



Universidad
Carlos III de Madrid

INGENIERÍA INDUSTRIAL

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

PROYECTO FIN DE CARRERA

“Curado de una Resina Epoxi con nanotubos de carbono, en molde grande y por calentamiento por efecto Joule”

Autor: Santiago de Mata Pastrana

Director del proyecto: Juan Pedro Fernández

Codirector del proyecto: Juan Carlos Rubalcaba

Tutora: Verónica San Miguel

Marzo 2014

AGRADECIMIENTOS

A Juan Pedro Fernández, mi director del proyecto, por esforzarse en transmitirme sus amplios conocimientos y su experiencia, por su paciencia y dedicación, por su gran profesionalidad, por haberme ayudado absolutamente todos los días desde que entre a IMDEA MATERIALES, y por hacer que me interese por ese mundo.

A Juan Carlos Rubalcaba, mi codirector del proyecto, por la gran ayuda que me ha prestado en el ámbito electrónico y por las grandes ideas que ha aportado a este proyecto. Sin él, no hubiera sido posible llevarlo a cabo.

A Juan José Vilatela, director del equipo de nanocompuestos multifuncionales de IMDEA MATERIALES, por darme la posibilidad de investigar este proyecto en el ámbito empírico, por sus importantes contribuciones intelectuales, y por haberme ayudado siempre que lo he necesitado a pesar de su limitado tiempo disponible.

También querría agradecer su ayuda incondicional al resto del equipo de nanocompuestos multifuncionales de IMDEA MATERIALES.

A toda mi familia, por el empeño, dedicación y paciencia con las que me han apoyado a lo largo de mi formación. Sin ellos, nada de esto hubiera sido posible. Agradecer especialmente a mi madre Covadonga, a mi abuela Raimunda, a mis tíos, Marta y Lisardo, y a mis hermanos. Por último acordarme de los que ya no están aquí, mi abuelo Juan y mi tío Paco.

Contenido

RESUMEN.....	XII
ABSTRACT	XIV
GLOSARIO	XVI
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 MATERIALES COMPUESTOS.....	1
1.1.1 Tipos de matrices	2
1.1.1.1 Matrices metálicas	2
1.1.1.2 Matrices cerámicas.....	2
1.1.1.3 Matrices poliméricas, resinas epoxi	3
1.1.1.4 Tipos de fibras	6
1.1.1.5 Tipos de partículas. Nanotubos de Carbono	7
1.2 MÉTODOS DE CURADO DE RESINAS EPOXI.....	9
1.3 OBJETIVOS	10
CAPÍTULO 2. MÉTODO EXPERIMENTAL	13
2.1 PREPARACIÓN DEL MOLDE	13
2.1.1 Pesado	13
2.1.2 Desgasificado.....	13
2.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	14
2.2.1 Componentes de la muestra.....	14
2.2.2 Pesado	14
2.2.3 Dispersión.....	15
2.2.4 Moldeado y mezclado.....	16
2.2.5 Proceso de precalentamiento.	16
2.3 COMPONENTES DEL CIRCUITO ELECTRÓNICO DEL SISTEMA DE CURADO POR CALENTAMIENTO POR EFECTO JOULE	16
2.3.1 Termopares	16
2.3.2 Relés de estado sólido	17
2.3.3 Protecciones.....	18
2.3.4 Electroodos.....	19
2.3.5 DAC multifunción	19
2.3.6 Módulo de entrada de termopares.	20
2.4 INSTRUMENTACIÓN ELECTRÓNICA	20
2.4.1 Pirómetro.....	20
2.4.2 Multímetro.....	21
2.5 CARACTERIZACIÓN.....	21
2.5.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	21
2.5.2 Análisis termogravimétrico.....	23
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	25
3.1 SISTEMA ELECTRÓNICO Y DE CONTROL DE CALENTAMIENTO POR EFECTO JOULE.....	25

3.1.1	Hardware	25
3.1.1.1	Circuito de potencia	25
3.1.1.2	Circuito de control	26
3.1.2	Software	28
3.1.2.1	Regulador PI	30
3.1.2.2	Señal PWM	31
3.1.3	Modificación del sistema de curado por calentamiento por efecto Joule.	32
3.2	DESARROLLO DE UNA CONFIGURACIÓN ÓPTIMA PARA LAS PAREJAS DE ELECTRODOS.	34
3.2.1.1	Sistema con una pareja de electrodos	34
3.2.1.2	Sistema con una pareja de electrodos al que se le aplica un preproceso de calentamiento. Fundamentos de la variación de la resistencia con la temperatura y su efecto en la muestra.....	36
3.2.1.3	Sistema con dos parejas de electrodos.....	47
3.2.1.4	Sistema con tres electrodos	53
3.3	DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DEL GRADO DE CURADO DE LAS MUESTRAS SOMETIDAS A CALENTAMIENTO POR EFECTO JOULE	55
3.3.1.1	Grado de curado calentando con el sistema de una pareja de electrodos	56
3.3.1.2	Grado de curado calentando con el sistema de una pareja de electrodos y con el preproceso de calentamiento	58
3.3.1.3	Grado de curado calentando con el sistema de dos parejas de electrodos. ...	60
3.3.1.4	Grado de curado calentando con el sistema de tres electrodos	62
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....		65
CAPÍTULO 5. REFERENCIAS		69

Lista de Tablas

Tabla 1: Propiedades de los CNTs y de otros materiales típicos.	8
Tabla 2: Ciclo de calandrado.	15

Lista de Figuras

Figura 1. Comparación relativa de algunas propiedades de materiales compuestos con respecto al acero y al aluminio [22].....	2
Figura 2. Síntesis de una resina epoxi a partir de bisfenol A y epiclohidrina en presencia de hidróxido de sodio [11].....	4
Figura 3. Representación del proceso de curado de polímero termoestable en dos dimensiones. a) Prepolímeros. b) Crecimiento lineal y ramificación por debajo de punto de gel. c) Formación de un gel, reticulación incompleta. d) Termoestable, curado total [12].....	5
Figura 4. Formación de un nanotubo de carbono a partir de una lámina de grafeno.	8
Figura 5. Curva de percolación típica de un material compuesto epoxi/CNTs [23].....	9
Figura 6. Cámara de desgasificación.....	14

Figura 7.	Termopares RS de tipo k con clavija de 1,5x150 mm.	17
Figura 8.	a) Relé de estado sólido Crydom CX 241. b) Esquema de relé de estado sólido.	17
Figura 9.	Fusible MI5FA25V0.8.	18
Figura 10.	Fleje metálico RECORD METAL-FOLIE 18 Cr 9 Ni.	19
Figura 11.	National Instruments NI USB-6008.	19
Figura 12.	Módulo de entrada de termopares NATIONAL INSTRUMENTS NI-9211.	20
Figura 13.	Esquema del proceso de DSC.	21
Figura 14.	Esquema de un termo-grama típico de un material termoplástico semicristalino.	22
Figura 15.	a) DSC Q200 de TA instruments. b) interior del hornillo del DSC.	23
Figura 16.	TGA Q50 de TA Instruments.	24
Figura 17.	Circuito de potencia.	26
Figura 18.	Circuito de control.	28
Figura 19.	Esquema del funcionamiento del software.	29
Figura 20.	Ciclo de curado programado en el software. Corresponde con la temperatura de control.	30
Figura 21.	Sistema de control con regulador de acción proporcional e integral.	31
Figura 22.	Ejemplos de señales PWM.	32
Figura 23.	Circuito de potencia modificado.	33
Figura 24.	Circuito de control modificado.	33
Figura 25.	a) Sistema con una pareja de electrodos, controlada por dos termopares. b) Dimensiones de un electrodo.	34
Figura 26.	Zona caliente que se produce cuando se utiliza el sistema con una pareja de electrodos.	35
Figura 27.	Control de temperaturas del sistema de una pareja de electrodos. Aparece una desestabilización de las temperaturas debido a que el termopar 1 ha sido desplazado en el transcurso del experimento.	36
Figura 28.	Caída de la resistencia eléctrica para diferentes muestras de resinas epoxi con diferentes nanocarbons, cuando se aumenta la temperatura por calentamiento en un horno o por efecto Joule. La diferencia que hay entre los valores iniciales y las pendientes de las curvas, son debidas al grado de dispersión de las muestras, a las velocidades de calentamiento y al tipo de nanocarbono [20]. ...	37
Figura 29.	a) Modelización de la muestra, como un sistema de n resistencias en paralelo. b) Franja de la figura a), muestra que la conductividad eléctrica es debida al contacto entre nanotubos de carbono y que la diferencia de contactos entre nanotubos de carbono a lo largo de la muestra, da lugar a franjas con diferentes resistencias.	38

Figura 30.	Se muestra cómo aparece una franja en la muestra que está a mayor temperatura que el resto, debido a que se produce un proceso divergente, en el que las variaciones de temperatura producen variaciones, de órdenes de magnitud, en la resistencia eléctrica.	40
Figura 31.	Muestra que ha sido curada con el sistema de una pareja de electrodos con un calentamiento muy rápido, debido a que el termopar de control se colocó en una zona que no era la más caliente. En rojo se señala la zona en la que aparece una línea de curado.....	41
Figura 32.	Muestra de resina epoxi con CNTs y endurecedor calentada en la TGA con ciclo de calentamiento por efecto Joule.	42
Figura 33.	Muestra de resina epoxi con CNTs y endurecedor calentada rápidamente.	42
Figura 34.	Muestra de resina epoxi calentada en la TGA con el ciclo de calentamiento por efecto Joule.	43
Figura 35.	Muestra endurecedor calentada en la TGA con el ciclo de calentamiento por efecto Joule.	44
Figura 36.	Muestra de resina epoxi (sin endurecedor) con CNTs calentada rápidamente.	45
Figura 37.	Control de temperaturas del sistema con una pareja de electrodos, con la muestra acondicionada con un proceso previo de calentamiento.	47
Figura 38.	Sistema inicial de dos parejas de electrodos, en el que se pretende que cada pareja de electrodos caliente su franja correspondiente (marcada en rojo en la imagen). El control de temperaturas de cada pareja de electrodos es llevado a cabo por un termopar situado en el centro de cada franja.	48
Figura 39.	Se muestra en color rojo las zonas de mayor temperatura que aparecen, en el sistema con dos parejas de electrodos, tras el paso de la corriente eléctrica. ...	49
Figura 40.	a) Sistema con dos parejas de electrodos. b) Muestra curada con este sistema, en la que los termopares han quedado atrapados.	49
Figura 41.	Control de temperaturas del sistema formado por dos parejas de electrodos. La imagen a) corresponde con el control de la primera pareja de electrodos, la imagen b) con el control de la segunda pareja de electrodos.	51
Figura 42.	Caída de tensión entre electrodos de distinta pareja de electrodos. Se produce flujo de corriente entre distintas parejas de electrodos.	52
Figura 43.	Temperatura registrada por el pirómetro en el centro de la muestra cuando se utiliza el sistema con dos pareja de electrodos.	53
Figura 44.	Se muestran las dimensiones de los tres electrodos en la figura a) y se indica cual es cada electrodo en la figura b).	53
Figura 45.	Control de temperaturas del sistema formado por tres electrodos. a) Control de temperatura entre el electrodo positivo de la derecha y el electrodo negativo. b) Control de temperatura entre el electrodo positivo de la izquierda y el electrodo negativo.	54
Figura 46.	Temperatura registrada por el pirómetro en el centro de la muestra cuando se utiliza el sistema de tres electrodos.	55

- Figura 47. a) Se muestra la zona caliente que aparece cuando se calienta el material con una pareja de electrodos. b) Esquema de la imagen de la izquierda, donde se muestran los puntos que se han escogido para analizar en el DSC.56
- Figura 48. a) Se muestran los termogramas de tres puntos de la muestra calentada con el sistema de una pareja de electrodos y se indica la temperatura de transición vítrea. b) Se hace un zoom de estos termogramas para realzar el pico exotérmico y calcular gráficamente la energía que libera la muestra en el post-curado. Además, se añade la curva morada que corresponde a una muestra del material que no ha sido curada previamente por calentamiento por efecto Joule.57
- Figura 49. La tabla de la derecha resume el resultado extraído de las gráficas de la Figura 48.58
- Figura 50. a) Termogramas de tres puntos de la muestra sometida a un proceso de precalentamiento y calentada con el sistema de una pareja de electrodos, donde se indica la temperatura de transición vítrea en cada uno de ellos. b) Se hace un zoom de estos termogramas para realzar el pico exotérmico y calcular gráficamente la energía que libera la muestra en el post-curado.59
- Figura 51. La tabla de la derecha resume el resultado extraídos de las gráficas de la Figura 50, después del análisis en el DSC de los puntos mostrados a la figura de la izquierda.60
- Figura 52. a) Se muestran los termogramas de tres puntos de una muestra curada por calentamiento por efecto Joule con el sistema de dos parejas de electrodos, donde se indica la temperatura de transición vítrea en cada uno de ellos. b) Se hace un zoom de estos termogramas para realzar el pico exotérmico y calcular gráficamente la energía que libera la muestra en el post-curado.61
- Figura 53. La tabla de la derecha resume el resultado extraídos de las gráficas de la figura 52, después del análisis en el DSC de los puntos mostrados a la figura de la izquierda.62
- Figura 54. a) Se presentan los termogramas de tres puntos de una muestra curada por calentamiento por efecto Joule con el sistema de tres electrodos, donde se indica la temperatura de transición vítrea. b) Se hace un zoom de estos termogramas para realzar el pico exotérmico y calcular gráficamente la energía que libera la muestra en el post-curado.63
- Figura 55. La tabla de la derecha resume los resultados extraídos de las gráficas de la Figura 54, después del análisis en el DSC de los puntos mostrados a la figura de la izquierda.64
- Figura 56. Comparación de las Tg obtenidas en el DSC en distintos puntos de la muestra para los diferentes sistemas de electrodos.65

RESUMEN

La mentalidad de la sociedad de ahorro de energía hace que cada vez se busquen materiales más ligeros, rígidos y resistentes. Estas propiedades las cumplen los materiales compuestos.

En este proyecto se trabaja con un material compuesto formado por una matriz de resina epoxi, reforzada con nanotubos de carbono. Normalmente, las resinas epoxi necesitan ciclos de calentamiento largos para curar y adquirir unas propiedades finales buenas. El calentamiento se suele llevar a cabo en autoclaves que proporcionan presión y temperatura.

Los nanotubos de carbono además de mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto, le proporciona propiedades eléctricas, a partir de cierta concentración de nanotubos de carbono, lo que se conoce como percolación. Se aprovechan las propiedades eléctricas, para calentar el material por el paso de corriente eléctrica, gracias al efecto Joule, y como alternativa al calentamiento tradicional en autoclave.

Esta idea fue concebida por el equipo de nanocompuestos multifuncionales de IMDEA MATERIALES, que consiguió un curado homogéneo en muestras de pequeño tamaño. Cuando se pasa a muestras de mayor tamaño aparecen problemas debido a variaciones de la viscosidad y de la resistencia eléctrica durante el calentamiento, que da lugar a un mal curado del material.

En un molde cuadrado de 50x50 mm, el efecto que se observa cuando se pasan las corrientes eléctricas es que se calienta solo una zona de la pieza, mientras que el resto permanece a baja temperatura. Para resolver este problema y conseguir un calentamiento uniforme, se desarrolla en este proyecto un circuito electrónico con varias parejas de electrodos. El circuito electrónico está formado principalmente por termopares para medir temperaturas y relés de estado sólido para conmutar el paso de corriente. El paso de corriente a los electrodos está controlado por un regulador PI programado en LabVIEW. El circuito electrónico se puede conectar directamente a una toma de corriente alterna convencional de la red eléctrica, a 230V.

Por otro lado, se intenta encontrar la mejor forma de colocar los electrodos del circuito electrónico, en la muestra, para conseguir un calentamiento homogéneo. Se empieza con la disposición más primitiva, que es utilizar solo una pareja de electrodos, y se finaliza con el sistema, obtenido en el desarrollo de este proyecto, que es el de tres parejas de electrodos. Además se plantea un proceso de acondicionamiento de la muestra previo al calentamiento por efecto Joule que ayuda a disminuir los cambios de resistencia en la muestra.

Por último, se utiliza la calorimetría diferencial de barrido para analizar el grado de curado de las muestras que han sido calentadas con las diferentes configuraciones de los electrodos. Con esta técnica también se obtiene la temperatura de transición vítrea que relaciona con la temperatura que se ha alcanzado durante el calentamiento por efecto Joule.

ABSTRACT

The mentality of the energy-saving society increases the search of more lightweight, rigid and resistant materials. These properties are satisfied by compound materials.

This project runs on an epoxy matrix composite material, which is reinforced with carbon nanotubes. Generally, epoxy resins need long heating cycles to get good final properties. Heating is usually carried out in autoclaves which provide pressure and temperature.

Carbon nanotubes, besides the fact that improve mechanic properties of the composite, provide it electrical properties after certain carbon nanotubes concentration, which is known as percolation. Electrical properties are used to heat the material by the electric current, due to the Joule effect, as an alternative to the traditional autoclaving warming.

This idea was conceived by the multifunctional nanocomposites team of IMDEA MATERIALES that got a homogeneous cured in small samples. But, when it is attempted in larger samples, problems arise due to variations in viscosity and electrical resistance when heated, which leads to poor curing of the material.

The effect we can appreciate in a 50x50 mm square pan when electrical current passes by, is that only one zone of the piece is warmed, while the rest of it remains at a low temperature. To achieve a more homogeneous heating, an electronic circuit regulated, with several pairs of electrodes, capable of heating the entire sample, is developed.

The electronic circuit is mainly composed of thermopairs to measure temperatures and solid state relays for switching the current flow. This last one passage to the electrodes is controlled by a PI controller programmed in LabVIEW. The electronic circuit can be connected directly into a conventional alternating current (Plug) of 230V.

The electronic circuit is regulated by a PI controller programmed in LabVIEW. The heating system is portable and it can be directly connected to the socket. The goal is to find the best placement of the electrodes, to achieve the most homogeneous curing possible. Subsequently, the pieces curing degree is analyzed by a differential scanning calorimetry.

On the other hand, the goal is to find the best placement of the electrodes into the sample's electrical circuit, to achieve the most homogeneous heating possible. It begins with the most primitive arrangement, which is to use only a pair of electrodes, and it ends with the optimal system which has got three pairs of electrodes. Moreover, it is suggested a conditioning process of the sample, prior to Joule effect heating. It helps reducing resistance changes in the sample.

Finally, the differential scanning calorimetry is used to analyze the curing degree of the samples which have been heated to different electrode configurations. With this technique, information about the glass transition temperature is also obtained, giving an indication of the temperature that is reached during Joule effect heating.

GLOSARIO

ABREV.	DESCRIPCIÓN
A	Amperio
CNTs	Carbon Nanotubes/ Nanotubos de Carbono
Cp	Capacidad calorífica, a presión constante
DAC	Dispositivo de adquisición de datos
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EE. UU.	Estados Unidos
°C	Grado Celsius
g	Gramo
GPa	Giga Pascal
Hz	Hertzios
K	Grado Kelvin
MPa	Mega Pascal
Ni Cr	Níquel Cromo
Ni Al	Níquel Aluminio
mg	Mili Gramo
ml	Mili Litro
mm	Mili Metro
min	minuto
MΩ	Mega Ohmio
nm	Nano Metro
PC	Personal Computer
PVC	Policloruro de Vinilo
PWM	Pulse-Width Modulation
SSR	Solid State Relay
Tc	Temperatura de Cristalización
TGA	Análisis Termogravitorio
Tg	Temperatura de transición vítrea

ABREV.	DESCRIPCIÓN
TPA	Tera Pascal
V	Voltio
W	Watio

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto es un material que está formado por dos o más fases diferentes, dispuestos de forma adecuada y separados por una intercara definida. Generalmente el material compuesto tiene mejores propiedades que sus componentes por separado [1], [2].

En general, el material compuesto está formado por una fase discontinua repartida en una fase continua. La fase discontinua es habitualmente más dura y con mejores propiedades mecánicas que la fase continua. La fase discontinua recibe el nombre de refuerzo. Normalmente está formado por partículas o fibras. La fase continua recibe el nombre de matriz, cohesiona el conjunto, dándole rigidez y en el caso de fibras las mantiene en la dirección deseada [3].

El concepto de material compuesto, aunque se está utilizando en aplicaciones muy novedosas, no es un concepto nuevo. El hombre ha utilizado los materiales compuestos casi desde sus orígenes hasta ahora, un ejemplo es la utilización del adobe desde la época de los egipcios. El adobe es un material compuesto hecho de una matriz de arcilla reforzada con paja. La arcilla cohesiona el material y mantiene la paja en una determinada dirección, mientras que la paja aumenta la rigidez del material en la dirección longitudinal de la misma. También existen materiales compuestos en la naturaleza como la madera. Está formada por fibras de celulosas y una matriz de lignina. Las fibras de celulosa tienen buenas propiedades mecánicas pero son muy flexibles. Sin embargo gracias a la matriz de celulosa la madera tiene buena rigidez [4].

Aunque el concepto de material compuesto no es algo nuevo, su desarrollo como material de alta prestación, sí es más reciente. En concreto se empieza a desarrollar a principios de los años 60, debido a la fuerte demanda por parte de la industria aeronáutica y aeroespacial, donde cada vez se requieren más materiales, más rígidos, resistentes y ligeros. Este comportamiento de los materiales no podía ser ofrecido por los materiales convencionales y se vuelve al concepto antiguo de combinar diferentes materiales en uno. Gracias al desarrollo de las fibras de Boro en EE. UU. y las fibras de carbono en el Reino Unido, en la década de los 60, los materiales compuestos se expanden rápidamente.

Los materiales compuestos de alta tecnología, en los últimos años, además de haber sido utilizados en aplicaciones aeronáuticas, también han sido utilizados en otras aplicaciones. Por ejemplo, en la industria del deporte, donde se han utilizado muchos laminados de fibra de grafito, para hacer raquetas, palos de golf, remos de embarcaciones, etc. En general son aplicaciones en las que se necesita alta rigidez y resistencia, pero bajo peso [5].

Hoy en día, la sociedad ha evolucionado a una mentalidad de ahorro de energía. Este hecho hace, que cada vez más, aumente la demanda de estructuras rígidas, resistentes y ligeras,

independientemente de su campo de aplicación. Los materiales compuestos están dando respuestas a estas necesidades. En la Figura 1 se compara el material compuesto con otros materiales monolíticos como el acero y el aluminio. A la vista de los resultados se ve la importancia que tiene el desarrollo y la investigación de estos materiales, pues en general tienen mejores propiedades que los materiales convencionales.

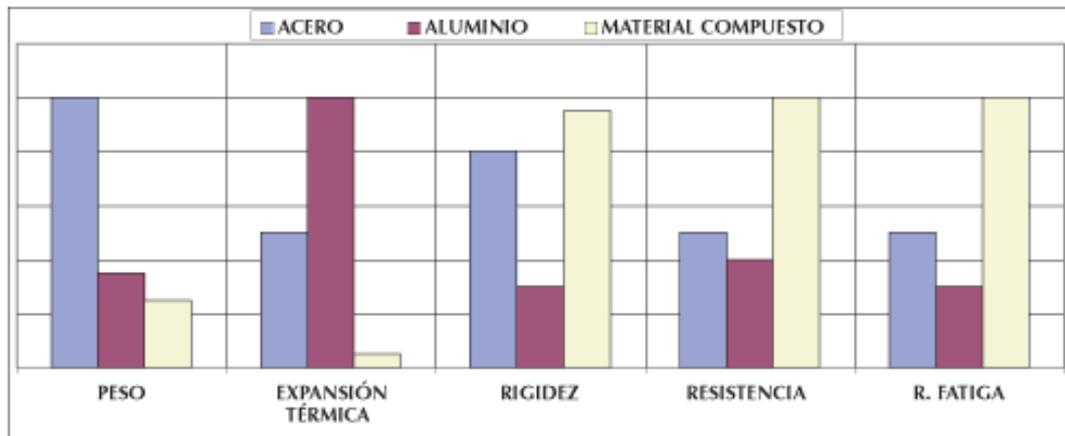


Figura 1. Comparación relativa de algunas propiedades de materiales compuestos con respecto al acero y al aluminio [22].

1.1.1 Tipos de matrices

Se distinguen principalmente tres tipos de matrices: metálica, cerámica y polimérica. Se utiliza una u otra dependiendo de la aplicación que tenga el material compuesto [6], [7].

1.1.1.1 Matrices metálicas

Estas matrices se caracterizan porque confieren al material una buena resistencia mecánica y térmica, conducen bien el calor y la electricidad. Las matrices que se utilizan son metales con baja densidad como el aluminio, el magnesio y el titanio.

1.1.1.2 Matrices cerámicas

Las matrices cerámicas están formadas por materiales inorgánicos no metálicos y se clasifican en tres grandes grupos: vidrios, materiales cerámicos tradicionales (silicatos de boro o aluminio) y materiales cerámicos nuevos. Los más utilizados como matrices son los materiales cerámicos nuevos, basados en compuestos de óxidos y carburos, entre los que destacan la alúmina y el carburo de silicio. Las características de estas matrices es que resisten temperaturas extremadamente altas y que tienen buena resistencia a la compresión. Cuando se utilizan matrices cerámicas en el material compuesto, se debe tener

en cuenta las diferencias que existen entre el coeficiente de contracción del refuerzo y la matriz, que puede originar rotura de la matriz o mala adhesión entre el refuerzo y la matriz.

1.1.1.3 Matrices poliméricas, resinas epoxi

Existen tres grandes grupos de materiales que componen las matrices poliméricas: termoplásticos, termoestables y elastómeros [8].

Los materiales termoplásticos están formados por cadenas de polímeros lineales unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals y no por enlaces covalentes. Por este motivo, sus propiedades dependen de su estructura química, peso molecular y temperatura. Estos materiales presentan la ventaja de que se moldean muy fácilmente, proporcionan buena estabilidad térmica, resistencia a la corrosión y son reciclables. Su inconveniente principal es que tienen un bajo punto de fusión y su temperatura de trabajo está limitada generalmente a menos de 100 °C.

El otro gran grupo de matrices poliméricas son las termoestables. Estos materiales están formados por cadenas de polímeros unidas entre sí, a través de enlaces covalentes, adquiriendo una estructura polimérica altamente reticulada. Durante la reacción de curado o entrecruzamiento de estas resinas ocurren dos procesos simultáneos. Por un lado reaccionan las cadenas poliméricas entre sí y se unen; por otro, reaccionan las cadenas poliméricas con un agente entrecruzador y se forman macromoléculas con numerosos enlaces covalentes entre ellas y orientadas en todas las direcciones. La estructura reticulada del material cuando está curado, le da buenas propiedades mecánicas y térmicas, además de buena resistencia química [9].

Dentro de las matrices termoestables hay tres grupos principales: poliésteres, vinilésteres y las epoxídicas. Las matrices de poliéster son las más económicas aunque presenta ciertos inconvenientes, como que se encogen durante el curado, absorben agua con facilidad y tienen baja resistencia a los agentes químicos. Las matrices de viniléster son económicas y presentan ciertas ventajas respecto a las anteriores. Se contraen muy poco durante el curado, absorben menos agua y tienen mejor resistencia ante agentes químicos que las vinilésteres, y cohesionan muy bien con los vidrios.

Resinas epoxi

En este proyecto se utiliza un material compuesto con una matriz de resina epoxi, por este motivo, se describe esta resina en más detalle. Su principal propiedad es que tiene una buena resistencia mecánica.

Hay varios tipos de resinas epoxi, pero la más utilizada es la resina que aparece en la Figura 2, que proviene de la reacción del bisfenol A con epiclorhidrina en presencia de hidróxido de sodio. Estas resinas se caracterizan por tener dos grupos epoxi, uno en cada extremo de la molécula.

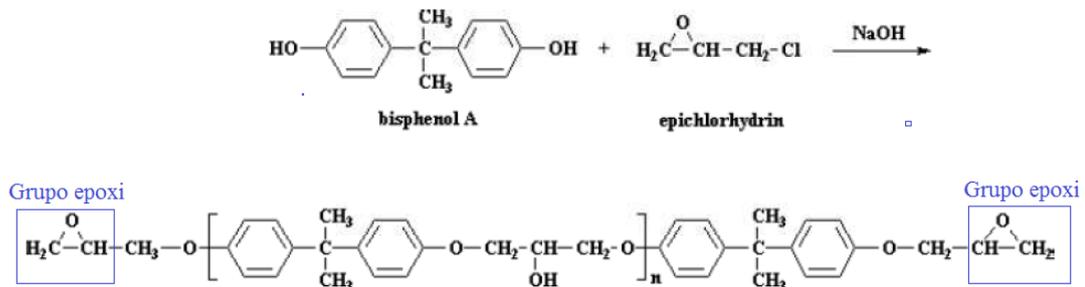


Figura 2. Síntesis de una resina epoxi a partir de bisfenol A y epichlorhidrina en presencia de hidróxido de sodio [11].

Las resinas por sí mismas no presentan ninguna propiedad técnica útil hasta que son endurecidas efectivamente mediante reacciones químicas. Su estructura química ha de ser transformada en un entramado o red tridimensional, constituida por enlaces covalentes en todas las direcciones. Puesto que las resinas base son lineales, es preciso, normalmente en el momento de la aplicación, añadir un agente de entrecruzamiento adecuado, que transforme el polímero lineal, el cual es soluble, en un polímero entrecruzado insoluble e infusible. Las resinas epoxi tienen una alta reactividad química con diversos tipos de endurecedores, (aminas, anhídridos, isocianatos, o isocianuratos) gracias a que la tensión del enlace del anillo oxiránico es muy elevada. Este proceso se conoce con el nombre de curado, entrecruzamiento o endurecimiento de la resina.

La reacción de entrecruzamiento o de curado es muy importante en la utilización de materiales termoestables, por eso es importante conocer su naturaleza. Esta reacción se puede describir en cuatro etapas como se muestra en la Figura 3. En la primera etapa se mezcla el pre-polímero con el endurecedor. En la segunda etapa reaccionan las moléculas del endurecedor con las cadenas pre-poliméricas de la resina epoxi y comienza la formación y crecimiento de cadenas lineales, que pronto empiezan a ramificarse y posteriormente a entrecruzarse. El peso molecular aumenta con celeridad a medida que la reacción avanza y varias cadenas se unen en un retículo de peso molecular infinito [12].

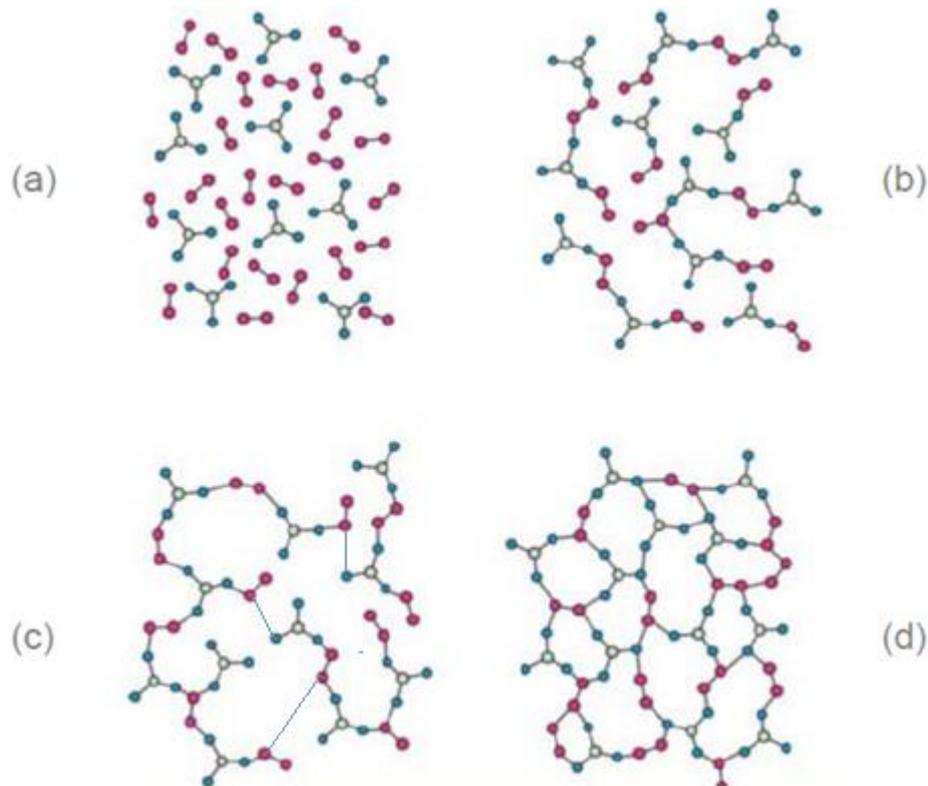


Figura 3. Representación del proceso de curado de polímero termoestable en dos dimensiones. a) Prepolímeros. b) Crecimiento lineal y ramificación por debajo de punto de gel. c) Formación de un gel, reticulación incompleta. d) Termoestable, curado total [12].

Durante el curado, en el momento en el que el material pasa irreversiblemente de un estado líquido viscoso a un estado de gel elástico, se llama proceso de gelificación o punto de gel, y está directamente relacionado con la formación de los retículos. La gelificación es característica de los termoestables y tiene una gran importancia en el procesado. El punto de gel es crítico en la manipulación de materiales termoestables, ya que, a partir de este estado, el material deja de fluir. Después de la gelificación la reacción continúa hasta la formación de un retículo infinito, con un aumento sustancial de la densidad de entrecruzamiento, de la temperatura de transición vítrea y de las propiedades físicas alcanzadas.

Otro fenómeno que ocurre durante el curado es la vitrificación, que consiste en una transformación desde un estado líquido viscoso o de gel a un estado de sólido vítreo. Esta transformación comienza cuando la temperatura de transición vítrea de las cadenas crecientes o del retículo coincide con la temperatura de curado. Esto reduce la movilidad de las cadenas poliméricas provocando que no se lleve a cabo más reacción química y por tanto se detenga el aumento en el grado de entrecruzamiento. La vitrificación es un fenómeno reversible y el curado puede ser completado por calentamiento, desvitrificándose el termoestable parcialmente curado [12].

Entre las propiedades térmicas del material destaca la **temperatura de transición vítrea**, que tendrá gran relevancia en este proyecto en el análisis de resultados. La transición vítrea es un fenómeno propio de las sustancias amorfas. Por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) el material está en estado de sólido vítreo, normalmente muy frágil. Sin embargo por encima de la temperatura de transición vítrea, el material está en un estado de sólido viscoelástico, con un aspecto gomoso. El estado vítreo del material se caracteriza porque no hay prácticamente movilidad entre las cadenas poliméricas del material. Tan solo hay movimiento por vibración, parecido al que hay en materiales cristalinos. Sin embargo en el estado gomoso sí que hay cierto movimiento entre las cadenas poliméricas. Por lo tanto con la transición vítrea se pasa de un estado de no movilidad a un estado de movilidad de las cadenas que forman el material, dando así lugar a un cambio en algunas propiedades: Módulo de Young, coeficiente de dilatación, constante dieléctrica, coeficiente de dilatación, el volumen específico o la capacidad calorífica [9].

La T_g está directamente relacionada con el grado de curado. Cuanto mayor sea el grado de curado del material termoestable, mayor será su T_g , hasta que se llega a un valor máximo de T_g en el que el material está completamente curado.

Las propiedades del material que se consiguen después del curado dependen básicamente de tres factores. En primer lugar de la resina base que se utiliza, después del tipo de endurecedor y finalmente del ciclo de curado que se aplica. Entre las propiedades de estas resinas destacan su alta rigidez, baja contracción, buena adhesión con la mayoría de fibras y temperaturas de servicio superiores a 100 °C. El inconveniente que presentan es que tienen un comportamiento frágil, con valores de energía de fractura muy por debajo de los termoplásticos. Es decir, tienen poca resistencia al impacto, lo que limita su uso en ciertas aplicaciones [10].

1.1.1.4 Tipos de fibras

En la industria de los plásticos reforzados con fibras se utilizan gran variedad de fibras, aunque las tres más comunes son la fibra de vidrio, Arámida y carbono.

Las fibras de vidrio tienen buena resistencia a la temperatura y proporcionan un buen aislamiento térmico. Además tienen muy baja reactividad ante compuestos ácidos. Tiene la gran ventaja de que la materia prima para fabricarla tiene muy bajo coste. Sin embargo el proceso productivo tiene una alta toxicidad [13].

La arámida se trata de una fibra sintética formada por cadenas moleculares que están muy alineadas en la dirección de la fibra. Los materiales compuestos de fibra de arámida se consideran de alta prestación, ya que sus características mecánicas son muy elevadas, especialmente la resistencia al impacto y a tracción. Otras propiedades que tiene es buena resistencia a la abrasión, disolventes orgánicos, al calor y baja plasticidad. Tiene como inconveniente una gran sensibilidad a la luz ultravioleta y a la humedad [14].

El último grupo de fibras está formado por las fibras de carbono. Estas fibras presentan un alto módulo de Young y alta resistencia a rotura. Son capaces de trabajar a muy altas

temperaturas, además de tener un coeficiente de dilatación cercano a cero, una densidad baja y buenas propiedades eléctricas. Se trata de un material con muy poca plasticidad, ya que la tensión a rotura y el límite elástico tienen valores cercanos. Las desventajas que presentan es su mala resistencia ante ataques de bases, baja resistencia a impacto de baja energía y su elevado coste [13].

1.1.1.5 Tipos de partículas. Nanotubos de Carbono

Este tipo de material compuesto contiene partículas unidimensionales, con forma normalmente esférica, aunque también las hay con forma elipsoidal, poliédrica o con forma irregular. Las partículas pueden recibir tratamientos superficiales para mejorar su adherencia a la matriz. Cuando se distribuyen adecuadamente en la matriz, se puede conseguir un material compuesto con propiedades isotropas. Se pueden añadir distintos tipos de partículas, muy diferentes en función de las necesidades, que pueden ser: mejorar las propiedades mecánicas, térmicas u ópticas del material, o simplemente por razones estéticas.

La interacción entre la matriz y la partícula suele restringir el desplazamiento de la matriz alrededor de la partícula, cuando su tamaño supera los 100 nm. La partícula es capaz de transmitir carga siempre y cuando su cohesión con la matriz sea buena. Para tamaños de partículas por debajo de los 100 nm, es la matriz la que soporta las cargas, aunque las deformaciones plásticas disminuyen. Normalmente mejora el módulo de Young y el esfuerzo de rotura [15], [16].

Nanotubos de Carbono

En este proyecto se utiliza un material compuesto, formado por una matriz de resina epoxi, reforzada con nanotubos de carbono, de aquí en adelante llamados CNTs, por sus iniciales en inglés (Carbon nanotubes). Por este motivo es importante conocer bien este tipo de refuerzo.

El CNT es una forma alotrópica del carbono que se caracteriza por tener una estructura cilíndrica. Esta estructura está formada por átomos de carbono, unidos entre sí por enlaces covalentes a 120 °C, formando un red perfecta de hexágonos. Se puede considerar que un CNT es una lámina de grafeno enrollada para formar un cilindro. Estos tubos pueden estar abiertos o cerrados por sus extremos por una semiesfera de fullereno.

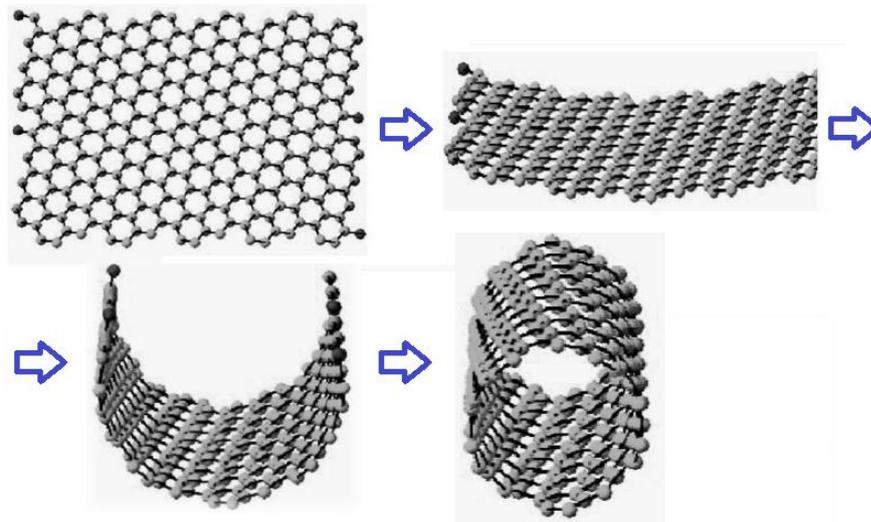


Figura 4. Formación de un nanotubo de carbono a partir de una lámina de grafeno.

Todos los nanotubos tienen la misma estructura formada a base de hexágonos pero dependiendo de cómo esté enrollada la lámina de grafeno existen diferentes tipos, Armchair, Zigzag y Chiral. Dependiendo del tipo de nanotubo y de otros factores como su diámetro o su quiralidad, sus propiedades eléctricas cambian, pudiendo ser el CNT semiconductor o conductor. Otra característica de los CNTs es que pueden estar formados por una única pared o por múltiples paredes.

La principal característica que les confiere muy buenas propiedades es su relación diámetro/longitud que es muy elevada. Los CNTs tienen un diámetro del orden de los nanómetros mientras que su longitud es generalmente del orden de las micras, pero en algunos casos pueden alcanzar varios milímetros.

Los CNTs tienen una buena combinación de propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. En la Tabla 1 se comparan algunas propiedades de los nanotubos con otros materiales típicos. Se observa que los nanotubos de carbono tienen excelentes propiedades mecánicas, destaca su módulo de elasticidad con un valor de 1 TPa, 20 veces superior al módulo de elasticidad del acero con una densidad casi 6 veces inferior. En cuanto a la conductividad térmica, los CNTs superan el valor del cobre y del acero en órdenes de magnitud.

Tabla 1: Propiedades de los CNTs y de otros materiales típicos.

Propiedad	CNTs	Acero	Cobre
Módulo de Elasticidad	1000 GPa	210 GPa	110 GPa
Resistencia a Ruptura	50 GPa	400-500 MPa	140 MPa
Conductividad térmica	3000 W/m/K	47-58 W/m/K	380 W/m/K
Densidad	1.33-1.40 g/cm ³	7.83 g/cm ³	8,7 g/cm ³

También poseen propiedades eléctricas muy interesantes, conduciendo la corriente eléctrica cientos de veces más eficazmente que los tradicionales cables de cobre. Ha sido demostrado por físicos japoneses que los nanotubos de carbono de pared múltiple unidos por completo en sus extremos pueden actuar como superconductores a temperaturas como 12 K, es decir, 30 veces más elevada que para nanotubos de pared única.

La incorporación de CNTs a una matriz de resina epoxi, da lugar a un material compuesto que puede llegar a tener propiedades eléctricas. Las propiedades eléctricas dependerán de la concentración de CNTs en el material compuesto. Hay un valor umbral de concentración de CNTs, a partir del cual, el material pasa de ser no conductor, a ser conductor. Este fenómeno se conoce como percolación. En la Figura 5 se aprecia cómo para bajas concentraciones de CNTs la conductividad es muy baja, pero hay un punto en el que se produce un aumento en órdenes de magnitud de la conductividad eléctrica. A partir de este punto, los aumentos en la concentración de CNTs, no suponen grandes aumentos en la conductividad eléctrica.

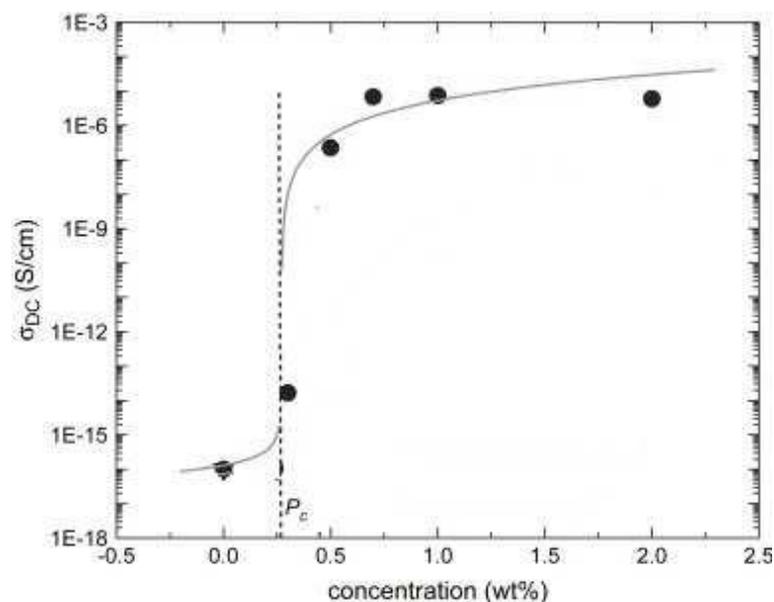


Figura 5. Curva de percolación típica de un material compuesto epoxi/CNTs [23].

1.2 MÉTODOS DE CURADO DE RESINAS EPOXI

El proceso de curado, es un proceso exotérmico, donde la temperatura es un factor muy importante en la velocidad de reacción. La cinética de la reacción aumenta si lo hace la temperatura. Es muy importante controlar de forma precisa la temperatura para evitar una degradación del material.

A efectos prácticos interesa que el proceso sea lo más rápido posible, por este motivo típicamente se han utilizado hornos o autoclaves, donde también se controla la presión, para el curado o endurecimiento de las resinas epoxi. Los ciclos de curado pueden variar desde tiempos cercanos a una hora, hasta incluso días. Suelen estar dados por los fabricantes de resinas epoxi y se estiman empíricamente.

Cuando se hace un material compuesto con una matriz de resina epoxi con ciertos refuerzos, no sólo se consigue un material con mejores propiedades que sus componentes por separado, sino que también se consigue la posibilidad de desarrollar otros métodos de curado diferentes al tradicional. Uno de estos métodos, es el curado de materiales compuestos de matriz termoestable con nanocarbonos, por calentamiento, a través de microondas. Esto es posible, gracias a la gran capacidad de los nanocarbonos de absorber la radiación proveniente de las microondas. Esta técnica ha sido demostrada para una resina epoxi con negro de carbono (CB) [17] y CNTs [18]. También ha sido utilizada para materiales compuestos con fibras de carbono macroscópicas [19]. Otro método, es el curado de materiales compuestos de resina epoxi con fibras de carbono por calentamiento por efecto Joule. La corriente eléctrica circula por la fibra de carbono, con conductividad alta, calentando la resina epoxi con el calor disipado.

En este proyecto se pretende curar un material compuesto de resina epoxi con CNTs por calentamiento por efecto Joule. Con respecto al caso anterior, se cambia el tipo de refuerzo, las fibras de carbono por CNTs. En este caso, la corriente eléctrica circula a través de los CNTs que están dispersos en el material. Los CNTs dispersos, se tocan unos con otros, formando una malla conductora. Se pasa de tener una resina epoxi aislante, a tener un nuevo material que sí conduce.

El curado por calentamiento por efecto Joule presenta múltiples ventajas con respecto al curado tradicional en autoclave:

- Se consigue un ahorro de energía. En autoclave, para calentar una pieza, primero hay que calentar una camisa de aire, que por convección calienta la pieza, mientras que en el calentamiento por efecto Joule, la potencia eléctrica se entrega como potencia térmica directamente a la pieza.
- Las piezas curadas en autoclave, requieren ser introducidas dentro de él. Por este motivo las piezas que se curan están limitadas en cuanto a tamaño. Muchas veces por este motivo las piezas han de fabricarse en diferentes módulos. Con el curado por calentamiento por efecto Joule se podrían curar directamente piezas de gran tamaño y con cualquier forma sin la necesidad de hacerlo por piezas. Un ejemplo, es un mástil de un barco de vela, si se quiere hacer de una pieza, se necesitaría un autoclave de enormes proporciones.

1.3 OBJETIVOS

El equipo de nanocompuestos multifuncionales de IMDEA MATERIALES, trabaja en el curado de materiales compuestos de resinas epoxi con CNTs por calentamiento por efecto

Joule. Sus buenos resultados han dado lugar a una patente [20]. Se consiguieron curar muestras de un tamaño pequeño, del orden de un cubo de lado 5 mm, con dos electrodos situados cada uno en un lado opuesto de la superficie del molde cuadrado. El curado fue bueno y homogéneo [21]. Cuando se pasa a un molde de mayor tamaño, cuadrado, de 50x50x5 mm, con la misma colocación de los electrodos, resulta que sólo se calienta y cura una línea estrecha que atraviesa la muestra, y que empieza en un electrodo y acaba en el electrodo enfrenteado.

EL objetivo de este proyecto es conseguir curar un material compuesto, de resina epoxi con nanotubos de carbono, calentando por efecto Joule, en un molde de mayor tamaño, de 50x50x5 mm. Para ello se pretende desarrollar un circuito electrónico controlado por ordenador, con varias parejas de electrodos capaces de dar corriente eléctrica. También se pretende jugar con diferentes configuraciones de estos electrodos para conseguir un calentamiento y curado de la muestra lo más homogéneo posible.

Si se diseña adecuadamente un sistema de varios electrodos para el curado por calentamiento por efecto Joule, se puede conseguir un sistema portátil que sea capaz de curar las piezas in-situ, independientemente de su tamaño. Simplemente habría que colocar los electrodos en las zonas adecuadas. Esta posibilidad reduciría mucho los precios de fabricación de piezas o de su reparación.

CAPÍTULO 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACIÓN DEL MOLDE

Los moldes que se utilizan en este proyecto para el curado por calentamiento por efecto Joule, son moldes cuadrados de 50 mm de lado por 5 mm de alto. Están fabricados manualmente a partir de una silicona líquida, WackerElastosil M4514.

Para fabricar estos moldes se utiliza una placa metálica como soporte. A esta placa se le adhieren unos machos con cinta de doble cara. Los machos tienen las dimensiones deseadas para el molde, de 50x50x5 mm. Posteriormente se rodea la placa metálica con los machos pegados, con un molde de PVC. El siguiente paso es aplicar un producto antiadherente (Frekote) a todo el molde, para facilitar el proceso de desmolde. Una vez se ha secado el Frekote, se mezcla la silicona WackerElastosil M4514 con el endurecedor Wacker T21 y se vierte en el molde. Se desgasifica el molde durante 20 min y posteriormente se deja secar al aire durante un día. Para obtener el molde de silicona, en primer lugar se elimina la caja de PVC y luego se tira de la silicona, para separarla de la placa de acero con los machos.

2.1.1 Pesado

Para pesar la silicona se utiliza la balanza GIBERTINI EU-C 5001 con precisión de $\pm 0,1g$. Se añade un 5% en peso de endurecedor Wacker T21, también pesado con la misma balanza.

2.1.2 Desgasificado

Se desgasifica el molde de silicona para evitar que haya burbujas en la superficie del molde que está en contacto con los machos.

Se introduce el molde en la cámara que se muestra en la Figura 6. Gracias a la hermeticidad de la cámara y a una bomba que tiene conectada, se consigue hacer el vacío. Las burbujas suben a la superficie superior del molde, alejada de los machos.



Figura 6. Cámara de desgasificación.

2.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

La preparación de las muestras en todos los experimentos ha de ser lo más semejante posible. Se va a comparar el curado por calentamiento por efecto Joule con distintos sistemas de electrodos en distintas muestras. Se requiere que las diferencias en el curado sean debidas al sistema de electrodos empleado en el curado por calentamiento por efecto Joule, y no a diferencias en la preparación de las muestras.

2.2.1 Componentes de la muestra.

La muestra es un material compuesto formado por una matriz de resina epoxi, reforzada con CNTs. Además se utiliza un endurecedor que hace posible el curado de la resina.

Se utilizan CNTs de pared múltiple suministrados por Thomas Swan & Co. Ltd., la resina Araldite LY556 y el endurecedor XB 3473.

Se pueden ver las hojas de características de estos componentes en el anexo.

2.2.2 Pesado

El primer paso es el pesado de la resina pura en un recipiente cilíndrico de plástico de aproximadamente 100 ml. Se utiliza, en todas las muestras, en torno a 8 g de resina pura. Posteriormente se añaden 0,5% en peso de CNTs. Se utiliza una balanza GIBERTINI CRYSTAL 200 CAL para el pesado de la muestra, con una precisión de 0,1 mg.

Se hace una segunda pesada después del proceso de dispersión cuando se encuentra el material en el molde para calcular la cantidad de endurecedor que necesita la muestra. Se

añade un 23% en peso de endurecedor. Esta pesada se hace con una balanza de menor precisión, la GIBERTINI EU-C 5001 con precisión de $\pm 0,1$ g.

2.2.3 Dispersión

Cuando se vierten los CNTs sobre la resina epoxi y se mezclan manualmente con una espátula, se observa un líquido transparente e incoloro, con puntos negros dispersos. Estos puntos negros se corresponden con los CNTs que se encuentran formando cúmulos debido a la existencia de fuerzas de Van der Waals y a su gran área superficial.

Para dispersar estos cúmulos de CNTs se utiliza el molino de tres rodillos EXAKT 80E. Esta máquina consigue dispersar los nanotubos en la matriz de la resina epoxi gracias a fuerzas de cortadura o cizalla. Está formada por tres rodillos metálicos separados entre sí, a unas distancias del orden de las micras. Los rodillos giran a distinta velocidad y con sentidos opuestos, generando de este modo fuerzas de cortadura. El material pasa por dos gaps, el primero se encuentra entre los dos primeros rodillos, y el segundo, entre los dos últimos.

Durante el proceso de calandrado es importante que la resina aún no esté mezclada con el endurecedor. Las fuerzas de cortadura que generan los rodillos en el material, dan lugar a disipación de calor que favorece la cinética de la reacción. Si el material empieza a endurecer cuando está en la máquina, se pueden producir daños en la misma.

El ciclo del calandrado que se utiliza en este proyecto es el siguiente:

Tabla 2: Ciclo de calandrado.

Ciclo	GAP 1 (μm)	GAP 2 (μm)	n1 (rpm)
1	35	25	250
2	90	30	80
3	75	25	250
4	60	20	250
5	60	45	80
6	50	35	80
7	50	35	80
8	50	35	80
9	50	35	80
10	50	35	80

A medida que el material circula por los ciclos de calandra, va aumentando paulatinamente su viscosidad. Pasa de ser un fluido muy viscoso, a ser un fluido pastoso y de color totalmente negro. El material cambia de ser no conductor antes del calandrado, a ser conductor después del calandrado con una resistencia del orden de los M Ω .

2.2.4 Moldeado y mezclado

Una vez calandrado el material, se vierte en el molde cuadrado de silicona de 50x50x5 mm y se vuelve a pesar la muestra. Posteriormente se añade la proporción exacta de endurecedor en el molde de silicona y se mezcla manualmente con una espátula.

2.2.5 Proceso de precalentamiento.

Una de las muestras, antes de ser curada por calentamiento por efecto Joule, necesita un proceso previo al curado. Este proceso consiste en un calentamiento en el horno durante 20 min a 100 °C. Los motivos de por qué se hace este pre-proceso antes del curado se explican en el apartado 3.2.1.2.

El horno utilizado para calentar la muestra es un AFA 200/150.

2.3 COMPONENTES DEL CIRCUITO ELECTRÓNICO DEL SISTEMA DE CURADO POR CALENTAMIENTO POR EFECTO JOULE

2.3.1 Termopares

Un termopar es un transductor que se utiliza para medir temperatura. Está formado por dos conductores de diferentes metales que se encuentran en contacto entre sí, en uno o varios puntos, que se les denomina uniones. Entre estas uniones, se produce una diferencia de potencial del orden de micro a mili voltios que es proporcional a la temperatura entre la unión caliente, que es la de medición y el punto frío que es el de referencia. Los termopares se utilizan en multitud de aplicaciones debido a su amplio rango de temperaturas, pudiendo llegar hasta los 2000 °C y su bajo coste económico.

En este proyecto se utiliza el Termopar RS de tipo k con clavija de 1,5 mm de diámetro y 150 mm de largo. El aislamiento eléctrico es muy importante en este caso, porque los termopares se utilizan en una atmósfera en la que hay corrientes eléctricas. Sin el aislamiento, las medidas contendrían ruido eléctrico, ya que la tensión que proporcionarían no sería debida únicamente al cambio de temperatura, sino también a la conducción de corriente.

Por ser el termopar de tipo K está formado por dos aleaciones metálicas, una de ellas es de Ni Cr y la otra es de Ni Al.

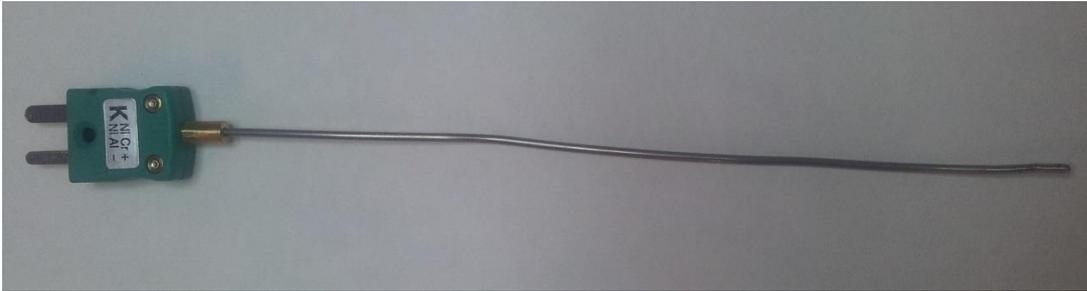


Figura 7. Termopares RS de tipo k con clavija de 1,5x150 mm.

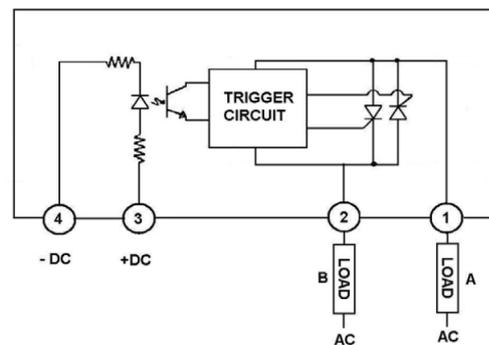
2.3.2 Relés de estado sólido

Un relé de estado sólido, de aquí en adelante SSR por sus siglas en inglés (Solid State Relay), es un dispositivo de conmutación electrónica, en el que una pequeña señal eléctrica de control controla una carga mayor de corriente o tensión. Está formado por un sensor que responde a una entrada (señal de control), un dispositivo de conmutación electrónica de estado sólido que activa o desactiva la entrega de potencia en el circuito de carga, y un circuito de acoplamiento para aislar eléctricamente el interruptor de potencia de la señal de control. El SSR se puede diseñar para que conmute corriente alterna o corriente continua a la carga. Tiene la misma función que un relé electromecánico pero sin las partes móviles.

En este proyecto se utiliza el relé de estado sólido Crydom CX 241.



(a)



(b)

Figura 8. a) Relé de estado sólido Crydom CX 241. b) Esquema de relé de estado sólido.

Entrada

Señal de bajo nivel, que se utiliza para el control del SSR, que en este caso tiene que ser de 4 a 10 V para poder activar el SSR. La señal que se utiliza en este proyecto, es una señal digital de 5V de corriente continua. Esta señal se transmite entre las patillas 3 y 4 como se aprecia en la Figura 8 (b).

Salida

La señal del circuito de salida del SSR es una señal de corriente alterna de hasta 1,5 A y 240 V. Esta señal se transmite entre las patillas 1 y 2 del SSR como se aprecia en la Figura 8 (b).

El circuito de salida se compone de un circuito trigger y de dos rectificadores controlados de silicio. El circuito de salida de este SSR se caracteriza porque sincroniza el paso por cero. Esto significa que el relé solo se va a activar cuando la señal de red de 50 Hz pase por cero, de este modo se evita la generación de armónicos en la línea que puede afectar negativamente a otros equipos. El encargado de sincronizar el paso por cero es el circuito trigger.

Acoplamiento

La señal de control está acoplada al circuito de potencia, de tal forma que los dos circuitos estén eléctricamente aislados.

Muchos SSR utilizan acoplamiento óptico. La señal de control alimenta un LED que ilumina y conmuta un diodo fotosensible. La corriente del diodo activa el circuito trigger y éste, los dos rectificadores controlados de silicio para conmutar la carga. El acoplamiento óptico permite que el circuito de control y el de carga estén aislados eléctricamente.

2.3.3 Protecciones

Se utiliza como protección un fusible, que es un componente formado por un filamento o una lámina de metal de aleación de bajo punto de fusión. Cuando por él pasa una intensidad de corriente que supera un valor determinado, a causa de un cortocircuito o de una carga excesiva, el hilo o lámina se funde por Efecto Joule. Se coloca en el circuito para proteger al resto de componentes del circuito. La referencia del fusible utilizado es MI5FA25V0.8.



Figura 9. Fusible MI5FA25V0.8.

2.3.4 Electrodos

Los electrodos se fabrican manualmente a partir de un fleje metálico de 50 mm de ancho, 2500 mm de largo y 0,1 mm de espesor. Para ello se cortan trozos de las medidas necesarias para fabricar el electrodo, con unas tijeras convencionales.



Figura 10. Fleje metálico RECORD METAL-FOLIE 18 Cr 9 Ni.

Los electrodos van conectados al circuito a través de cables y unos cocodrilos conectados en sus puntas.

2.3.5 DAC multifunción

El control de los SSRs se realiza mediante un dispositivo de adquisición de datos multifunción, que consta de entradas y salidas analógicas y digitales. Este dispositivo de adquisición de datos actúa de interface hardware entre el PC y los SSRs. Donde el PC activa y desactiva las salidas digitales que están conectadas a los SSRs.

Se utiliza el dispositivo de National Instruments NI USB-6008 en el circuito de control del circuito electrónico que alimenta a los electrodos.



Figura 11. National Instruments NI USB-6008.

Sus principales características son:

- 8 entradas analógicas (12 bits, 10 kS/s)
- 2 salidas analógicas (12 bits a 150 S/s), 12 E/S digitales; contador de 32 bits
- Energizado por bus para una mayor movilidad, conectividad de señal integrada
- Compatible con LabVIEW, LabWindows™/CVI y Measurement Studio para Visual Studio .NET.

2.3.6 Módulo de entrada de termopares.

Un termopar genera una tensión proporcional al incremento de temperatura, del orden de los milivoltios. Debido a que los ordenadores trabajan con señales digitales, esta lectura no puede ser registrada directamente, sino que necesita de un dispositivo que se encargue de traducir los valores de analógicos en información capaz de ser leída por el ordenador. Para este proyecto se utiliza el dispositivo de NATIONAL INSTRUMENTS NI-9211 que tiene capacidad para la conexión de cuatro termopares.



Figura 12. Módulo de entrada de termopares NATIONAL INSTRUMENTS NI-9211.

2.4 INSTRUMENTACIÓN ELECTRÓNICA

2.4.1 Pirómetro

Un pirómetro es un dispositivo que es capaz de medir la temperatura de una sustancia sin la necesidad de estar en contacto con ella. El pirómetro que se utiliza en este proyecto es sensor infrarrojo OPTRIS LT-CF1. Este sensor cuenta con dos emisores láseres que captan la temperatura de una zona, a diferencia de aquellos sensores que tiene un único laser y que solo captan la temperatura de un punto.

2.4.2 Multímetro

Se utiliza un multímetro para medir la caída de tensión entre electrodos y los valores de resistencia de la muestra. Las medidas de valores de resistencia se utilizan para dar una idea del orden de magnitud de la misma, ya que al tratarse de un cuerpo fluido es complicado obtener un valor exacto. Se utiliza el multímetro 34405 de Agilent.

2.5 CARACTERIZACIÓN

2.5.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que se utiliza para analizar las transiciones térmicas de un material cuando se calienta o enfría.

El equipo que se utiliza es un hornillo de pequeño tamaño que tiene dos platillos. En uno de ellos se coloca una cápsula con la muestra a analizar en su interior y en el otro, se coloca otra cápsula vacía. Cada platillo está compuesto por termopares que permiten una excelente medida de la temperatura. A través de un ordenador, se controla el calentamiento del horno para que la cápsula con la muestra y la de referencia se calienten a la misma velocidad. En este proyecto se hacen experimentos de calentamiento de 20 °C a 300 °C a una velocidad de 10 °C/min.

Durante el experimento se monitoriza la temperatura de las dos cápsulas. Las transiciones térmicas, endotérmicas o exotérmicas, se caracterizarán por ligeras variaciones en las temperaturas de las dos cápsulas. De esta variación de temperatura se obtendrá el flujo de calor, que se representa en el eje de ordenadas, estando la temperatura en el eje de abscisas.

A continuación se muestra un esquema del proceso.

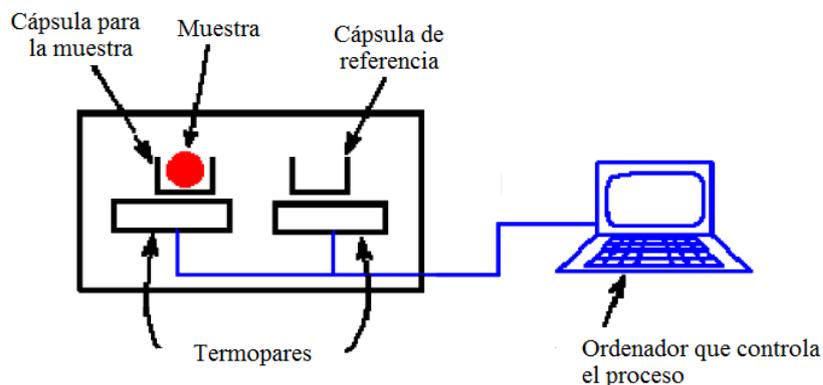


Figura 13. Esquema del proceso de DSC.

Las curvas que se obtienen en el DSC se llaman termo-gramas y dan información de las transiciones térmicas, que tienen lugar durante el calentamiento. Principalmente en polímeros son tres: la transición vítrea, la cristalización y la fusión.

En la Figura 14 se representa la curva de un termo-grama típico de un material termoplástico semi-cristalino. Los cambios de la curva con respecto a su línea de referencia representan cambios en la capacidad calorífica (C_p) de la muestra. El primer cambio en la curva es debido a un aumento del flujo de calor en la muestra, porque la capacidad calorífica ha aumentado. Este aumento de C_p es debido a la transición vítrea del material que se está analizando. La temperatura de transición vítrea se calcula como la temperatura correspondiente al $\Delta C_p/2$ y se llama T_g . Una vez superada la temperatura de transición vítrea los polímeros ganan movilidad. Cuando alcanzan la temperatura de cristalización T_c , los polímeros alcanzan la suficiente movilidad como para adoptar una disposición ordenada en estructuras cristalinas. Durante este proceso de cristalización la muestra libera calor, por eso aparece el segundo pico hacia abajo, que es exotérmico. El último pico representa un proceso de fusión.

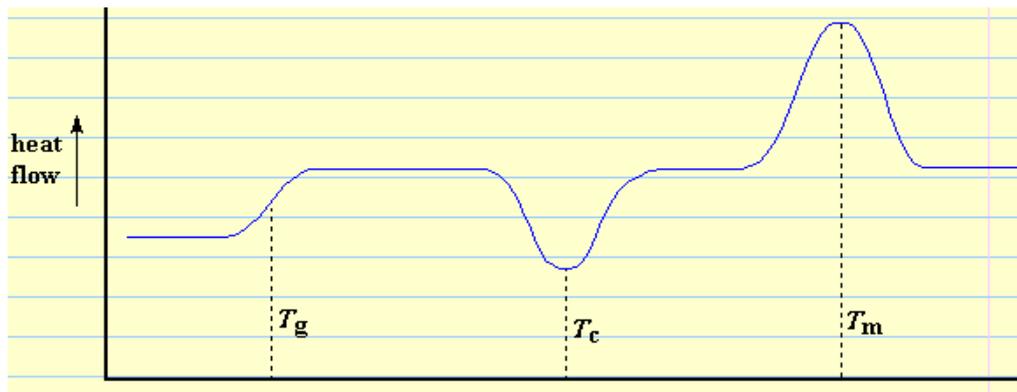


Figura 14. Esquema de un termo-grama típico de un material termoplástico semicristalino.

El equipo que se utiliza en este proyecto es el modelo de DSC Q200 de TA instruments. Se utiliza como gas de purga un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

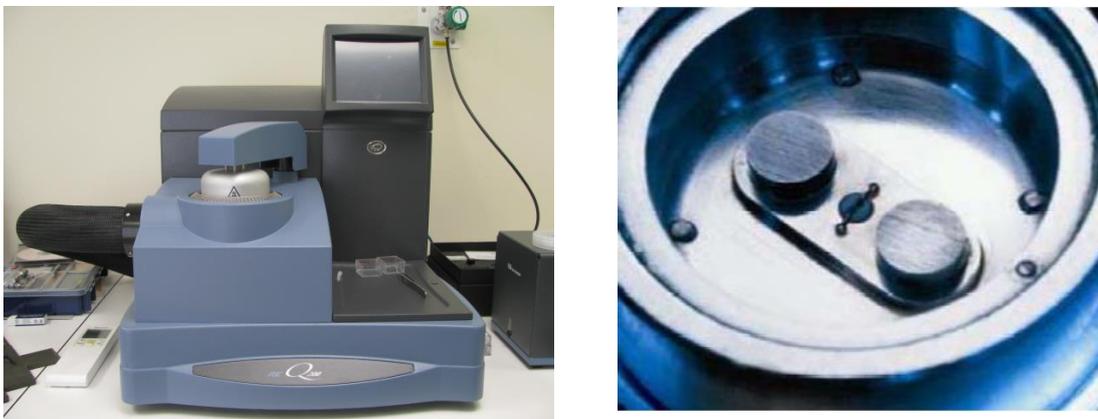


Figura 15. a) DSC Q200 de TA instruments. b) interior del hornillo del DSC.

Las cápsulas que se utilizan son de aluminio y están cerradas herméticamente. Todas las muestras que se analizan en el DSC tienen un peso de 5-7 mg y fueron pesadas con una balanza Cobos ES 125SM con una precisión de $\pm 0,01$ mg.

2.5.2 Análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico es una técnica experimental que consiste en calentar una muestra y medir las pérdidas de masa que se producen. Si la muestra se calienta a una velocidad constante se dice que se ha realizado una medición dinámica, mientras que si se realiza manteniendo la temperatura, se dice que se ha realizado una medición isoterma. La muestra también puede ser sometida a programas de temperatura no lineales, como los que se utilizan en los experimentos de muestra controlada de TGA (denominado SCTA). La elección del tipo de calentamiento dependerá del tipo de información que se requiere de la muestra.

Otro factor importante es el tipo de atmósfera en el que se realiza el experimento de TGA que puede ser reactiva, oxidante o inerte. Durante la medición se pueden hacer cambios de atmósfera.

Los resultados arrojados por un experimento de TGA se suelen mostrar como una curva en la que la masa se representa frente a la temperatura y/o el tiempo.

El equipo de análisis termogravimétrico que se utiliza en este proyecto es el TGA Q50 de TA Instruments, que se muestra en la Figura 16.



Figura 16. TGA Q50 de TA Instruments.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 SISTEMA ELECTRÓNICO Y DE CONTROL DE CALENTAMIENTO POR EFECTO JOULE.

Para el curado por calentamiento por efecto Joule de las muestras de resinas epoxi con CNTs se desarrolla un sistema que transmite corriente eléctrica de la red convencional a los electrodos, a través de un circuito electrónico, que controla el paso de corriente alterna. El control se consigue a través de unos relés de estado sólido incorporados en el circuito electrónico y que son controlados a través de un PC, según la señal de temperatura registrada por el termopar correspondiente, para que siga una rampa de control.

3.1.1 Hardware

El hardware del sistema que va alimentar con corriente eléctrica alterna a cada electrodo, se compone de un circuito de potencia y de un circuito de control. El circuito de potencia alimenta con corriente eléctrica la carga según las pautas marcadas por el circuito de control.

3.1.1.1 Circuito de potencia

El circuito de potencia que alimenta a una pareja de electrodos está compuesto por, una carga, dos relés de estado sólido (SSR), y una protección. Se desarrollan cuatro circuitos de potencia idénticos, para tener la posibilidad de alimentar con corriente eléctrica alterna a cuatro parejas de electrodos.

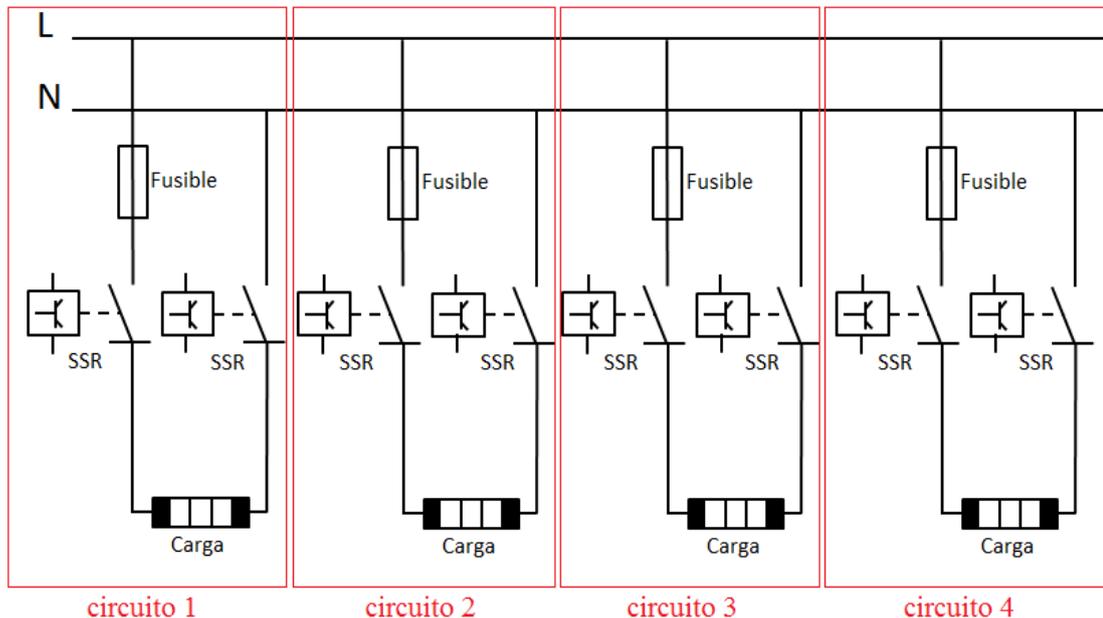


Figura 17. Circuito de potencia.

Como se aprecia en la Figura 17, cada uno de los cuatro circuitos que aparecen, alimenta una carga a través de una pareja de electrodos. La corriente que le llega a la carga viene directamente de una toma convencional, por lo tanto tiene 230 V de tensión a 50 Hz. El paso de corriente alterna a la carga, tiene lugar a través de los SSRs, que permiten o no el paso de corriente alterna al circuito según una señal digital (5 V), que reciben del circuito de control. Los dos SSR de cada circuito permiten o interrumpen el paso de corriente alterna simultáneamente. Es decir, cuando hay flujo de corriente es porque los dos SSRs están permitiendo el paso y cuando no, es porque los dos lo están interrumpiendo.

3.1.1.2 Circuito de control

El hardware del circuito de control tiene dos funciones, transmitir las temperaturas que registran los termopares al PC y enviar una señal digital a los relés para controlar el paso o la interrupción de corriente a través de ellos mismos.

El módulo de entrada de termopares (NI-9211) transforma las señales analógicas que provienen de los termopares en señales digitales que pueden ser procesadas por el PC.

El control del sistema lo realiza un PC que tiene conectado un DAQ multifunción. El control se realiza mediante una señal modulada por ancho de pulso, de aquí en adelante PWM por sus siglas en inglés. Estas señales conmutan entre 0 V y 5 V y son enviadas a los SSRs como señales de control. De las cuatro patillas que tiene un SSR, dos de ellas están conectadas al circuito de control y las otras dos al circuito de potencia. Cuando el SSR recibe una señal de 5 V entre las patillas de control, permite el paso de corriente alterna a

través de las otras patillas que están conectadas en el circuito de potencia. Sin embargo, si la señal digital que recibe, es de 0 V, el SSR no permite el paso de corriente alterna entre sus patillas de potencia.

En la Figura 18 se ve como todas las patillas positivas de los SSRs están conectadas al puerto D09, que está activo continuamente, con una tensión de 5 V. El resto de puertos están conectados a cada una de las patillas negativas de control de los relés. Para activar un SSR, hay que aplicar 0 V en la patilla negativa, así caerán 5 V entre sus patillas. Sin embargo para que el SSR interrumpa el paso de corriente alterna, hay que aplicar 5 V en su patilla negativa, para que entre sus patillas de control haya una caída de 0 V. Es decir, hay que encender o apagar los puertos del DAC multifunción conectados a las patillas negativas de los SSRs para que haya 5 ó 0 V en la patilla negativa.

Se utiliza lógica inversa para controlar los SSRs, ya que cuando se activa un puerto del DAC conectado a la patilla negativa de control de un SSR (con un 1), se consigue que el SSR no conduzca en el circuito de potencia. Sin embargo, cuando se apaga unos de los puertos del DAC, se consigue que el SSR, conectado a ese puerto en su patilla negativa, conduzca la corriente alterna en su circuito de potencia.

Aparecen cuatro circuitos de control, cada uno de ellos para controlar una pareja de SSRs. Cada circuito de control, dirige su circuito de potencia. Cabe destacar que cada pareja de SSRs, pertenecientes al mismo circuito, funcionan sincronizados entre sí. Es decir ambos SSR reciben la misma señal de control. Cada circuito de control tiene como señal de entrada, la temperatura de su termopar correspondiente. Es decir, el termopar 1 controla el circuito 1, el termopar 2 controla el circuito 2, el termopar tres el circuito 3 y el termopar 4 el circuito 4.

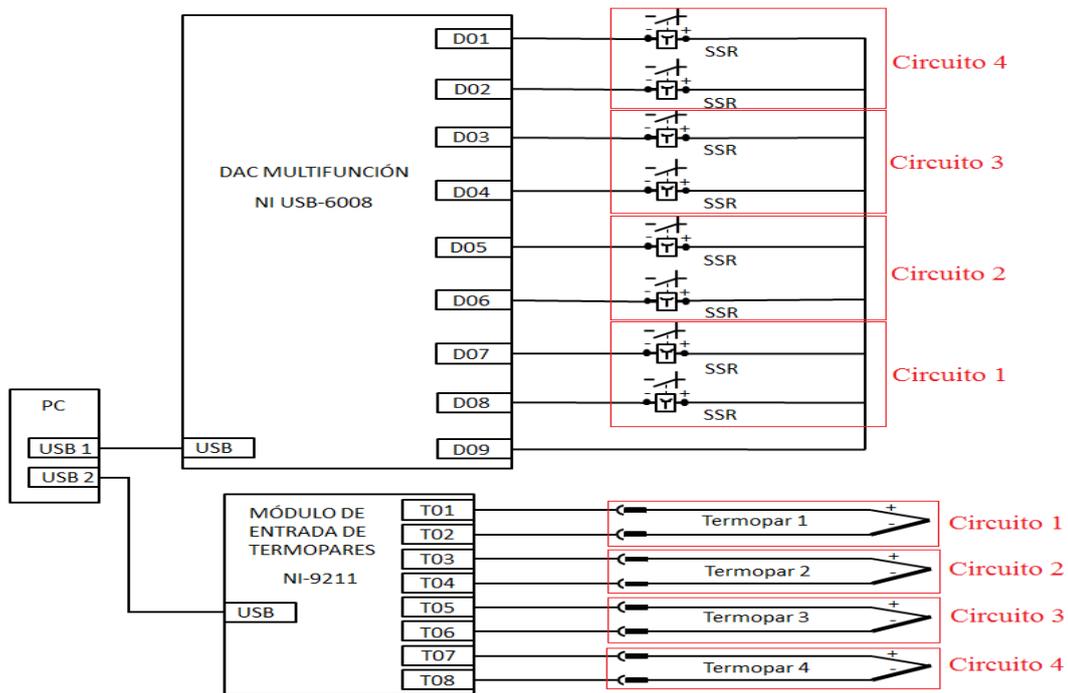


Figura 18. Circuito de control.

3.1.2 Software

El software que controla el sistema de curado por calentamiento por efecto Joule es un programa instalado en el PC, que ha sido desarrollado con un lenguaje de programación visual gráfico, a través de LabVIEW.

En la Figura 19 se muestra un esquema del funcionamiento del software. En primer lugar, un termopar registra la temperatura en un punto determinado de la muestra. Esta temperatura es analizada por el software y comparada con una temperatura de control o temperatura deseada, a través de un regulador PI. A partir de este dato el software decide cual será la salida. Esta salida es la activación de los SSRs durante un determinado tiempo para que entreguen la potencia que ha sido calculada previamente por el regulador. La salida se controla con una señal PWM.

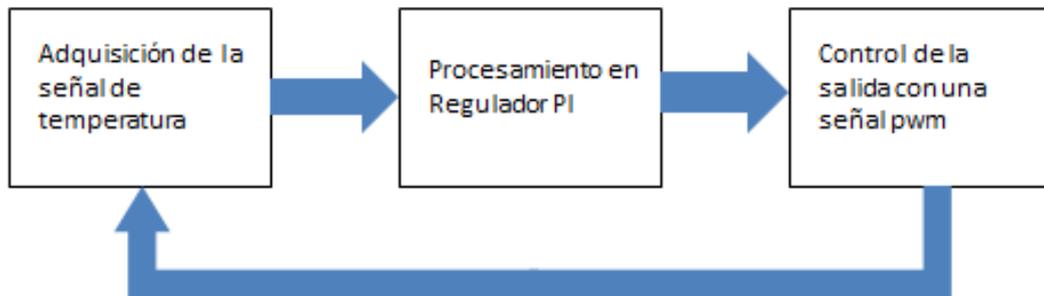
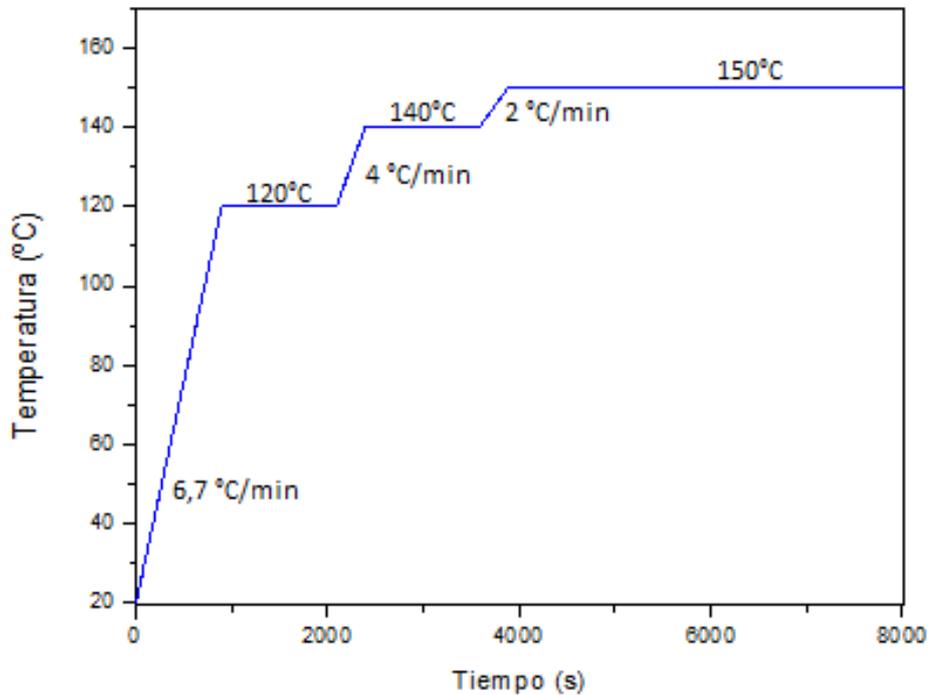


Figura 19. Esquema del funcionamiento del software.

La temperatura de control o temperatura deseada es la temperatura que se quiere que tenga la muestra en cada instante de tiempo. Esta temperatura se programa en el software como una rampa. La rampa o ciclo de curado que se utiliza en este proyecto, mostrado en la Figura 20, es diferente al del curado en autoclave. Está diseñado específicamente para el curado por calentamiento por efecto Joule y es un ciclo más corto. El ciclo de curado comienza con un calentamiento rápido hasta 120 °C en 15 minutos, manteniéndose la temperatura a 120 °C durante 20 min, a esta temperatura se inicia la reacción y la muestra empieza a liberar calor. Posteriormente se hace un calentamiento más lento hasta 140 °C en 5 min y se mantiene la temperatura durante 20 min. Finalmente se hace un calentamiento aún más lento, hasta 150 °C en 5 min y se mantiene a esa temperatura durante 70 min.

A partir de 160 °C se observa burbujeo en las muestras, por este motivo la temperatura máxima que se programa es de 150 °C.



30

Figura 20. Ciclo de curado programado en el software. Corresponde con la temperatura de control.

El software, a través del regulador PI va a intentar que la temperatura registrada por los termopares se acerque a la temperatura deseada o de control en cada momento.

3.1.2.1 Regulador PI

Un regulador PI es un controlador de acción proporcional e integral. Este regulador es un mecanismo de control por realimentación donde se compara la señal de temperatura deseada con la temperatura actual del sistema proporcionando la señal de error. Es a esta señal de error a la que se le aplica la acción proporcional e integral.

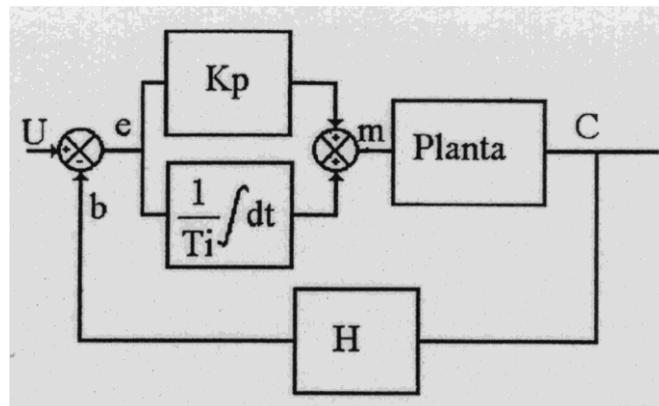


Figura 21. Sistema de control con regulador de acción proporcional e integral.

Como se muestra en la Figura 21, U es la señal de temperatura deseada, «b» es la lectura de temperatura y «e» es la señal de error. A esta señal de error se le aplica una ganancia proporcional y un efecto integral y se calcula el porcentaje de potencia que hay que aplicar en el SSR.

Cuando el error es cero, es decir la temperatura deseada y la temperatura real es la misma, la señal de salida debido a la ganancia proporcional es cero. Si hubiese un error permanente, el efecto integral se encargaría de ir subiendo la potencia para anular ese error.

En este proyecto la acción proporcional tiene un valor de 5, mientras que la acción integral tiene un valor de 0,1499.

3.1.2.2 Señal PWM

PWM (Pulse-Width Modulation) significa modulación por ancho de pulso de una señal. Es una técnica que se utiliza para cambiar el ciclo de trabajo de una señal periódica, en el caso de este proyecto se trata de una señal cuadrada. El objetivo de cambiar el ciclo de trabajo es controlar la cantidad de energía que se envía a la carga.

La señal que se controla es la de encendido o apagado del SSR. Se trata de una señal cuadrada de valor 1. Como ya se ha explicado anteriormente, se utiliza lógica inversa, por lo tanto una señal de uno apaga el relé y una señal de 0 enciende el relé.

En el dibujo de la Figura 22 se ve cómo funciona la modulación por ancho de pulso. La primera señal se mantiene activa durante un 10% de su periodo, quiere decir que el 10% del periodo vale uno y el resto, que es el 90%, vale 0. Por lo tanto el relé se mantiene encendido el 90% de su periodo, entregando así un 90% de la potencia. Con las otras dos señales ocurre lo mismo, de este modo la segunda entrega un 50% de su potencia y la tercera un 10%.

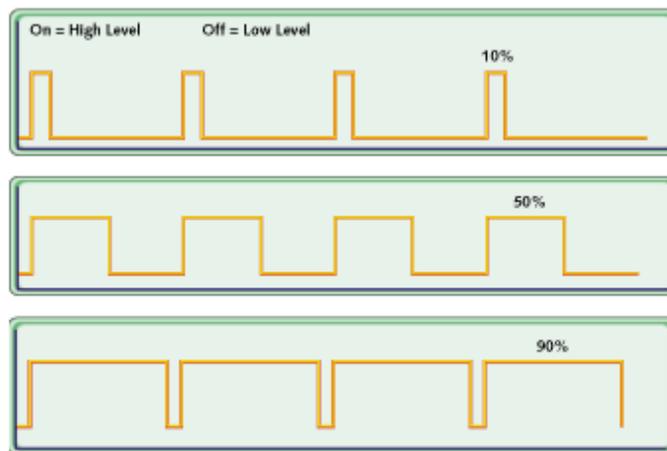


Figura 22. Ejemplos de señales PWM.

3.1.3 Modificación del sistema de curado por calentamiento por efecto Joule.

Por motivos tecnológicos que aparecen durante la ejecución del proyecto y que se explica en el apartado 3.2.1.2, es necesario modificar el circuito electrónico de curado por calentamiento por efecto Joule. El circuito descrito anteriormente, se divide en cuatro sub-circuitos, cada uno de ellos independiente. Cada sub-circuito alimenta una carga (pareja de electrodos) según los datos arrojados por su termopar de control correspondiente.

El objetivo de modificar el circuito es tener dos termopares de control por cada carga o pareja de electrodos. De esos dos termopares, controlará el proceso el que registre valores mayores de temperatura. Dicho de otra forma, se ajustará a la rampa de control el que registre mayor temperatura. Para no modificar en exceso el software, se agrupan, de dos en dos, los sub-circuitos. Es decir, se agrupa el circuito 1 con el 2 y el circuito 3 con el 4 (Figura 23). Se desconecta una de las cargas de cada circuito y se deja en circuito abierto. De este modo se invalidan dos sub-circuitos de potencia pero se utilizan sus termopares para controlar la temperatura en la carga que sí está conectada. Ahora, el sistema de curado por ORC modificado tiene solo capacidad para alimentar a dos parejas de electrodos o dos cargas.

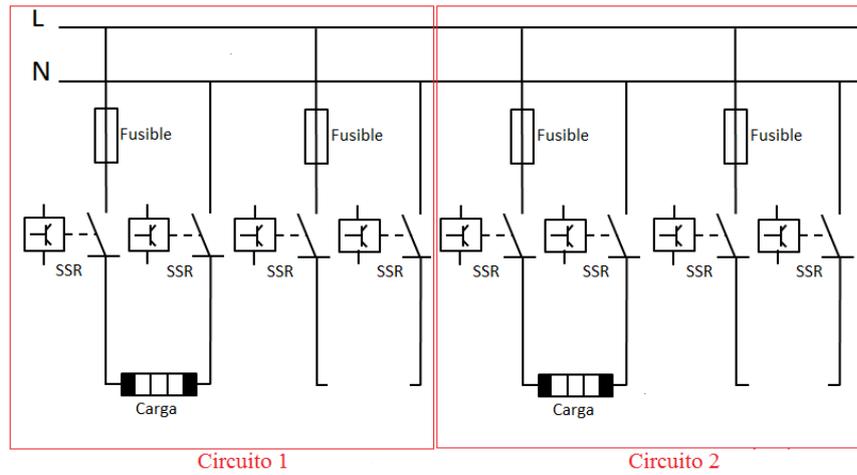


Figura 23. Circuito de potencia modificado.

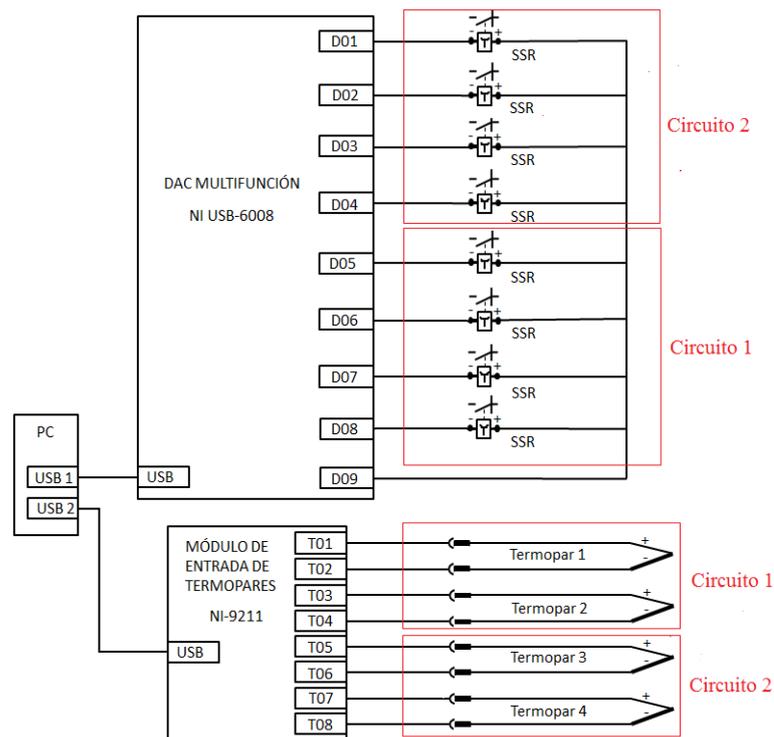


Figura 24. Circuito de control modificado.

3.2 DESARROLLO DE UNA CONFIGURACIÓN ÓPTIMA PARA LAS PAREJAS DE ELECTRODOS.

Una vez desarrollados los circuitos electrónicos de potencia y de control y el software que controla el calentamiento por efecto Joule de la muestra, se investiga cuál es la mejor forma de colocar los electrodos para conseguir un curado homogéneo.

3.2.1.1 Sistema con una pareja de electrodos

Este sistema de electrodos consta de dos chapas metálicas, de 50 mm de anchura por 0,1 mm de espesor, colocadas en dos de los lados del molde de silicona cuadrado de 50 x 50 mm. Cada chapa metálica está conectada a través de un cocodrilo al circuito electrónico 1, que controla el calentamiento de la muestra, con el paso de corriente.

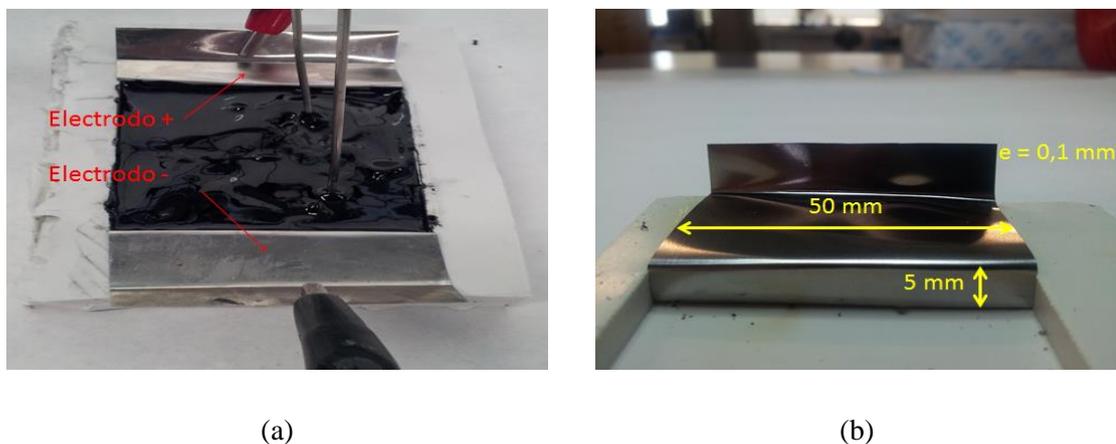


Figura 25. a) Sistema con una pareja de electrodos, controlada por dos termopares. b) Dimensiones de un electrodo.

Cuando la muestra recibe corrientes eléctricas a través de los electrodos, se observa (con el pirómetro) que se produce una banda de aproximadamente 20 mm de anchura donde la temperatura es mucho mayor que en el resto de la muestra, en la Figura 26 se nombra como zona caliente.

La temperatura de la zona caliente, se corresponde con la temperatura de control del sistema de calentado por efecto Joule. Para mostrar la diferencia que hay entre las distintas zonas se pone el siguiente ejemplo, cuando se aplica una temperatura de control de 150 °C, la zona caliente alcanza esta temperatura, mientras que el extremo izquierdo de la muestra tan solo alcanza 40 °C. Estas temperaturas se toman con el pirómetro, moviéndolo manualmente en distintos puntos de la muestra.

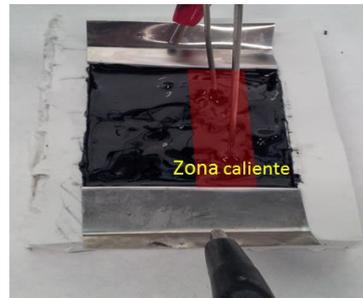


Figura 26. Zona caliente que se produce cuando se utiliza el sistema con una pareja de electrodos.

A priori no se puede predecir dónde va a aparecer la zona caliente, puede ser en la zona central o desplazada hacia un lado. Este hecho influye en el posicionamiento de los termopares de control. Primero hay que colocarlos de manera aleatoria en la muestra. A medida que el experimento se desarrolla, con la ayuda del pirómetro, se mueven hasta encontrar los puntos más calientes. En Figura 27, donde se muestran los valores de temperatura que toman los termopares a lo largo del proceso de calentamiento, se aprecia este fenómeno después de la primera rampa. Cuando las temperaturas sufren una variación brusca debido a que el termopar 1 ha sido movido de su posición inicial a la posición que aparece en la Figura 27.

Se aprecia que el control de Temperaturas es muy bueno, exceptuando la zona inicial. La temperatura registrada por el termopar 2 se ajusta adecuadamente a la rampa de control sin sufrir apenas variaciones de temperatura respecto a la misma. En la Figura 27 prácticamente no se distingue la curva negra (rampa de control) de la curva roja (termopar 2). Por otro lado, el termopar 1 tampoco registra fluctuaciones altas de temperatura aunque su valor es inferior al de la rampa de control.

Para esta configuración de electrodos, habría sido suficiente el uso de un termopar para controlar el proceso, pero el sistema modificado está preparado para usar 2 termopares por cada pareja de electrodos. El termopar que controla el calentamiento de la muestra es el de mayor temperatura en cada instante de tiempo.

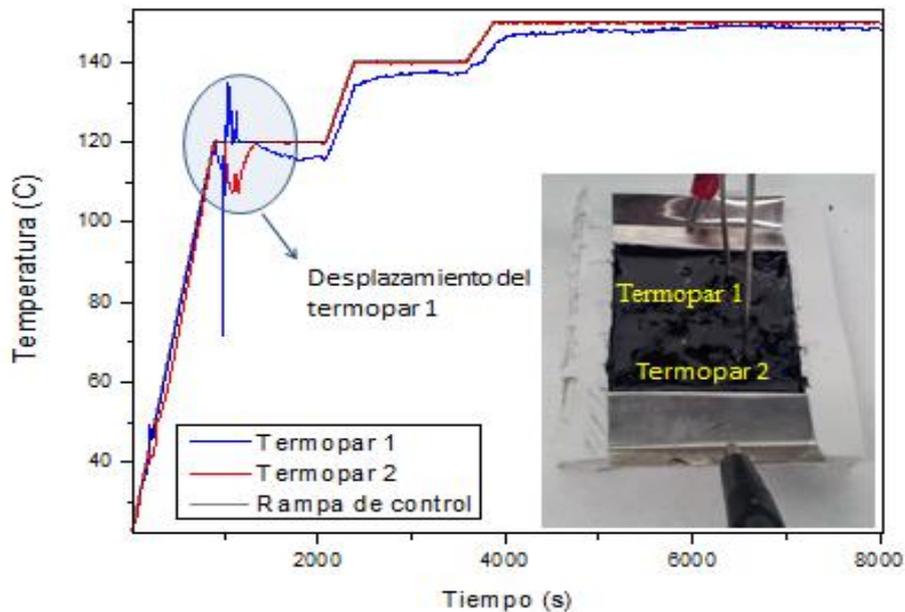


Figura 27. Control de temperaturas del sistema de una pareja de electrodos. Aparece una desestabilización de las temperaturas debido a que el termopar 1 ha sido desplazado en el transcurso del experimento.

3.2.1.2 Sistema con una pareja de electrodos al que se le aplica un preproceso de calentamiento. Fundamentos de la variación de la resistencia con la temperatura y su efecto en la muestra.

Para corregir la aparición de la zona caliente, e intentar conseguir que el calentamiento de la muestra sea lo más uniforme posible, se propone como solución un proceso de acondicionamiento de la muestra previo al curado. Este proceso consiste en un precalentamiento de la misma. Se cree que la aparición de la línea caliente es debida a variaciones de la resistencia en el material con la temperatura. A continuación se explica por qué aparece esa línea caliente y se justifica el proceso de acondicionamiento de la muestra que se aplica.

Variación de la resistencia y la viscosidad con la temperatura.

La red de nanotubos dispersa en la resina epoxi es la responsable de la conducción de electricidad en el material compuesto. La conductividad eléctrica es sensible a la temperatura y a los campos eléctricos, sobre todo para fracciones volumétricas de nanotubos dispersos cercanas al punto de percolación. Para controlar con éxito el proceso de curado es necesario conocer cómo afectan estos dos parámetros. La caída de la

resistencia eléctrica por efecto de la temperatura es de varios órdenes de magnitud, por este motivo se centra el estudio en la componente térmica.

En la Figura 28 se muestra un gráfico en el que se mide la resistencia eléctrica, de diferentes muestras de distintos tipos de nanocarbonos dispersos en resina epoxi (sin catalizar), cuando se incrementa su temperatura en un horno o por efecto Joule.

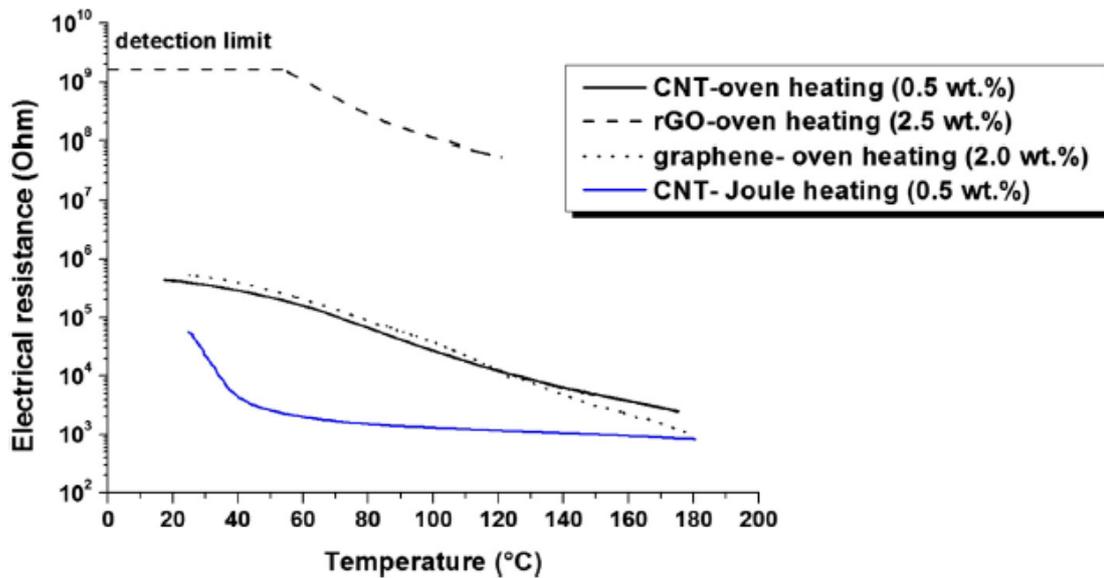


Figura 28. Caída de la resistencia eléctrica para diferentes muestras de resinas epoxi con diferentes nanocarbonos, cuando se aumenta la temperatura por calentamiento en un horno o por efecto Joule. La diferencia que hay entre los valores iniciales y las pendientes de las curvas, son debidas al grado de dispersión de las muestras, a las velocidades de calentamiento y al tipo de nanocarbono [20].

Independientemente del nanocarbono que se utilice, se observa que se produce la misma tendencia en todos los casos, una disminución de la resistencia eléctrica. Cuando la muestra se enfría, permanece en el orden de magnitud de resistencia más bajo alcanzado durante el calentamiento. Para este proyecto interesa el resultado de los nanotubos de carbono, ya que es el nanocarbono con el que se trabaja.

Este fenómeno se explica por una agregación de nanotubos de carbono inducida térmicamente. Se produce una remodelación de la red, en la que los puntos de contacto entre nanotubos de carbono aumentan. Este efecto se magnifica cuando se trabaja con fracciones cercanas al punto de percolación.

La viscosidad del material compuesto sufre un efecto similar al que se observa en la resistencia eléctrica. Esto apunta a que el aumento de temperatura reduce muy significativamente la viscosidad y permite cierta movilidad entre las partículas [20].

Efecto de la variación de la resistencia con la temperatura en la muestra

Para explicar el efecto que tiene la variación de la resistencia con la temperatura en la muestra, se hace un modelo de la misma. Este modelo consiste en dividir la muestra, que tiene una resistencia R , en n partes (cada una de ellas con una resistencia R_i). Todas las secciones (franjas) están sometidas a la misma caída de tensión, por tanto, la muestra se puede tratar como un sistema de n resistencias en paralelo como se muestra en la Figura 29 a).

No hay que olvidar que la muestra es una resina epoxi con una red de nanotubos de carbono dispersa. Su conductividad eléctrica depende del contacto que hay entre nanotubos de carbono. En la Figura 29 b) se aprecia un conjunto de nanotubos de carbono en contacto (en rojo), que son los responsables de conducir la corriente eléctrica. A lo largo de la muestra el contacto entre nanotubos de carbono va a ser diferente. Esto se traduce en diferencias en la resistencia eléctrica a lo largo del material.

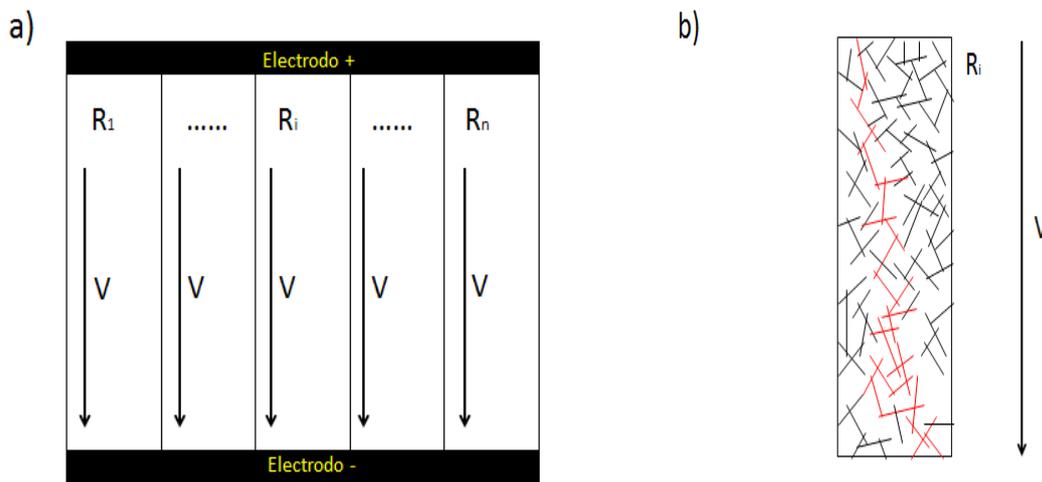


Figura 29. a) Modelización de la muestra, como un sistema de n resistencias en paralelo. b) Franja de la figura a), muestra que la conductividad eléctrica es debida al contacto entre nanotubos de carbono y que la diferencia de contactos entre nanotubos de carbono a lo largo de la muestra, da lugar a franjas con diferentes resistencias.

Aplicando la ley de Ohm y la formula de la potencia eléctrica:

$$V = I \cdot R \quad (1)$$

$$P_{el\acute{e}ctrica} = P_{el\acute{e}ctrica} = V \cdot I \quad (2)$$

Y sabiendo que la tensión es constante, $V = 220-230$ V (Tensión de la red eléctrica), combinando (1) y (2) se obtiene que:

$$P_{el\u00e9ctrica} = \frac{V^2}{R} \quad (3)$$

Si no consideramos las p\u00e9rdidas de calor por convecci\u00f3n, conducci\u00f3n, ni radiaci\u00f3n, toda la potencia el\u00e9ctrica se transforma en potencia t\u00e9rmica absorbida por la muestra y se deduce la siguiente expresi\u00f3n

$$P_{t\u00e9rmica} = P_{el\u00e9ctrica} = \frac{V^2}{R} \quad (4)$$

Despu\u00e9s del proceso de dispersi\u00f3n por calandrado y antes de pasar corrientes el\u00e9ctricas, los diferentes valores de resistencia el\u00e9ctrica del modelo son muy similares, pero con ligeras diferencias. Las diferencias de resistencia est\u00e1n en el mismo orden de magnitud.

Cuando se aplica una diferencia de potencial en los electrodos, el sistema comienza a liberar calor. Habr\u00e1 una franja en la que la resistencia el\u00e9ctrica sea menor que en el resto de la muestra. Seg\u00fan la ecuaci\u00f3n (4) la franja que tenga menor resistencia el\u00e9ctrica ser\u00e1 la que libere mayor potencia t\u00e9rmica. Esta liberaci\u00f3n de calor produce un aumento de la temperatura y una disminuci\u00f3n de la resistencia el\u00e9ctrica. Peque\u00f1os cambios de temperatura producen cambios de \u00f3rdenes de magnitud en la resistencia el\u00e9ctrica, con el paso de corriente.

Por lo tanto, la franja que tenga menor resistencia el\u00e9ctrica, ser\u00e1 la que disminuya m\u00e1s su valor. As\u00ed, se produce un proceso divergente que provoca una disminuci\u00f3n de \u00f3rdenes de magnitud de la resistencia el\u00e9ctrica en una franja con respecto a las franjas colindantes. Esto se traduce en un calentamiento local, focalizado en una franja, dando lugar a la aparici\u00f3n de la zona caliente, observada en la Figura 26.

Para entender mejor lo que ocurre se muestra en la Figura 30 un ejemplo num\u00e9rico con las variaciones de resistencia y de temperatura en la muestra a medida que se van pasando corrientes el\u00e9ctricas, que ilustra lo explicado anteriormente.

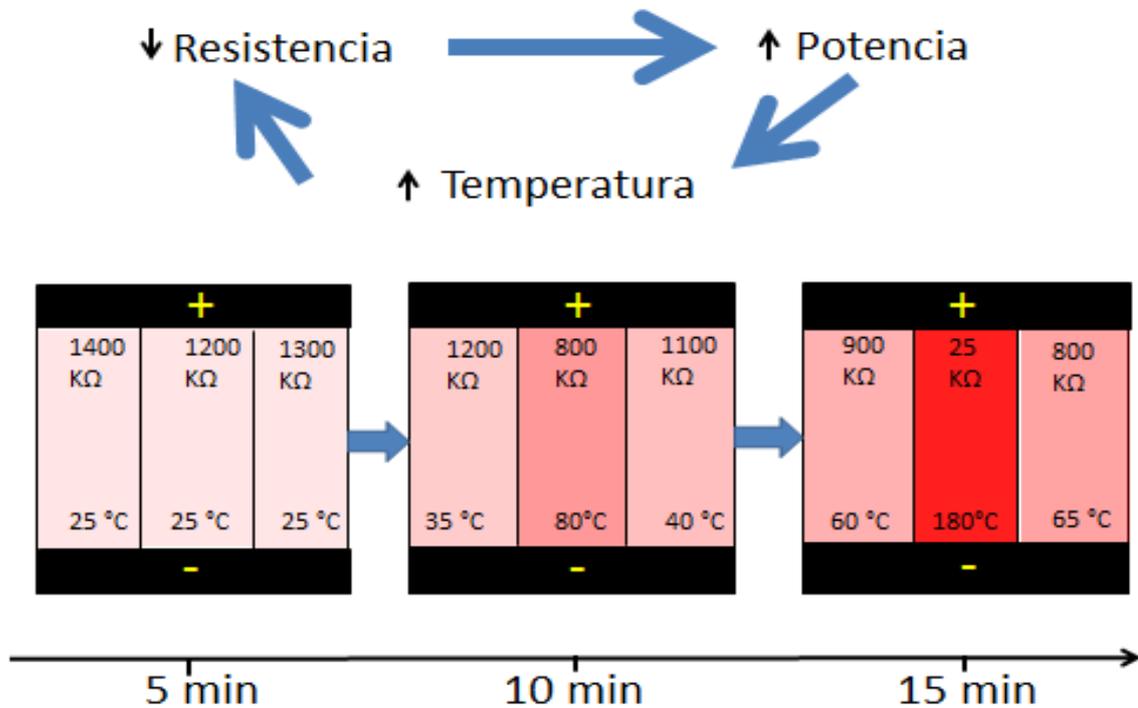


Figura 30. Se muestra cómo aparece una franja en la muestra que está a mayor temperatura que el resto, debido a que se produce un proceso divergente, en el que las variaciones de temperatura producen variaciones, de órdenes de magnitud, en la resistencia eléctrica.

Quando el calentamiento se hace muy rápidamente, la zona caliente, en vez de ser una franja, es una línea. En la Figura 31 se muestra este fenómeno, corresponde a una muestra que se ha curado con el termopar de control situado en una zona que no es la más caliente. Como el termopar está en una zona de poca temperatura, el sistema proporciona potencia eléctrica de manera descontrolada para alcanzar la temperatura de control. El efecto que se produce es que la franja caliente alcanza una temperatura muy superior a la de control, hasta 220 °C. Se produce un burbujeo con humo y aparece la línea central como se muestra en la Figura 31. Con este calentamiento tan rápido se magnifica el efecto de la aparición de una línea de alta temperatura, favoreciendo el curado.



Figura 31. Muestra que ha sido curada con el sistema de una pareja de electrodos con un calentamiento muy rápido, debido a que el termopar de control se colocó en una zona que no era la más caliente. En rojo se señala la zona en la que aparece una línea de curado

El burbujeo es un fenómeno perjudicial para las propiedades mecánicas del material curado, ya que se generan poros y pérdida de peso por volatilización o degradación de los componentes de la resina. Para estudiar las consecuencias del burbujeo, se simula en la TGA el ciclo de curado de calentamiento por efecto Joule para una pequeña muestra. Por otro lado, se hace un calentamiento muy rápido que simula la temperatura que aparece en los puntos en los que la temperatura se descontrola y llega a alcanzar 220 °C de forma rápida.

Inicialmente se analiza una muestra de resina epoxi con CNTs y endurecedor. Los resultados de la TGA, cuando se utiliza el ciclo de calentamiento por efecto Joule, se muestran en la Figura 32. Se aprecia que hay una pérdida de peso del 4,47%. Esta pérdida de peso es la esperada.

En la Figura 33, se muestra el resultado de la TGA, tras el calentamiento rápido, a una velocidad de 100 °C/min hasta 250 °C. Cuando se alcanzan 250 °C, se observa una pérdida de peso del 10% que puede estar asociada a la volatilización de alguno de los componentes de la mezcla.

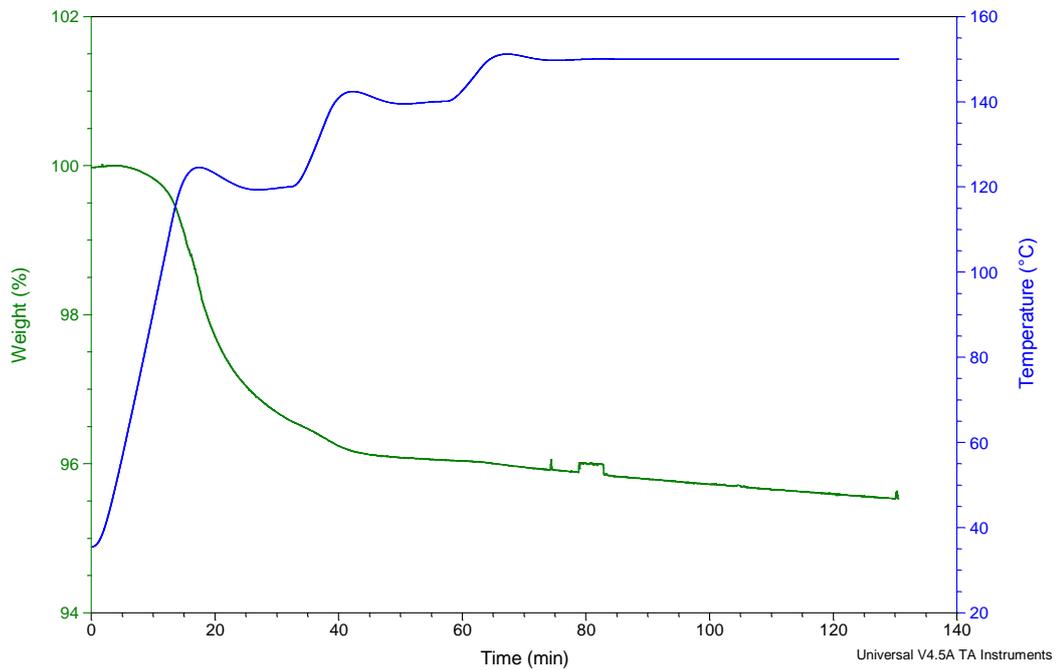


Figura 32. Muestra de resina epoxi con CNTs y endurecedor calentada en la TGA con ciclo de calentamiento por efecto Joule.

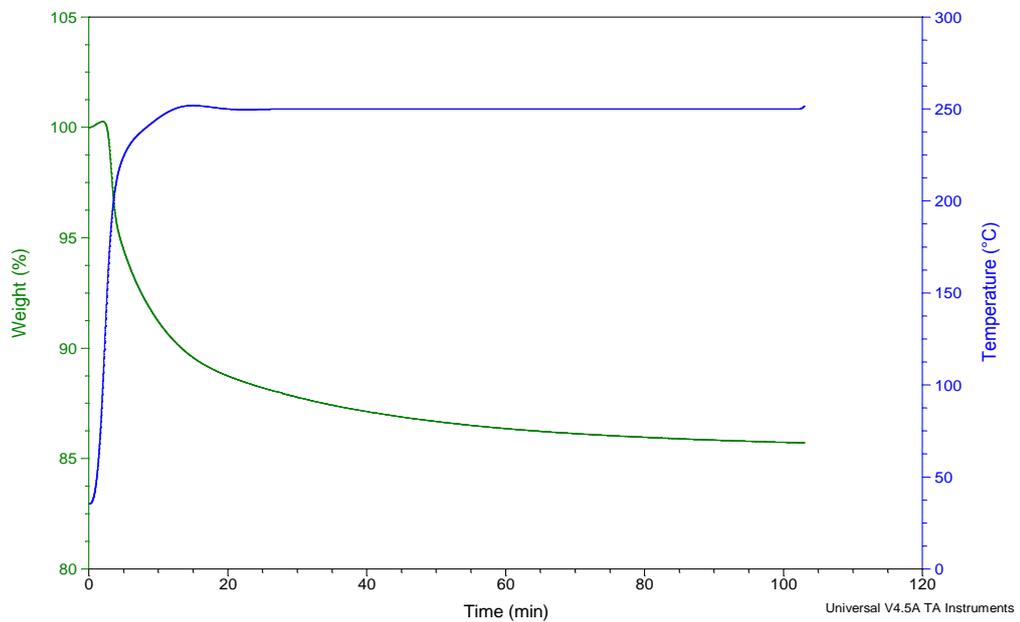


Figura 33. Muestra de resina epoxi con CNTs y endurecedor calentada rápidamente.

Para analizar si la pérdida de peso es debida a la reacción de curado o fuera debida a alguno de los componentes, se analizan éstos por separado para ver su comportamiento ante los mismos ciclos de calentamiento. En la Figura 34 se observan los resultados del calentamiento de la resina pura, la pérdida de peso es mínima, del 1,5%. Sin embargo cuando se trata del endurecedor, se pierde el 100% cuando llega a la isoterma de 120 °C, como se muestra en la Figura 35.

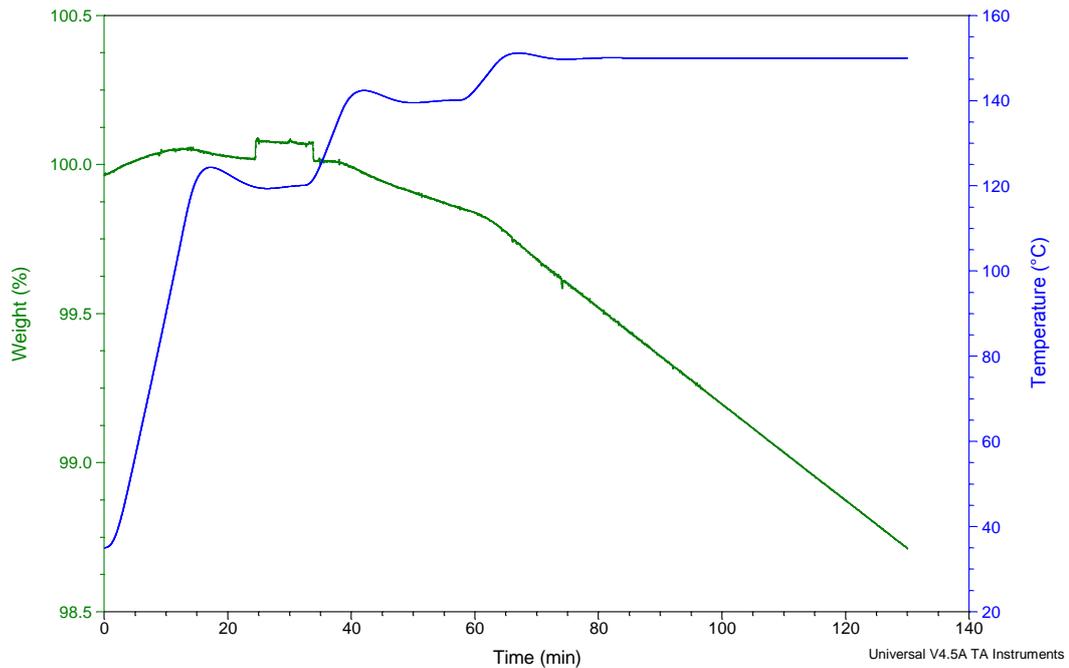


Figura 34. Muestra de resina epoxi calentada en la TGA con el ciclo de calentamiento por efecto Joule.

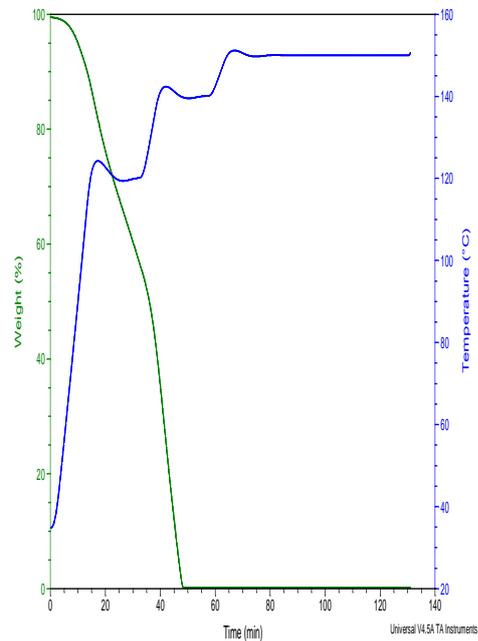


Figura 35. Muestra endurecedor calentada en la TGA con el ciclo de calentamiento por efecto Joule.

A continuación se analiza a partir de la Figura 36 cómo, la resina pura, se comporta ante un calentamiento rápido hasta 250 °C, igual que en el caso de la resina con CNTs y endurecedor ya explicado. Inicialmente hay muy poca pérdida de peso, pero cuando se mantiene la temperatura a 250 °C se va perdiendo peso de la resina, hasta un 75%, posiblemente debido a su degradación.

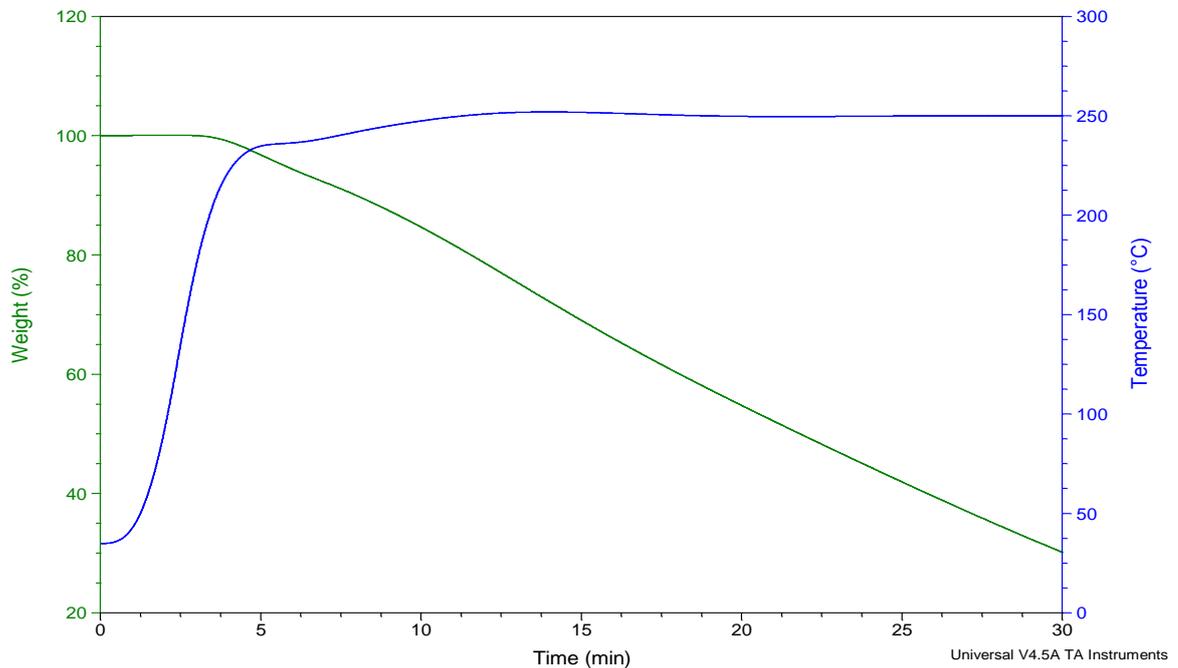


Figura 36. Muestra de resina epoxi (sin endurecedor) con CNTs calentada rápidamente.

A la vista de los resultados se puede decir que cuando se hace el calentamiento por efecto Joule convencional de la resina epoxi con CNTs y endurecedor, hay muy poca pérdida de peso. Durante este ciclo no se observa burbujeo, luego los resultados cuadran con las observaciones experimentales. Sin embargo, cuando se hace un calentamiento rápido, se observa burbujeo, que es compatible con la pérdida del 10% de peso observada en la Figura 33. Es posible que el componente que se pierde, en mayor medida, sea el endurecedor ya que cuando es calentado hasta 120 °C se volatiliza por completo, pero no es descartable cierta degradación en la resina, como se observa en la Figura 36. Esto puede ser debido a que el calentamiento es tan rápido, que hace que parte del endurecedor se volatilice antes de reaccionar con la resina. Cuando se lleva a cabo la reacción de curado, la polimerización evita la volatilización del endurecedor y estabiliza térmicamente a la resina.

Sistema con una pareja de electrodos con preproceso de calentamiento

La configuración de este sistema de electrodos es exactamente igual que la vista en el apartado anterior (sistema con una pareja de electrodos). En este caso se hace un proceso previo al curado por corrientes eléctricas, de calentamiento en un horno.

La muestra es calentada durante 20 min a 100 °C. El proceso de curado de la resina pura, en el que se libera un pico de energía exotérmico, se inicia a 120 °C. Se escoge la temperatura de 100 °C para asegurarse de que en el preproceso de calentamiento en el horno no empieza el curado de la resina.

Este pre-proceso de calentamiento en un horno se hace para bajar los valores de resistencia eléctrica en toda la muestra. Con un calentamiento a 100 °C, se puede bajar la resistencia en casi dos órdenes de magnitud.

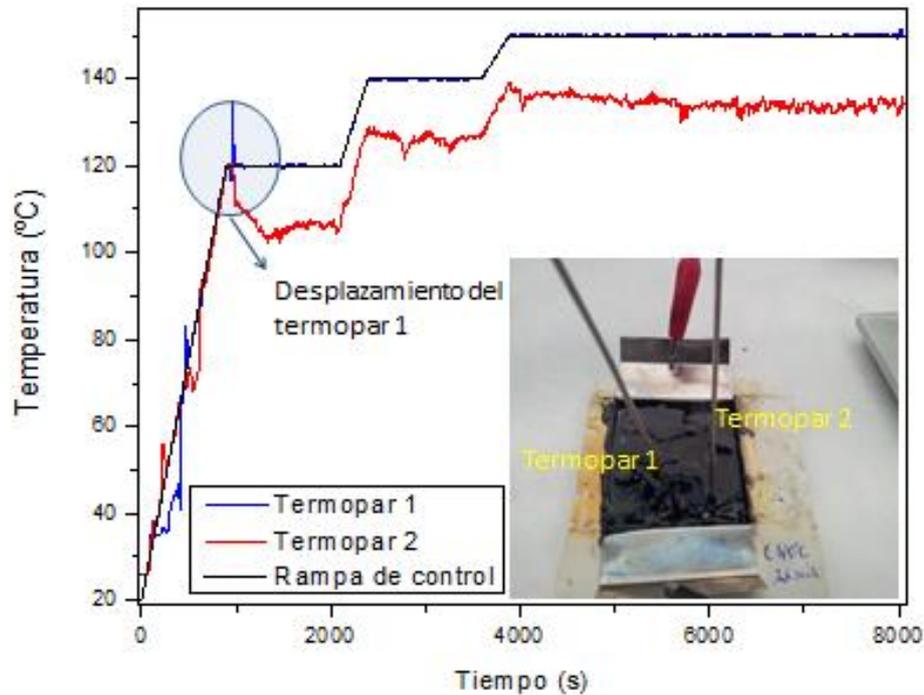
Una vez hecho este acondicionamiento, la resistencia en toda la muestra será menor cuando se efectúe el curado por corrientes eléctricas. Al iniciar el calentamiento por efecto Joule en la muestra, ya con baja resistencia eléctrica, no se vería el proceso divergente de mayor calentamiento en una región, debido a que ya no es posible una caída de la resistencia de órdenes de magnitud al ser ésta cercana a la mínima posible. De este modo se consigue un calentamiento más homogéneo.

Lo ideal sería realizar este proceso de precalentamiento únicamente a la resina con nanotubos de carbono pura y posteriormente mezclarla con el catalizador. Se ha comprobado que operando de este modo, la bajada de resistencia eléctrica de la muestra que se ha conseguido en el precalentamiento, se pierde tras el proceso de mezclado de resina (con nanotubos de carbono dispersos) con el endurecedor. Si no ocurriera esto se podría calentar la muestra hasta 180 °C, ya que al no llevar endurecedor, la resina no curaría a esa temperatura y así se podría bajar la resistencia a su valor mínimo posible. Sin embargo, el orden de procesamiento que se utiliza es el de mezclado de la resina (con nanotubos dispersos) con el endurecedor y a posteriori precalentamiento de la muestra en el horno. Como se ha comentado anteriormente, cuando se calienta la muestra se produce una disminución de la viscosidad que posibilita una reagregación de los nanotubos de carbono que están dispersos (fenómeno que disminuye la resistencia eléctrica). Esta nueva red de nanotubos de carbono agregados se rompe en el proceso de mezclado, produciendo un retorno al valor de resistencia eléctrica previo al proceso de precalentamiento.

Desde el punto de vista de control, se ve en la Figura 37 que el termopar 1 (azul), que está situado en el centro de la muestra, es el que registra la temperatura máxima y el que se ajusta a la rampa de control. Además, se aprecia que el termopar 2 (rojo) registra una temperatura de 15 °C de media inferior al termopar 1 (azul). Este fenómeno es debido a dos factores, el primero es el efecto borde y el segundo el efecto de la variación de la resistencia con la temperatura, que aunque es menor con el proceso de precalentamiento aún puede existir.

El borde del molde es por donde se pierde gran parte del calor de las zonas de la muestra que están cercanas a él. También se pierde calor por las superficies superior e inferior, pero esta pérdida es uniforme y no causa inhomogeneidades en la distribución de temperaturas.

Después de la primera rampa de calentamiento, en la Figura 37 se ve un pico que supera el valor de la rampa de control, es debido al desplazamiento del termopar 1 hacia el punto más caliente.



10

Figura 37. Control de temperaturas del sistema con una pareja de electrodos, con la muestra acondicionada con un proceso previo de calentamiento.

3.2.1.3 Sistema con dos parejas de electrodos.

Para solucionar el problema que aparece con el sistema de una pareja de electrodos (sin hacer un proceso de acondicionamiento de la muestra), en el que una franja de la muestra cura a mayor temperatura que el resto, se idea el sistema de dos parejas de electrodos.

En un principio, cada electrodo tiene una anchura de 20 mm por 0,1 de espesor y están colocados como se muestra en la Figura 38. Entre dos electrodos situados en el mismo lado del molde cuadrado de silicona queda un espaciado de 10 mm.

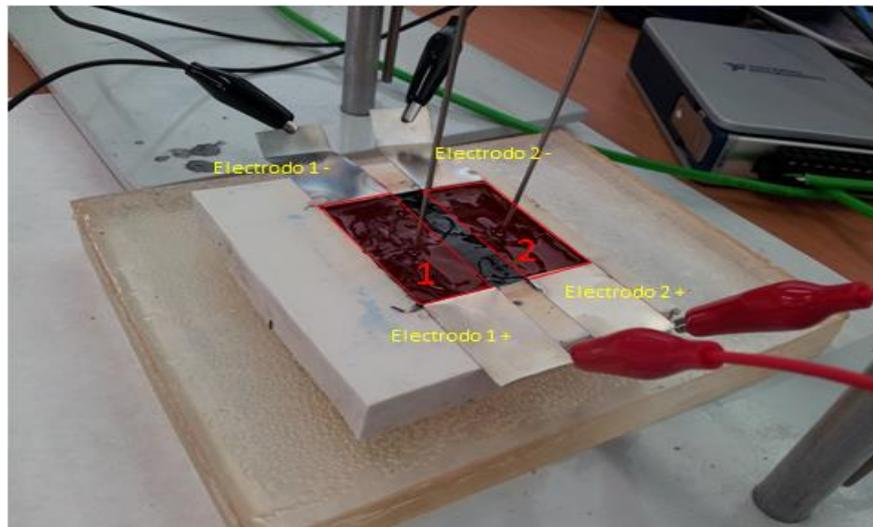


Figura 38. Sistema inicial de dos parejas de electrodos, en el que se pretende que cada pareja de electrodos caliente su franja correspondiente (marcada en rojo en la imagen). El control de temperaturas de cada pareja de electrodos es llevado a cabo por un termopar situado en el centro de cada franja.

Con este sistema se pretende curar la muestra por franjas. Cada pareja de electrodos enfrentada, está controlada por su termopar correspondiente y cura una franja. La zona central se cura por el calor proveniente de ambas franjas.

En la Figura 38 se observa que hay dos franjas, que han sido nombradas como 1 y 2. Se aprecian dos termopares, situados en el centro de cada franja. Cada termopar controla la temperatura de su franja correspondiente.

Esta configuración inicial del sistema mostró no ser la más adecuada, porque los termopares no están situados en los puntos más calientes. Cuando se hace pasar corriente eléctrica, aparecen ciertas zonas en las que la muestra burbujea. Estas zonas de mayor temperatura, están situadas en las esquinas de los electrodos más alejadas del molde. Se muestran en la siguiente Figura 39.

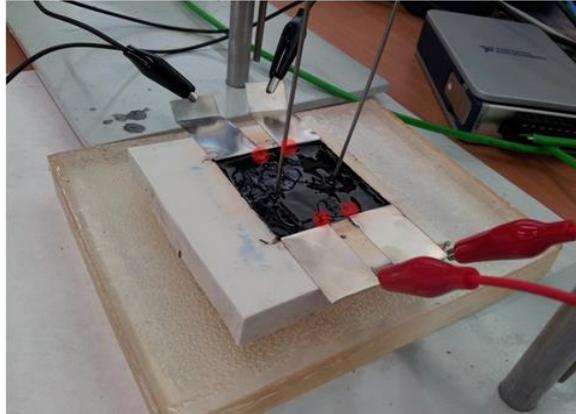


Figura 39. Se muestra en color rojo las zonas de mayor temperatura que aparecen, en el sistema con dos parejas de electrodos, tras el paso de la corriente eléctrica.

La aparición de estas zonas calientes hace necesario cambiar el sistema de control, cada pareja de electrodos va a necesitar una pareja de termopares para controlar la temperatura. De las temperaturas que registren los dos termopares, seguirá la rampa de control el que lea un valor mayor.

Para que los puntos calientes estén más separados entre sí, se opta por el uso de electrodos más estrechos. Se reduce su anchura de 20 mm a 15 mm, con un espaciado de 20 mm entre electrodos. En la Figura 40 se ve el sistema de dos parejas electrodos definitivo, donde los termopares han sido colocados en las esquinas de los electrodos más alejadas del molde.

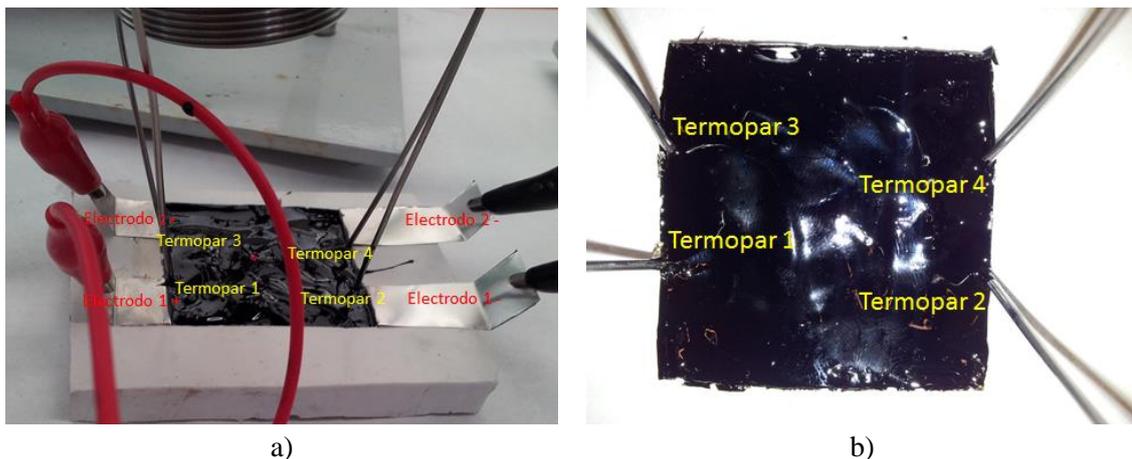


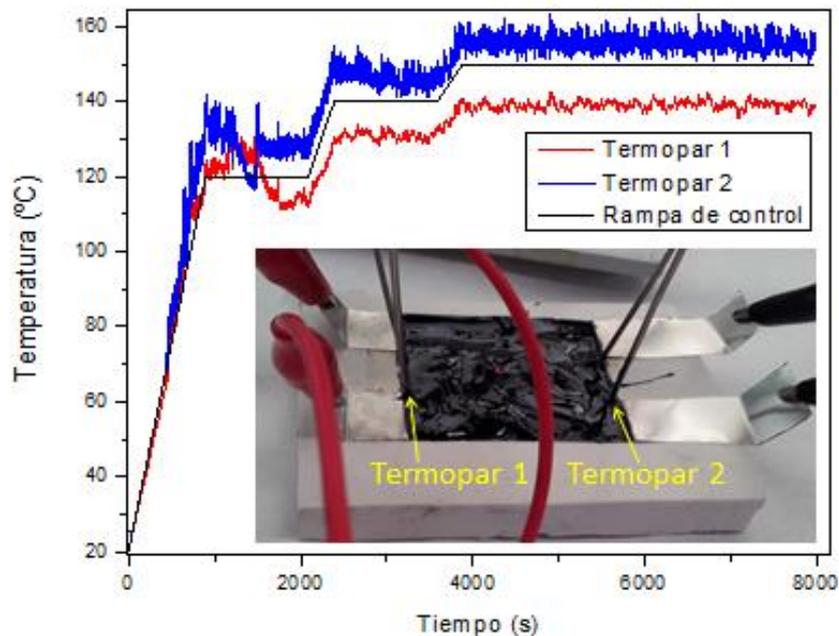
Figura 40. a) Sistema con dos parejas de electrodos. b) Muestra curada con este sistema, en la que los termopares han quedado atrapados.

Cuando se utilizan dos parejas de electrodos para curar la muestra, se observa que las temperaturas que siguen los termopares no se ajustan perfectamente a la curva de control (Figura 41), pero las diferencias en ningún caso superan los 20 °C.

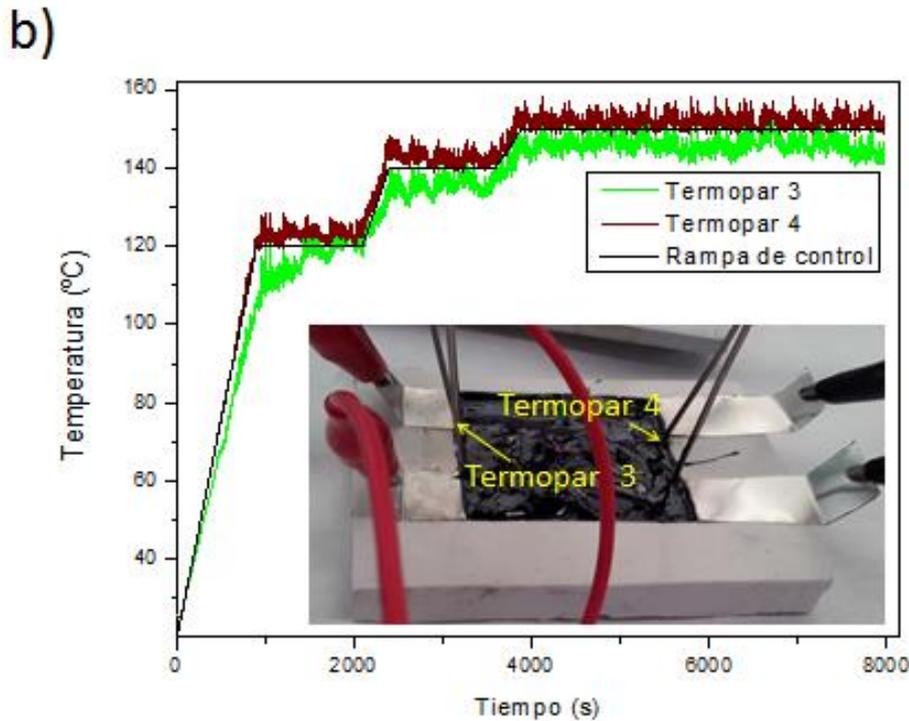
En la Figura 41 a), donde se registran las temperaturas de control correspondientes a la primera pareja de electrodos, se ve que después de la primera rampa de calentamiento, los valores de temperatura tomados por el termopar 2 (azul), están siempre por encima de la curva de control. Estos valores son los que están siendo controlados por el sistema.

Con las temperaturas registradas por los termopares que controlan la segunda pareja de electrodos ocurre un fenómeno similar al anterior. En la Figura 41 b) se observa que la temperatura que está siendo controlada (marrón) está siempre ligeramente por encima de la curva de control.

a)



16



17

Figura 41. Control de temperaturas del sistema formado por dos parejas de electrodos. La imagen a) corresponde con el control de la primera pareja de electrodos, la imagen b) con el control de la segunda pareja de electrodos.

Este fenómeno es debido a que cuando se calcula la ganancia en el diseño del software de control, se modeliza como un sistema en el que la resistencia es constante. A medida que avanza el experimento y aumenta la temperatura la resistencia disminuye, y por lo tanto, la ganancia cambia. Se podría mejorar el sistema de control, con una nueva concepción del sistema en el que la ganancia variara a medida que cambia la resistencia.

Otro efecto no esperado que se detecta en la muestra, es el flujo de corriente entre parejas de electrodos. Con un multímetro se detecta que hay caída de tensión entre dos electrodos pertenecientes a distintas parejas de electrodos. La caída de tensión entre electrodos produce flujo de corriente eléctrica entre los mismos. En la Figura 42 se muestra esta caída de tensión.

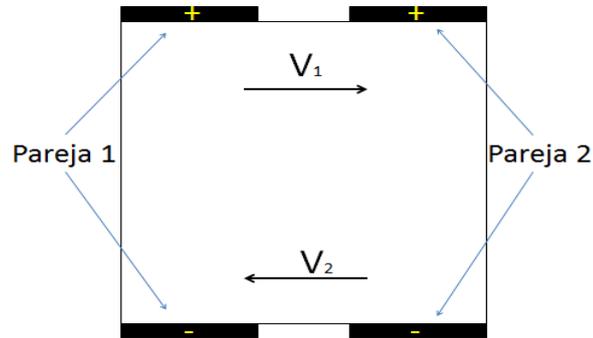


Figura 42. Caída de tensión entre electrodos de distinta pareja de electrodos. Se produce flujo de corriente entre distintas parejas de electrodos.

El flujo de corriente entre distintas parejas de electrodos, que tiene lugar cuando una pareja tiene sus relés abiertos y la otra cerrados (cuando están todos los relés cerrados V_1 y V_2 valen 0), contribuye a que las temperaturas registradas por los termopares estén por encima de la curva de control porque la pareja de electrodos que está dando corriente, aparte de calentar su franja correspondiente, también calienta la contigua, provocando que su temperatura no pueda disminuir hasta alcanzar la temperatura de control.

En la Figura 43 se toma la temperatura del centro de la muestra con el pirómetro. Se observa que en la isoterma de 120 °C que marca la curva de control, el pirómetro toma temperaturas de casi 140 °C. Este sobrecalentamiento es debido a las desestabilizaciones del sistema de control. Sin embargo en la última isoterma, la temperatura registrada por el pirómetro (curva azul) no alcanza la temperatura de control de 150 °C, por lo tanto la muestra curaría correctamente.

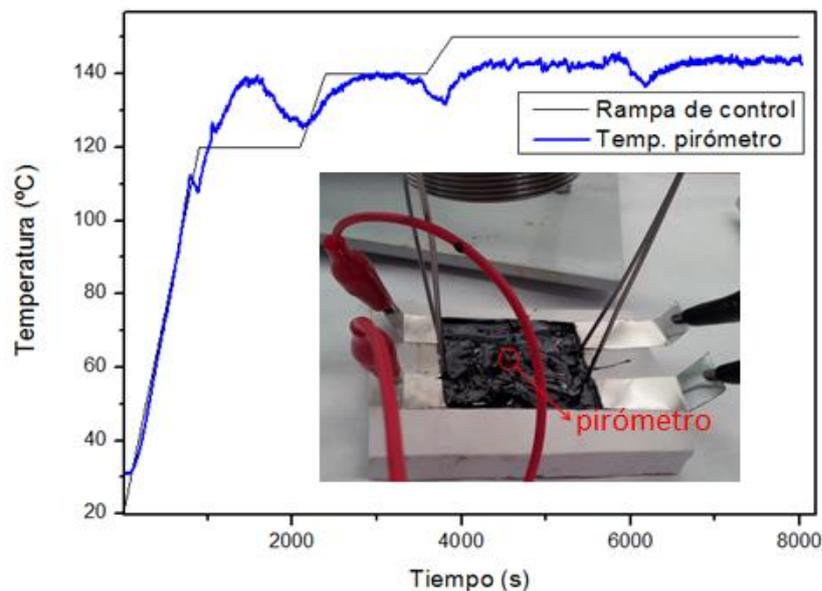


Figura 43. Temperatura registrada por el pirómetro en el centro de la muestra cuando se utiliza el sistema con dos parejas de electrodos.

3.2.1.4 Sistema con tres electrodos

A la vista de los problemas tecnológicos que presenta el sistema con dos parejas de electrodos, se decide desarrollar un nuevo sistema que consta de tres electrodos. Este sistema es una evolución del sistema de dos parejas de electrodos. Se cambian los dos electrodos negativos por un solo electrodo que ocupa el ancho del molde, 50 mm. Los electrodos positivos permanecen exactamente igual que en el sistema de dos parejas de electrodos.

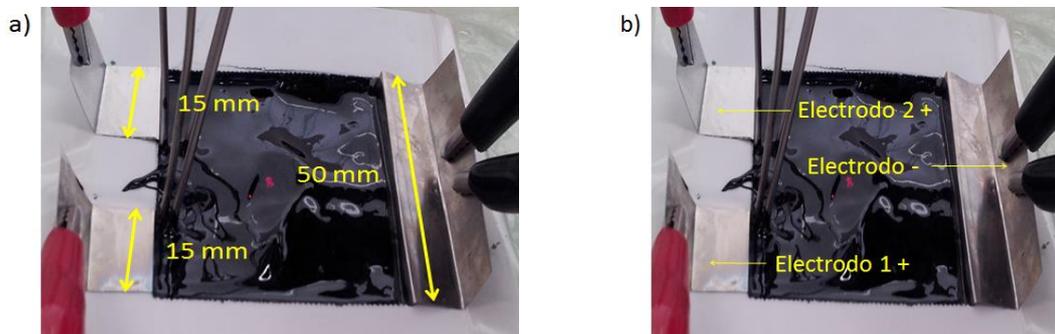
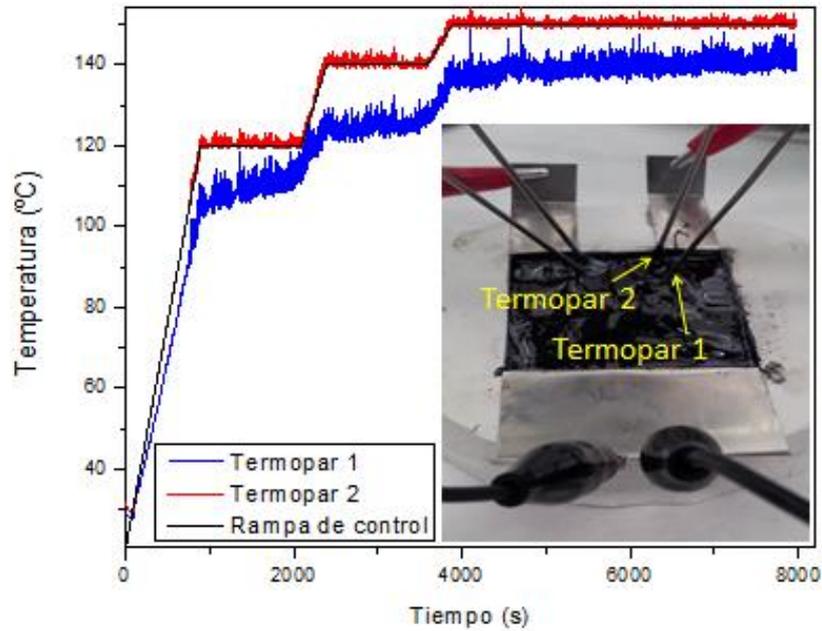


Figura 44. Se muestran las dimensiones de los tres electrodos en la figura a) y se indica cual es cada electrodo en la figura b).

Al unificar los dos electrodos negativos en uno solo, se consigue reducir la aparición de puntos calientes a la mitad. Solo aparecen puntos calientes en cada uno de los extremos de los electrodos positivos. Por lo tanto este sistema podría ser controlado únicamente con dos termopares (un termopar por cada punto caliente). Sin embargo se decide utilizar cuatro, ya que el sistema está adaptado para una pareja de termopares por cada pareja de electrodos, así se puede controlar una región mayor de la zona caliente.

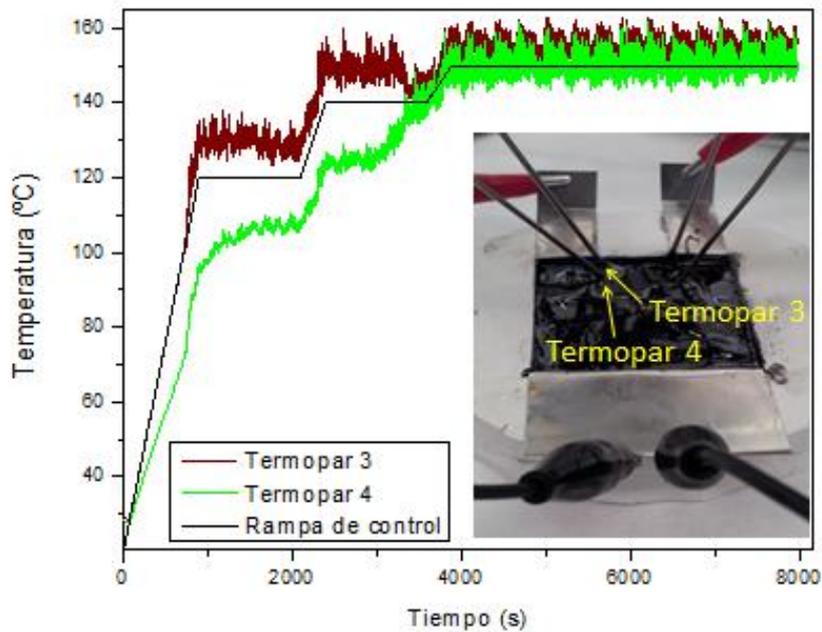
Según la Figura 45 los termopares que controlan la temperatura en la muestra, son el termopar 3 (curva roja) para el electrodo de la izquierda y el termopar 2 (curva marrón) para el electrodo de la derecha, que son los que están justo en el borde de cada electrodo positivo. Se aprecia en la Figura 45 a) que la temperatura registrada por el termopar 2 (curva roja) se ajusta adecuadamente a la rampa de control, aunque la del termopar 3 (marrón) está por encima de ésta. Se puede decir que con este sistema de electrodos el control de la temperatura en la muestra es más estable que en el caso del sistema con dos parejas de electrodos.

a)



22

b)



23

Figura 45. Control de temperaturas del sistema formado por tres electrodos. a) Control de temperatura entre el electrodo positivo de la derecha y el electrodo negativo. b) Control de temperatura entre el electrodo positivo de la izquierda y el electrodo negativo.

En la Figura 46 se representa la temperatura registrada en el centro de la muestra con el pirómetro cuando se alimenta la muestra con corriente eléctrica a través del sistema de tres electrodos. Se observa que el comportamiento de la temperatura registrada por el pirómetro en este punto es muy similar al que se registra con el sistema de dos parejas de electrodos, con la ventaja de que se alcanzan mayores temperaturas. Además en el último tramo de la isoterma de 150 °C se alcanza la temperatura de control, y se mantiene sin grandes oscilaciones durante todo el tiempo de curado.

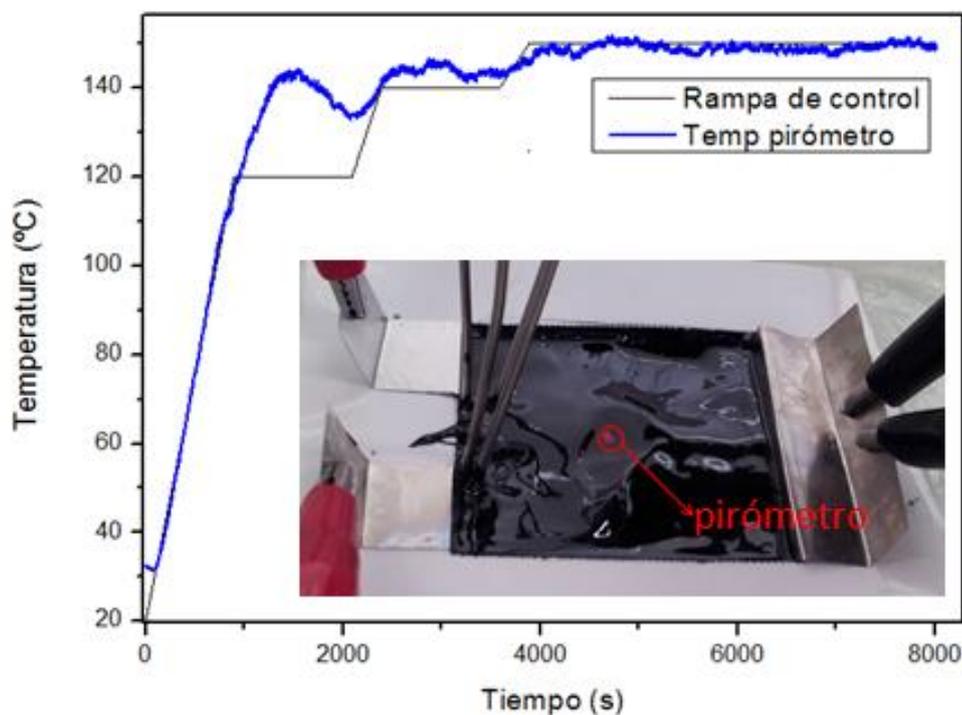


Figura 46. Temperatura registrada por el pirómetro en el centro de la muestra cuando se utiliza el sistema de tres electrodos.

3.3 DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DEL GRADO DE CURADO DE LAS MUESTRAS SOMETIDAS A CALENTAMIENTO POR EFECTO JOULE

Una vez realizado el proceso de calentamiento de las muestras, a través de las distintas configuraciones de electrodos, se procede a analizar el grado de homogeneidad alcanzado en el curado. Para ello se rompe la muestra con unos alicates en fragmentos y con una cuchilla se corta una lámina rectangular de 5-8 mg de la zona deseada, para ser analizada con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las muestras son sometidas a un calentamiento en el calorímetro desde 20 °C hasta 300 °C con una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. A partir de este calentamiento se obtienen los termo-gramas de los que se extraen dos tipos de información, por un lado la temperatura de transición vítrea y por otro el grado de curado. El grado de curado se obtiene por el análisis del pico exotérmico posterior a la transición vítrea.

A continuación se analiza el grado de curado cuando se cura la muestra por calentamiento por efecto Joule con diferentes sistemas o configuraciones:

- con el sistema de una pareja de electrodos,
- con el sistema con una pareja de electrodos y con el preproceso de calentamiento,
- con el sistema de dos parejas de electrodos, y
- con el sistema de tres electrodos.

3.3.1.1 Grado de curado calentando con el sistema de una pareja de electrodos

Para comprobar cuál es el grado de homogeneidad en el curado, en este caso, se toman tres puntos diferentes para ser analizados en el DSC. Durante el proceso de curado por calentamiento por efecto Joule, con el pirómetro, se detectan los puntos que alcanzan mayor y menor temperatura y que se corresponden con los puntos A y C de la figura 47 respectivamente.



Figura 47. a) Se muestra la zona caliente que aparece cuando se calienta el material con una pareja de electrodos. b) Esquema de la imagen de la izquierda, donde se muestran los puntos que se han escogido para analizar en el DSC.

En la Figura 48 a) se pueden ver los termo-gramas correspondientes a los puntos A, B y C de la muestra curada. En cada termo-grama se aprecia un primer incremento en la Cp debido a la Tg y posteriormente un pico exotérmico debido al post-curado.

El grado de curado se calcula siguiendo la siguiente expresión:

$$\%_{\text{Curado}} = \frac{\Delta H_{100\%} - \Delta H_{\text{post-curado}}}{\Delta H_{100\%}} \cdot 100 = \frac{352,9 - \Delta H_{\text{post-curado}}}{352,9} \cdot 100$$

El $\Delta H_{100\%}$ se obtiene de una muestra curada a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en el calorímetro y que es de $352,9\text{ J/g}$, como se observa en la Figura 48 b).

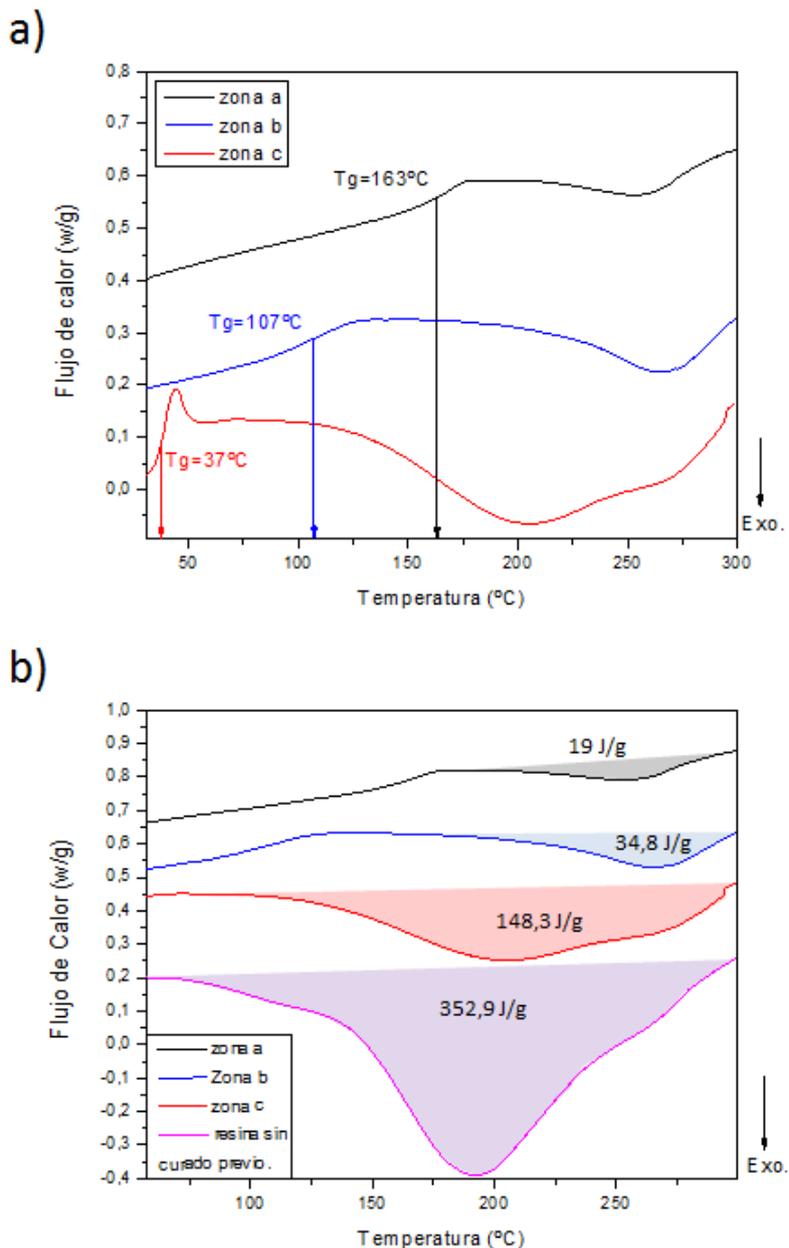


Figura 48. a) Se muestran los termogramas de tres puntos de la muestra calentada con el sistema de una pareja de electrodos y se indica la temperatura de transición vítrea. b) Se hace un zoom de estos termogramas para realzar el pico exotérmico y calcular gráficamente la energía que libera la muestra en el post-curado. Además, se añade la curva morada que corresponde a una muestra del material que no ha sido curada previamente por calentamiento por efecto Joule.

A la vista de los resultados mostrados en la tabla de la Figura 49 y obtenidos a partir de las curvas provenientes del DSC, se confirma que hay una franja que se calienta mucho más que el resto de la muestra. Como se ve en la Figura 48, la zona A da una T_g de 163 °C mientras que la zona B tiene una T_g de 107 °C y la zona C una T_g de 37 °C. Entre la zona B y la A hay una diferencia de temperatura de 56 °C para un espaciado entre ambos puntos pequeño, de 10 mm aproximadamente. Estos resultados son los esperados con lo que se observa al finalizar el curado por calentamiento por efecto Joule, y es que aparece una franja que ha endurecido y el resto de la muestra permanece como un líquido viscoso. Después de dejar la muestra unos días al aire, se observa que toda la muestra pasa a estado sólido por vitrificación.

La temperatura de transición vítrea es dependiente de la temperatura a la que ha sido calentada la zona durante el curado por calentamiento por efecto Joule. A medida que aumenta la T_g , aumenta el grado de curado de la muestra y las propiedades mecánicas del material. Una T_g alta indica que el curado se llevó a la temperatura adecuada y que el material presenta sus propiedades óptimas.

A partir de los resultados se puede decir que este sistema de electrodos empleado para curar la muestra por calentamiento por efecto Joule es ineficiente porque da lugar a una distribución de temperaturas durante el curado muy heterogéneo, que se traduce en heterogeneidades en las propiedades mecánicas y térmicas finales de la pieza.



Zona	T_g (°C)	$\Delta H_{\text{postcurado}}$ (J/g)	% _{curado}
A	163	19	95
B	107	34,8	90
C	37	148,3	58

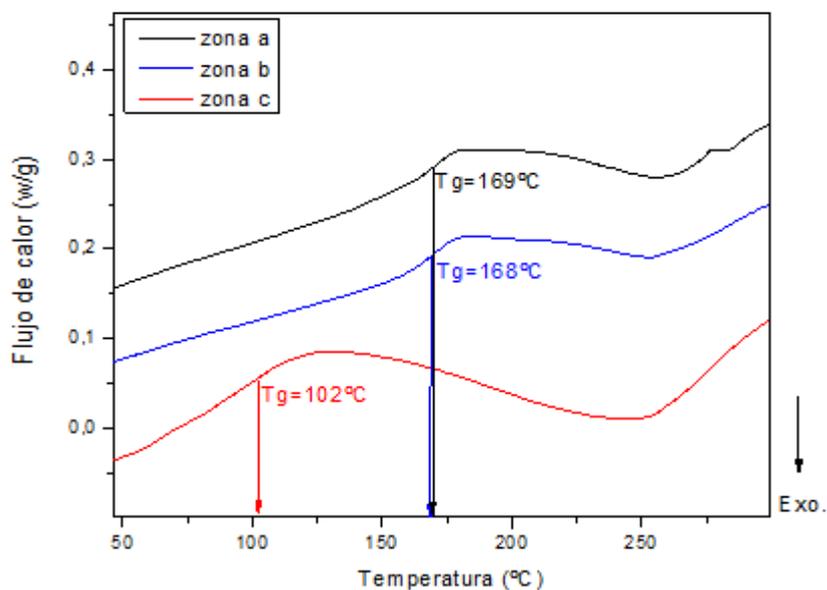
Figura 49. La tabla de la derecha resume el resultado extraído de las gráficas de la Figura 48.

3.3.1.2 Grado de curado calentando con el sistema de una pareja de electrodos y con el preproceso de calentamiento

En este caso se espera un frente de temperaturas mucho más homogéneo, gracias al proceso de precalentamiento de la muestra antes del curado por calentamiento por efecto Joule. Se toman tres puntos de la muestra para ser analizados por el DSC, como se muestra en la Figura 51. El punto A se encuentra en el centro del material, y según el pirómetro, es el

punto más caliente y el que ha sido controlado durante el proceso de curado. El punto C se encuentra justo en el borde de la muestra y el punto B entre el punto A y C.

a)



31

b)

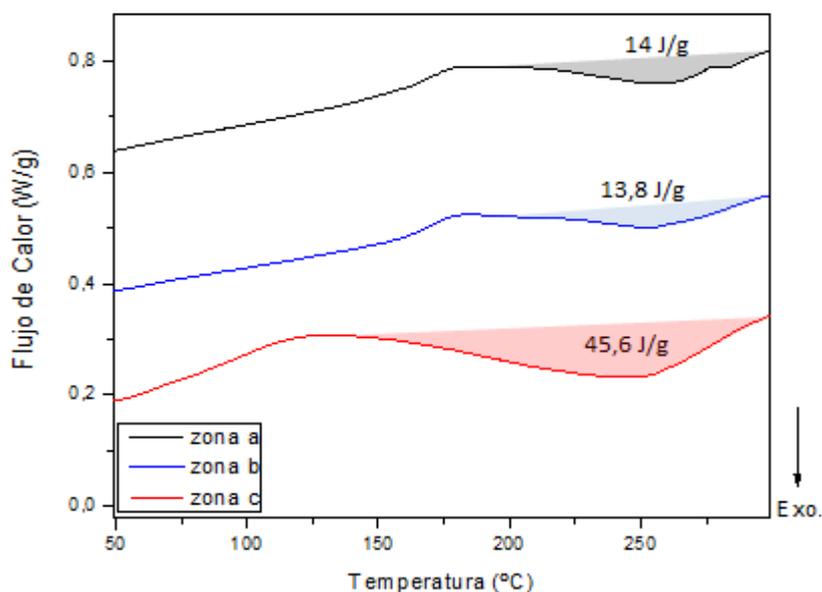
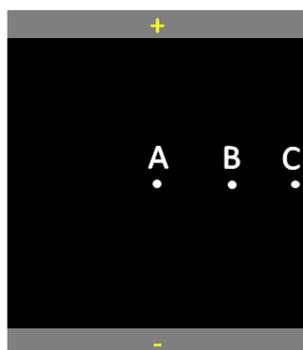


Figura 50. a) Termogramas de tres puntos de la muestra sometida a un proceso de precalentamiento y calentada con el sistema de una pareja de electrodos, dónde se indica la temperatura de transición vítrea en cada uno de ellos. b) Se hace un zoom de estos termogramas para realzar el pico exotérmico y calcular gráficamente la energía

que libera la muestra en el post-curado.

En la tabla se muestran los resultados extrapolados de las gráficas de la Figura 50. Las T_g de los puntos A y B son muy similares, de 169 °C y 168 °C, respectivamente. Sin embargo, el punto C tiene una T_g de 102 °C, en este caso el ΔC_p no se observa tan claramente como los anteriores, lo que complica el cálculo de la T_g . Con el grado de curado ocurre, como es lógico, prácticamente lo mismo, en el punto A y B son casi iguales y en el C un poco inferior.

Con estos resultados se confirma la teoría expuesta en el apartado 3.2.1.2, en el que se menciona la aparición de una zona, en la que debido a un proceso divergente, la resistencia cae órdenes de magnitud con respecto al resto de la muestra. Esto se corrobora porque al precalentar la muestra se consigue un calentamiento más homogéneo, como se observan en las T_g de los puntos A y B. El punto C muestra una T_g inferior a la de los puntos A y B por el efecto borde, que provoca la disipación de calor a través del molde durante el curado por calentamiento por efecto Joule. Si se compara la temperatura en el borde de la muestra que ha sido pre-calentada con la muestra sin precalentar, se aprecia un aumento de la temperatura en el borde de 65 °C.



Zona	T_g (°C)	$\Delta H_{\text{postcurado}}$ (J/g)	% _{curado}
A	169	14	96
B	168	13,8	96
C	102	45,6	87

Figura 51. La tabla de la derecha resume el resultado extraídos de las gráficas de la Figura 50, después del análisis en el DSC de los puntos mostrados a la figura de la izquierda.

3.3.1.3 Grado de curado calentando con el sistema de dos parejas de electrodos.

Con este sistema de electrodos, los puntos de la muestra que alcanzan mayor temperatura son los puntos que se encuentran próximos a la esquina de cada uno de los electrodos, que son cuatro. Ya se sabe que esos puntos han curado perfectamente por haber alcanzado la temperatura de control, por este motivo interesa analizar lo que ocurre en el centro de la muestra, en el borde y en un punto intermedio entre el borde y el centro, como se muestra en la Figura 53.

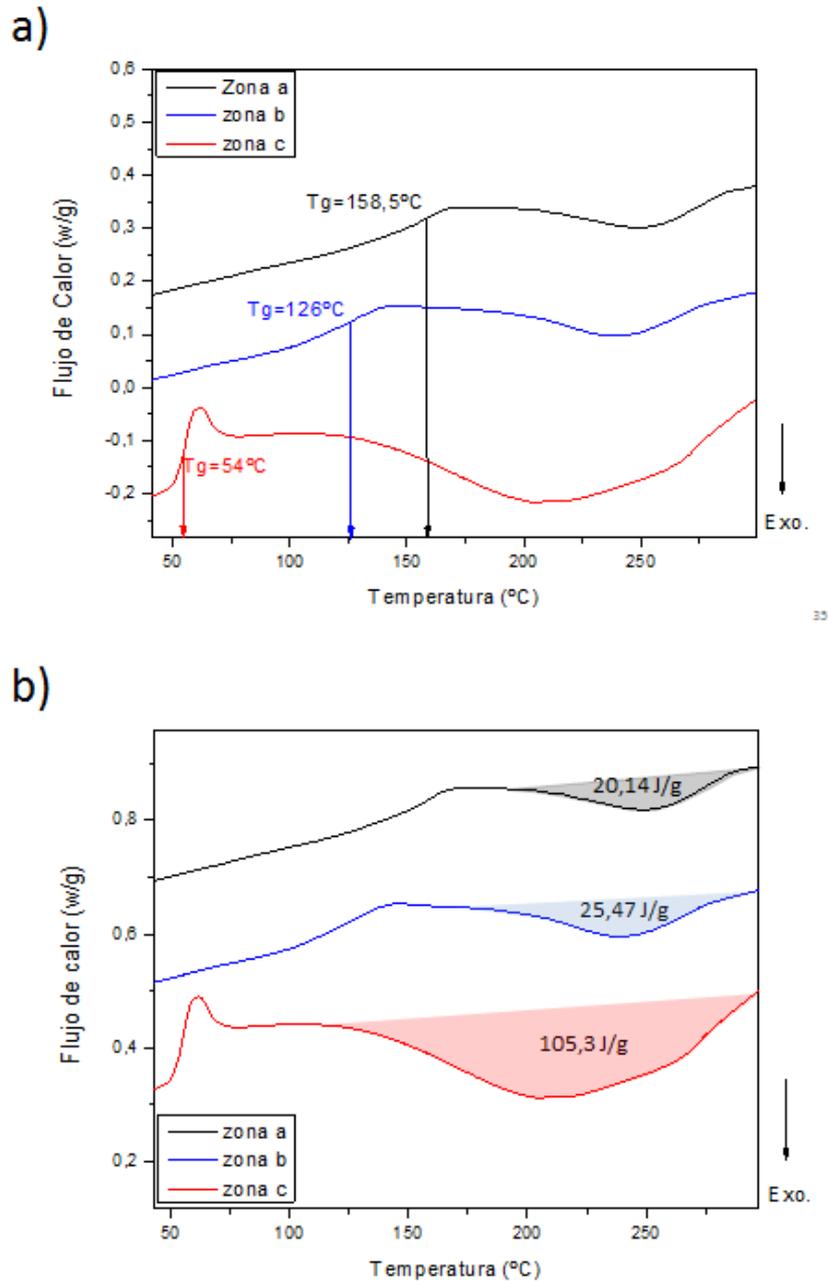


Figura 52. a) Se muestran los termogramas de tres puntos de una muestra curada por calentamiento por efecto Joule con el sistema de dos parejas de electrodos, donde se indica la temperatura de transición vítrea en cada uno de ellos. b) Se hace un zoom de estos termogramas para realzar el pico exotérmico y calcular gráficamente la energía que libera la muestra en el post-curado.

Según los datos de la tabla de la Figura 53 se observa que el punto que alcanza mayor T_g y mayor grado de curado de los analizados, es el punto central (punto A) con una T_g de 158,5 °C y un grado de curado del 94%; el que menos el del borde (punto C), con una T_g de 54 °C y con un grado de curado del 70%.

Este sistema supone una mejora con respecto al sistema con una pareja de electrodos, pues se consigue endurecer prácticamente la totalidad de la muestra, salvo la interfase entre el molde y el material que queda en estado fluido. Este hecho es revelado por la T_g que marca tan solo 54 °C. A pesar de esto, se ha conseguido aumentar la temperatura alcanzada en el borde en 17 °C, lo que supone una mejora. Además se consigue un frente de temperaturas más homogéneo. Sin embargo, el sistema que ha sido curado por calentamiento por efecto Joule con el proceso precalentamiento en el horno, consigue mejores resultados en cuanto a homogeneidad en el curado y en cuanto a los valores de porcentaje de curado y de T_g , que son mayores.

El problema de este sistema es que la temperatura de control, que es la mayor temperatura que se alcanza en la muestra, tiene lugar en unas regiones pequeñas cercanas a las esquinas de los electrodos. Esto provoca que en el resto de la muestra se alcancen temperaturas inferiores a la de control.



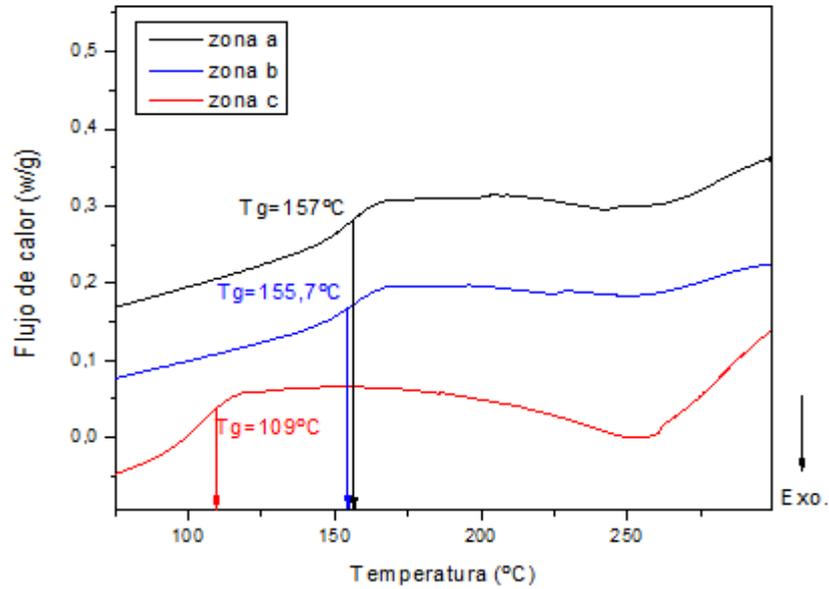
Zona	T_g (°C)	$\Delta H_{\text{postcurado}}$ (J/g)	% <i>curado</i>
A	158,5	20,14	94
B	126	25,47	93
C	54	105,3	70

Figura 53. La tabla de la derecha resume el resultado extraídos de las gráficas de la figura 52, después del análisis en el DSC de los puntos mostrados a la figura de la izquierda.

3.3.1.4 Grado de curado calentando con el sistema de tres electrodos

En este caso ocurre lo mismo que con el sistema con dos parejas de electrodos, aparecen zonas calientes cercanas a las esquinas de los electrodos, aunque se observan solo dos. De nuevo para analizar el grado de curado la muestra se toma tres zonas, una en el centro de la muestra, otra en el borde y una tercera entre el borde y el centro.

a)



40

b)

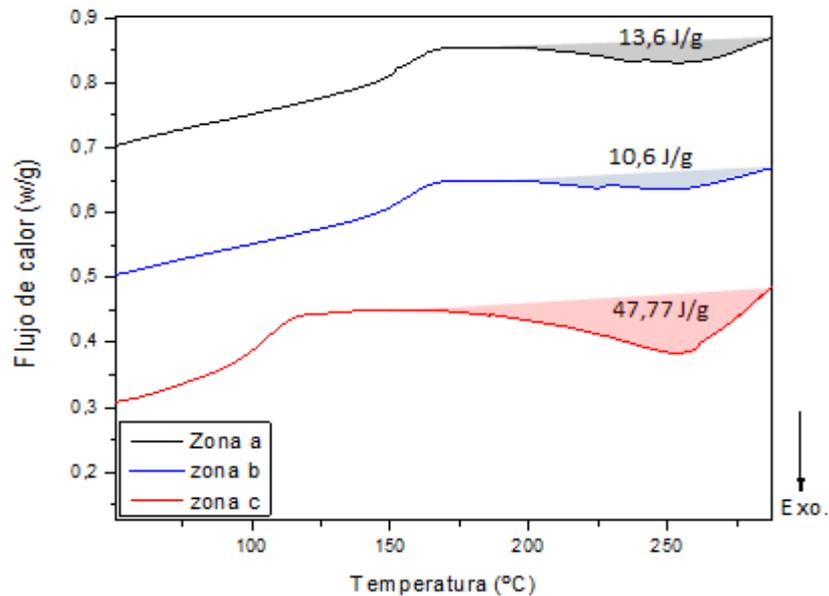
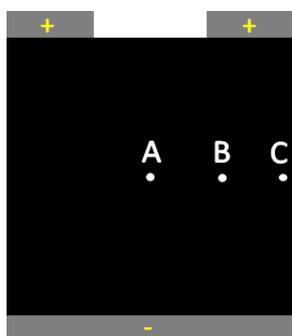


Figura 54. a) Se presentan los termogramas de tres puntos de una muestra curada por calentamiento por efecto Joule con el sistema de tres electrodos, donde se indica la temperatura de transición vítrea. b) Se hace un zoom de estos termogramas para realzar el pico exotérmico y calcular gráficamente la energía que libera la muestra en el post-curado.

A la vista de los resultados de la tabla de la Figura 55, se observa que el punto que alcanza mayor T_g y mayor grado de curado es el A, con una T_g de 157 °C y un 96% de curado. Después le sigue el punto B con una T_g de 155,7 °C y un porcentaje de curado del 97%. En la interfase entre la muestra y el molde se detectan los valores de T_g y de porcentaje de curado de menor valor, con una T_g de 109 °C y un porcentaje de curado de 86%.

Con este sistema se obtienen unos valores de T_g y de porcentaje de curado bastante parecidos en los puntos A y B. Esto indica que el curado es muy homogéneo. En el borde se obtiene una T_g que supera a la obtenida en el resto de sistemas y ya muy cercana al curado obtenido en la zona A y B. Cuando se acaba el proceso de curado por calentamiento por efecto Joule, se puede extraer la pieza del molde sin que quede ninguna zona fluida. Por tanto, con este sistema es posible calentar toda la muestra hasta una temperatura que permite la reacción de curado en toda la pieza.

Se puede decir que este sistema es el mejor, junto al sistema de una pareja de electrodos con el pre-proceso de calentado en el horno. Con respecto a este último tiene la ventaja de que en el borde se alcanza una temperatura mayor, pero la desventaja de que las temperaturas de curado en los puntos A y B son inferiores, es decir, este sistema calienta menos la muestra que el de una pareja de electrodos acondicionada en el horno previamente. El motivo de que caliente menos es porque el control se lleva en las zonas más calientes, que se sitúan en las esquinas de los dos electrodos de menor tamaño. En estas zonas se calienta más que el resto de la muestra.



Zona	T_g (°C)	$\Delta H_{\text{postcurado}}$ (J/g)	% _{curado}
A	157	13,6	96
B	155,7	10,6	97
C	109	47,8	86

Figura 55. La tabla de la derecha resume los resultados extraídos de las gráficas de la Figura 54, después del análisis en el DSC de los puntos mostrados a la figura de la izquierda.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.

El objetivo de este proyecto es el curado de una resina epoxi con CNTs por calentamiento por efecto Joule en un molde de gran tamaño. Con anterioridad se había conseguido curar muestras de pequeño tamaño [21], donde no aparecía el problema de las heterogeneidades de temperatura durante el curado a lo largo de la muestra. Cuando se pasa a un molde grande y se utiliza el sistema más sencillo de electrodos para el curado por calentamiento por efecto Joule, con una única pareja de electrodos, aparecen variaciones de resistencia a lo largo del material. Aparece una zona focalizada que se calienta mucho más que el resto de la muestra, debido a un mayor flujo de corriente. El resultado es que esta zona cura muy bien y el resto del material permanece en estado fluido. En este proyecto se buscó desarrollar un sistema de electrodos que consiga resolver este problema, a partir de un sistema de electrodos que caliente y cure la muestra de manera homogénea, para que las propiedades mecánicas y térmicas del material sean homogéneas y buenas.

A través del siguiente histograma de la Figura 56 se pueden comparar los distintos sistemas de electrodos para ver cuál cura el material más homogéneamente. Cada histograma muestra la temperatura correspondiente a la Tg de tres puntos de cada muestra, que ha sido curada con su sistema de electrodos correspondiente. Los puntos A y B, son puntos alejados del borde y el punto C es un punto del borde.

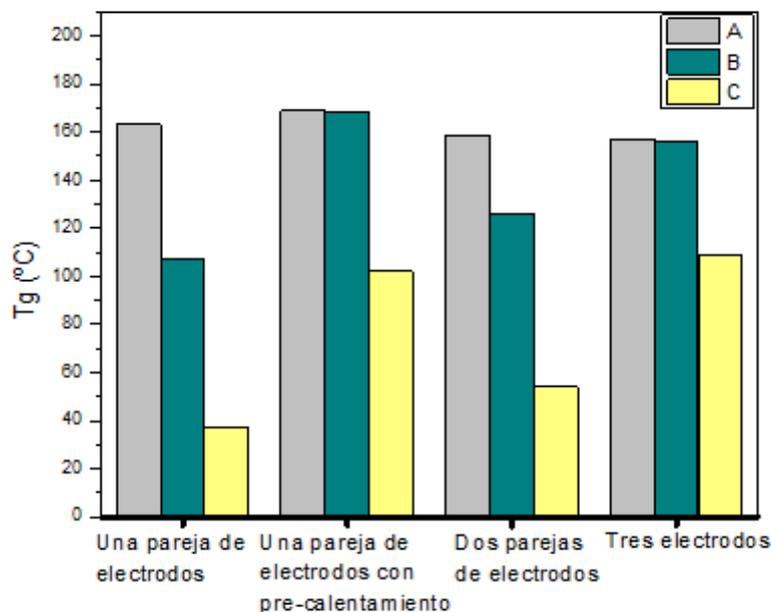


Figura 56. Comparación de las Tg obtenidas en el DSC en distintos puntos de la muestra para los diferentes sistemas de electrodos.

En las muestras curadas con los diferentes sistemas de electrodos se observa el mismo efecto en el borde. En el borde la Tg (barra amarilla) es bastante más baja que en los otros puntos tomados, y es debido a las pérdidas de calor por el molde.

Cuando se utiliza el sistema de una pareja de electrodos hay una gran diferencia entre las Tgs de los distintos puntos de la muestra, la diferencia entre los dos puntos alejados del borde es de 56 °C, mientras que la diferencia entre el punto más caliente y el borde es de 126 °C. Se confirma la aparición de una franja que cura a alta temperatura (zona caliente) y de zonas que prácticamente no se calientan.

Para homogeneizar el frente de temperaturas durante el curado en la muestra se aplica un proceso previo de precalentamiento en el horno a 100 °C durante 20 min. Con este proceso se consigue que la resistencia baje su valor en órdenes de magnitud antes del curado por calentamiento por efecto Joule, debido al reagrupamiento de los CNTs al reducirse la viscosidad de la resina. De este modo las variaciones en la resistencia en la muestra durante el curado son pequeñas. Este hecho se verifica con los resultados mostrados en el histograma de la Figura 56, donde la diferencia de Tg de dos puntos alejados del borde es de tan solo 1 °C, mientras que la diferencia entre el punto de mayor temperatura y el borde es de 67 °C.

Según los resultados, precalentar la muestra en el horno antes de curar por calentamiento por efecto Joule, da buenos resultados en cuanto a homogeneidad en el material curado. Sin embargo supone un gasto de energía extra y de tiempo, pues es un proceso adicional. Además se hace difícil el almacenamiento de la resina acondicionada, porque cuando se mezcla con el endurecedor, se recupera el valor de resistencia inicial. Por este motivo el proceso de pre-calentamiento tiene que ser en el molde y con la resina con CNTs ya mezclada con el endurecedor. Se limita mucho una de las grandes ventajas del curado por calentamiento por efecto Joule que es poder curar un material en cualquier sitio, sin la necesidad de un horno. Solo haría falta una toma de corriente y el sistema de electrodos.

Como el precalentamiento no es viable a nivel industrial, se desarrolla otro sistema con el objetivo de conseguir los mismos resultados, sin necesidad de acondicionar la muestra antes del curado por calentamiento por efecto Joule. El primer sistema que se desarrolla, es el de dos parejas de electrodos. Con este sistema se consigue una diferencia de temperaturas entre dos puntos alejados del borde de 32,5 °C, y de 104,5 °C entre el punto más caliente y el borde, que es el punto más frío. Se aprecia en la Figura 56 una gran mejora con respecto al sistema primitivo de una pareja de electrodos, pero no se alcanzan valores tan buenos como en el sistema precalentado en el horno.

El sistema de dos parejas de electrodos introduce otros problemas de tipo tecnológico. Aparecen cuatro puntos calientes durante el curado que han de ser controlados por cuatro termopares. Estos puntos son los más calientes de la muestra, por este motivo en el resto de puntos de la muestra se alcanzan temperaturas un poco inferiores a las de control. Además el control es más inestable que en los otros sistema por el efecto que hace una pareja de electrodos sobre la otra.

Se desarrolla el sistema de tres electrodos que simplifica el de dos parejas de electrodos. Con este sistema se reducen los puntos calientes a controlar a la mitad. Además el control mejora sensiblemente. En cuanto a homogeneidad en el curado se consiguen valores muy semejantes a los que se obtienen con el sistema de una pareja de electrodos con el preproceso de calentamiento en el horno. Entre dos puntos alejados del borde se consigue una diferencia en la temperatura de la Tg de 2,7 °C. Por otro lado, es el sistema que consigue calentar más el borde, donde se alcanza una temperatura de 109 °C. En este caso entre el punto más caliente y el borde hay una diferencia de temperatura de tan solo 48 °C.

El sistema de tres electrodos es el óptimo, pues se consiguen los mejores valores de homogeneidad en el curado. Además, la muestra no necesita ser pre-calentada, lo que supone un ahorro de dinero importante en el proceso industrial de curado del material.

En resumen este proyecto demuestra que el curado por calentamiento por efecto Joule de una resina epoxi con CNTs es posible llevarlo a cabo de forma homogénea y en pieza grande, realizando un estudio previo no excesivamente complicado, de dónde se sitúan los electrodos y cómo controlarlos.

CAPÍTULO 5. REFERENCIAS

- [1]. Miravete, A. In Materiales Compuestos; Zaragoza, Ed.; 2000.
- [2]. D, H. In Materiales Compuestos; Reverté, E., Ed.; 1987.
- [3]. J-M. Berthelot, Matériaux composite, Comportement mécanique et analyse des structures 1992.
- [4]. S.A. Wainwright, W.D. Biggs, J.D. Currey y J.M. Gosline “Mechanical Design in Organisms” John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [5]. Tsai Miravete, Diseño y análisis de materiales compuestos.
- [6]. [6] Harris, P. Carbon nanotube composites. INTERNATIONAL MATERIALS REVIEWS 2004, 49, 31-43.
- [7]. F, A. M.; K, J. In Materials and design: the art and science of material selection in product design; Butterworth-Heinemann, Ed.; 2002; Chapter VII.
- [8]. L, R. S. Fundamental Principles of Polymeric Materials 1993.
- [9]. J-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. Williams. Thermosetting Polymers. 2002.
- [10]. Differential Scanning Calorimetry. Departamento de Ciencia de Polímeros. Universidad de Mississippi. 1995-1997.
- [11]. R. Mora. Manufacturing of high strength carbon nanotube fiber composite. Phd. Thesis. The university of Cambridge 2007.
- [12]. M. Beltrán, A. Marcilla. Tecnología de polímeros, procesado y propiedades.
- [13]. Hearly, J. HIGH-PERFORMANCE FIBRES; 2001.
- [14]. A. Miravete, J. Cuartero, Materiales Compuestos I. 2000.
- [15]. Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. CARBON 2006.
- [16]. [16] Thostenson, E.; Ren, Z.; Chou, T. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. COMPO-SITES SCIENCE AND TECHNOLOGY 2001.
- [17]. Soesaty B, Blicblau AS, Siores E. Effects of microwave curing carbon doped epoxy adhesive-polycarbonate joints. Int J Adhes Adhes 2000; 20: 489–95.
- [18]. Rangari VK, Bhuyan MS, Jeelani S. Microwave processing and characterization of EPON 862/CNT nanocomposites. Mat Sci Eng B 2010; 168: 117–21.
- [19]. Boey FY, Lee WL. Microwave radiation curing of a thermosetting composite. J Mater Sci Lett 1990; 9:1172–3.

- [20]. Juan J. Vilatela, Bartolomé Mas, Juan P. Fernández-Blázquez, Humphrey Bunyan, Jonathan Duval. Thermoset curing through resistive heating of nanocarbons. N° de solicitud: PCT/EP2013/055659. Fecha: 19/03/2013.
- [21]. Bartolomé Mas, Juan P. Fernández-Blázquez, Jonathan Duval, Humphrey Bunyan, Juan J. Vilatela. Thermoset curing through Joule heating of nanocarbons for composite manufacture, repair and soldering. Carbon 2013, 63, 523 – 529.
- [22]. <http://www.aemac.org/>
- [23]. T.E. Chang, A. Kisliuk, S. Rhodes, W. Brittain y A. Sokolov. Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite. Elsevier, 2006.