiene con el aumento de la energía de impacto hasta 17,9 J (Figura 3.23.(b)). El aumento de la energía de impacto produce un aumento de la fuerza pico hasta un valor aproximado de 8000 N, lo que implica la generación de más daño en forma de pequeñas delaminaciones, roturas de la matriz, deformación plástica e incluso

algo de rotura de fibras. Y como resultado aumenta el tiempo de contacto debido al aumento de la flexibilidad de la probeta. En la Figura 3.24.(a) se muestra una de las probetas ensayadas a 17,9 J. La cara frontal presenta indentación con deformación plástica, y roturas horizontales y verticales en forma de cruz con origen en el punto de impacto, y orientadas en las direcciones paralelas a las direcciones del refuerzo ($0^{\circ}/90^{\circ}$). La cara de atrás apenas muestra daño, pero se puede ver algo de degradación de la matriz y de las fibras en un área circular justo debajo del punto de impacto. Las curvas de $E-t$ para los dos casos descritos muestran el mismo patrón (Figura 3.23.(a) y Figura 3.23.(b)). Ambas están insaturadas lo que quiere decir que las probetas pueden absorber mayor cantidad de daño. Además la repetitividad a estos niveles de energía es bastante buena.

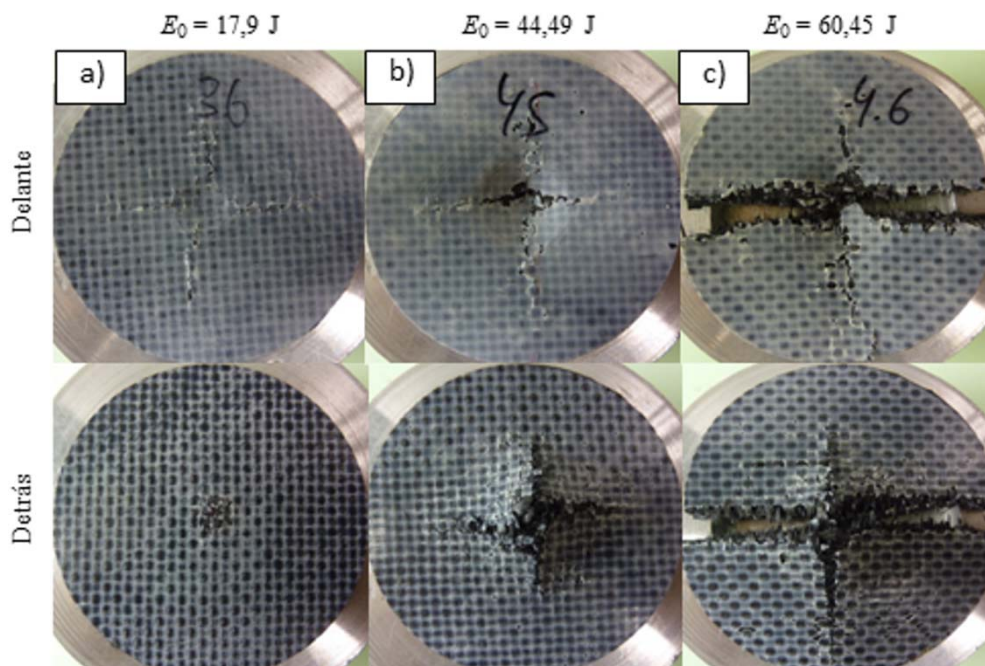


Figura 3.24: Fractografías representativas del modo de fallo de las probetas de CF-pCBT(SC) después de ser ensayadas a impacto biaxial a diferentes energías de impacto: (a) 17,9 J, (b) 44,49 J y (c) 60,45 J. (La superficie de impacto es la de delante)

Los resultados experimentales para energías de impacto de 44,49 J (Figura 3.23.(c)) muestran un cambio en el patrón de comportamiento. El comportamiento de la carga hasta alcanzar el pico es el mismo. Sin embargo, existe un cambio significativo en el comportamiento postpico, que muestra una caída brusca de la carga hasta una fuerza de reposo de unos 4000 N. Esta caída de carga se debe a una gran disminución de la rigidez transversal del laminado. A partir de la caída de carga se producen un gran número de oscilaciones de pequeña amplitud y frecuencia debidas a la interacción de múltiples modos de fallo. Y por último la carga disminuye progresivamente debido a la pérdida de rigidez de la probeta. Este cambio de comportamiento se atribuye a la variación de los micromecanismos de fractura. En la Figura 3.24.(b) se muestra una de las probetas ensayadas a 44,49 J. La

cara frontal presenta indentación con deformación plástica, y una rotura horizontal y otra vertical en forma de cruz con origen en el punto de impacto, y orientadas en las direcciones paralelas a las direcciones del refuerzo ($0^{\circ}/90^{\circ}$). La rotura en forma de cruz de la cara frontal se reproduce en la cara trasera en forma de agrietamiento. Sin embargo, estas grietas no son rectilíneas como en el caso del CF-epoxi, y las superficies de fractura presentan un aspecto irregular con un gran número de fibras. Estas fibras no presentan restos de pCBT, lo que sugiere que han sido arrancadas de la matriz mediante un mecanismo de fractura conocido como ‘pull-out’. Este mecanismo se caracteriza por absorber mucha energía y es un signo de rotura dúctil. Las curvas de $E-t$ muestran que las probetas todavía son capaces de absorber algo más de energía (Figura 3.23.(c)).

Cuando se incrementa la energía de impacto a 60,45 J (Figura 3.23.(d)) aumenta el valor de la fuerza de reposo a la que cae la carga tras el máximo, y el descenso final de la carga se produce de forma brusca. En la Figura 3.24.(c) se muestra una probeta ensayada a 60,45 J. La probeta muestra el mismo aspecto que la ensayada a 44,49 J, pero el incremento de la energía de impacto, a hecho que una de las grietas orientadas en las direcciones paralelas a las fibras se propague hasta romper la probeta por la mitad. Las superficies de fractura generadas son muy irregulares y están llenas de fibras limpias de pCBT. Por lo tanto se puede afirmar que el CF-pCBT(SC) muestra un comportamiento más dúctil que el CF-epoxi. Como era de esperar las curvas de $E-t$ (Figura 3.23.(d)) se encuentran saturadas, ya que las probetas una vez rotas no pueden absorber mayor cantidad de energía.

La repetitividad a niveles de energía de impacto alta, en los que se producen fracturas o incluso la rotura de la probeta, no es muy buena. Este hecho probablemente se debe a la naturaleza porosa (Figura 3.11.(b)) de las zonas ricas en pCBT del CF-pCBT(SC).

Resultados y análisis de los ensayos de impacto biaxial de baja energía del CF-pCBT(LC).

En la Tabla 3.7 se muestra la batería de ensayos realizados para caracterizar el comportamiento a impacto biaxial de baja energía del CF-pCBT(LC), y los parámetros principales utilizados para evaluar su comportamiento a impacto.

Todas las probetas han sido revisadas visualmente y posteriormente analizadas mediante C-scan. Sin embargo, no ha sido posible el análisis mediante C-scan, ya que las microgrietas presentes en las zonas ricas en pCBT dificultan la transmisión de los ultrasonidos impidiendo la obtención de imágenes. En la Figura 3.25 se muestran las curvas de $F-t$ y $E-t$ representativas de impactos subcríticos para el CF-pCBT(LC), y en la Figura 3.26 las de los impactos supercríticos.

Tabla 3.7: Valores de E_0 , F_p , t_c , y E_a para los ensayos de impacto biaxial del CF-pCBT(LC) realizados a diferentes energías de impacto.

m_{imp}	h	E_0	F_p	t_c	E_a
[kg]	[mm]	[J]	[J]	[ms]	[J]
2,045	15	0,30	1298 ± 16	2,68 ± 0,02	0,07 ± 0,01
2,045	31	0,62	1920 ± 12	2,61 ± 0,01	0,11 ± 0,01
2,045	40	0,80	2178 ± 39	2,59 ± 0,01	0,14 ± 0,02
2,045	51	1,02	2344 ± 65	2,74 ± 0,02	0,27 ± 0,10
5,045	100	4,94	3808 ± 13	5,42 ± 0,06	2,65 ± 0,06
5,045	200	9,89	4789 ± 84	6,08 ± 0,12	6,32 ± 0,11
5,045	400	19,78	5444 ± 218	8,84 ± 0,25	16,54 ± 0,02
5,045	600	29,66	5197 ± 140	10,82 ± 0,18	24,85 ± 0,15
5,045	800	39,55	6247 ± 907	12,16 ± 0,56	39,21 ± 0,23
5,045	900	44,49	5848 ± 104	6,08 ± 0,82	39,71 ± 0,80
5,045	1000	49,44	5345 ± 115	5,91 ± 0,76	42,72 ± 2,97

En el régimen subcrítico, las curvas de $F-t$ y $E-t$ a energía de impacto de 0,3 J y 0,62 J (Figura 3.25.(a), Figura 3.25.(b)) muestran la misma tendencia que las de el CF-pCBT(SC). Las probetas una vez ensayadas han sido inspeccionadas visualmente. Sin embargo, ninguna de ellas ha mostrado signo alguno de daño.

La Figura 3.26 proporciona una visión general de la evolución de las curvas de $F-t$ y $E-t$ desde niveles bajos de daño hasta la perforación de la probeta. El comportamiento del CF-pCBT(LC) es similar al del CF-pCBT(SC), y también muestra dos patrones de comportamiento diferentes en función de los mecanismos de daño que intervienen.

A niveles de energía de impacto en los que no se genera mucho daño en la probeta, el material se comporta de la siguiente forma. La carga crece con pequeñas oscilaciones de baja frecuencia hasta un valor próximo a los 2200 N, donde se produce un cambio de la pendiente (este valor de fuerza es el correspondiente al umbral de delaminación) (Figura 3.26.(a)). Después de este cambio de pendiente, la carga sigue creciendo con pequeñas caídas de carga en forma de dientes de sierra hasta alcanzar el máximo. Este comportamiento probablemente se debe a pequeñas delaminaciones y roturas translaminares de la matriz y de las fibras, como sugiere su comportamiento a $ILSS$ de viga corta (Figura 3.14.(b)). Después del máximo la carga cae progresivamente hasta cero.

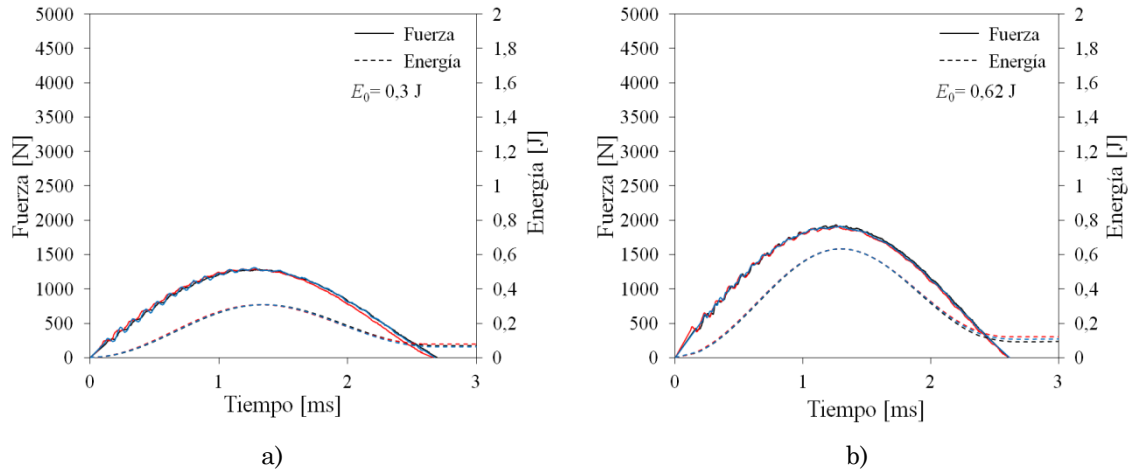


Figura 3.25: (a) Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos del del CF-pCBT(LC) para una energía de impacto de 0,3 J, y (b) de 0,62 J

El patrón de comportamiento se mantiene con el aumento de la energía de impacto hasta 9,89 J (Figura 3.26.(b)). El aumento de la energía de impacto produce un aumento de la fuerza pico hasta un valor aproximado de 5000 N, lo que implica la generación de más daño en forma de pequeñas delaminaciones, roturas translaminares de la matriz y fibras, e incluso algo de deformación plástica. Y como resultado aumenta el tiempo de contacto debido al aumento de la flexibilidad de la probeta. En la Figura 3.27.(a) se muestra una de las probetas ensayadas a 9,89 J. La cara frontal presenta indentación. La cara de atrás apenas muestra daño. Las curvas de $E-t$ para los dos casos descritos muestran el mismo patrón (Figura 3.26.(a) y Figura 3.26.(b)). Ambas están insaturadas lo que quiere decir que las probetas pueden absorber mayor cantidad de daño. Además la repetitividad a estos niveles de energía es bastante buena.

Los resultados experimentales para energías de impacto de 29,66 J (Figura 3.26.(c)) muestran un cambio en el patrón de comportamiento. El comportamiento de la carga hasta alcanzar el pico es el mismo. Sin embargo, existe un cambio significativo en el comportamiento postpico que muestra una caída brusca de la carga hasta una fuerza de reposo de unos 3500 N. Esta caída de carga se debe a una gran disminución de la rigidez transversal del laminado. A partir de la caída de carga, se producen un gran número de oscilaciones de pequeña amplitud y mayor frecuencia que en el caso del CF-pCBT(SC) debidas a la interacción de múltiples modos de fallo. Y por último, la carga disminuye progresivamente debido a la pérdida de rigidez de la probeta. El cambio de comportamiento se atribuye a la variación de los micromecanismos de fractura. En la Figura 3.27.(b) se muestra una de las probetas ensayadas a 29,66 J. La cara frontal presenta indentación, y pequeñas roturas horizontales y verticales en forma de cruz con origen en el punto de impacto, y orientadas en las direcciones paralelas a las direcciones del refuerzo ($0^\circ/90^\circ$). La

rotura en forma de cruz de la cara frontal se reproduce de forma severa en la cara trasera mostrando grietas de mayor longitud. Las superficies de fractura de las zonas agrietadas presentan un aspecto irregular sin ‘pull-out’, mostrando una rotura más frágil que la del CF-pCBT(SC). Las curvas de $E-t$ muestran que las probetas todavía son capaces de absorber algo más de energía (Figura 3.26.(c)).

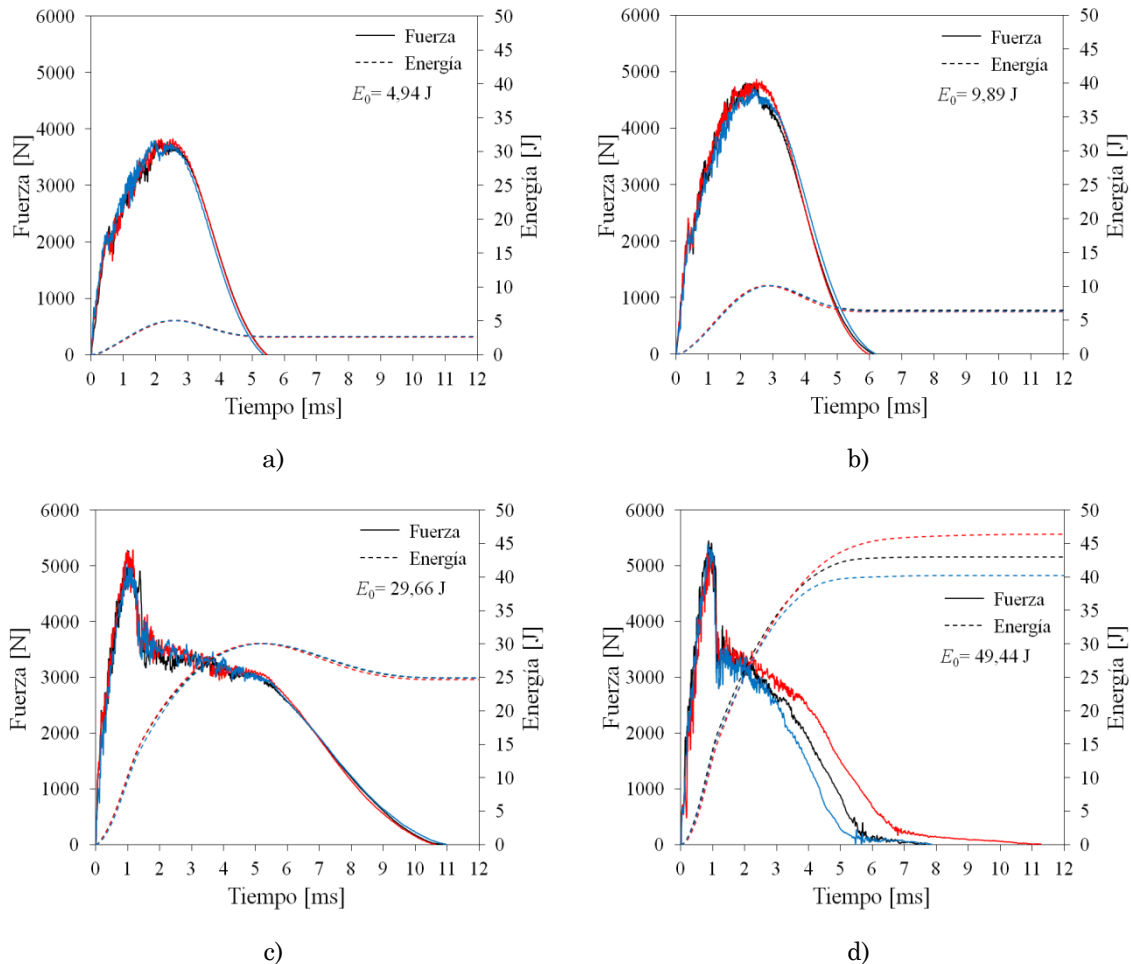


Figura 3.26: Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos supercríticos del CF-pCBT(LC) para diferentes energías de impacto: (a) 4,94 J, (b) 9,89 J, (c) 29,66 J y (d) 49,44 J.

La curva sigue la misma tendencia cuando se incrementa la energía de impacto a 49,44 J (Figura 3.26.(d)), pero el descenso final de la carga se produce de forma más brusca y se puede observar una cola en la parte final. Esta cola es un signo típico del rozamiento producido cuando el impactor perfora la probeta. En la Figura 3.27.(c) se muestra una probeta perforada a 49,44 J. Las dos rajaduras orientadas en las direcciones paralelas a las fibras se han propagado debido a la perforación, y han dado lugar a una rotura circular frágil que genera cuatro fragmentos que no se han desprendido de la probeta. Las superficies de fractura generadas son irregulares pero no presentan ‘pull-out’. Por lo tanto se puede concluir que el CF-pCBT(LC) presenta un comportamiento más frágil que el CF-pCBT(SC).

Como era de esperar las curvas de $E-t$ (Figura 3.26.(d)) se encuentran saturadas, ya que las probetas una vez perforadas no pueden absorber mayor cantidad de energía.

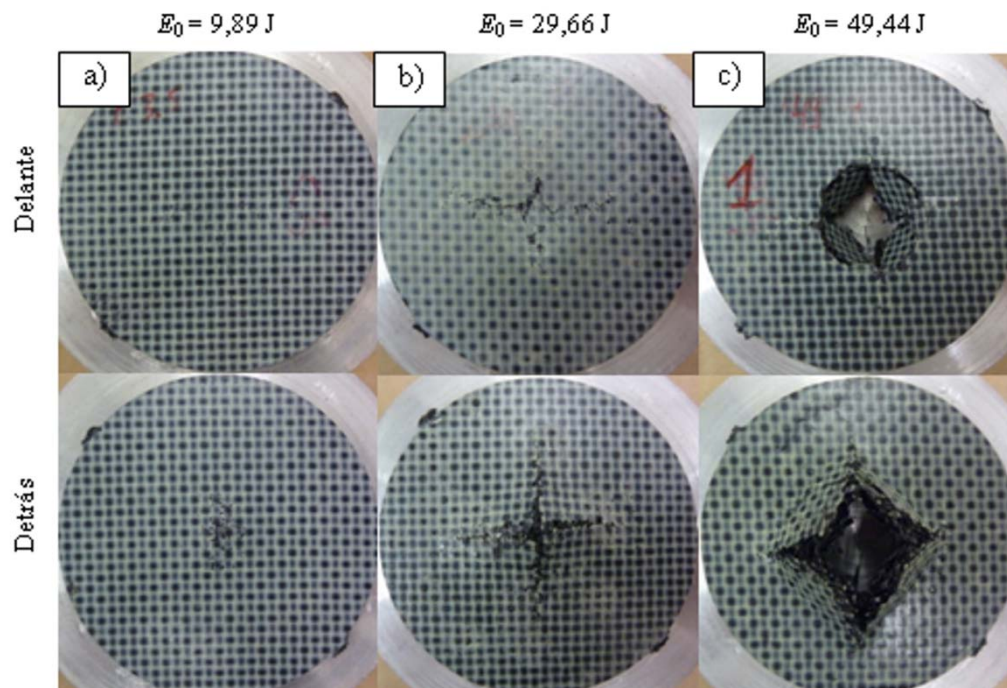


Figura 3.27: Fractografías representativas del modo de fallo de las probetas de CF-pCBT(LC) después de ser ensayadas a impacto biaxial a diferentes energías de impacto: (a) 9,89 J, (b) 29,66 J y (c) 49,44 J. (La superficie de impacto es la de delante)

La repetitividad del CF-pCBT(LC) a niveles de energía de impacto en los que se produce fractura es mejor que para el CF-pCBT(SC), lo que se atribuye a la ausencia de porosidad en las zonas ricas de pCBT.

Umbral de delaminación para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).

A la hora de determinar la energía crítica o correspondiente al umbral de delaminación (E_{cri}) se ha seguido la siguiente estrategia. Se han alternado impactos de energía supercrítica con otros de energía subcrítica con el fin de acotar en un intervalo energético a grosso modo la energía crítica. Una vez establecido un rango de energía razonablemente pequeño, se procede a realizar ensayos subcríticos aumentando progresivamente la energía de impacto. Cada vez que se hace un ensayo se comprueba mediante C-scan para ver si realmente tiene daño o no. En la Figura 3.28.(a) se muestran las curvas de $F-t$ y $E-t$ a una energía de impacto de 1,8 J para el CF-epoxi. Las curvas de $F-t$ parecen ser subcríticas, y así lo confirman las mediciones de C-scan llevadas a cabo sobre las probetas (Figura 3.28.(b)).

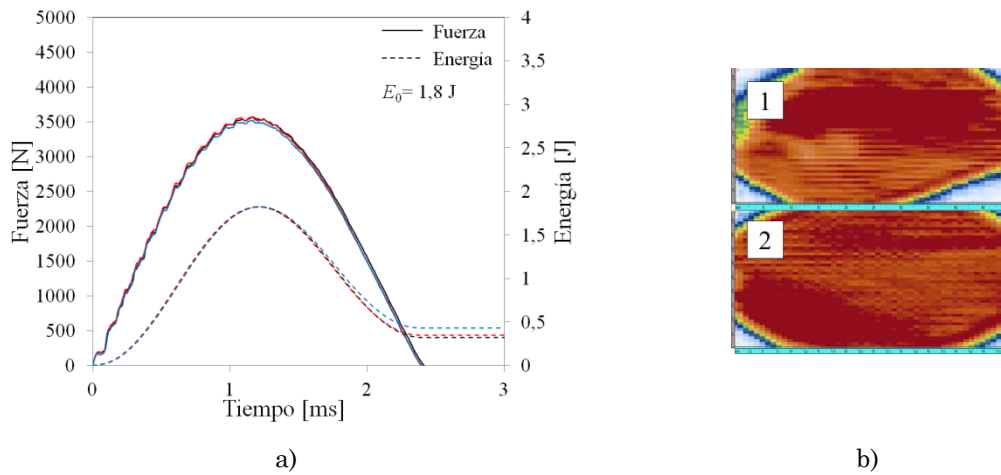


Figura 3.28: (a) Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos del CF-epoxi para una energía de impacto de 1,8 J, y (b) 1 imagen de C-scan de una de las probetas antes de ser ensayada, y 2 después de ser ensayada

Las curvas de $F-t$ para un impacto de 1,9 J (Figura 3.29.(a)) muestran el aspecto típico de una delaminación. Inicialmente la carga incrementa hasta un máximo, tras el que se produce una caída brusca de carga hasta una fuerza de reposo debida a la pérdida de rigidez transversal del laminado. Después de la caída de carga se producen oscilaciones que producen más daño, y finalmente la carga disminuye hasta cero. Las probetas ensayadas no presentan ningún daño a simple vista. Sin embargo, las medidas de C-scan confirman la existencia de delaminación en las tres probetas (Figura 3.29.(b)). Por lo tanto la energía crítica se encuentra en el intervalo comprendido entre 1,8 y 1,9 J. Este intervalo es tan pequeño que no supone un gran error establecer la energía crítica en 1,9 J. La fuerza correspondiente a este nivel energético es el umbral de delaminación (F_d) y toma un valor en torno a $3504 \pm 79 \text{ N}$.

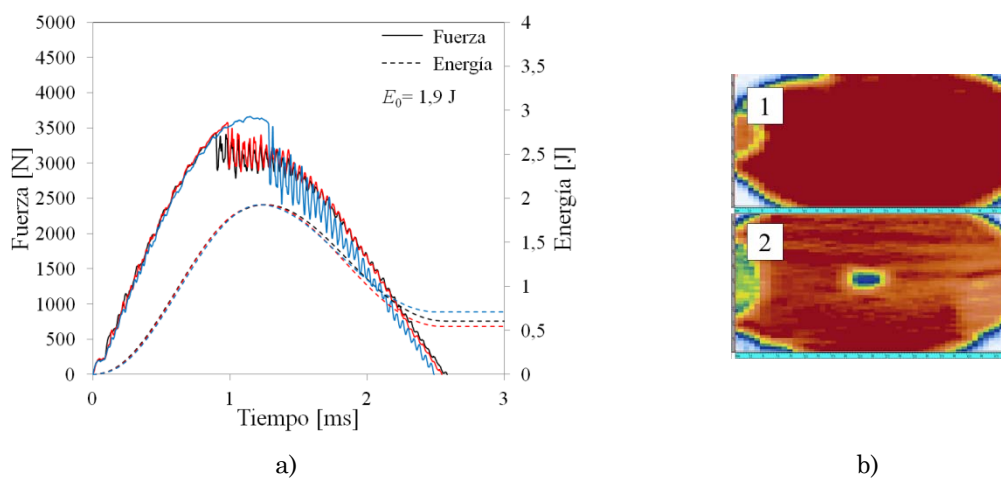


Figura 3.29: (a) Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes al umbral de delaminación del CF-epoxi a 1,9 J de energía de impacto, y (b) 1 imagen de C-scan de una de las probetas antes de ser ensayada, y 2 después de ser ensayada.

En la Figura 3.30.(a) se muestran las curvas de $F-t$ y $E-t$ a una energía de impacto de 0,46 J para el CF-pCBT(SC). Las curvas de $F-t$ parecen ser subcríticas, y así es confirmado por las mediciones de C-scan llevadas a cabo sobre las probetas (Figura 3.30.(b)).

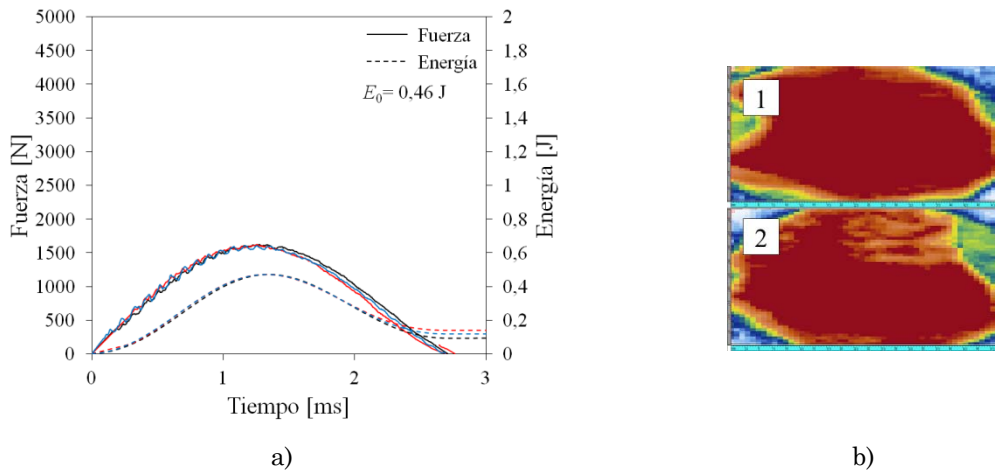


Figura 3.30: (a) Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes a impactos subcríticos del CF-pCBT(SC) para una energía de impacto de 0,46 J, y (b) 1 imagen de C-scan de una de las probetas antes de ser ensayada, y 2 después de ser ensayada.

Las curvas de $F-t$ a 0,62 J (Figura 3.31.(a)) muestran el aspecto típico de un impacto subcrítico. Sin embargo, las medidas de C-scan confirman la existencia de delaminación en las tres probetas (Figura 3.31.(b)). Por lo tanto la energía crítica se encuentra en el intervalo comprendido entre 0,46 y 0,62 J. Siguiendo el mismo criterio que en el caso del CF-epoxi se establece 0,62 J como energía crítica, a la que le corresponde una fuerza de $1760 \pm 35 \text{ N}$.

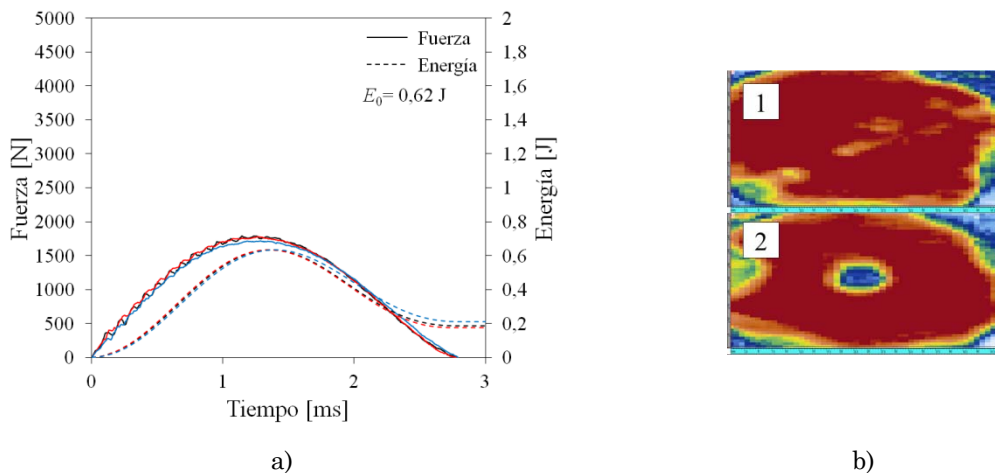


Figura 3.31: (a) Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes al umbral de delaminación del CF-pCBT(SC) a 0,62 J de energía de impacto, y (b) 1 imagen de C-scan de una de las probetas antes de ser ensayada, y 2 después de ser ensayada.

Como ya ha sido mencionado anteriormente no se han podido realizar mediciones de C-scan sobre las probetas de CF-pCBT(LC), así que la energía crítica se ha determinado

mediante las curvas de $F-t$. Las curvas a 0,8 J de energía de impacto (Figura 3.32.(a)) parecen ser subcríticas. En la Figura 3.32.(b) se muestran las correspondientes a una energía de impacto de 1,02 J. Dos de las curvas de $F-t$ muestran el aspecto típico de una delaminación, mientras que la otra parece ser subcrítica. Por lo tanto se establece 1,02 J como la energía crítica. La fuerza correspondiente a este nivel energético se ha calculado haciendo la media entre las fuerzas de iniciación de daño de las curvas con daño y la fuerza máxima de la otra. La fuerza correspondiente al umbral de delaminación del CF-pCBT(LC) toma un valor de 2416 ± 65 N.

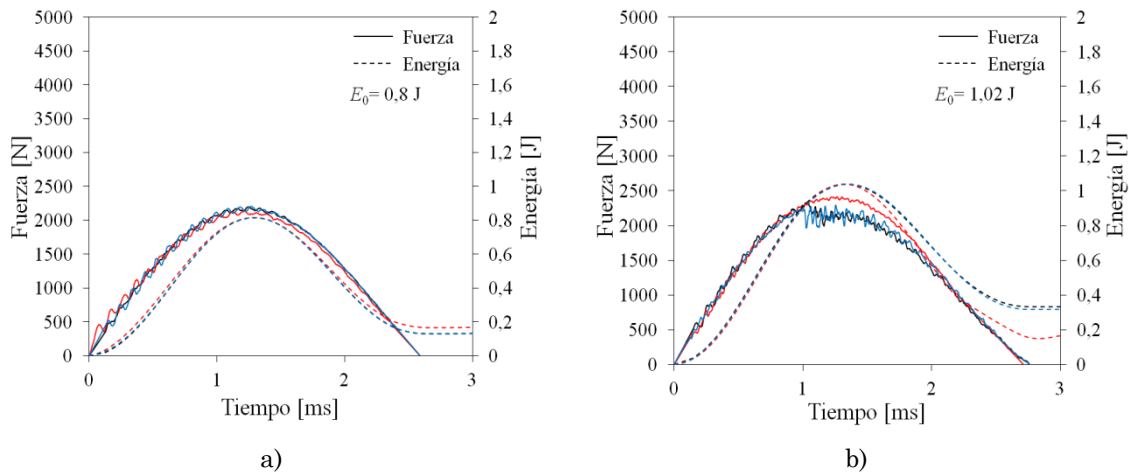


Figura 3.32: Curvas de $F-t$ y $E-t$ correspondientes al CF-pCBT(LC) para una energía de impacto: (a) subcrítica de 0,8 J, y (b) crítica a 1,02 J

Por lo tanto el material compuesto de matriz termoestable presenta el umbral de delaminación más alto y el CF-pCBT(SC) el más bajo (Tabla 3.8).

Tabla 3.8: Energía crítica y fuerza correspondiente al umbral de delaminación.

	E_{cri} (J)	F_d (N)
CF-epoxi	1,9	3504 ± 79
CF-pCBT(SC)	0,62	1760 ± 35
CF-pCBT(LC)	1,02	2416 ± 65

Otro método para obtener la energía crítica consiste en analizar los tiempos de contacto en función de la energía de impacto. En el régimen subcrítico el tiempo de contacto se mantiene casi constante porque está inversamente relacionado con la rigidez estructural efectiva del laminado [Feraboli y Kedward, 2005]. Una vez que comienza el daño el tiempo de contacto empieza a crecer casi linealmente. El daño va aumentando durante el impacto lo que aumenta la flexibilidad de la probeta, por lo tanto también aumenta el tiempo en el que el impactor está en contacto con la probeta. Así, las gráficas de tiempo de contacto en función

de la energía de impacto muestran dos regiones principales, que se encuentran delimitadas por la energía crítica [Feraboli y Kedward, 2004]. En la gráfica de la Figura 3.33 se muestra la evolución del tiempo de contacto en función de la energía de impacto. En ella se ha acotado el intervalo energético en el que se produce el aumento del tiempo de contacto, y la energía crítica estará dentro de este intervalo. El intervalo A para el CF-epoxi entre 1,8 y 1,9 J, el intervalo B para el CF-pCBT(SC) entre 0,46 y 0,62 J, y el intervalo C para el CF-pCBT(LC) entre 0,8 - 1,02 J. La fuerza correspondiente al umbral de delaminación se obtendría de la gráfica de fuerza pico en función de la energía de impacto, siendo igual a la fuerza correspondiente a la energía crítica [Feraboli y Kedward, 2005; Agirregomezkorta et al 2009b].

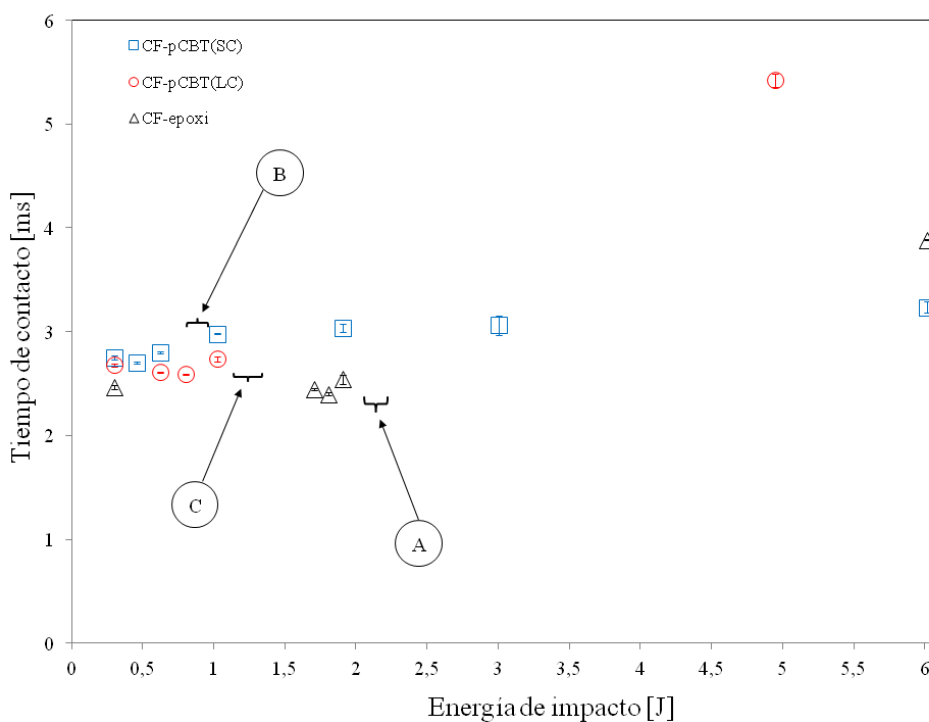


Figura 3.33: Evolución del tiempo de contacto (t_c) en función de la energía de impacto (E_0) para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).

Análisis de los diagramas de fuerza máxima o pico en función de la energía de impacto para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).

Las curvas de fuerza máxima o pico (F_p) en función de la energía de impacto, como la de la Figura 3.34, se dividen en régimen subcrítico y supercrítico por la energía de impacto correspondiente al umbral de daño, también llamada energía crítica. En el régimen subcrítico los valores de la fuerza pico aumentan con la energía de impacto siguiendo una ecuación potencial. Una vez que se alcanza la fuerza correspondiente al umbral de delaminación, los valores comienzan a desviarse y tienden a alcanzar una asíntota horizontal [Feraboli y

Kedward, 2005]. El material compuesto de CF-epoxi presenta un valor medio de fuerza máxima de 4160 ± 72 N. Los valores de F_p y F_d son muy cercanos lo que es un resultado típico para los laminados de epoxi reforzados con fibra de carbono [Pegoretti et al. 2008].

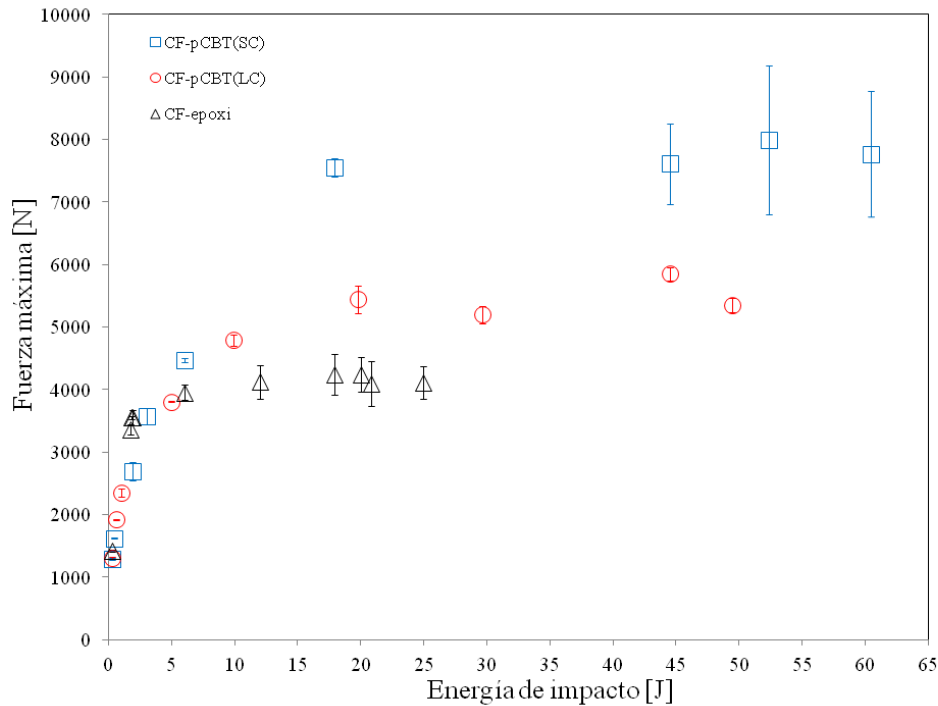


Figura 3.34: Evolución de la fuerza pico (F_p) en función de la energía de impacto (E_0) para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).

El material compuesto de CF-pCBT(SC) presenta un valor de fuerza máxima de 7732 ± 197 N. Al analizar la gráfica (Figura 3.34) se aprecia una gran dispersión en los valores para impactos de alta energía. Esta dispersión se debe a la mala repetitividad de las curvas de $F-t$ para impactos de alta energía, y tiene su origen en el alto contenido de vacíos del CF-pCBT(SC). A estos niveles energéticos las probetas están fracturadas (Figura 3.24.(b) y Figura 3.24.(c)), y por ello la presencia de vacíos adquiere una gran importancia ya que actúan como puntos de iniciación de la fractura. Las micrografías tomadas mediante SEM del CF-pCBT(SC) (Figura 3.11.(b)) muestran un alto contenido de vacíos con una gran dispersión de tamaños, y consecuentemente las probetas con defectos más grandes rompen a F_p más bajas que aquellas que presentan defectos más pequeños. El hecho de que la F_p del CF-pCBT(SC) sea el doble que la del CF-epoxi se debe a su comportamiento a la fractura, y el análisis del comportamiento a *ILSS* de viga corta ayuda a comprenderlo mejor. Por un lado, la naturaleza frágil de la matriz de epoxi produce roturas transversales (Figura 3.12.(b)), y esto somete a las fibras de carbono a tensiones de cortadura elevadas que inducen su rotura prematura. Por otro lado, la mayor ductilidad de la matriz termoplástica del CF-pCBT(SC) permite la deformación plástica induciendo la formación de delaminaciones (Figura 3.13.(b)),

evitando la cizalladura de las fibras de carbono que trabajan a tracción, lo que se traduce en un aumento de la resistencia del material.

Análisis del diagrama del perfil energético para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).

Una vez determinadas la energía crítica y el umbral de daño, se ha procedido a identificar las regiones de penetración y perforación para los laminados fabricados. Para ello se han llevado a cabo una serie de ensayos supercríticos para poder determinar el diagrama correspondiente al perfil energético. En primer lugar se han realizado ensayos a energías muy altas hasta dar con la perforación de las probetas. Una vez se ha dado con la energía de perforación, se ha ido disminuyendo la energía de impacto para dar con el punto donde se igualan la energía de impacto y la energía absorbida, y así determinar la región de perforación. Finalmente, se va reduciendo progresivamente la energía de impacto con el fin de establecer la región de penetración.

En la Figura 3.35 se muestra el perfil energético para el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC), donde se han representado los ensayos más representativos para determinar las tres regiones representativas del comportamiento frente al daño, que han sido explicadas en el apartado 2.4.2. En la región I, la curva se encuentra por debajo de la línea de equienergía, ya que la probeta no es capaz de absorber toda la energía de impacto. El exceso de energía se acumula en la probeta en forma de energía potencial de deformación y produce el rebote del impactor [Aktas et al. 2009]. Diferentes trabajos han demostrado que en esta región la energía absorbida aumenta cuadráticamente con la energía de impacto [Feraboli y Kedward, 2004; Sjöblom et al. 1988]. También se ha demostrado que la energía absorbida está directamente relacionada con la cantidad de daño que se ha generado en la probeta [Sjöblom et al. 1988]. La región I para el CF-epoxi (Región I.(E)) está delimitada por la línea 1, para el CF-pCBT(LC) (Región I.(LC)) por la línea 2, y para el CF-pCBT(SC) (Región I.(SC)) por la línea 3.

En la región II o región de penetración toda la energía de impacto es absorbida por la probeta, y el impactor no rebota. Para los materiales estudiados resulta ser un punto, lo que quiere decir que el impactor prácticamente pasa de rebotar a perforar la probeta. Por lo tanto el umbral de penetración y perforación coinciden en el mismo punto. El umbral de penetración y perforación para el CF-epoxi que se produce a $20,5 \pm 0,2$ J y está representado por el punto A (Región II.(E)), el del CF-pCBT(LC) se produce a $39,2 \pm 0,2$ J y está representado por el punto B (Región II.(LC)), y el del CF-pCBT(SC) se produce a $49,5 \pm 0,4$ J y está representado por el punto C (Región II.(SC)). Por lo tanto el CF-pCBT(SC) absorbe más de un 50% de energía que el CF-epoxi antes de ser penetrado, y más de un 25% que el

CF-pCBT(LC). Las pequeñas diferencias energéticas con respecto a los valores teóricos de energía de impacto se deben al error de posicionamiento de la máquina de caída de dardo. La mayor absorción de energía del CF-pCBT(SC) se debe a su comportamiento a la rotura y puede explicarse por medio del *ILSS*. El CF-pCBT(SC) presenta el valor más bajo de *ILSS* (Tabla 3.3), y el principal efecto de la resistencia interlaminar es la de modificar el modo de fallo bajo condiciones de impacto. A mayor valor de resistencia interlaminar más frágil es la rotura con menor absorción de energía, como en el caso del CF-epoxi. Mientras que la delaminación aparece a valores bajos de resistencia interlaminar absorbiendo mayor cantidad de energía como en el caso del CF-pCBT(SC) [Bader et al. 1973].

Finalmente, en la región III las probetas son perforadas por el impactor. La del CF-epoxi (Región III.(E)) está representada por la región desde la línea 1 en adelante, la del CF-pCBT(LC) (Región III.(LC)) está representada por la región desde la línea 2 en adelante, y la del CF-pCBT(SC) (Región III.(SC)) está representada por la región desde la línea 3 en adelante. Esta región se caracteriza por presentar valores de energía absorbida próximos a los correspondientes al umbral de perforación, ya que una vez se ha perforado la probeta no es posible inducirle más daño [Aktas et al. 2009].

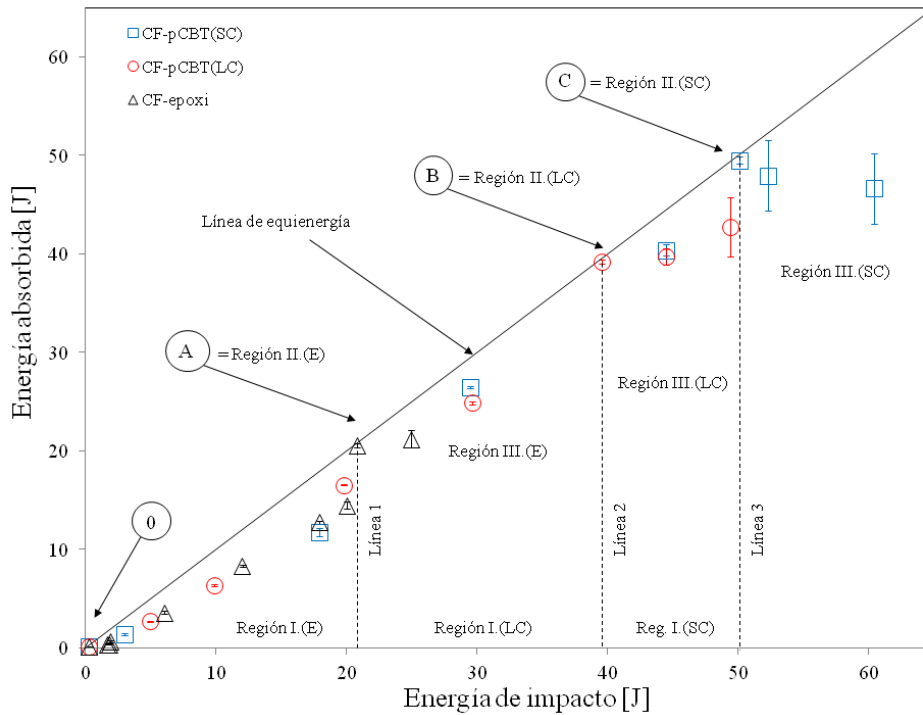


Figura 3.35: Diagrama del perfil energético del CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).

Análisis del diagrama del área delaminada.

En este trabajo, el área delaminada se ha medido mediante C-scan. Por lo tanto, el término área delaminada (A_d) utilizado hace referencia al área delaminada proyectada, y no a la suma de las áreas delaminadas en cada capa. En la tabla 3.9 se muestran los valores medios de área delaminada en función de la energía de impacto.

Tabla 3.9: Energía crítica y fuerza correspondiente al umbral de delaminación.

CF-pCBT(SC)		CF-epoxi	
E_0	A_d	E_0	A_d
[J]	[mm ²]	[J]	[mm ²]
0,62	114,18 ± 6,57	1,90	64,22 ± 15,89
0,80	181,28 ± 44,14	3,01	143,24 ± 2,77
1,90	290,65 ± 20,69	6,01	415,20 ± 23,18
3,01	361,27 ± 28,83	12,02	825,79 ± 43,07
6,01	789,98 ± 31,77	17,90	1096,87 ± 75,59
17,90	1801,50 ± 99,00	20,02	1228,70 ± 91,68

En la Figura 3.35 se muestra la evolución del área delaminada en función de la energía de impacto para el CF-epoxi y el CF-pCBT(SC), ya que no se han podido realizar mediciones del CF-pCBT(LC). Cuando la energía de impacto es igual a la energía crítica se produce la primera delaminación. Las diferencias en la extensión del área dañada tras la primera delaminación se deben a las diferentes energías de fractura (G_{IIC}) de las dos matrices. Sin embargo, el posterior crecimiento del área delaminada no depende significativamente de las propiedades de la matriz [Cartie y Irving, 2002]. Estas afirmaciones se ven respaldadas por los resultados obtenidos, ya que ambos materiales muestran gradientes similares de crecimiento de área delaminada por encima de los valores del umbral de delaminación. A niveles bajos de energía de impacto, la forma del área delaminada es más o menos circular para ambos materiales y se encuentra localizada bajo la zona de contacto con el impactor. Sin embargo, en el caso del CF-epoxi con el aumento de la energía de impacto, esta forma circular se convierte en una forma elongada orientada en las direcciones paralelas a las fibras (0°/90°). Esta delaminación con forma elongada habitualmente suele estar caracterizada por presentar agrietamiento en las capas inferiores (Figura 3.21a y Figura 3.21b), y se cree que este hecho promueve la extensión de la delaminación. Estos resultados están en buen acuerdo con el trabajo llevado a cabo por Hitchen y Kemp [Hitchen y Kemp, 1994], que afirman que la delaminación se inicia en una forma más o menos circular en las capas superiores, y a mayor profundidad su área tiende a crecer y su forma llega a ser de forma

elongada paralela a la dirección de las fibras. Además, también comprobaron que la secuencia de apilamiento de las capas de tejido de carbono unidireccional que forman un laminado de matriz epoxi influye tanto en la forma como en el tamaño máximo del área delaminada.

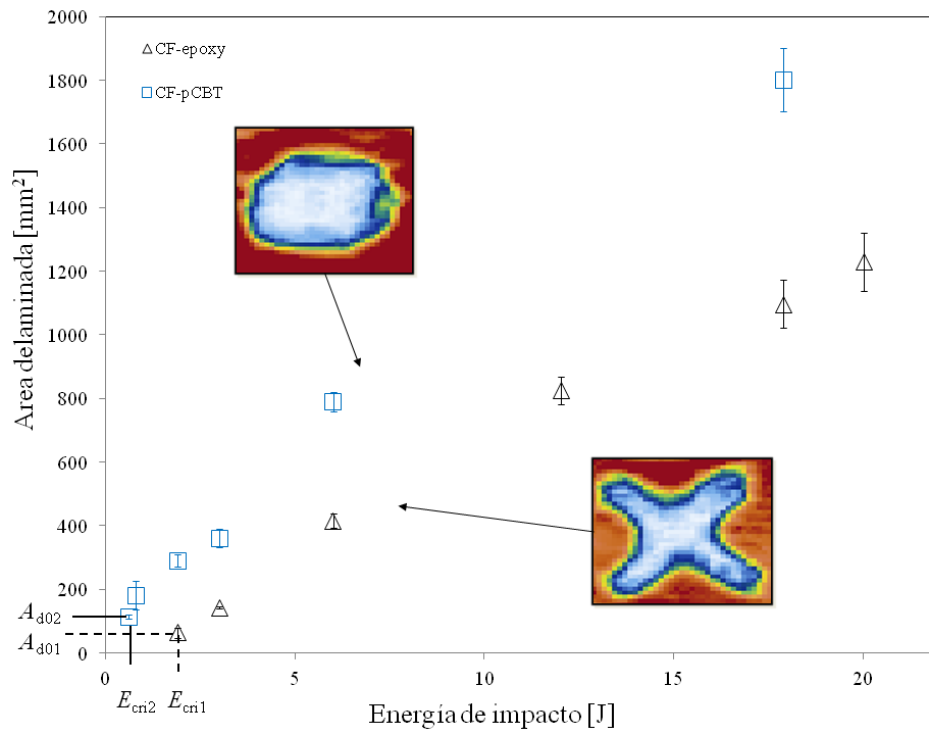


Figura 3.35: Variación del área delaminada (A_d) en función de la energía de impacto (E_0) para el CF-epoxi y el CF-pCBT(SC).

3.2.3 Propiedades residuales a partir de ensayos de impacto biaxial.

Los ensayos han consistido en ensayar cada probeta tres veces. El primer ensayo ha sido subcrítico a una energía de impacto de 0,3 J, posteriormente se ha ensayado a una energía de impacto supercrítica, y finalmente se ha vuelto a ensayar a 0,3 J para establecer las variaciones de fuerza pico y tiempo de contacto debidas a la disminución de la rigidez [Lifschiz et al. 1995]. En la Figura 3.36 se muestran las curvas de $F-t$ obtenidas tras llevar a cabo el ensayo subcrítico sobre las probetas preensayadas. La curva a 0,3 J se toma como referencia para establecer el valor del tiempo de contacto de referencia (t_{0c}) y la fuerza pico de referencia (F_{P0}), y así poder determinar la disminución de la F_P y el tiempo de contacto debido a la pérdida de rigidez (t_{Dc}). Los valores de la F_P y el t_c empiezan a variar únicamente cuando las probetas se preensayan a un valor de energía de impacto igual o mayor a la energía crítica como se esperaba, ya que por debajo de ellas no se produce daño que reduzca la rigidez.

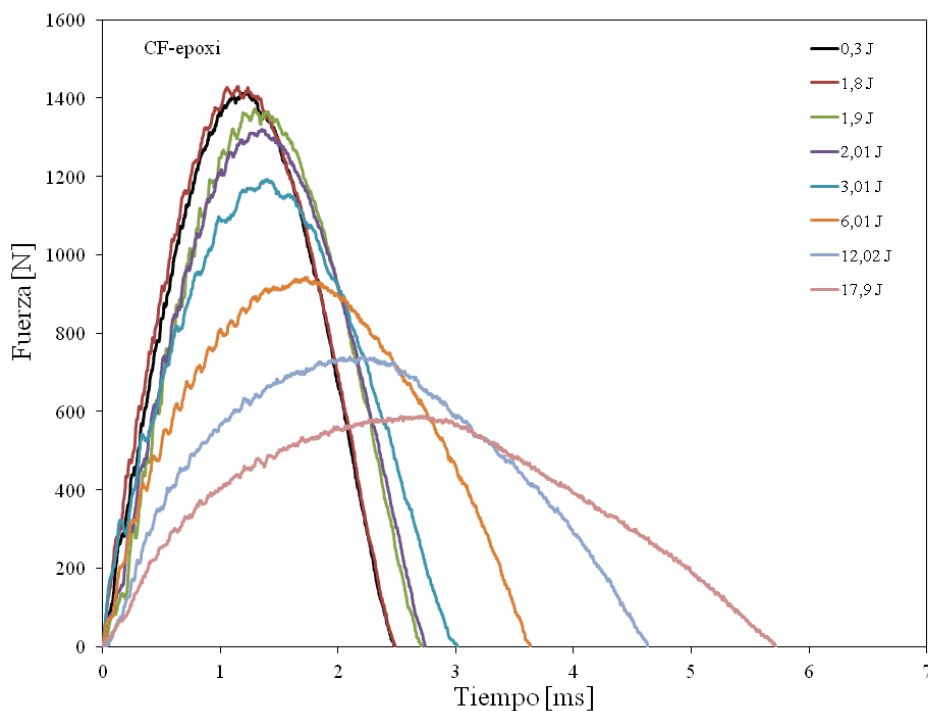


Figura 3.36: Variación de la fuerza F y el tiempo de contacto para un impacto de 0,3 J (t_{Dc}) llevado a cabo sobre probetas de CF-epoxi preensayadas a diferentes energías subcríticas y supercríticas.

En la Tabla 3.10 se resumen los valores de t_{0c} , F_{P0} del ensayo de referencia, así como su variación con el aumento de la energía de impacto (E_0), y la relación de duración del contacto (t_{0c}/t_{Dc}) registrada para los ensayos llevados a cabo sobre el CF-epoxi, CF-pCBT(SC) y CF-pCBT(LC).

Tabla 3.10: Valores de F_P , t_c y (t_{0c}/t_{Dc}) para el: a) CF-epoxi, b) CF-pCBT(SC), y c) CF-pCBT(LC).

a)					b)				
	Energía [J] para inducir daño	E_0 (0,3 J)			Energía [J] para inducir daño	E_0 (0,3 J)			
		F_P	t_c	t_{0c}/t_{Dc}		F_P	t_c	t_{0c}/t_{Dc}	
		[N]	[ms]			[N]	[ms]		
Ref.	0,30	1456	2,48	1	Ref.	0,30	1300	2,81	1
	1,80	1430	2,49	0,997		0,46	1293	2,80	1,006
E_{cri}	1,90	1371	2,71	0,916	E_{cri}	0,62	1261	2,98	0,946
	2,01	1320	2,74	0,906		1,02	1154	3,06	0,919
	3,01	1193	3,01	0,824		1,90	1145	3,15	0,893
	6,01	942	3,63	0,682		3,01	1108	3,29	0,857
	12,02	738	4,63	0,536		6,01	933	4,11	0,685
	17,90	587	5,72	0,434		17,90	738	5,32	0,529

c)				
	Energía [J] para inducir daño	E_0 (0,3 J)		
		F_P	t_c	t_{0c}/t_{Dc}
		[N]	[ms]	
Ref.	0,30	1300	2,66	1
	0,62	1322	2,66	0,999
E_{cri}	1,02	1259	2,97	0,894
	4,94	933	4,13	0,643
	9,89	762	4,77	0,557
	19,78	538	7,76	0,342
	29,66	504	8,69	0,306

La relación entre el tiempo de contacto de referencia, t_{0c} , y el tiempo de contacto para una probeta dañada t_{Dc} , es un indicativo fiable del comportamiento residual del laminado [Feraboli y Kedward, 2004; Feraboli y Kedward, 2005]. Las gráficas que se muestran en la Figura 3.37 tienen el mismo significado que las curvas obtenidas mediante los ensayos de compresión después de impacto (más conocido por sus siglas en inglés CAI: *Compression After Impact*) [Davies et al. 1996; Cartie y Irving, 2002; Sanchez-Saez et al. 2005]. Sin

embargo, este tipo de ensayo presenta la ventaja de ser más rápido y fácil de realizar que el CAI. Los materiales compuestos de matriz pCBT comienzan a perder rigidez a menor energía de impacto que los de epoxi, ya que presentan valores de energía crítica menores. Los tres materiales muestran una gran pérdida de rigidez a energías de impacto muy próximas a la crítica, siendo el CF-pCBT(LC) el que sufre la mayor pérdida de rigidez tras el comienzo del daño seguido por el CF-epoxi. Después de esta primera etapa la pérdida de rigidez se suaviza para los tres materiales. Finalmente, se puede concluir que el CF-pCBT(SC) es el que presenta una pérdida de rigidez menor y más progresiva, sin embargo, también es el primero en sufrir daño.

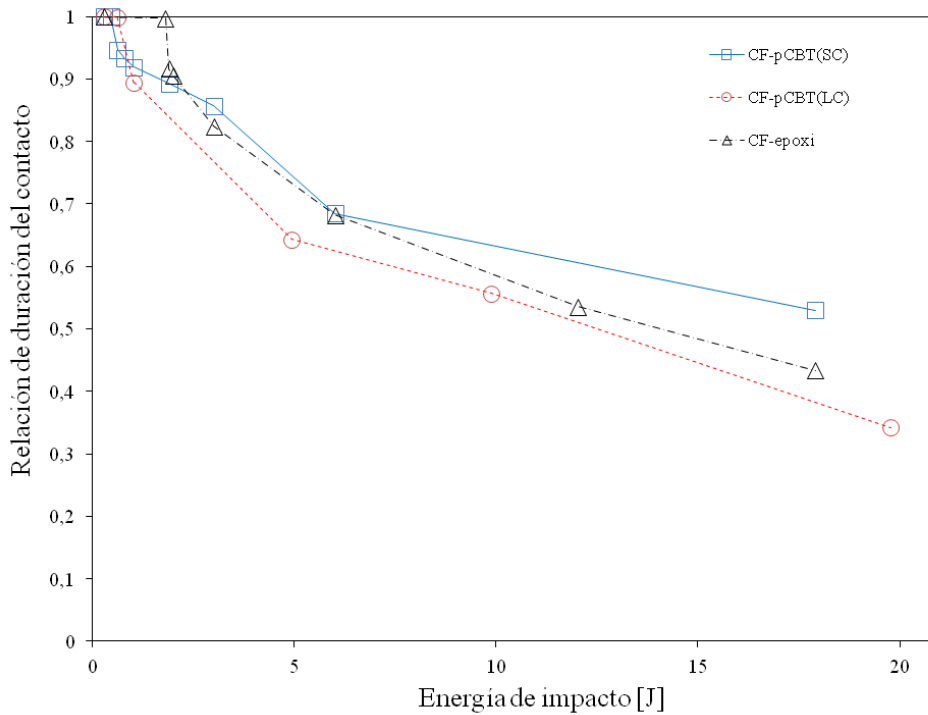


Figura 3.37: Variación de la relación de duración de contacto (t_{0c}/t_{Dc}) en función de la energía de impacto (E_0).

Capítulo 4

Conclusiones

4 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En este capítulo se muestran las conclusiones generales derivadas del trabajo, las aportaciones más relevantes del mismo, así como las posibles líneas futuras del trabajo que permitirían completar el trabajo desarrollado en esta tesis.

4.1 Conclusiones

A continuación se detallan las conclusiones a las que se ha llegado tras el desarrollo de la tesis.

- El sistema de procesado desarrollado permite transformar el CBT mediante transferencia de resina para obtener materiales compuestos reforzados de fibra continua.
- El sistema solo permite procesar el CBT mediante rutas no-isotérmicas.
- El hecho de integrar todo el sistema de procesado en la estufa no permite programar temperaturas diferentes en cada fase (fusión, inyección y molde).
- La microestructura y las propiedades finales de los materiales compuestos de pCBT dependen fuertemente de la historia térmica del proceso.
- La baja viscosidad del CBT permite una buena impregnación del refuerzo y no genera desalineaciones del tejido.
- La presencia de fibra de carbono facilita la cristalización del pCBT, lo que se deduce de la menor tendencia a recrystalizar del pCBT.
- El ciclo corto genera cristales más finos (temperaturas de fusión más bajas) y una tasa de cristalinidad menor.
- El ciclo corto genera porosidad distribuida homogéneamente en las zonas ricas de matriz, mientras que el ciclo largo no presenta porosidad pero si microgrietas. Las porosidades se deben al efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la contracción volumétrica asociada al proceso de cristalización del pCBT.
- La caracterización a impacto biaxial ha demostrado que el material compuesto procesado con el ciclo corto presenta mayores valores de energía de penetración y

fuerza máxima. Lo que se justifica por su mayor ductilidad y la ausencia de microgrietas.

- El patrón de rotura es diferente, ya que en el material compuesto de ciclo corto las fibras de carbono principalmente rompen a tracción, mientras que en el ciclo largo también fallan a cizalladura. Conclusión avalada por los ensayos de *ILSS*.
- Comparando las propiedades a impacto de los materiales compuestos de pCBT con las de matriz epoxi, se concluye que los de matriz pCBT absorben más energía y resisten mayores niveles de esfuerzo, llegando a doblarlos en el caso del material compuesto de pCBT fabricado mediante el ciclo corto. Sin embargo, el umbral de daño de los materiales compuestos de pCBT es ligeramente menor.
- Las propiedades residuales del material compuesto de pCBT obtenido con el ciclo largo son similares a las del material compuesto de epoxi, mientras que el material compuesto de pCBT obtenido mediante ciclo corto tiene un comportamiento ligeramente mejor.

4.2 Aportaciones

Las aportaciones más relevantes derivadas de la investigación desarrollada en esta tesis, han sido las siguientes:

- Caracterización del comportamiento a impacto biaxial de baja energía de un material compuesto de matriz termoplástica pCBT reforzado con tejido plano de fibra de carbono moldeado por VARTM a partir de un CBT® un componente. Los resultados se han comparado con los de un material compuesto de matriz termoestable epoxi reforzado con tejido plano de fibra de carbono moldeado mediante el mismo sistema. El trabajo ha sido publicado en la revista *Composites Part B: Engineering*. [Agirregomezkorta et al. 2012a]
- Comparación del comportamiento a impacto biaxial de baja energía de dos materiales compuestos de matriz pCBT reforzados con fibra de carbono moldeados por VARTM a partir de un CBT® un componente. Uno fabricado con un ciclo térmico con enfriamiento rápido y el otro con enfriamiento lento. Estos resultados han sido aceptados en la revista *Journal of Composite Materials* [Agirregomezkorta et al. 2012b].
- Estudio de la viabilidad del monitorizado mediante fibra óptica del procesado de materiales compuestos de matriz termoplástica pCBT mediante VARTM, cuyos resultados fueron presentados en una comunicación oral en el (COMATCOMP09) V

International Conference on Science and Technology of Composite Materials. [Agirregomezkorta et al. 2009a]

- Aplicación de un método de baja energía para determinar el módulo elástico y el umbral de daño a partir de unos pocos ensayos experimentales de impacto biaxial e impacto-indentación, cuyos resultados fueron presentados en un poster en el (COMATCOMP09) V International Conference on Science and Technology of Composite Materials. [Agirregomezkorta et al. 2009b]
- Estudio del efecto de la velocidad de deformación sobre la resistencia de cortadura interlaminar de los materiales compuestos de matriz termoplástica pCBT y matriz termoestable reforzados con fibra de carbono, cuyos resultados fueron presentados en una comunicación oral en el 17º (ICCM) International Conference on Composite Materials. [Agirregomezkorta et al. 2009c]
- Estudio del efecto del templado de los materiales compuestos de pCBT reforzados con fibra de carbono sobre las propiedades a flexión, cuyos resultados fueron presentados en una comunicación oral en el X Congreso Nacional de Materiales. [Agirregomezkorta et al. 2008]

4.3 *Líneas futuras*

Las principales líneas de investigación que han quedado abiertas tras el desarrollo del presente trabajo de investigación son las siguientes:

- Diseño de un dispositivo de moldeo por transferencia de resina para la resina CBT un componente fuera de la estufa, que permita controlar la temperatura de inyección de la resina y la temperatura del molde independientemente para obtener mejor control de los parámetros de procesado y un rango más amplio de historias térmicas. Además el molde debe estar dotado de un sistema de refrigeración que permita enfriar rápidamente los laminados para mejorar la ductilidad y tenacidad del material compuesto.
- Realizar una caracterización físico-química más exhaustiva (GPC, FTIR, TGA...) de las matrices de pCBT obtenidas con los diferentes ciclos térmicos.
- Monitorizado del proceso mediante sensores dieléctricos.
- Realizar tratamientos termomecánicos post-RTM para aumentar el porcentaje de fibra en volumen, y mejorar la tenacidad.

- Procesar materiales compuestos a partir de un CBT® un componente modificado mediante la adición de epoxi.
- Mejorar propiedades a impacto como la disipación de la energía de impacto y la tolerancia al daño de los materiales compuestos de pCBT fabricando híbridos de fibra de vidrio y carbono.
- Mejorar propiedades a impacto como la disipación de la energía de impacto y la tolerancia al daño de los materiales compuestos de pCBT mediante la introducción de SMA en los materiales compuestos de pCBT en forma de fibra corta y distribuida aleatoriamente.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- Abt, T.; Sánchez-Soto, M.; Illescas, S.; Aurrekoetxea, J. y Sarrionandia, M.: '*Toughening of in situ polymerized cyclic butylene terephthalate by addition of tetrahydrofuran*'. Polymer International, 2010, 60, pp. 549-556.
- Abt, T.; Sánchez-Soto, M. y Martínez de Ilarduya, A.: '*Toughening of in situ polymerized cyclic butylene terephthalate by chain extension with a bifunctional epoxy resin*'. European Polymer Journal (2011), doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.10.017
- Agirregomezkorta, A.; Martínez, A.B.; Sánchez-Soto, M.; Aretxaga, G.; Sarrionandia, M. y Aurrekoetxea, J.: '*Impact behaviour of carbon fibre reinforced epoxy and non-isothermal cyclic butylene terephthalate composites manufactured by vacuum infusion*'. Composites Part B, 2012a, 43, pp. 2249-2256.
- Agirregomezkorta, A.; Güemes, A.; Fernández-López, A.; Sarrionandia, M. y Aurrekoetxea, J.: '*Set-up and monitoring of the processing of thermoplastic matrix composites by RTM using optical fibre*'. Proceedings of the V International Conference on Science and Technology of Composite Materials (COMATCOMP09), Donostia (2009a), pp. 277-284.
- Agirregomezkorta, A.; Martínez, A.B. Aretxaga, G.; Sarrionandia, M. y Aurrekoetxea, J.: '*Low energy impact of carbon fibre reinforced pCBT matrix composites moulded by vacuum assisted resin transfer moulding (VA-RTM)*'. Proceedings of the V International Conference on Science and Technology of Composite Materials (COMATCOMP09), Donostia (2009b), pp. 1125-1128.
- Agirregomezkorta, A.; Zurbitu, J.; Aretxaga, G.; Sarrionandia, M. y Aurrekoetxea, J.: '*Strain rate effect on interlaminar shear strength of carbon fibre reinforced pCBT and epoxy composites*'. Proceedings of the 17th International Conference of Composites Materials (ICCM-17), Edinburgh (2009c), F7:17.
- Agirregomezkorta, A.; Hoyos, G.; Aretxaga, G.; Sarrionandia y M.; Aurrekoetxea, J.: '*Propiedades mecánicas de composites de pCBT/fibra de carbono fabricados mediante RTM*'. Anales del X Congreso Nacional de Materiales (SEMAT), Donosti, 2008, pp 711-715.
- Aktas, M.; Atas, C.; Isten, B.M. y Karakuzu, R.: '*An experimental investigation of the impact response of composite laminates*'. Composite Structures, 2009, 87, pp. 307-313.
- Aleszka, J.C.: '*Low energy impact behavior of composite panels*'. Journal of Testing and Evaluation, 1978, 6, pp. 202-210.
- Archer, E.; Mallon, P.; McIlhagger, A.T.; McIlhagger, R.; Quinn, J.P. y Ó Brádaigh, C.: '*Monitoring the degree of conversion of cyclic butylene terephthalate using dielectric analysis*'. Polymer and Polymer Composites, 2008, 16, pp. 365-373.
- Archer, E.; McIlhagger, A.; McIlhagger, R.; Mallon, P. y Ó Brádaigh, C.: '*Industrial cure monitoring of CBT using DEA for wind energy*'. International Journal Materials Science and Surface Engineering, 2009, 2, pp. 91-98.

- Aurrekoetxea, J.; Zurbitu, J.; Ortiz de Mendivil, I. y Agirregomezkorta, A.: '*Effect of superelastic shape memory alloy wires on the impact behavior of carbon fiber reinforced in situ polymerized poly(butylene terephthalate) composites*'. Material Letters, 2011, 65, pp. 863-865.
- AXSON. epo5015-5014-5016-gb. Catálogo. AXSON, 2007.
- Baets, J.: '*Toughening of in-situ polymerized cyclic butyleneterephthalate for use in continuous reinforced thermoplastic composites*'. Tesis doctoral, Katholieke University of Leuven, 2008.
- Baets, J.; Godora, A.; Devaux, J. y Verpoest, I.: '*Toughening of glass fiber reinforced composites with a cyclic butylene terephthalate matrix by addition of polycaprolactone*'. Composites: Part A, 2008, 39, pp. 13-18.
- Baets, J.; Godora, A.; Devaux, J. y Verpoest, I.: '*Toughening of polymerized cyclic butylene terephthalate with carbon nanotubes for use in composites*'. Composites Part A, 2008b, 39, pp. 1756-1761.
- Baets, J.; Godora, A.; Devaux, J. y Verpoest, I.: '*Toughening of isothermally polymerized cyclic butylene terephthalate for use in composites*'. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95, pp. 346-352.
- Baets, J.; Devaux, J. y Verpoest, I.: '*Toughening of basalt fiber-reinforced composites with a cyclic butylene terephthalate matrix by a nonisothermal production method*'. Advances in Polymer Technology, 2010b, 29, pp. 71-79.
- Bader, M.G.; Bailey, J.E. y Bell, I.: '*The effect of fibre-matrix interface strength on the impact and fracture properties of carbon-fibre-reinforced epoxy resin composites*'. Journal of Physics part D: Applied Physics, 1973, 6, pp. 572-586.
- Bahloul, W.; Bounor-Legaré, V.; Fenouillot, F. y Cassagnau, P.: '*EVA/PBT nanostructured blends synthesized by in situ polymerization of cyclic CBT (cyclic butylene terphthalate) in molten EVA*'. Polymer, 2009, 50, pp. 2527-2534.
- Bahr, S.R.: '*Mining new opportunities with cyclic polyesters*'. Proceedings of the Conference Functional Fillers for Plastics 01. Atlanta, Sep 10-12, 2001.
- Balogh, G. y Czigany, T.: '*Effect of air humidity on the mechanical properties of in-situ polymerized cyclic butylene terephthalate matrix composites*'. Materials Science Forum, 2010, 659, pp. 1-5.
- Barbero, E.J.: '*Introduction to composite materials design*'. Second edition. Philadelphia: Taylor and Francis, 1999.
- Berti, C.; Binassi, E.; Colonna, M.; Fiorini, M.; Zuccheri, T.; Karanam, S. y Brunelle, D.J.: '*Improved dispersion of clay platelets in poly(butylene terephthalate) nanocomposite by ring-opening polymerization of cyclic oligomers: effect of the processing conditions and comparison with nanocomposites obtained by melt intercalation*'. Journal of Applied polymer Science, 2009, 114, pp. 3211-3217.
- Bourban, P.E.: '*Liquid molding of thermoplastic composites*'. Comprehensive Composite Materials, 2000, pp. 965-977.

- Brunelle, D.J.; Bradt, J.E.; Serth-Guzzo, J.; Takekoshi, T.; Evans, T.L.; Pearce, E.J. y Wilson, P.R.: '*Semicrystalline polymers via ring-opening polymerization: Preparation and polymerization of alkylene phthalate cyclic oligomers*'. *Macromolecules*, 1998, 31, pp. 4782-4790.
- Cantwell, W.J.: '*Geometrical effects in the low velocity impact response of GFRP*'. *Composites Science and Technology*, 2007, 67, pp. 1900-1908.
- Cartié, D.D.R. y Irving, P.E.: '*Effect of resin and fibre properties on impact and compression after impact performance of CFRP*'. *Composites: Part A*, 2002, 33, pp. 483-493.
- Centeno, A.; Viña, J.A.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M. y Menéndez, R.: '*Influence of titanium carbide on the interlaminar shear strength of carbon fibre laminate composites*'. *Composites Science and Technology*, 2011, 71, pp. 101-106.
- Cessna, L.C.; Lehane, J.P.; Ralston, R.H. y Prindle, T.: '*The development of an instrumented projectile impact test: Data on glass-reinforced and impact-modified polypropylene*'. *Polymer Engineering and Science*, 1976, 16, pp. 419-425.
- Chen, H.; Yu, W. y Zhou, C.: '*Entropically-driven ring-opening polymerization of cyclic butylene terephthalate: Rheology and Kinetics*'. *Polymer Engineering and Science*, 2012, 52: pp. 91-101.
- Corum, J.M.; Battiste, R.L. y Ruggles-Wrenn, M.B.: '*Low-energy impact effects on candidate automotive structural composites*'. *Composites Science and Technology*, 2003, 63, pp. 755-69.
- Cusano, A.; Breglio, G.; Giordino, M.; Calabrò, A.; Cutolo, A. y Nicolais, L.: '*An optoelectronic sensor for cure monitoring in thermoset-based composites*'. *Sensors and Actuators*, 2000, 84, pp. 270-275.
- Daniels, B.K.; Harakas, N.K. y Jackson, R.C.: '*Short beam shear tests of graphite fiber composites*'. *Fibre Science and Technology*, 197, 3, pp. 187-208.
- Davies, G.A.O.; Hitchings, D. y Zhou, G.: '*Impact damage and residual strength of woven fabric glass/polyester laminates*'. *Composites: Part A*, 1996, 27A, pp. 1147-1156.
- Durai Prabhakaran, R.T.; Logstrup Andersen, T. y Lystrup, A.: '*Glass/CBT laminate processing and quality aspects*'. *Proceedings of the Conference FPCM10*. Monte Verita, July 11-15, 2010.
- Feraboli, P. y Kedward, K.T.: '*Four-point bend interlaminar shear testing of uni- and multi-directional carbon/epoxy composite system*'. *Composites Part A*, 2003, 34, pp. 1265-71.
- Feraboli, P. y Masini, A.: '*Development of carbon/epoxy structural components for a high performance vehicle*'. *Composites Part B*, 2004; 35: pp. 323-330.
- Feraboli, P. y Kenward, K.T.: '*Enhanced evaluation of the low velocity impact response of composite plates*'. *AIAA Journal*, 2004b, 42, pp. 2143-2152.
- Feraboli, P. y Kedward, K.T.: '*A new composite structure impact performance assessment program*'. *Composites Science and Technology*, 2006, 66, pp. 1336-1347.
- González, E.V.; Maimí, P.; Camanho, P.P.; Lopes, C.S. y Blanco, N.: '*Effects of ply clustering in laminated composites plates under low-velocity impact loading*'. *Composite Science and Technology*, 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.12.018

- Grellmann, W.; Seidler, S. y Hesse, W.: 'Procedure for determining the crack resistance behaviour using the instrumented impact test'. Proceedings of the conference MPK-ICIT: 2001-11. Merseburg.
- Hakmé, C.; Stevenson, I.; Maazouz, A.; Cassagnau, P.; Boiteux, G. y Seytre, G.: 'In situ monitoring of cyclic butylene terephthalate polymerization by dielectric sensing'. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353, pp. 4362-4365.
- Hallet, S.R.; Ruiz, C. y Hardling, J.: 'The effect of strain rate on the interlaminar shear strength of a carbon/epoxy cross-ply laminate: comparison between experiment and numerical prediction'. Composites Science and Technology, 1999, 59, pp. 749-758.
- Harsch, M.; Karger-Kocsis, J. y Herzog, F.: 'Monitoring of cure-induced strain of an epoxy resin by fiber bragg grating sensor'. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 107, pp. 719 -725.
- Harsch, M.,; Karger-Kocsis, J. y Apostolov, A.A.: 'Crystallization-induced shrinkage, crystalline, and thermomechanical properties of in situ polymerized cyclic butylenes terephthalate'. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108, pp.1455-1561.
- HEXCEL. HexForce® and HexPly® Industrial Selector Guide. Catálogo. HEXCEL, 2008.
- Hitchen, S.A. y Kemp, M.J.: 'The effect of stacking sequence on impact damage in a carbon fibre/epoxy composite'. Composites, 1994, 26, pp.207-214.
- Hoyos, G.: 'Diseño de proceso de transformación para materiales compuestos de matriz termoplástica'. Proyecto final de carrera de ingeniería industrial, Mondragon Unibertsitatea, 2007.
- Hull, D.: 'Matrix-dominated properties of polymer matrix composite materials'. Materials Science and Engineering A, 1994, 184, pp.173-183.
- Jiang, Z.; Siengchin, S.; Zhou, L.M.; Steeg, M. y Karger-Kocsis, J.: 'Poly(butylene terephthalate nanocomposites/silica nanocomposites prepared from cyclic butylene terephthalate'. Composites: Part A, 2009, 40, pp. 273-278.
- Judd, N.C.W. y Wright, W.W.: 'Voids and their effects on the mechanical properties of composites-an appraisal'. SAMPE Journal, 1978, 14, pp. 10-14.
- Karbhari, V.M. y Rydin, R.W.: 'Impact characterization of RTM composites-II: Damage mechanism and damage evolution in plain weaves'. Journal of Materials Science, 1999, 34, pp. 5641-5648.
- Karger-Kocsis, J.; Shan, P.P.; Mohd Ishak, Z.A. and Rösch, M.: 'Melting and crystallization of in-situ polymerized cyclic butylene terephthalates with and without organoclay: a modulated DSC study'. Express Polymer Letters, 2007, 1, pp. 60-68.
- Karger-Kocsis, J.; Felhós, D.; Bárany, T. y Czigány, T.: 'Hybrids of HNBR and in situ polymerizable cyclic butylene terephthalate oligomers: properties and dry sliding behavior'. Express Polymer Letters, 2008, 2, pp. 520-527.
- Kelkar, A.D.; Tate, J. y Chaphalkar, P.: 'Performance evaluation of VARTM manufactured textile composites for the aerospace and defense applications'. Materials Science and Engineering B, 2006, 132, pp. 126-28.

- Kim, J.; Shioya, M.; Kobayashi, H.; Kaneko, J. y Kido, M.: '*Mechanical properties of woven laminates and felt composites using carbon fibers Part 2: interlaminar properties*'. Composites Science and Technology, 2004, 64, pp. 2231-2238.
- Kreger, S.; Gifford, D.K.; Soller, B.J.; Wolfe, M.S. y Froggatt, M.E.: '*Fiber calibration for distributed fiber-optic strain and temperature measurements using the optical backscatter reflectometer*'. Informe inédito, Luna Technologies, 2005.
- Lanciano, G.; Greco, A.; Maffezzoli, A. y Mascia, L.: '*Effects of thermal history in the ring opening polymerization of CBT and its mixture with montmorillonite on the crystallization of the resulting poly(butylene terephthalate)*'. Thermochimica, 2009, 493, pp. 61-67.
- Li, M.; Matsuyama, R. y Sakai, M.: '*Interlaminar shear strength of C/C-composites : the dependence on test methods*'. Carbon, 1999, 37, pp. 1749-1757.
- Lifschiz, J.; Gov, M. y Gandelsman, M.: '*Instrumented low-velocity impact of CFRP beams*'. International Journal of Impact Engineering, 1995, 21, pp. 201-215.
- Lohmiller, J. y Winckler, S.: '*Thermoplastic resin transfer molding-based on a cyclic form of polybutylene terephthalate*'. Proceedings of the Conference SAMPE04, Long beach, may 16-20 2004.
- Long, A.C.: '*Design and manufacture of textile composites*'. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2005.
- Lopez-Arraiza, A.; Amenabar, I.; Agirregomezkorta, A.; Sarrionandia, M. y Aurrekoetxea, J.: '*Experimental analysis of drilling damage in carbon-fiber reinforced thermoplastic laminates manufactured by resin transfer molding*'. Journal of Composite Materials, 2011, 0, pp. 1-9.
- Luisier, A.; Manson, J.A.E. y Bourban, P.E.: '*Initiation mechanisms of an anionic ring-opening polymerization of Lactam-12*'. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 40, pp. 3406-3415.
- Luisier, A.; Bourban, P.E. y Manson, J.A.E.: '*Reaction injection pultrusion of PA12 composites: process and modelling*'. Composites: Part A, 2003, 34, pp. 583-595.
- Manson, J.A.E.; Wakeman, M.D. y Bernet, N.: '*Composite Processing and Manufacturing-an overview*'; Comprehensive Composite Materials, 2000, pp. 577-607.
- Mäder, E.; Gao, S.L.; Plonka, R. y Wang, J.: '*Investigation on adhesion, interphases and failure behaviour of cyclic butylene terephthalate (CBT®)/glass fiber composites*'. Composites Science and Technology, 2007, 67, pp. 3140-3150.
- Martínez, A.B.; Sánchez-Soto, M.; Velasco, J.I.; Maspoch, M.Ll.; Santana, O.O. y Gordillo, A.: '*Impact characterization of a carbon fiber-epoxy laminate using a nonconservative model*'. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97, pp. 2256-2263.
- Mathot, Vincent B.F.: '*Calorimetry and thermal analysis of polymers*'. Dublin: Carl Hanser Verlag, 1994.
- Miller, S.: '*Macrocyclic polymers from cyclic oligomers of poly(butylene terephthalate)*'. Tesis doctoral, University of Massachusetts, 1998.

- Miller, A. y Gibson, A. G.: *'Impregnation techniques for thermoplastic matrix composites'*. Polymers and Polymer Composites, 1996, 4, pp. 459-481.
- Mohd Ishak, Z.A.; Shang, P.P. y Karger-Kocsis, J.: *'A modulated DSC study on the in situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers'*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 84, pp. 637-641.
- Mohd Ishak, Z.A.; Gatos, K.G. y Karger-Kocsis, J.: *'On the in-situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers: DSC and rheological studies'*. Polymer Engineering and Science, 2006b, 46, pp. 743-750.
- Mohd Ishak, Z.A.; Leong, Y.W.; Steeg, M. y Karger-Kocsis, J.: *'Mechanical properties of woven glass fabric reinforced in situ polymerized poly(butylene terephthalate) composites'*. Composites Science and Technology, 2007, 67, pp. 390-98.
- Ó Máirtín, P.; McDonnell, P.; Connor, M.T.; Eder, R. y Ó Brádaigh, C.M.: *'Process investigation of a liquid PA-12/carbon fibre moulding system'*. Composites: Part A, 2001, 32, pp. 915-23.
- Pang, K.; Kotek, R. y Tonelli, A.: *'Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters'*. Progress in Polymer Science 2006, 31, pp. 1009-37.
- Parton, H. y Verpoest, I.: *'In situ polymerisation of thermoplastic composites based on cyclic oligomers'*. Polymer Composites, 2005, 26, pp. 60-65.
- Parton, H.; Baets, J.; Lipnik, P.; Goderis, B.; Devaux, J. y Verpoest, I.: *'Properties of poly(butylene terephthalate) polymerized from cyclic oligomers and its composites'*. Polymer, 2005b, 46, pp. 9871-9880.
- Parton, H.: *'Characterisation of the in-situ polymerisation production process for continuous fibre reinforced thermoplastics'*. Tesis doctoral, Katholieke University of Leuven, 2006.
- Pegoretti, A.; Cristelli, I. y Migliaresi, C.: *'Experimental optimization of the impact energy absorption of epoxy-carbon laminates through controlled delamination'*. Composites Science and Technology, 2008, 66, pp. 2653-2662.
- Pompe, C.; Haudler, L. y Winter, W.: *'Investigations of the equilibrium melting temperature in PBT and PC/PBT blends'*. The Journal of Polymer Science: Polymer Physics, 1996, 34, pp. 211-219.
- Potter, K.D.: *'The early history of resin transfer molding process for aerospace applications'*. Composites: Part A, 1999, 30, pp. 619-21.
- Ray, B.C.: *'Effects of crosshead velocity and sub-zero temperature on mechanical behavior of hygrothermally conditioned glass fibre reinforced epoxy composites'*. Material Science and Engineering A, 2004, 379, pp. 39-44.
- Ramakrishna, S.: *'Microstructural design of composite materials for crashworthy structural applications'*. Materials and Design, 1997, 18, pp. 167-73.
- Rokman, K. y Hanitzsch, O.: *'Thermoplastic composites: sustainable technology and wind energy by Ahstrom/Cyclics'*. Inédito, Cyclics Corporation, 2007.
- Ruiz, E. y Leclerc, J.S.: *'Porosity reduction using optimized flow velocity in resin transfer molding'*. Composites: Part A, 2008, 39, pp. 1859-1868.

- Salehi-Khojin, A.; Bashirzadeh, R.; Mahinfalah, M. y Nakhaei-Jazar, R.: '*The role of temperature on impact properties of kevlar/fiberglass composite laminates*'. Composites: Part B, 2006, 37, pp. 593-602.
- Sanchez-Saez, S.; Barbero, E.; Zaera, R y Navarro, C.: '*Compresion after impact of thin composite laminate*'. Composites Science and Technology, 2005, 65, pp. 1911-1919.
- Savadori, A.: '*Impact testing of plastics: present knowledge*'. Polymer Testing, 1985, 5, pp. 209-241.
- Sjöblom, P.; Hartness, T. y Corbell, T.M.: '*On low velocity impact testing of composite materials*'. Journal of Composite Materials, 1988, 22, pp. 30-52.
- Steege, M.; Mitschang, P.; Chakraborty, P. y Hartmann, T.: '*Modeling the viscosity and conversion of in-situ polymerizing PBT using empirical data*'. Proceedings of the conference ICCM-17. Edinburgh, July 27-31 2009.
- Shin, K.C.; Lee, J.J.; Kim, K.H.; Song, M.C. y Huh, J.S.: '*Axial crush and bending collapse of an aluminum/GFRP hybrid square tube and its energy absorption capability*'. Composite Structures, 2002, 57, pp. 279-287.
- Sjöblom, P.; Hartness, T. y Corbell, T.M.: '*On low velocity impact testing of composite materials*'. Journal of Composite Materials, 1988, 22, pp. 30-52.
- Soller, M.J.; Wolfe, M. y Froggatt, M.E.: '*Polarization resolved measurement of Rayleigh backscatter in fiber-optic components*'. Proceedings of the National Fiber Optic Engineers Conference (NFOEC). Anaheim, March 6-11, 2005.
- Van Rijswijk, K. y Bersee, H.E.N.: '*Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview*'. Composites: Part A, 2007, 38, pp. 666-681.
- Verrey, J.; Wakeman, M.D.; Michaud, V. y Manson, J.A.E.: '*Manufacturing cost comparison of thermoplastic and thermoset RTM for an automotive floor pan*'. Composites: Part A, 2006, 37, pp. 9-22.
- Wakeman, M.D.; Zingraff, L.; Bourban, P.E.; Blanchard, P. y Manson, J.A.E.: '*Stamp forming of carbon fibre/PA12 composites – A comparison of a reactive impregnation process and a commingled yarn system*'. Composites Science and Technology, 2006, 66, pp. 19-35.
- Zoller, P.: '*Instrumentation for impact testing of plastics*'. Polymer Testing, 1983, 3, pp. 197-208.
- Zhoe, G.; Green, E.R. y Morrison, C.: '*In-plane and interlaminar shear properties of carbon/epoxy laminates*'. Composites Science and technology, 1995, 55, pp. 187-193.
- Zhu, J.; Imam, A.; Crane, R.; Lozano, K.; Khabashesku, V.N. y Barrera, E.V.: '*Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength*'. Composites Sciences and Technology, 2007, 67, pp. 1509-1517.