



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales
Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de los Materiales

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE VIABILIDAD DE REUTILIZACIÓN DE POLIAMIDA
REFORZADA CON FIBRA DE VIDRIO CORTA PARA INYECTAR
PLACAS DE SUJECCIÓN DE VIA DE FERROCARRIL PARA ALTA
VELOCIDAD ESPAÑOLA (AVE)

Autora:

Soraya Diego Cavia

Directores:

D. Isidro Alfonso Carrascal Vaquero
D. José Antonio Casado del Prado

Santander, Diciembre 2014

*Dedicado a Manuel,
la persona más influyente en mi vida
y del que hasta sus imperfecciones me iluminan.*

*Y a Nathan,
la naciente vida que viene a ofrecerme nuevas alegrías e ilusiones.*

*“El fracaso derrota a los perdedores
e inspira a los ganadores”*

Robert T. Kiyosaki

Agradecimientos

Hay quienes encuentran la redacción de los agradecimientos la parte más difícil de lo que a la finalización de la tesis se refiere, supongo que sea porque se deja para lo último y a estas alturas lo pasado, pasado está. Pero, precisamente echando la vista atrás me encuentro encantada de redactar estas líneas para simbólicamente agradecer una muy pequeña parte de toda la ayuda recibida durante su elaboración.

Comenzando por mi familia, firme apoyo, fuente de confianza y ánimo en cada paso que he dado en mi vida.

Por supuesto, deteniéndome en el Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de los Materiales "LADICIM", quienes me han acogido durante este tiempo y han sido capaces de crear una atmósfera de trabajo y compañerismo que nada envidia a la del tan famoso Google. En LADICIM son muchos, todos, a los que agradecer; a Federico Gutiérrez-Solana, Isidro A. Carrascal y Jose A. Casado que vieron talento en mí y me reclutaron para el equipo. A Irene Aizpurua por su cariñosa acogida, a José M. Varona y Juan A. Polanco por su buena gestión que se traduce en mi continuidad investigadora; a Jesús Setién, David Méndez y Estela Ruiz por su ayuda en el análisis micrográfico; a Diego Ferreño y Carlos Thomas que me han ofrecido sus consejos durante este camino y de los que aprendo cosas nuevas cada día y; a Israel Sosa, Borja Arroyo, Tiberio García y David Andrés compañeros de prácticas, despacho, pasillo y café. Como no, a Alfredo García y a Manuel Solana que tanto me ayudaron en la preparación y realización de los ensayos de laboratorio.

También agradecer a las empresas con las que hemos colaborado durante este tiempo en la realización de ensayos derivados del ámbito de investigación de la tesis, porque su visión empresarial me ha aportado una perspectiva más amplia que la puramente académica.

Por último, e intencionadamente porque lo mejor siempre se deja para el final, a los dos fenómenos que he tenido como directores de tesis, a José e Isidro, por infinitas y muy variadas razones que trascienden y convierten en irrelevante el mero ámbito académico o profesional; a vosotros, lo sabéis, un agradecimiento si cabe más especial.

Gracias a todos, a los que he nombrado, a los que haya podido olvidar; si la tesis es, a vosotros se debe.

El presente trabajo queda incluido dentro de los Proyectos de Investigación financiados por el Ministerio de Fomento y el Ministerio de Ciencia e Innovación.

Asimismo se desea agradecer a las siguientes empresas que han apoyado y prestado su servicio en labores puntuales pero importantes para el desarrollo de la presente tesis:

ADIF (Administrador de Infraestructuras Ferroviarias de España) a través de Aureliano Yustos, por las facilidades proporcionadas al equipo de trabajo para recoger placas acodadas procedentes de vía.

CEBUTOR S.L. y ARIES INDUSTRIAS DEL PLASTICO S.A., por inyectar parte del material usado.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO	5
1.1.-	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
1.2.-	OBJETIVO Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO	7
CAPÍTULO 2	ESTADO DEL CONOCIMIENTO	11
2.1.-	ACUMULACIÓN Y RECICLAJE DE DESECHOS PLÁSTICOS.....	11
2.1.1.-	<i>Evolución de los Plásticos.....</i>	12
2.1.2.-	<i>El Sector de los Plásticos en la Actualidad</i>	15
2.1.3.-	<i>Proceso de Reciclaje de Plásticos</i>	19
2.1.3.1.-	Tipos de Reciclaje de Plásticos	21
2.1.3.2.-	Normativa Relativa al Reciclaje del Plástico	26
2.2.-	USO DE POLÍMEROS DE ALTA PRESTACIONES EN LA ALTA VELOCIDAD ESPAÑOLA (AVE).....	27
2.2.1.-	<i>Superestructura Ferroviaria</i>	27
2.2.2.-	<i>Tipos de Sujeción</i>	33
2.2.3.-	<i>Sujeción Elástica VM</i>	35
2.2.4.-	<i>Placas Acodadas Ligeras A2.....</i>	38
2.3.-	CARACTERÍSTICAS DE LA POLIAMIDA 6.6 REFORZADA CON FIBRA DE VIDRIO CORTA.....	41
2.3.1.-	<i>Transformación de la Poliamida 6.6 (PA 6.6)</i>	45
2.3.2.-	<i>Propiedades de la Poliamida 6.6.....</i>	47
2.3.2.1.-	Efecto del Grado de Cristalinidad	49
2.3.2.2.-	Efecto del Refuerzo.....	51
2.3.2.3.-	Efecto de la Humedad	52
2.3.2.4.-	Efecto de la Temperatura.....	53
2.3.2.5.-	Resistencia a los Agentes Químicos.....	54
2.3.2.6.-	Resistencia a la Radiación Ultravioleta.....	55
2.3.3.-	<i>Fibra de Vidrio (FV)</i>	55
2.3.4.-	<i>Unión Fibra-Matriz y Mecanismos de Transferencia de Carga</i>	58
2.3.4.1.-	Mecanismos de Transferencia de Carga	62
2.3.4.2.-	Mecanismos de Fractura a Nivel Microscópico	65
2.3.5.-	<i>Características Técnicas de la Poliamida Reforzada con Fibra de Vidrio Corta</i>	69
2.4.-	RECICLAJE DE POLIAMIDA REFORZADA CON FIBRA DE VIDRIO CORTA.....	70
CAPÍTULO 3	ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA PA 6.6 RECICLADA	
REFORZADA CON FV CORTA.....		83
3.1.-	PROCESO DE RECICLAJE DE LAS PLACAS ACODADAS	84
3.2.-	OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE REINYECCIÓN	88
3.2.1.-	<i>Temperatura de Inyección.....</i>	88
3.2.2.-	<i>Presión de Inyección</i>	96
3.2.3.-	<i>Tiempo de Secado de la granza previo a la inyección</i>	97

3.3.- PROCESO DE RECICLAJE REITERADO.....	99
3.3.1.- Ensayo del Número de Viscosidad.....	99
3.3.2.- Ensayo de Tracción Simple.....	101
3.3.3.- Ensayo de Impacto Péndulo Charpy.....	102
3.3.4.- Ensayo de Fatiga LOCATI.....	103
3.3.5.- Análisis Micrográfico.....	109
3.3.6.- Ensayo de Tenacidad a Fractura.....	115
3.4.- COMPORTAMIENTO DEL MATERIAL RECICLADO EN PLACAS ACODADAS A2.....	126
3.4.1.- Absorción de Humedad.....	126
3.4.2.- Caracterización Mecánica según la Especificación Técnica.....	127
3.4.2.1.- Resistencia bajo Carga Lateral (RCL).....	129
3.4.2.2.- Resistencia al Impacto bajo Carga Lateral hasta la rotura (RICLr).....	131
3.4.2.3.- Análisis de la Resistencia a la Fatiga.....	132
3.5.- EFECTO DEL NÚMERO DE RECICLAJES SOBRE LOS MICROCONSTITUYENTES.....	138
3.5.1.- Matriz Poliamida 6.6.....	138
3.5.2.- Fibra de Vidrio Corta.....	146
3.5.2.1.- Contenido de Fibra de Vidrio Corta.....	146
3.5.2.2.- Caracterización Composicional y Aspectos Geométricos.....	147
3.5.2.3.- Longitud de Transferencia de Carga.....	151
3.5.2.4.- Distribución de la Inclinación de las Fibras.....	161
CAPÍTULO 4 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA PA 6.6 RECICLADA	
REFORZADA CON FV CORTA PROCEDENTE DE VÍA.....	165
4.1.- ENSAYO DEL NÚMERO DE VISCOSIDAD.....	167
4.2.- CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	169
4.3.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA (PROBETAS NORMALIZADAS).....	171
4.3.1.- Ensayo de Tracción Simple.....	171
4.3.2.- Ensayo de Impacto Péndulo Charpy.....	173
4.3.3.- Ensayo de Fatiga LOCATI.....	177
4.4.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA (PLACAS ACODADAS).....	179
4.4.1.- Resistencia bajo Carga Lateral (RCL).....	180
4.4.2.- Resistencia al Impacto bajo Carga Lateral (RICL).....	181
4.4.3.- Resistencia al Impacto bajo Carga Lateral hasta la rotura (RICLr).....	182
4.4.4.- Resistencia a la Fatiga bajo Carga Lateral (RFCL).....	183
4.4.5.- Ensayo de Fatiga LOCATI.....	184
4.5.- CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....	185
4.6.- CARACTERIZACIÓN DE IMPUREZAS.....	188
4.6.1.- Rayos X.....	188
4.6.2.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	191
4.6.3.- Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier.....	195

4.6.4.- Difracción de Rayos X	197
4.7.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA (PLACAS ACODADAS CON SUSTITUCIÓN PARCIAL)	198
4.7.1.- Determinación de la Masa y de la Densidad	199
4.7.2.- Resistencia bajo Carga Lateral (RCL)	200
4.7.3.- Resistencia al Impacto bajo Carga Lateral (RICL)	201
4.7.4.- Resistencia al Impacto bajo Carga Lateral hasta la rotura (RICLr)	202
4.7.5.- Resistencia a la Fatiga bajo Carga Lateral (RFCL)	203
4.7.6.- Caracterización de Impurezas	205
CAPÍTULO 5 PREDICCIÓN DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD DE LA PA 6.6	
RECICLADA REFORZADA CON FV CORTA	209
5.1.- DESCRIPCIÓN DE LOS MODELOS CLÁSICOS	209
5.2.- ADAPTACIÓN DEL MODELO DE TEMPLETON PARA MATERIAL RECICLADO	215
5.2.1.- Régimen Estático	220
5.2.2.- Régimen Dinámico	223
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	233
6.1.- CONCLUSIONES	233
6.1.1.- Desde un punto de vista científico	233
6.1.2.- Desde un punto de vista tecnológico/industrial	248
6.1.3.- Resumen de Actividades y Resultados	250
6.2.- TRABAJO FUTURO	252
6.2.1.- Desde un punto de vista científico	252
6.2.2.- Desde un punto de vista tecnológico/industrial	254
CAPÍTULO 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	257

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

1.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los materiales poliméricos se han integrado y han sustituido a otros materiales tradicionales en numerosas aplicaciones industriales de elevada complejidad técnica. Estos polímeros han sido denominados con el nombre genérico de plásticos técnicos o ingenieriles y han demostrado ser capaces de satisfacer las más altas exigencias técnicas de diversos sectores de la ingeniería. Su presencia en todas las áreas de consumo y sus cortos periodos de utilización ha motivado que se considere relevante el problema de los residuos y la contaminación ambiental que originan tras su ciclo de vida.

A lo largo de los últimos tiempos el concepto de sostenibilidad engloba y afecta a todos los sectores productivos, en especial a aquellos que elaboran sus piezas con productos cuyas características propias impiden su desintegración biológica tras su vida útil. Hoy en día, debido a la gran cantidad de estos residuos plásticos generados en las sociedades industrializadas, se busca mejorar las posibilidades de su reciclaje de manera tal que deje de ser un residuo no degradable y mantenga sus costes de producción para ser competitivo frente al material virgen. Una de las alternativas, habitualmente utilizadas, para su eliminación es el traslado a vertederos no siendo ésta una opción adecuada, ya que se trata de materiales que pesan muy poco pero ocupan un gran volumen.

El reciclaje del material plástico lleva asociado una serie de beneficios ambientales significativos, teniendo en cuenta que cuando se utiliza materia prima reciclada se han eliminado del ciclo productivo las fases de extracción y refinado, si el producto procedía del petróleo, así como el sintetizado y transformación de la materia prima.

Uno de los sectores que apuesta fuerte por esta clase de materiales técnicos es el ferroviario. El transporte ferroviario sigue siendo, hoy en día, un sector estratégico tanto para viajeros como para mercancías. Gracias a los avances tecnológicos que se están desarrollando en torno al mismo, la alta velocidad ha cambiado el concepto de largo recorrido reduciendo, significativamente, el tiempo de transporte y compitiendo con el transporte aéreo.

En este sentido, debido a la electrificación de las líneas modernas, los nuevos sistemas de señalización de vía aprovechan la conductividad eléctrica del acero de los carriles que debe ser, en ocasiones, cortocircuitada sólo al paso del tren. En cualquier otro caso, los carriles deben mantenerse aislados eléctricamente por medio de las fijaciones a su apoyo en la línea férrea. Esto ha supuesto la utilización de polímeros tradicionales como el polietileno (PE) o el copolímero de PE con acetato de vinilo (EVA) en las primeras líneas de Alta Velocidad (AV) y de nuevos materiales como la poliamida (PA) reforzada con fibra de vidrio, cauchos termoplásticos o en base a resinas de poliuretano (PUR) en las actuales líneas de AV, para fabricar parte de los elementos constituyentes de la sujeción, como son la placa elástica de asiento del carril, los topes de guía y las vainas de anclaje para tornillos y tirafondos.

El empleo de polímeros y materiales compuestos de matriz polimérica en la sujeción tiene otra justificación a parte de su naturaleza dieléctrica y es, que poseen excelentes propiedades de amortiguación de ruido y vibraciones que garantizan el confort durante el paso del convoy. No obstante, sus excelentes prestaciones van ligadas a dificultad de procesado y elevado coste de las materias primas. A esto hay que añadir que, una vez agotado su ciclo de vida, su destino final será un vertedero controlado. La recuperación de estos materiales para su posterior reutilización supondría un gran ahorro tanto económico como medio ambiental.

Actualmente, los fabricantes o transformadores de materias primas, como buena práctica, vienen reutilizando hasta un 10% en peso de material reciclado en sus piezas. Se trata de un pequeño porcentaje de sustitución cuya procedencia es, mayoritariamente, de los sobrantes y mazarotas del moldeo y, en cantidad minoritaria, de piezas que no superan controles de calidad, es decir, material no usado. Sin embargo, no se tiene contemplada la reincorporación del material usado que es retirado de la vía, por diversas causas ajenas a su funcionalidad (renovaciones, descarrilamientos, etc.), y que representando la mayor parte del material inyectado podría terminar en un vertedero sin haber agotado su vida útil.

El mantenimiento y renovación de vía que periódicamente se lleva a cabo en las líneas férreas, en ocasiones, genera grandes acumulaciones de traviesas equipadas con sus conjuntos de sujeción. Principalmente son el mal estado de la plataforma, el desgaste prematuro o un desajuste de los elementos de la superestructura los que generan la sustitución de determinados tramos conflictivos completos. En la actualidad no existe política alguna o normativa interna del Administrador de Infraestructuras Ferroviarias de España (ADIF)

relacionada con la posible recuperación del material retirado y su posible reutilización. Sin duda los elementos desechados que tienen un mayor valor económico son aquellos conformados con materiales elastoméricos (placas de asiento) y los inyectados con polímeros técnicos de altas prestaciones (topes de guía y vainas).

Ante esta situación, es necesario plantearse la necesidad de desarrollar métodos sencillos para proceder al reciclado de estos materiales técnicos e incorporarlos de nuevo a su ciclo de vida, independientemente de su procedencia. Uno de los métodos más habituales para tratar el material polimérico es el reciclado mecánico, ya que es un método tecnológicamente sencillo, económicamente muy ventajoso y, además, no presenta impacto medioambiental. Pero no todo son ventajas, ya que cualquier tipo de reciclaje puede acompañarse de una merma de calidad del material, que establezca una posible degradación de sus propiedades físico – mecánicas que pudiera limitar su vida útil, en su potencial reintegración a un nuevo ciclo de vida tras su reciclaje.

1.2.- OBJETIVO Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

El objeto de esta tesis consiste en determinar el grado de reciclabilidad óptimo de los topes de guía, denominados placas acodadas, empleados en una cantidad ingente para mantener el ancho de la vía en líneas de AV y que están inyectados con poliamida reforzada con fibra corta de vidrio. Esta circunstancia debe garantizar su uso industrial en condiciones de máxima seguridad, en aras de, por un lado, preservar las fuentes naturales de obtención de materia prima, contribuyendo a la sostenibilidad del medio ambiente y, por otro, de potenciar un importante ahorro económico.

La recuperación de la totalidad de las placas de vía supondría un volumen de material susceptible de reciclar muy superior al 10% que vienen reutilizando los transformadores de materia prima. No obstante, la historia térmica – mecánica – ambiental de las placas de vía es compleja. Éstas han sido sometidas no sólo al propio proceso de fabricación que de por sí establece una degradación inicial del material constituyente, sino a un desgaste propio del uso, y condicionado y potenciado por las condiciones atmosféricas (humedad, rayos UVA y ozono), variaciones térmicas ambientales, la calidad de vía, las grasas o aceites procedentes de máquinas y vagones con que puedan impregnarse, etc.

Un cálculo aproximado del ahorro económico, en materia prima, que supondría la recuperación de las placas acodadas de sujeción para la reutilización de las mismas se determina teniendo en cuenta que por kilómetro se colocan 1667 traviesas, que cada traviesa incorpora cuatro placas de sujeción (dos interiores y dos exteriores al carril), que cada placa

de 130 gramos tiene un valor de mercado de unos 0,60 euros aproximadamente (de los que 0,38 euros se imputan al coste de la materia prima) y que son dos vías las que componen cada tramo (una de ida y otra de vuelta). En estas condiciones, resulta que, si fuera posible recuperar el 100% de las placas, que representan alrededor de 1,7 toneladas de material por kilómetro de vía, el ahorro económico ascendería a la considerable cantidad de 5.028 euros.

En los capítulos posteriores se describen en detalle los trabajos de investigación realizados para alcanzar el objetivo de esta tesis. En el *capítulo 2* se realiza una descripción del estado del conocimiento partiendo de la evolución del uso de los plásticos hasta detectar la problemática relativa a su acumulación y deshecho tras su vida en servicio. Asimismo, se abordan como soluciones a ese problema las diferentes técnicas de reciclaje existentes. En este mismo capítulo, se describe la evolución de la incorporación de la poliamida reforzada con fibra corta de vidrio al sistema de sujeción del carril en la superestructura ferroviaria y se explica de forma minuciosa, las características generales de la poliamida 6.6 reforzada con fibra de vidrio corta (material con el que se conforman las placas acodadas) incluyendo una detallada explicación del papel de sus constituyentes y su función en los micromecanismos de transferencia de carga. Antes de finalizar el capítulo, se detallan las investigaciones previas realizadas por otros autores sobre el reciclaje de la poliamida reforzada con fibra corta de vidrio.

En lo concerniente al *capítulo 3*, se lleva a cabo una descripción del proceso de reciclaje realizado, haciendo especialmente hincapié en la búsqueda de los parámetros óptimos de reinyección del material triturado. Una vez establecidos dichos parámetros, se analiza el comportamiento mecánico de la poliamida 6.6 reforzada con un 35% en fibra corta de vidrio (PA6.6GF35) reciclada hasta en diez ocasiones con probetas normalizadas. Tras establecer la línea de comportamiento del material reciclado, se aborda el comportamiento de la poliamida reforzada reciclada inyectada en placas acodadas ligeras de sujeción A2 para simular su comportamiento real de servicio en laboratorio tomando como referencia la Normativa de ADIF. El último apartado del capítulo, se estudia el efecto en el material, a nivel microscópico, que provoca el proceso de reciclaje reiterado y que justifica la evolución de sus propiedades.

En el *capítulo 4*, se realiza el análisis del comportamiento mecánico de la poliamida 6.6 reforzada con un 35% en fibra corta de vidrio reciclada con material recogido de la vía con un historial de servicio de siete años. En este caso, no sólo se evalúan las propiedades mecánicas sino que también se tiene en consideración su posible degradación ambiental. En este mismo capítulo, se desarrolla el análisis del comportamiento mecánico de la poliamida 6.6 reforzada con un 35% en fibra corta de vidrio reciclada con distintas dosificaciones con granza virgen. De este modo, se estudia el efecto de la sustitución parcial con materia prima virgen en el comportamiento mecánico de la poliamida reforzada reciclada.

En el *capítulo 5*, se desarrolla un modelo del comportamiento mecánico de la poliamida 6.6 reforzada con un 35% de fibra corta de vidrio reciclada basado en la formulación de la regla de las mezclas, modificada por la introducción de unos coeficientes para materiales reforzados con fibra corta planteada por Bowyer y Bader [1]. Esta tesis, en su modelización analítica, contempla como novedad la incorporación de coeficientes que hacen alusión al estado de la matriz de poliamida 6.6 tras el proceso de su reciclaje reiterado. El *capítulo 6* recoge las conclusiones y los logros más sobresalientes obtenidos desde dos puntos de vista, el científico y el tecnológico/industrial de los análisis llevados a cabo en la tesis. Además, se plantean diversos puntos que se pueden abordar como trabajo de continuación futuro u otras vías de investigación derivadas de esta tesis. Por último, en el *capítulo 7*, se recoge la bibliografía consultada.

En la Figura 1.1 viene representado un diagrama resumen donde queda esquematizada la investigación llevada a cabo en la tesis.

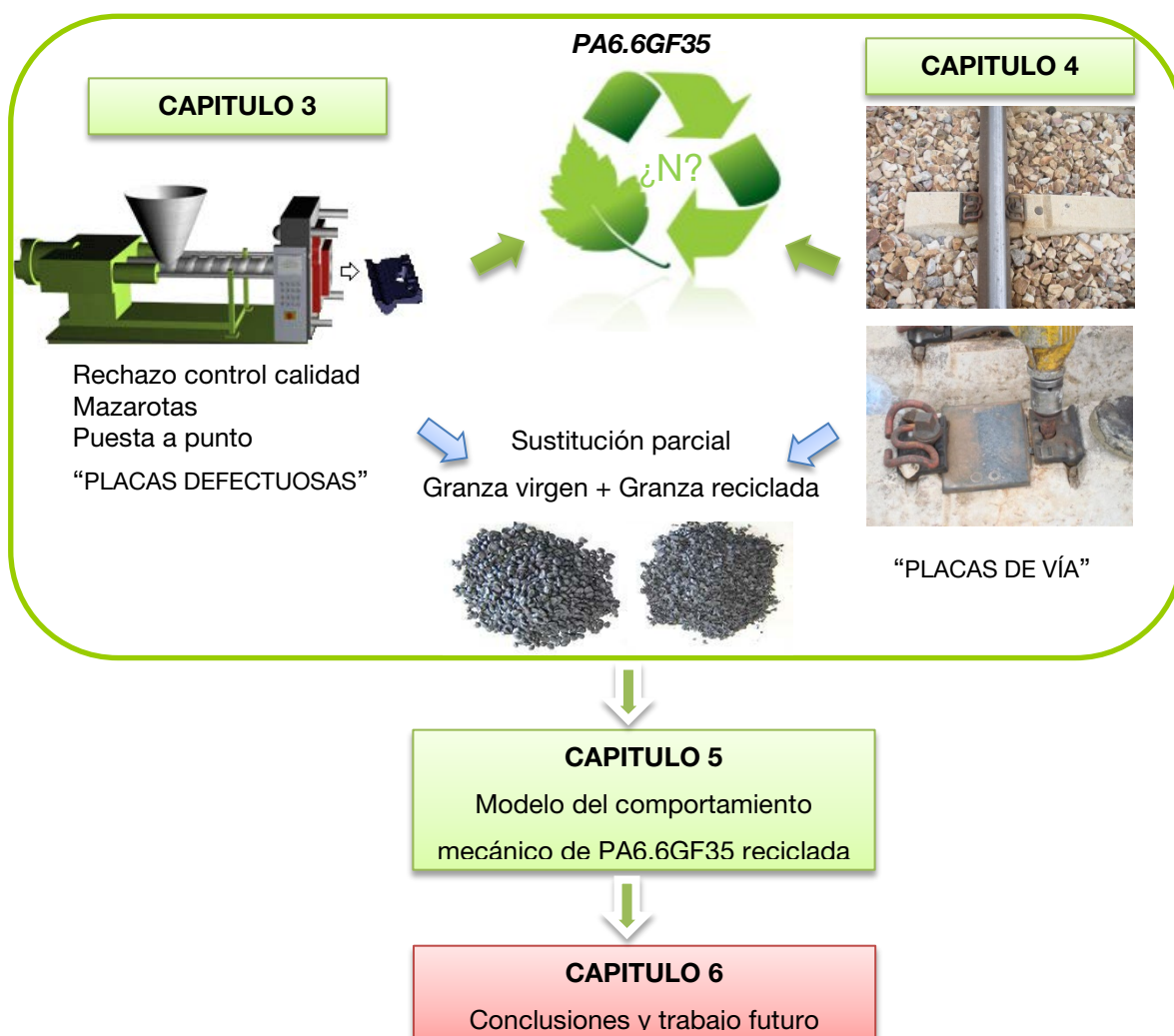


Figura 1.1.- Diagrama resumen investigación

CAPÍTULO 2 ESTADO DEL CONOCIMIENTO

Los polímeros son los materiales más recientes de los tres tipos básicos (metales, cerámicos y polímeros). Un polímero es una sustancia que se caracteriza por estar constituido por una unidad fundamental, el monómero, que puede repetirse cientos y miles de veces. El término se deriva de las palabras griegas *poly* que significa mucho, y *mero* que significa parte. La mayoría de los polímeros se basan en la química del carbono y, por tanto, se consideran sustancias orgánicas de elevado peso molecular, sólidas a temperatura ambiente y moldeables mediante calor y/o presión. Los polímeros también son conocidos por el término “plástico” que deriva del griego *plastiko* que significa moldeable.

2.1.- ACUMULACIÓN Y RECICLAJE DE DESECHOS PLÁSTICOS

Los plásticos se han constituido como un material imprescindible en la sociedad actual y poco a poco han ido reemplazando a otros materiales, realizando imitaciones de madera, metal, cerámica y vidrio. La gran progresión del uso de materiales plásticos se debe, fundamentalmente, a su precio competitivo y propiedades ventajosas respecto a otros materiales a los que sustituyen; incluso, han sido imprescindibles para el desarrollo de algunos procesos técnicos [2]. La baja densidad relativa de la mayoría de los plásticos hace que el producto final sea ligero. Tienen propiedades excelentes de aislamiento térmico y eléctrico. Sin embargo, algunos pueden fabricarse para ser conductores de electricidad en caso de que se necesite. Son resistentes a la corrosión y algunos son transparentes, lo que hace posible utilizarlos en aplicaciones ópticas. También resultan fáciles de moldear con formas complejas, lo que permite la integración de distintos materiales y funciones. Y en el caso de que las propiedades físicas de un determinado plástico no se ajusten a los requisitos específicos, el equilibrio de sus propiedades puede modificarse añadiéndole o reforzándolo con cargas, colores, agentes que lo transformen en espuma, sustancias ignífugas, plastificantes, etc. [3].

2.1.1.- EVOLUCIÓN DE LOS PLÁSTICOS

Los primeros polímeros utilizados fueron productos procedentes de la naturaleza, especialmente la madera, el cuero, el algodón, la lana, diferentes plantas, y proteínas animales. Estos materiales se empleaban en la elaboración de fibras, en la fabricación de papel, en la construcción y en la realización de pegamentos, entre otros usos.

No fue hasta el siglo XIX, cuando se comenzaron a desarrollar los polímeros semisintéticos, elaborados a partir de polímeros naturales modificados. En 1839 el americano Charles Goodyear descubrió, accidentalmente, el proceso de vulcanización, al volcar un recipiente de azufre y caucho encima de una estufa. Esta mezcla se endureció y se convirtió en impermeable, presentando una capacidad resistente y un comportamiento elástico prácticamente independiente de la temperatura. En 1851, su hermano Nelson patentó el caucho duro llamado *ebonita*, utilizado durante mucho tiempo para peines, caja de baterías y prótesis dentales [4]. Uno de los primeros en alcanzar importancia comercial fue el nitrato de celulosa, llamado *parkesina* y desarrollado por el inglés Alexander Parkes en 1862, que se convirtió en el sustituto del marfil y del carey. El material cobró protagonismo cuando el americano John Hyatt plastificó el nitrato de celulosa calentándolo a presión con alcanfor para formar el producto que él llamó *celuloide*. El celuloide era transparente, y entre sus aplicaciones se encontraban cuellos y puños rígidos, parabrisas de los carruajes y de los primeros automóviles. Más tarde, Thomas Edison lo utilizó en la película para fotografía fija y cinematográfica. Hacia finales del siglo XIX, se desarrollaron las fibras de celulosa, llamadas *rayón*, para envolturas con celofán. El *acetato de celulosa (CA)* se adoptó como la base de las películas fotográficas en esa misma época.

El primer polímero sintético fue elaborado a principios del siglo XX pasado por el químico belga L.H. Baekeland, quien descubrió la reacción del fenol y el formaldehído (PF), y a cuyo producto le llamó *bakelita*. Se utilizó para aplicaciones que iban desde carcasas de aparatos eléctricos a registros fonográficos. En 1918 se descubrió otro polímero similar, la *urea formaldehído*, utilizada principalmente para la fabricación de conmutadores, interruptores, enchufes, así como también en espumas aislantes y barnices. Y en 1939, la *melamina formaldehído (MF)* se comenzó a utilizar como adhesivo de partículas (madera contrachapada) y revestimiento de paredes.

El inventor ruso I. Ostromislensky patentó en 1912 el *cloruro de polivinilo (PVC)* y a partir de 1927 se comenzó a comercializar como recubrimiento de paredes. En la misma época, el alemán Hermann Staudinger (Premio Nobel Química, 1935) fue el primero en sintetizar *poliestireno (PS)* en su laboratorio. Uno de los mayores consumos de poliestireno se encontraba en todo lo relacionado con envases para alimentos. También se sintetizó el

poliestireno expandido (EPS), una espuma blanca y rígida, usada básicamente para embalaje y aislante térmico.

Fue en Inglaterra, en 1932, donde tuvo lugar la primera síntesis industrial del *polietileno (PE)* por Eric Fawcett y Reginald Gibson en ICI Chemicals. Las primeras aplicaciones del polietileno se basaron en sus excelentes propiedades dieléctricas, y hasta el año 1945 su uso como aislante en los cables submarinos y otras formas de recubrimiento de conductores, absorbió la mayor parte del material fabricado. Un programa importante de investigación iniciado en 1928 bajo la dirección de Wallace Carothers de la compañía de DuPont en Estados Unidos, condujo a la síntesis de la *poliamida (PA; Nylon®)* que fue comercializada a finales de los años treinta. Su uso inicial fue la fabricación de lencería para damas, y posteriormente a la Segunda Guerra Mundial, cojinetes de baja fricción y aislamiento para alambres. Otto Bayer consiguió la primera síntesis del *poliuretano (PUR)* en 1937 en los laboratorios de IG Farben, en Leverkusen (Alemania). Varios polímeros de especial relevancia se desarrollaron en la década de los cuarenta. Cabe destacar, los *fluorocarbonos (Teflón®, PTFE)*, las *siliconas*, las *resinas epóxicas* en 1946, y el copolímero *acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)* en 1948.

En 1942, DuPont introdujo las fibras de poliacrilonitrilo bajo el nombre de Orlon®, iniciando su producción en 1950. El primer uso del copolímero de *acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)*, fue en la fabricación de equipaje en 1948, patentándolo en el mismo año [5].

A principios de la década de 1950, numerosos grupos de investigación (J. Paul Hogan y Robert Banks de la estadounidense Phillips Petroleum, Karl Ziegler del Instituto Max Planck o W.N. Baxter de la estadounidense DuPont, entre otros) lograron, casi simultáneamente, sintetizar *polipropileno (PP)* sólido en laboratorio. Su comercialización en Europa y Norteamérica se inició en 1957, en aplicaciones para enseres domésticos. El alemán Herman Schnell colaborador científico del laboratorio en la factoría de Leverkusen de Bayer AG consiguió, a mediados de 1953, un nuevo material de la familia de los polímeros, el *policarbonato (PC)* [6].

Un químico de DuPont, el Dr. Roy J. Plunkett, trabajando con gases relacionados con los productos refrigerantes de la empresa, descubrió que una muestra de tetrafluoretileno, congelado y comprimido, se había polimerizado espontáneamente en un sólido blanco con aspecto de cera para formar politetrafluoretileno (PTFE, Teflón®). Así nació el primer fluoropolímero del mundo, que poseía no sólo una excepcional resistencia a los químicos y al calor sino también las mejores cualidades de superficie deslizante del mundo.

El científico inglés Frederick Kipping realizó gran parte de la labor pionera del desarrollo de polímeros de silicio (siliconas) en Nottingham. Fue pionero en el estudio de los compuestos orgánicos de silicio (organosilicio) y acuñó el término de silicona. Sus investigaciones sirvieron

de base para el desarrollo mundial del caucho sintético y las industrias de lubricantes a base de silicona [7]. En 1970, la producción mundial de plásticos se cifró en unos 30 millones de toneladas y en 1980 esta producción se triplicó. La industria del automóvil ha absorbido gran parte de esta producción mundial, por ejemplo, en la industria española del automóvil se utilizaba en 1957 aproximadamente 1,1 kg de plástico por automóvil, siendo en 1970 el consumo de más de 50 kg, y en la actualidad, los fabricantes emplean una media de 110 kg por automóvil [8].

En la Tabla 2.1 se recoge cronológicamente un resumen de hechos destacables, algunos ya mencionados en párrafos anteriores, relacionados con los polímeros a lo largo de su reciente historia, que pone de manifiesto su creciente utilización e importancia en aplicaciones de alta responsabilidad.

Tabla 2.1.- Resumen de los hitos con el uso de los polímeros [9]

1284 – Primer registro; la compañía “The Horners” de Londres, con el cuerno y Carey (plástico natural).
1820 – Caucho vulcanizado, parkesina, celulosa.
1823 – Macintosh utiliza la goma de caucho para el algodón resistente al agua.
1845 – Bewley diseñó una extrusora de gutapercha.
1850 – Primer cable submarino telegráfico de gutapercha establecido entre Dover y Calais.
1862 – Presentación de la parkesina, el predecesor del celuloide (nitrato de celulosa).
1872 – Hyatt brothers patentó la primera máquina de inyección de plásticos.
1885 – George E. Kodak patentó una máquina para producir película fotográfica de forma continua.
1892 – Seda viscosa (rayón), desarrollada por Cross and Bevan (Chardonnet Silk).
1898 – Comienzo de la producción en masa de discos de gramófono con Shellac.
1900 – 1929 – Sintetización de caseína, bakelita y ureas.
1910 – Se comenzaron a fabricar medias de viscosa en Alemania.
1919 – Eichengrun comenzó a producir celulosa de acetato de moldeo en polvo.
1922 – Staudinger descubre que los plásticos están formados por moléculas de cadena larga (Premio Nobel, 1935).
1924 – Rossiter desarrolló las resinas de formaldehído urea tiourea.
1926 – Harrods mostró una vajilla de plástico termoestable de color producido por Brookes y Adams.
1930 – ‘Scotch’ tape, la primera cinta adhesiva transparente inventado en EE.UU. por 3M Company.
1933 – Fawcett y Gibson descubrieron el polietileno.
1933 – Crawford en ICI, desarrolló la primera síntesis comercial del poli (metacrilato de metilo).
1935 – Troester en Alemania produjo la primera extrusora diseñada para termoplásticos.
1935 – Carothers y DuPont patentaron el Nylon® (PA).
1936 – La primera producción de cubiertas de aviones a partir de Plexiglás.
1937 – Primera producción comercial del poliestireno por IG Farben, Alemania.
1938 – Plunkett (DuPont) descubrió politetrafluoroetileno (PTFE).
1940 – Primera producción de PVC en UK.
1940 – DuPont introdujo el poliácronitrilo (PAN) en productos ingenieriles.
1941 – Whinfield and Dickson, patentaron el polietileno tereftalato (PET).
1942 – “Super Glue” (cianoacrilato de metilo) fue descubierto por el Dr. Harry Coover, Eastman Kodak.
1943 – Primera planta piloto de politetrafluoroetileno (PTFE), que se comercializa bajo la marca Teflón®.
1945 – Producción de polietileno de baja densidad (LDPE) para envases.

1947 – Introducción de laminados de formica melamina en el UK.
1948 – Producción de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).
1948 – George de Mestral inventó el Velcro, patentado en 1955.
1948 – Introducción de discos de larga duración de cloruro de polivinilo (PVC).
1949 – Lanzamiento en EE.UU. de Tupperware fabricado de polietileno de baja densidad (LDPE).
1949 – Aparición de la Lycra a base de poliuretano, inventado por DuPont.
1950s – Textiles, juguetes, enseres domésticos de plástico.
1950s – Introducción del acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y copolímeros.
1954 – Espuma de poliestireno (introducido por Dow Chemical Co.).
1956 – Reliant Regal 111, primer éxito comercial de coches con cuerpo reforzado con vidrio-plástico.
1956 – DuPont patentó los primeros acetales (POM).
1958 – Primera producción de policarbonatos (PC) (Bayer y General Electric).
1959 – La muñeca Barbie de Mattel se dio a conocer por la American International Toy Fair.
Principios 1960s – Introducción de pinturas acrílicas al agua.
1960 – DuPont comercializó el vinilo de etileno-acetato.
1962 – DuPont comercializó películas de poliamida y barnices.
1962 – Primeros implantes de silicona para el pecho.
1965 - DuPont desarrolló el Kevlar®.
1966 – Introducción del moldeo por soplado para tanques de combustible.
1970 - Primeras tuberías de HDPE amarillo para el gas a presión en el UK (British Gas).
1973 – Botellas de bebida de tereftalato de polietileno.
1977 – Polyaryletheretherketone (PEEK) fue preparado por ICI.
1979 – Primera carcasa de teléfono móvil comercial.
1979 – Se instaló la primera ventana de PVC-U de doble cristal.
1982 – Primer corazón artificial implantado, hecho principalmente de poliuretano.
1987 – BASF produce un poliacetileno que tiene el doble de conductividad eléctrica que el cobre.
1988 – Introducción de símbolos de reciclaje en los plásticos.
1989 – Se descubrieron los primeros polímeros emisores de luz (poli-etino) en Cambridge.
1990 – ICI lanzó Biopol, el primer plástico biodegradable disponible en el mercado.
2000s - Nano-tecnología aplicada a las aplicaciones de polímeros y composites.
2005 – NASA estudió un material a base de polietileno RFX1, para la nave espacial a Marte.
2005 – Proyecto PolyCond examinó el potencial de los polímeros conductores.
2008 – Airbus 380, compuesto por plásticos reforzados con fibra de carbono voló en Heathrow.
2009 - Boeing 787, muchos de sus componentes fabricados con materiales compuestos de plástico.

2.1.2.- EL SECTOR DE LOS PLÁSTICOS EN LA ACTUALIDAD

La industria del plástico mundial ha crecido de forma continua durante más de 50 años, aumentando de 1,7 millones de toneladas en 1950 hasta 288 millones toneladas en 2012 (Ver Figura 2.1(a)), de éstas, 57 millones de toneladas (20,4%) de la producción mundial correspondieron a la Unión Europea (UE) y 69 millones (23,9%) a China convirtiéndose ésta, en la región de mayor producción. A pesar de la crisis económica mundial, que golpeó este crecimiento anual en el 2008, en el periodo 2009-2012 la producción mundial de plásticos se recuperó y aumentó, como se puede observar en la Figura 2.1(b y c). Sin embargo, Europa

aumentó su crecimiento hasta 2011 y en 2012, la demanda se redujo en un 2,5% existiendo diferencias significativas entre los mercados de Europa Occidental y Central. Mientras que en Europa Occidental se registró un descenso del 3% de la demanda, los países de Europa Central mostraron un aumento del 0,6%. También se observaron diferencias en términos de segmentos de mercado, así Alemania representó alrededor del 25% del mercado europeo y junto con Italia, Francia, Reino Unido, España y el Benelux representaron casi el 75% de la demanda total en la UE, por su parte los países de Europa Central constituyeron aproximadamente el 14% de la demanda de plásticos [10].

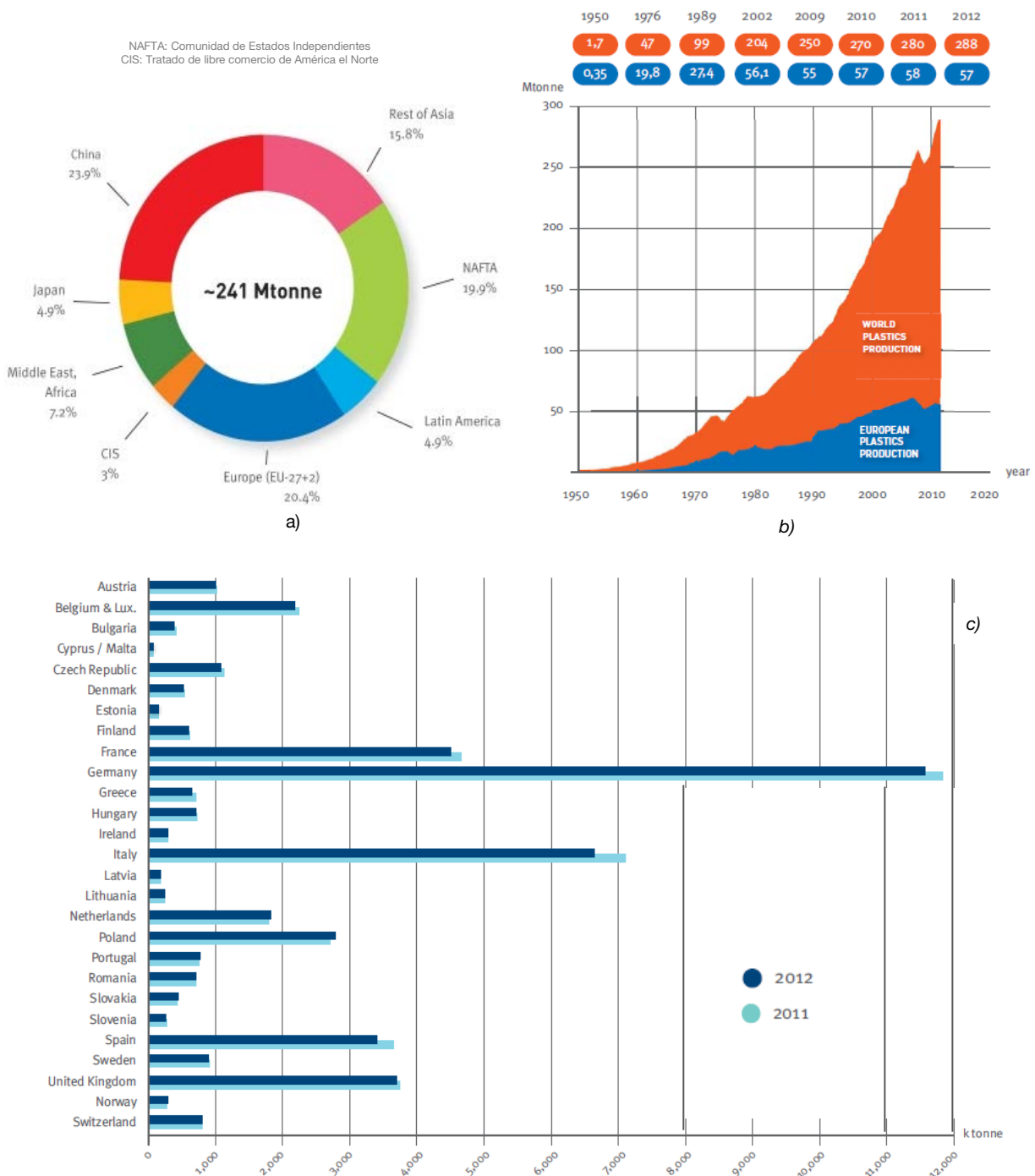


Figura 2.1.- Producción mundial y europea de plástico en 2012 [10]

Por otra parte, la cuota de mercado para uso final se mantuvo estable siendo el empaquetado y embalaje el mayor segmento de consumo representando el 39,4% del total de la demanda. El resto de la demanda estuvo protagonizada por la construcción (20,3%), automoción (8,2%), y aparatos eléctricos y electrónicos (5,5%). Entre otros pequeños sectores se encontraban el deporte, el ocio, la agricultura, maquinaria ingeniería, etc. (Ver Figura 2.2).

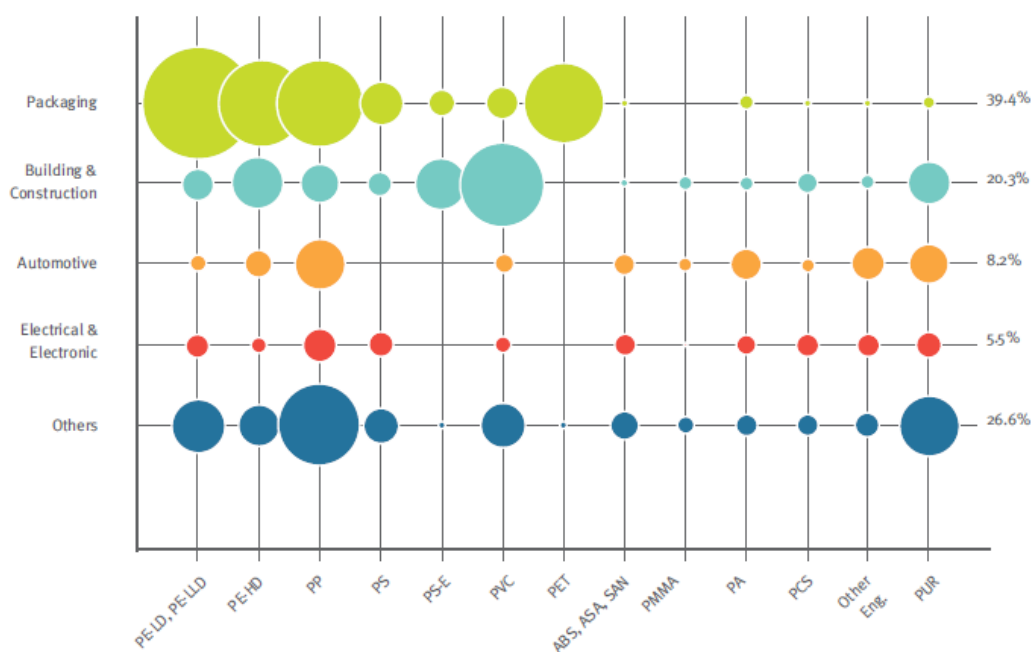


Figura 2.2.- Demanda europea de plástico por sectores en 2012 [10]

En cuanto al tipo de plástico demandado, se pueden distinguir seis grandes familias: polietileno, (incluyendo el de baja densidad (PE-LD), lineal de baja densidad (PE-LLD) y el de alta densidad (PE-HD)), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno sólido (PS) y expandido (PS-E), tereftalato de polietileno (PET) y poliuretano (PUR). En conjunto, representan alrededor del 80% de todos los plásticos demandados por Europa, como se puede ver en la Figura 2.3. Los tipos de resinas más utilizadas son el polietileno con un 29,5%, el polipropileno con un 18,8% y el policloruro de vinilo con un 10,7%. Los plásticos para aplicaciones ingenieriles (plásticos técnicos) mostraron la tasa de crecimiento más alta, por ejemplo, la demanda de poliamida (PA) se incrementó en un 8%, mientras que la demanda de las seis grandes familias aumentó entre un 1 y un 5,6%.

La Unión Europea ha sido tradicionalmente una importante red exportadora de productos plásticos. En 2012, exportó aproximadamente 15,8 millones de toneladas de materias primas plásticas fuera de sus fronteras. Los mayores mercados de exportación de plásticos como materia prima son, China, Turquía, Hong Kong, Suiza y Rusia. En cuanto a productos plásticos transformados son Rusia, Suiza, Estados Unidos, Turquía y China. Los principales productos exportados se corresponden con placas, hojas, películas, láminas y cintas.

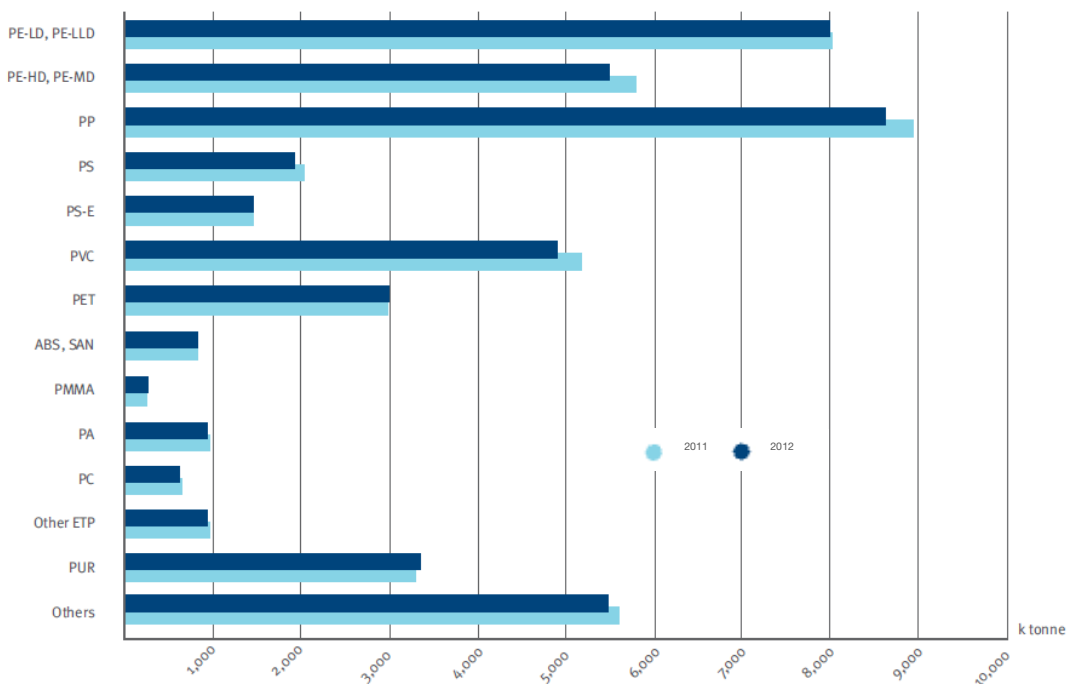


Figura 2.3.- Demanda europea de plástico por tipos de resina en 2012 [10]

En lo que respecta a España, hasta el 2010, el sector de los plásticos estaba en alza y se situaba, además como una de las industrias básicas de nuestra economía, a pesar de la caída de la producción de materia prima plástica en un 30,2%, influido por el fuerte ajuste de los precios de venta en 2009. El Índice de Producción Industrial del sector transformador de productos de caucho y plásticos creció en España un 4,6%, respecto al mismo periodo de 2010. Fuera de la Unión Europea, el país que más exportaciones recibe de España es Turquía. Por su parte, Arabia Saudí es el principal suministrador de materias plásticas de España.

Tomando como referencia ese mismo año, la industria de plásticos en España la integraban alrededor de 4.215 empresas que daban trabajo a más de 95.000 personas. Su facturación anual era de 13.800 millones de euros. Su actividad hacía que cada español consumiese 115 kilos de plásticos por año, cifra muy lejana a la “per cápita” de 300 gramos que había hace 50 años. Los 13.800 millones de facturación del sector constituían el 2,1% del PIB español y los 115 kilos de consumo de plásticos por persona y año, situaban a España más cerca del líder mundial, Alemania que consumía 140 kilos por persona al año.

En 2011, el sector del caucho y materias plásticas tenía el siguiente peso en la industria española: 3,5% en la producción, 3,9% en el valor añadido, 4,6% en el empleo y 3,4% en las exportaciones industriales. En 2012, la producción del sector experimentó un retroceso del 9,1% (-1,5% en el año anterior). En cuanto a las exportaciones e importaciones, registraron igualmente retrocesos, tras los avances de 2010 y 2011. Las exportaciones cayeron un 7,7% en 2012, mientras que las importaciones situaron su caída en el 4,5%. Como resultado, el

sector ha reducido su superávit comercial desde los 756 millones de euros en 2011 a 490 millones en 2012 [11].

El sector del plástico en España comprende un conjunto de empresas y actividades que abarcan desde el aprovisionamiento de materias primas plásticas y las empresas de reciclaje del plástico, hasta las de fabricación de moldes y de maquinaria para la transformación del plástico. Las empresas productoras de materias plásticas se localizan fundamentalmente en Cataluña, mientras que las transformadoras se sitúan en Cataluña, la Comunidad Valenciana, la Comunidad de Madrid y País Vasco. Las empresas del sector del caucho se concentran en Castilla y León, País Vasco y Cantabria.

El sector de envase y embalaje es el mayor demandante de plástico, con una cuota del mercado español del 35%, seguido del sector de la construcción (12%), de la agricultura (11%) y la industria fabricante de material eléctrico y de electrónica (8%). Los envases y embalajes plásticos son los productos de mayor elaboración y en España se fabrican cada año aproximadamente 1 millón de toneladas. Los sectores principales a los que se destinan los envases y embalajes plásticos son el doméstico, con un total de 600.000 toneladas y el comercial/industrial con 400.000 toneladas [12].

Por otra parte, la producción de plásticos técnicos en España, en los últimos años, ha aumentado en un 30%. Dentro de este tipo de polímeros, los termoplásticos técnicos son los más empleados, con requisitos muy estrictos de uso. En cuanto a la producción de materiales termoplásticos técnicos, el policarbonato (PC), el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y la poliamida (PA) son los que han experimentado un aumento mayor de demanda. Actualmente el volumen de exportación supone el 72% de la producción de plásticos técnicos. El destino más importante de las exportaciones españolas es Asia.

2.1.3.- PROCESO DE RECICLAJE DE PLÁSTICOS

La basura, hasta entrado el siglo XX, fue principalmente biodegradable y reciclable. La incorporación del plástico a la vida cotidiana creó un fenómeno nuevo; la presencia indefinida, siempre creciente, de basura. Los plásticos revelaron cualidades importantes en el auge tecnológico: ligereza de peso, resistencia a la rotura, capacidad de aislamiento (eléctrico, térmico y acústico), manejabilidad y seguridad, versatilidad, reciclabilidad, sencillez y economía en su fabricación, impermeabilidad (humedad, luz y gases). Con la experiencia y las investigaciones de los últimos años, se conocen los efectos indeseados como la toxicidad, desecho incontrolable y las migraciones de sus componentes [13].

En muchas ocasiones los residuos plásticos terminan vertidos en el medio marino, provocando una contaminación incontrolada y cada vez más visible. Un artículo publicado en la Web de noticias BBC-mundo [14], indica que científicos de la Universidad de Plymouth llevaron a cabo un estudio de las playas y estuarios en el Reino Unido analizando partículas que no aparentaban ser naturales. Los investigadores hallaron que la mayoría de las muestras contenían residuos de plásticos como poliamida, poliéster y acrílico. Asimismo, descubrieron residuos plásticos en criaturas como percebes y lombrices que se habían alimentado con sedimentos contaminados. Para constatar si la contaminación había empeorado, los científicos analizaron muestras de plancton extraídas de barcos utilizados en investigaciones entre Escocia e Islandia desde la década de 1960 y concluyeron que los niveles de restos plásticos se habían incrementado sustancialmente a través del tiempo. El equipo sólo analizó partículas que aparentaban ser distintas de sedimentos naturales. Sin embargo, el verdadero nivel de contaminación de residuos plásticos podría ser mucho más elevado y pasar a la cadena alimenticia.

Otro ejemplo de contaminación marina por desechos plásticos es el que se recoge en un artículo publicado por el periódico digital *Mundonoticiashoy* [15] que informa sobre el descubrimiento de un área del Océano Atlántico Norte donde se encuentra la mayor acumulación de desechos de plástico nunca hallados en una cuenca oceánica, realizado por los científicos de la Asociación de Educación sobre el Mar (SEA). Durante dos décadas los científicos y estudiantes de la SEA recolectaron plásticos y desechos marinos en finas redes de pesca. Se encontró una región bastante lejana en el Océano Atlántico, entre 22 y 38 grados al norte, donde estos desechos parecen estar concentrados durante largos periodos de tiempo. Igualmente, en mitad del Océano Pacífico existe un área denominada el "Vórtex Plástico" en la que, debido a las corrientes y a los vientos, se acumulan toneladas de basura procedente de Asia, Canadá y Estados Unidos. La superficie de esta gigantesca isla de basura, descubierta por el capitán Charles Moore de la Fundación de Investigación Marina Algalita, equivale a de la península Ibérica [16].

En este sentido, en España se consumen al año más de tres millones de toneladas de plástico y se generan un total de más de dos millones de toneladas de residuos plásticos. De esta cantidad, el sector del envase y embalaje es el que más residuos genera, cerca de un millón y medio de toneladas, es decir, el 64%. El sector de la agricultura genera el 8% de los residuos; el de la automoción, el 7%; el de la construcción, el 3% y el 18% restante, otras aplicaciones. Según el tipo de plástico, son las poliolefinas con un 75%, las de mayor consumo, distribuidas del siguiente modo: un 31% el LDPE, un 28% el HDPE, un 15% el PP. El resto: un 8% el PVC, un 7% el PS y un 7% el PET. El 2% corresponde a otros plásticos.

En la actualidad los residuos plásticos se eliminan mediante vertederos, incineración y reciclaje. Los vertederos no son soluciones adecuadas para los residuos plásticos; de hecho,

depositar plásticos en vertederos simplemente significa desperdiciar petróleo y por tanto, tirar dinero. Actualmente no existe ninguna práctica de gestión de residuos plásticos unificada en los países de la Unión Europea; algunos países están muy adelantados, mientras que otros están muy retrasados con respecto a los objetivos políticos.

La gestión de los residuos trata de contemplar todos los aspectos implicados, dando una respuesta integral que permita una solución aceptable del problema desde el punto de vista medioambiental teniendo en cuenta la prevención de la contaminación o el aprovechamiento de los recursos [17].

El 5º Programa de Acción de la Unión Europea "Hacia un desarrollo sostenible" establece una estrategia para la gestión de los residuos basada en la siguiente jerarquía:

- ◆ *Prevención (reducción en la producción)*
- ◆ *Reutilización y Reciclaje*
- ◆ *Valorización energética*
- ◆ *Eliminación en vertedero controlado*

En este aspecto, España recicla al año alrededor de unas 500.000 toneladas de residuos de plástico, de las que el 26% se destinan a fabricar tuberías. El 23% del plástico reciclado se utiliza para fabricar láminas y bolsas, el 15% se destina a piezas industriales, el 4 % a botellas y bidones, el 2% a menaje y, el 19% restante a otros productos como perchas, calzado o mobiliario urbano. España se sitúa como el 15º país europeo en reciclaje de materiales plásticos por delante de países como Reino Unido, Irlanda y Portugal [18].

2.1.3.1.- TIPOS DE RECICLAJE DE PLÁSTICOS

El proceso del reciclaje conlleva la recuperación del valor de un material en forma de energía o de material reutilizable, a partir de productos de desecho. Para la recuperación de los materiales plásticos es necesaria una limpieza meticulosa y una eficaz clasificación de cada tipo de plástico. Se han desarrollado varias técnicas de separación basadas en métodos físicos de diferente naturaleza. Estas técnicas pueden clasificarse como [19]:

- ◆ Técnicas de flotación-hundimiento basadas en la diferencia de densidad
- ◆ Utilización de disolventes
- ◆ Técnicas espectroscópicas, Rayos infrarrojos, Rayos X y fluorescencia
- ◆ Técnicas electroestáticas
- ◆ Utilización de marcadores químicos
- ◆ Marcado mecánico

Una de las técnicas más usadas es la clasificación basada en la flotabilidad de los plásticos en diferentes medios líquidos. Sometiendo a los plásticos a un recorrido por diferentes tanques llenos de líquidos de distinto peso específico, se logran diferentes empujes separando cada tipo de plástico. Si el plástico posee un porcentaje alto de aditivos pueden modificar su peso específico y por tanto, fallar el sistema de separación. Actualmente, el procedimiento más extendido de clasificación se fundamenta en la selección manual por el tipo de recipiente, color, forma [20].

Una vez separados y clasificados, los residuos plásticos pueden ser tratados por cuatro tipos de métodos [21]:

- Reciclaje mecánico
- Reciclaje químico
- Reciclaje biológico
- Valorización energética

RECICLAJE MECÁNICO

En la actualidad el reciclaje de residuos plásticos está dominado por procesos mecánicos. Hay una serie de razones para esto, la sencillez de los procesos mecánicos (en comparación con los procesos de reciclaje químico), el nivel relativamente bajo de inversión de capital necesario para configurar un proceso de reciclaje mecánico y la ausencia de productos químicos peligrosos en el proceso.

El reciclaje mecánico consiste en triturar los residuos de plástico en pequeños gránulos para posteriormente conformarlos. Todos los procesos de reciclaje mecánico comienzan con las etapas de limpieza, clasificación, trituración, lavado y granceado.

Tras el proceso de trituración, la materia prima reciclada obtenida se puede de nuevo reprocesar por aplicación de calor, en el caso de polímeros termoplásticos, por medio de las técnicas de extrusión, inyección, soplado, compresión o calandrado. Por otra parte, los polímeros termoestables no se funden sino que se descomponen con el calor por tratarse de materiales entrecruzados, por ello, para recuperarlos se pueden aglutinar con agentes adherentes como son las resinas.

Tanto en el soplado como en la extrusión se pueden fabricar materiales bicapas, con dos capas de material virgen y una intermedia de material reciclado. De este modo se pueden aprovechar los materiales de plástico reciclados para el envase de productos de consumo humano, ya que las capas de plástico virgen funcionan como medios aislantes.

RECICLAJE QUÍMICO

Se utiliza cuando el plástico está muy degradado o es imposible aislarlo de la mezcla en que se encuentra. Se define como la reacción reversible de la polimerización hacia la recuperación de las materias primas, es decir, las cadenas moleculares se reducen hasta obtener los monómeros iniciales o productos intermedios de bajo peso molecular. Según el tipo de polímero se distinguen las siguientes clases de procesos:

- ◆ *Polímeros de adición.* Por dos procedimientos diferentes:
 - Vía térmica. Se usan los siguientes sistemas:
 - Pirólisis
 - Gasificación
 - Cracking
 - Vía catalítica. Se usan los siguientes sistemas:
 - Hidrogenación
 - Hidrocracking
 - Cracking
- ◆ *Polímeros de condensación.* Se aplican principalmente los siguientes :
 - Hidrólisis
 - Metanólisis
 - Glicólisis

RECICLAJE BIOLÓGICO

La mayoría de los materiales plásticos sufren un envejecimiento que lleva asociado una merma en sus propiedades cuando son sometidos durante largos periodos de tiempo a la radiación luminosa (fotodegradación). Este envejecimiento se atribuye a una reacción de fotooxidación térmica en cadena, producida por la radiación luminosa, correspondiente a una longitud de onda comprendida entre 290 y 350 nanómetros, mayor que la de los enlaces entre átomos de carbono, en la que se generan grupos carbonilo. Estos grupos son los que desencadenan las reacciones degradativas del plástico [20].

Por otra parte, la mayoría de los plásticos son inmunes al ataque de microorganismos, hongos y levaduras aunque se modifiquen las condiciones ambientales de uso como la temperatura, el grado de humedad, la concentración de oxígeno, etc. No obstante, se ha comprobado que aquellos plásticos que han sufrido primeramente una fotooxidación, son vulnerables a ciertos microorganismos y a las enzimas generadas por éstos. La condición estructural que favorece la biodegradación es que en la molécula exista un grupo carbonilo vecino a un átomo de carbono secundario o terciario para que pueda ser transformado por el microorganismo en un carbonilo, siendo en ese punto donde tiene lugar la fragmentación. Una vez formado el grupo

carbonilo, el ataque continúa por acción de las enzimas mediante un proceso hidrolítico que reduce las cadenas macromoleculares a fragmentos de un peso molecular del orden de 500 que ya pueden ser digeridos por los microorganismos. Para facilitar la biodegradación, suelen incorporarse al material polímeros naturales como el almidón o celulosa ya que al degradarse primeramente, dejan huecos y porosidades en el plástico que favorecen el desmoronamiento y degradación de aquéllos. Estos polímeros naturales se degradan por reacciones de hidrólisis seguidas de oxidación posterior. También se sintetizan polímeros en los que existen en las cadenas grupos fácilmente hidrolizables, como amidas, ésteres, uretanos, etc. Para que tenga lugar el proceso biodegradativo, han de darse ciertas condiciones en el medio como son, además de la presencia de microorganismos, una concentración adecuada de oxígeno y de humedad. La temperatura debe controlarse en un intervalo determinado, generalmente entre 20 y 60°C, y el pH del medio no debe ser ni demasiado ácido ni demasiado alcalino, por lo general está comprendido entre 5 y 8. En estas condiciones los microorganismos ejercen su acción degradativa [21].

VALORIZACIÓN ENERGÉTICA

Es un tratamiento adecuado para plásticos muy degradados. En este tipo de reciclaje el residuo plástico se emplea como combustible en una incineración controlada en la que se puede recuperar la energía. Los plásticos sintetizados provienen del petróleo luego su valor energético es similar al de éste. La energía de los residuos orgánicos sólo es el 10% de la que contienen los plásticos. Utilizando estos residuos en procesos de combustión, permiten sustituir parte de la combustión de material fósil (petróleo o carbón). De hecho, el elevado valor calorífico de los plásticos es similar al del fuel oil. Así pues, los plásticos pueden sustituir parcialmente el fuel oil como materia prima primaria, preservando así de inmediato los recursos primarios. En los casos que no es posible reciclar materiales plásticos, ya sea por razones técnicas o económicas, la recuperación de energía sigue siendo una opción viable.

El grado de contaminación, la composición, el volumen y la estabilidad de los residuos plásticos tienen un impacto considerable en los costos y la elección del proceso de reciclaje. La vida de un plástico no es infinita aunque se recicle, porque se degrada durante el proceso de reciclaje. Su destino final es la incineración o como relleno en vertederos. En algunos casos, únicamente el reciclaje químico permite alargar su vida al despolimerizar con generación de los monómeros de partida.

Cuando se incinera, se originan emisiones de dióxido de carbono, que contribuyen al cambio climático, y otros contaminantes atmosféricos muy peligrosos para la salud y el medio ambiente. Las unidades de incineración de residuos plásticos con generación de calor o electricidad son un buen camino de recuperar el alto contenido energético de los plásticos, con poder calorífico intermedio entre el petróleo y el carbón mineral.

En la Figura 2.4 se puede observar el ciclo de vida del plástico para Europa en el año 2012, desde su producción hasta su destino final como residuo reciclado o valorizado energéticamente. La demanda del consumidor alcanzó 45,9 millones de toneladas y los residuos generados 25,2 millones de toneladas. El tonelaje de reciclaje de plásticos ha crecido anualmente, en aproximadamente, un 11% por año durante los últimos 10 años. Los Estados miembros de la Unión Europea junto con Noruega y Suiza recuperan más del 84% del residuo plástico generado. En 2012, trataron 25,2 millones de toneladas de residuo consumido. Esto resulta una tasa de recuperación de residuos plásticos post-consumo del 61,9%. La tasa de reciclaje mecánico se situó en un 26,3%, la tasa de recuperación de energía en 35,6% y la tasa de vertedero se redujo al 38,1%.

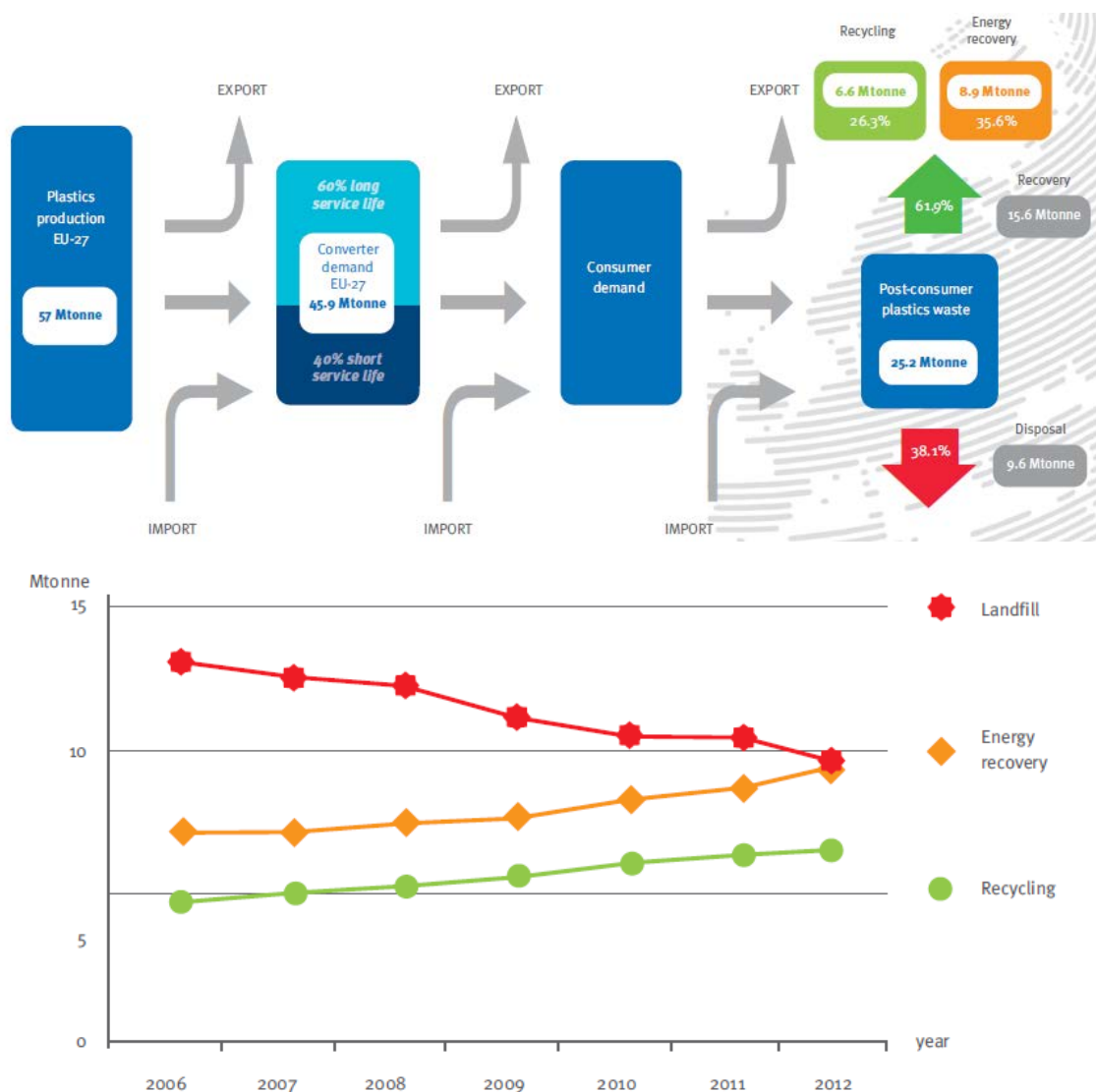


Figura 2.4.- Ciclo de vida del plástico en Europa en el 2012 [10]

El gráfico de la Figura 2.5 muestra que el porcentaje de reciclaje del plástico en la mayoría de los países europeos está entre el 15 y el 35%, mientras que la recuperación de energía varía entre 0 y 75%.

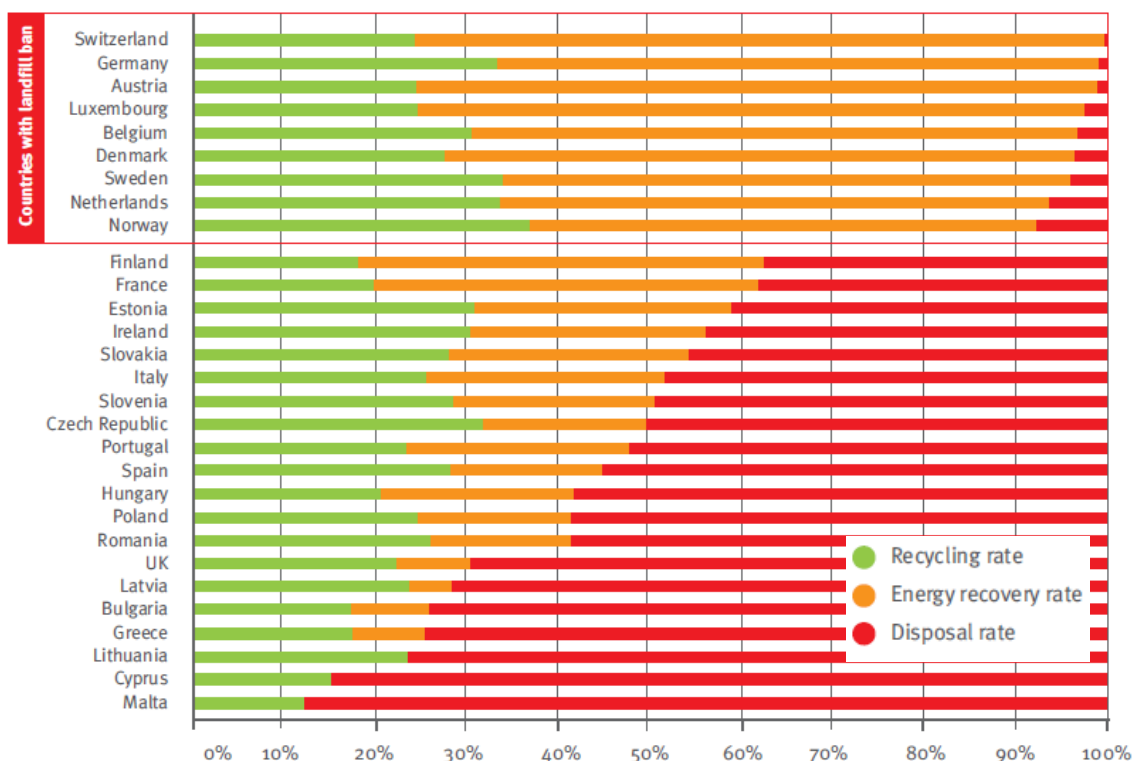


Figura 2.5.- Ratio total de residuo plástico recuperado en Europa en el 2012 [10]

Una importante cantidad de materias primas secundarias son recicladas en Europa. Esto se debe al gran desarrollo de la industria del reciclaje y el hecho de que muchos productos reciclados se utilicen en la producción de nuevos productos. El reciclaje en Europa impide la exportación de valiosos recursos secundarios y estimula la industria local del reciclaje.

2.1.3.2.- NORMATIVA RELATIVA AL RECICLAJE DEL PLÁSTICO

La *International Organization for Standardization* (ISO) y la *Asociación Española de Normalización y Certificación* (AENOR) tienen recogidas diversas Normas relativas al reciclaje de los plásticos, que marcan las directrices para la recuperación y reciclaje de residuos plásticos, ISO 15270:2008 [22], la trazabilidad y evaluación de conformidad del proceso de reciclaje, UNE-EN 15343:2008 [23], otras relacionadas con el reciclaje de polímeros concretos, UNE 53972:2008 [24], UNE 53978:2008 [25], UNE-EN 15342:2008 [26], UNE-EN 15344:2008 [27], UNE-EN 15345:2008 [28], UNE-EN 15346:2008 [29], UNE-EN 15348:2008 [30], UNE-EN 15347:2008 [31], UNE 53979:2001 [32] y otra que establece la terminología empleada en la industria de los plásticos, EN ISO 472:2001 [33].

2.2.- USO DE POLÍMEROS DE ALTA PRESTACIONES EN LA ALTA VELOCIDAD ESPAÑOLA (AVE)

El importante aumento de la velocidad en el transporte ferroviario, ha implicado un notable incremento en los esfuerzos generados por los vehículos, soportados por la vía y transmitidos al terreno. Esta circunstancia se traduce en una necesidad de cambios en el diseño de la vía (Ver Figura 2.6). Entre los elementos a los que afectan estos cambios, se encuentran la propia geometría de la vía, la plataforma y las capas de asiento, las traviesas y el sistema de la sujeción carril-traviesa. Asimismo, la apuesta por la tracción eléctrica que presenta mejores prestaciones, menores costos de mantenimiento y ausencia de polución en las líneas férreas y los nuevos sistemas de señalización y seguridad, especialmente en la alta velocidad, crean la necesidad de aislar eléctricamente los dos hilos de carril. Por otra parte, la introducción de las traviesas de hormigón, en sustitución de las de madera, generalizó el uso de sujeciones elásticas para proporcionar al conjunto de la vía una mayor elasticidad vertical y reducir o amortiguar, en este sentido, los efectos dinámicos de los vehículos sobre la vía, especialmente a alta velocidad, evitando la transmisión de ruido y vibraciones a los alrededores. Para abordar estas dos particularidades, se crea la necesidad de incorporar polímeros al sistema de vía, especialmente, en el sistema de sujeción carril – traviesa. Este sistema de fijación está constituido por una serie de elementos que permiten una fijación firme y elástica. Entre estos constituyentes caben destacar los elementos de anclaje, los elementos de amortiguación y los topes guía de carril que, en la actualidad, están fabricados, en su mayor parte con material polimérico, adaptándose a las nuevas necesidades y exigencias ferroviarias, relacionadas con la seguridad mecánica, el aislamiento eléctrico y el confort.

En los siguientes apartados del presente capítulo, se realiza una breve descripción de la superestructura de vía, haciendo hincapié en algunos de los sistemas ferroviarios de sujeción que incorporan elementos poliméricos.

2.2.1.- SUPERESTRUCTURA FERROVIARIA

La vía es el camino de rodadura que usan los ferrocarriles y está constituida por carriles fijados, a través de una sujeción, a elementos intermedios que mantienen la posición relativa entre ellos, y por la plataforma sobre la que descansa todo el conjunto. El conjunto de obras para conformar el trazado de una línea férrea se llevan a cabo en la infraestructura y en la superestructura [34].

La infraestructura se refiere al terreno base sobre el que se asienta la vía y se denomina explanación o plataforma. La componen las obras de defensa (desmontes, terraplenes, trincheras, muros de contención, drenajes, saneamientos, etc.) y las obras de fábrica (puentes, túneles, viaductos, pasos a nivel, etc.). La plataforma es la zona superior del terraplén sobre la cual se construye la vía. Debe poseer una pendiente entre 3-5 % de modo que permita una adecuada evacuación del agua filtrada a través de la superestructura [35]. Por otra parte, la superestructura está formada por todos los elementos y materiales que se colocan sobre la plataforma para establecer el camino ferroviario. Estos elementos son los carriles, las traviesas, el balasto o, en su defecto, placa de hormigón, los elementos de sujeción, la electrificación y la señalización. En la Figura 2.7, se muestra un dibujo descriptivo de una línea férrea diferenciando los dos conceptos anteriormente expuestos.



Figura 2.6.- Evolución de la vía [36]

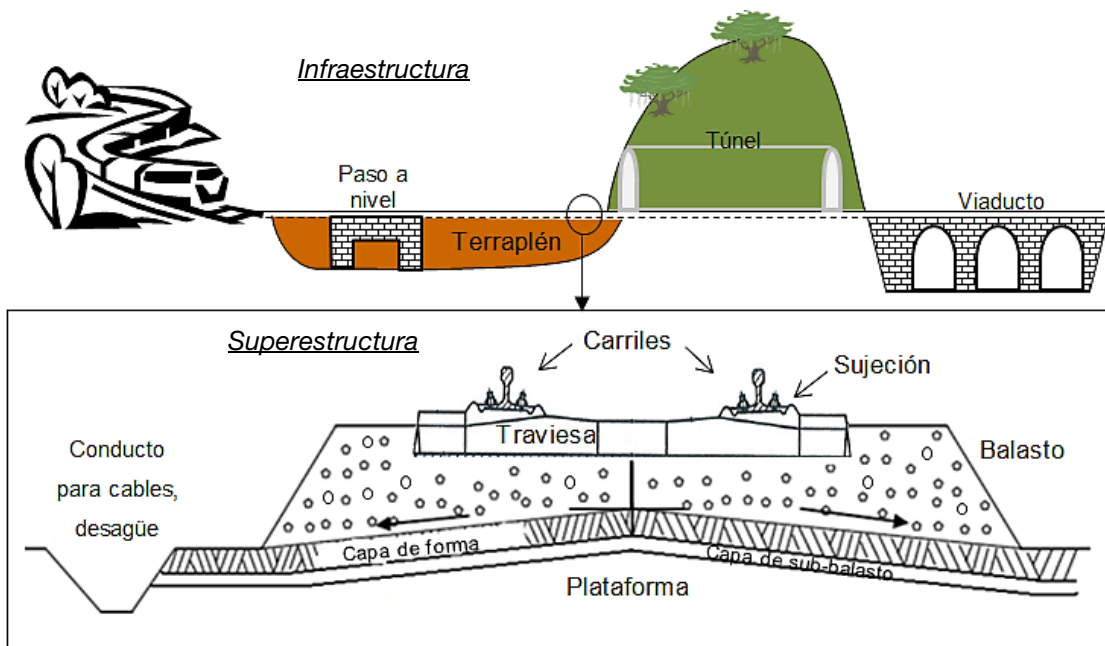


Figura 2.7.- Esquema de la infraestructura y de la superestructura en vía balastada

SISTEMAS DE ELECTRIFICACIÓN Y SEÑALIZACIÓN

El sistema de electrificación suministra energía eléctrica a los vehículos y se transfiere a través de un conductor de contacto (catenaria) suspendido en apoyos consecutivos sobre la vía. El tren toma energía de este hilo a través de un pantógrafo o de un trole. El pantógrafo tiene una pletina que roza el hilo por la parte inferior de este, mientras que el trole tiene una polea que rueda bajo el hilo. Por otro lado, el sistema de señalización es el sistema de mando y control para la localización segura de los trenes, semaforización y mando de los aparatos de vía.

EL CARRIL

El carril está destinado a guiar el material rodante, a absorber, resistir y transmitir las cargas del tráfico a los otros elementos que componen la estructura de la vía, y a servir de conductor de señales eléctricas para la señalización y la tracción de los convoyes. En España se utilizan carriles de 54 kg/metro lineal (m) en las líneas principales, carriles de 42,5 y 45 kg/m en las líneas secundarias y un mínimo de 60 Kg/m en la alta velocidad. En el resto de Europa, los tipos de carriles usados se encuentran entre 50 y 60 kg/m. La forma de la sección transversal de los carriles (Ver Figura 2.8) está condicionada por su interacción con la rueda del material rodante y por la integración estructural con el resto de elementos de la vía. Por otra parte, debido a la limitación de la longitud de fabricación de los carriles es necesaria la unión de los mismos para crear un carril continuo y por tanto aportar continuidad estructural a la vía. Los métodos utilizados son mediante bridas y por soldadura, dejando unas juntas de dilatación para contrarrestar el efecto de las variaciones geométricas asociadas a los cambios de temperatura [37].

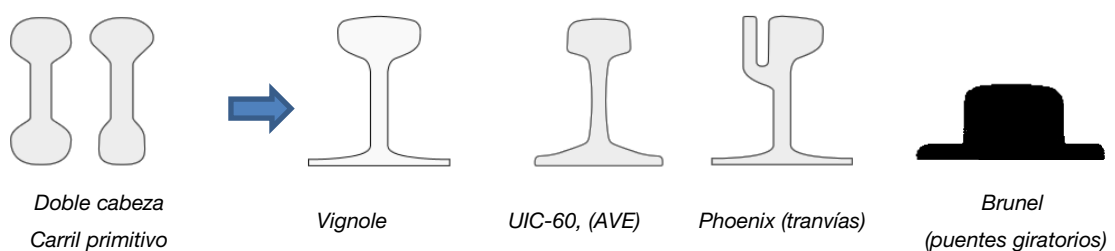


Figura 2.8.- Evolución de los perfiles de carriles [38]

LAS TRAVIESAS

Las traviesas se posicionan transversalmente al eje de la vía y son el nexo entre el carril y el balasto o la placa de hormigón. Desempeñan tres funciones específicas: repartir sobre el balasto o la placa las solicitaciones verticales y horizontales transmitidas por el carril, conservar la estabilidad de la vía frente a los esfuerzos estáticos (peso y variaciones de

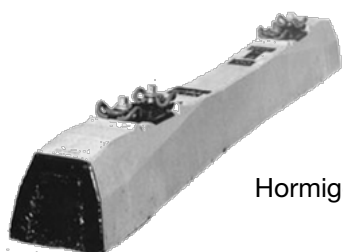
temperatura) y dinámicos del paso de los vehículos y, por último, contribuir al mantenimiento del aislamiento eléctrico entre ambos carriles. Los materiales empleados para la elaboración de las traviesas (Ver Figura 2.9) son la madera (roble o pino), el metal (acero o fundición), el hormigón y, más recientemente, materiales sintéticos (poliuretano). Las traviesas pueden ser, en función de su forma, semitraviesas, traviesas de dos bloques, traviesas de dos rótulas o traviesas monobloque.



Madera



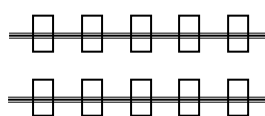
Metal [36]



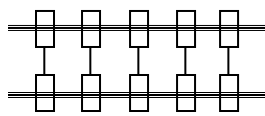
Hormigón



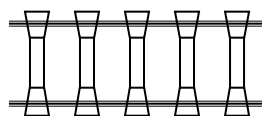
Poliuretano [39]



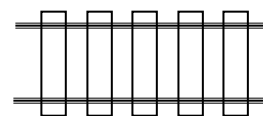
Semitraviesas



Traviesas de dos bloques



Traviesas de dos rótulas



Traviesas monobloque

Figura 2.9.- Tipos de traviesas

EL BALASTO

Es una capa de árido machacado y cribado, con distribuciones granulométricas entre 10 y 150 mm, de fácil drenaje que se tiende sobre la plataforma para asentar y sustentar las traviesas. Las rocas utilizadas para formar el balasto son (Ver Figura 2.10): granito, ofita, caliza, cuarcita y rocas ígneas. El balasto se clasifica en función de la resistencia a la compresión que presente el tipo de roca que lo forme. Sus funciones principales son: distribuir sobre la plataforma las cargas que le transmiten las traviesas amortiguando las cargas dinámicas, proporcionar un asiento firme a las traviesas, mediante una estabilización longitudinal y lateral de la vía, contribuir a la elasticidad del conjunto, drenaje y facilitar el mantenimiento. El espesor de la capa de balasto será mayor cuanto más grande sea la velocidad de los trenes, su peso, la intensidad del tráfico o más débil sea la plataforma [40].



Granito (roca ígnea)

Caliza (sedimentaria)

Cuarcita (metamórfica)

Basalto (roca ígnea)

Figura 2.10.- Diferentes tipos de balasto en función de roca

VÍA EN PLACA

El perfil transversal de la vía ha constado, tradicionalmente, de carriles apoyados sobre traviesas dispuestas dentro de una capa de balasto. La tendencia actual establece el asentamiento sobre una vía en placa de hormigón o asfalto, sustituyendo estos materiales en su función al balasto [41]. Los criterios para su construcción son mucho más exigentes que los de la vía convencional en lo que se refiere a nivelación, alineación y ancho de vía. La vía en placa ofrece importantes ventajas a la hora de garantizar la posición correcta de cada uno de los elementos que la conforman, manteniendo especialmente inalterables, los parámetros geométricos a lo largo del tiempo. Este tipo de estructura precisa de un menor mantenimiento, circunstancia que permite reducir los tiempos de intervención y, por tanto, incrementar la disponibilidad de la vía. Otro de los aspectos positivos es la mayor seguridad y fiabilidad de su comportamiento y reparación ante descarrilamientos, que en un principio son menos probables, ya que la vía en placa presenta dos defensas: una activa, que reduce la formación de defectos transversales, lo que se traduce en una mayor estabilidad del tren y una pasiva, basada en su robustez, lo que hace que sea más sólida desde el punto de vista estructural. Además soporta mayores cargas por eje y transmite a la plataforma tensiones uniformemente distribuidas y de menor valor que con balasto [42]. Por el contrario, tiene un mayor coste de construcción y no tiene la misma capacidad de amortiguar vibraciones que tiene el balasto.

SISTEMA DE SUJECIÓN

Uno de los elementos constitutivos esenciales de la superestructura, que condiciona la calidad de la vía en seguridad y confort para el viajero, es el sistema de fijación del carril a la traviesa. El sistema de fijación ha ido mejorando y adaptándose al aumento de la velocidad y de las cargas por eje, durante el transcurso de los años.

En los inicios del ferrocarril, los elementos de sujeción a las traviesas sólo evitaban el vuelco y el desplazamiento transversal de los carriles. El avance de la tecnología ferroviaria ha obligado

al sistema de fijación a cumplir nuevas misiones como el mantenimiento del ancho de vía o la resistencia a esfuerzos longitudinales debidos a la dilatación térmica de los carriles soldados. Además, el incremento del uso de la traviesa de hormigón ha hecho necesario un elemento elástico entre la traviesa y carril, la placa de asiento, que evita impactos y disminuye la elevada rigidez del hormigón.

Actualmente, dicho sistema de fijación se lleva a cabo mediante conjuntos de sujeciones elásticas cuyos componentes principales son: muelles metálicos, placas aislantes de naturaleza polimérica y tornillos de anclaje. Estos elementos confinan al patín del carril y controlan el movimiento longitudinal y lateral del mismo, así como su giro, consecuencia de los esfuerzos transversales, verticales y longitudinales transmitidos por las ruedas de los vehículos. Además, ofrecen la elasticidad necesaria para contrarrestar los movimientos verticales ondulatorios de la vía que darían origen a elevados esfuerzos dinámicos entre rueda y carril evitando vibraciones y ruido. Asimismo, la sujeción mantiene en todo momento el ancho de vía y la inclinación de los carriles dentro de tolerancias admisibles evitando, a su vez, el vuelco del carril. La sujeción descompone, absorbe y/o transmite a la traviesa las cargas ejercidas por el material rodante, facilitando así la transferencia a la infraestructura de las acciones, tanto estáticas como dinámicas. En definitiva, el apriete de la sujeción que mantiene unido el carril a la traviesa se considera suficiente cuando la sujeción proporciona una resistencia al movimiento longitudinal superior al rozamiento entre balasto y traviesa, cuando limita los movimientos de cabeceo del carril con un coeficiente de seguridad al vuelco, y cuando ofrece una resistencia a la torsión que evite el giro relativo entre carril y traviesa por pandeo del mismo. Al mismo tiempo, la sujeción asegura una resistencia mecánica adecuada para soportar todo tipo de esfuerzos a los que puede estar sometida y un aislamiento eléctrico entre los dos hilos de carril en líneas electrificadas o dotadas de sistemas de señalización.

Los esfuerzos verticales, longitudinales y transversales a la vía que debe soportar la sujeción son los transmitidos por las ruedas del convoy a través del carril. Dichos esfuerzos pueden ser debidos a los factores que a continuación se relacionan:

- Al peso del vehículo, la fuerza centrífuga y la fuerza de centrado en curvas y cambios.
- Las irregularidades geométricas de la vía, discontinuidades en soldaduras y juntas, cambios, etc.
- Al desgaste de la superficie de rodadura.
- Los defectos del vehículo, vibraciones naturales, oscilaciones, etc.
- Al efecto de la temperatura y el viento transversal.
- Las aceleraciones y frenazos.
- A la fluencia de la vía.

Por otra parte, los sistemas de sujeción introducen elementos elásticos en las interfaces carril-traviesa (elementos de apoyo y de tope) y carril-anclaje (elementos de muelle), en base a la función a desempeñar. Los elementos básicos que pueden formar parte de una sujeción pueden ser [43]:

- ◆ *Elementos de anclaje a la traviesa.* Su función es la de transmitir el esfuerzo de apriete del carril a la traviesa para mantenerlos solidariamente unidos y aislar eléctricamente ambos hilos de la vía. Esta función se ejerce a través de un elemento embebido en el hormigón, transmitiendo el apriete al carril a través de un muelle.
- ◆ *Placa de asiento.* Elemento que se sitúa entre el carril y la traviesa, que puede ser rígida para reducir la presión específica transmitida por el carril, protegiendo a la traviesa, o flexible para amortiguar los esfuerzos sobre la traviesa y dotando a la vía de una cierta elasticidad. Contribuye al aislamiento eléctrico de ambos carriles además de impedir el deslizamiento longitudinal del carril y soporta los esfuerzos de aceleración y frenado de los trenes.
- ◆ *Elementos de tope.* Mantienen el ancho de la vía, el aislamiento eléctrico entre ambos carriles y absorben los esfuerzos laterales amortiguando así el esfuerzo sobre la traviesa. Estos elementos son placas acodadas, bridas, piezas guía aislantes, grapas o topes aislantes.
- ◆ *Elementos de muelle.* Confieren al sistema la reacción elástica frente a los movimientos verticales del carril (elevación/asentamiento) y al giro, a la vez que contribuyen a mantener el apriete constante suficiente para unir al carril y la traviesa. Principalmente son elementos metálicos.

2.2.2.- TIPOS DE SUJECIÓN

Todas las exigencias requeridas al sistema de sujeción han conducido al desarrollo de sistemas caracterizados por una gran heterogeneidad de soluciones, que pueden clasificarse atendiendo: a los elementos que la constituyen y su colocación, o bien a la naturaleza de los elementos básicos y a la forma de trabajo. A continuación se señalan de forma sucinta, una de las clasificaciones del sistema de fijación en función de la naturaleza de los elementos que lo forman [44]:

- ◆ *Sujeciones rígidas.* La transmisión de esfuerzos entre el carril y la traviesa se realiza a través de elementos rígidos. La reacción del elemento de apriete sobre el patín del carril es independiente de los desplazamientos verticales. Son principalmente para traviesas de madera: escarpas o tirafondos.

- *Sujeciones elásticas.* La transmisión de esfuerzos del carril a la traviesa se efectúa por medio de elementos flexibles, cuya misión puede ser: de fijación del carril a la traviesa, de fijación del carril a la placa y de fijación de la placa a la traviesa. El elemento de apriete sobre el carril se deforma elásticamente siguiendo los movimientos, manteniéndose el apriete en todo momento. Las sujeciones elásticas pueden ser [40]:
 - Directas:
 - Para traviesas de madera: clavo Dorken, sujeción Tovar, clip elástico DE, Nabla, SKL.
 - Para traviesas de hormigón: RN, CIL, P2, J2, G4, Nabla, Pandrol, Vossloh HM, FIST, VM.
 - Indirectas:
 - Para traviesas de madera: Pandrol, Vossloh SKL-12.
 - Para traviesas de hormigón: Pandrol, Vossloh SKL-12, Sujeción K.

Actualmente los sistemas de sujeción elásticos directos son los más comúnmente empleados. En la Figura 2.11 se ilustran alguno de estos sistemas de fijación utilizados, como son:

- *Sujeción RN:* Sujeción de carril compuesta por una grapa elástica que aprieta el carril contra la traviesa y funciona a modo de muelle, absorbiendo la deformaciones de la placa de asiento.
- *Sujeción NABLA:* Sujeción RN mejorada que resuelve el aislamiento eléctrico, anula las variaciones de ancho de vía, proporciona al carril una sujeción más eficaz al sustituir la grapa de bucle elástico por una lámina doblemente elástica con dos direcciones de curvatura.
- *Sujeción P2:* Sujeción elástica directa que conserva el aislamiento eléctrico de los dos hilos de carril y el ancho de vía. Está compuesta por dos tornillos de fijación a la traviesa que transmiten su presión al patín del carril por medio de las arandelas, láminas elásticas y piezas aislantes.
- *Sujeción J2:* Se trata de una evolución de la sujeción P2. La variación introducida consiste en evitar el eventual contacto de la placa metálica con la pieza de plástico mediante la interposición de escalones de apoyo sobre la cara superior de la pieza. De esta manera, la placa no transmitirá todos los esfuerzos verticales a la pieza de plástico.
- *Sujeción PANDROL:* Sujeción elástica formada por un elemento de anclaje a la traviesa en el que se inserta una pinza elástica que oprime el patín del carril en un trabajo combinado de flexión y torsión.
- *Sujeción HM:* De este sistema existen varias versiones distintas (SkL-1, 12, 14, 21, 25, 28, 30) de entre las que destacan una directa, la SKL 1, y la otra indirecta con placa nervada de acero, denominada SKL 12. Se coloca en las traviesas monobloque. Está formada por dos clips elásticos, dos tirafondos de acero, dos vainas roscadas de PE,

dos placas acodadas metálicas, dos plantillas aislantes de PE y una placa de asiento de carril.

- ◆ *Sujeción VM*: Es una variante de la sujeción HM, en la cual las placas acodadas metálicas han sido sustituidas por placas acodadas de poliamida reforzada con fibra corta de vidrio.

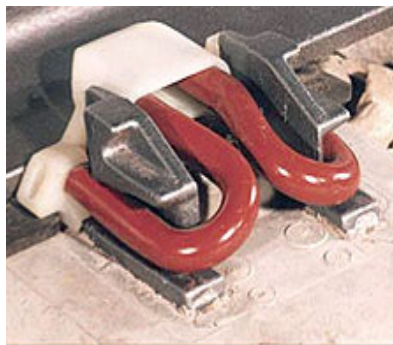
Hoy en día las sujeciones elásticas habituales en las traviesas de hormigón monobloque, para vía convencional y alta velocidad, suelen ser del tipo HM y sus variantes.



RN [45]

P2

Nabla [46]



Pandrol [47]



VM

Figura 2.11 .- Diferentes tipos de sujeción elásticas de carril

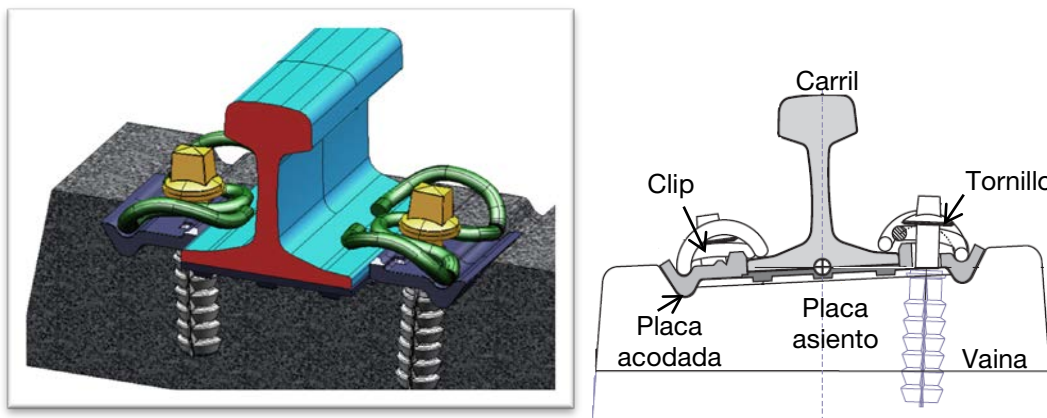
2.2.3.- SUJECIÓN ELÁSTICA VM

Este sistema de sujeción se basa en la geometría y características del clip elástico, que proporciona el apriete y la elasticidad a la vía, y de la placa acodada, que posiciona el clip y contiene lateralmente el carril. Esta sujeción consta de los siguientes componentes (Figura 2.12):

- ◆ *Clip elástico tipo SKL*: Confiere la propiedad elástica y está fabricado a partir de un perfil de acero laminado en caliente para muelles (40 Si 7) de sección circular de 13 mm de diámetro. Tras el conformado con la geometría definitiva, se somete a un tratamiento térmico de temple en agua seguido de revenido mediante hornos

continuos [48]. El clip trabaja a flexo-torsión alojándose en el codo de la placa acodada y deformándose por efecto del par aplicado sobre el tirafondo/tornillo. Esta deformación es la que proporciona la fuerza elástica para fijar el carril. El clip acompaña al movimiento del carril deformándose y recuperando esa deformación cuando el carril vuelve a su posición original.

- **Placa acodada:** Guía del carril con forma especial a modo de codo en V en uno de sus extremos, que permite su acoplamiento en un alojamiento específico de la traviesa. En el siguiente apartado se realiza una descripción más detallada de la placa acodada.
- **Placa de asiento del carril:** Es el elemento de la sujeción encargado de amortiguar los esfuerzos aplicados sobre el carril y transmitidos a la traviesa. Asimismo, el material con el que está fabricado garantiza una buena resistencia al rozamiento, una adecuada rigidez para soportar los esfuerzos verticales, longitudinales y transversales, y una resistencia al deterioro debido a las condiciones ambientales que la rodean.
- **Tirafondo/tornillo:** Forjado en caliente la cabeza y en frío el cuerpo y el filete, con dos acabados superficiales diferentes, pavonado y galvanizado más cromatado.
- **Vaina roscada:** Fabricada en polímero con forma tronco-cónica y fileteada interiormente a fin de roscar el tirafondo/tornillo. Entre sus funciones destacan una resistencia adecuada a la extracción o rotura, buen aislamiento eléctrico, capacidad para amortiguar los movimientos de la sujeción intentando no transmitirlos a la masa de hormigón y evitar, fisuraciones prematuras y durabilidad frente a agentes externos.



Esquema sujeción HM (Railtech-Sufetra)



Figura 2.12.- Sujeción VM

Las mayores exigencias impuestas en las nuevas líneas ferroviarias han conducido a modificaciones de los diferentes componentes de la sujeción HM durante su vida en servicio. En la Figura 2.13 se puede observar la evolución del sistema de anclaje, en la Figura 2.14 la de la placa de asiento y en la Figura 2.15 la de la placa acodada. La evolución de los diferentes componentes adaptándose a las necesidades del momento muestra la gran utilización de componentes de tipo técnico.



*Sdii (PE)
tirafondo de rosca
triangular*



*GS (PA6.6 35%GF)
tirafondo de rosca
trapezoidal*



*VAPE (PA6.6 30%GF)
tornillo de rosca trapezoidal*



*Antigiro extraíble (PA6.6
35%GF) tirafondo de
rosca trapezoidal*

Figura 2.13.- Evolución del sistema de anclaje



*Caucho
Rigidez nominal = 1000 kN/mm*



*Copolímero EVA
300 kN/mm*



*Termoplástico elastómero de
poliéster (TPE), 60-100 kN/mm*

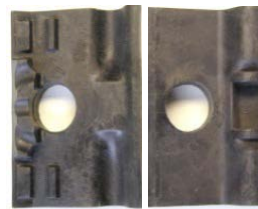
Figura 2.14.- Evolución de la placa de asiento



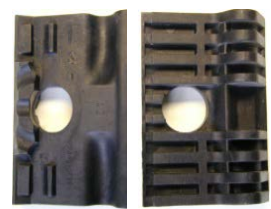
Placa metálica "maciza"



*Pag-0 "maciza"
(PA 6 30%FG)*



*Placa híbrida
(PA 6.6 35%FG)*



*Placa aligerada A2
(PA 6.6 35%FG)*

Figura 2.15.- Evolución de la placa acodada

El último diseño y, en la actualidad vigente en líneas de Alta Velocidad Española (AVE), de placas acodadas de sujeción A2 son las aligeradas, responsables de mantener el ancho de vía y la inclinación de los carriles dentro de las tolerancias admisibles, aminorar los efectos dinámicos del carril hacia la traviesa mediante la amortiguación de los impactos en el sentido horizontal y de las cargas inducidas, por el paso de las circulaciones ferroviarias. Además, se les exige contribuir al aislamiento eléctrico entre los hilos, impedir el desplazamiento transversal y longitudinal del carril y el giro del mismo. Por otro lado, deben mantener sus características durante la vida útil de la vía, a pesar de las condiciones atmosféricas (rayos UVA y ozono), de la temperatura ambiente, de la calidad de vía y de las grasas o aceites con que puedan impregnarse, al paso de los vehículos.

2.2.4.- PLACAS ACODADAS LIGERAS A2

El material utilizado, actualmente, para su manufactura es la poliamida 6.6 reforzada con un 35% de fibra corta de vidrio en peso. La poliamida es considerada como uno de los polímeros termoplásticos técnicos más importantes, y sus propiedades mecánicas se optimizan cuando son reforzados con fibras de carácter inorgánico. Este polímero técnico presenta una buena resistencia al desgaste, elevada resistencia eléctrica y altas prestaciones mecánicas. Además, posee una baja dilatación térmica y escasa deformabilidad con respecto de otros. De este modo, las piezas conformadas a partir de este material ingenieril presentan una geometría estable, necesaria para su correcto funcionamiento. Es por ello que las actuales tendencias ferroviarias de las administraciones europeas muestran a la poliamida reforzada con fibra corta de vidrio, como un material adecuado para inyectar los diferentes tipos de componentes aislantes de sujeción de vía de ferrocarril cuyas propiedades posibilitan el cumplimiento de la tarea de elevada responsabilidad que se exige en servicio. Por otra parte, para que las placas acodadas ligeras A2 puedan ser suministradas y colocadas en la vía deben homologarse y superar los requisitos establecidos en la Especificación Técnica de mantenimiento de infraestructura ADIF [49]. En la citada especificación se recogen los diferentes ensayos a realizar sobre las placas que forman parte de la sujeción VM, aplicable a traviesas monobloque de hormigón tipo MR (ancho ibérico), PR (polivalente) y AI (ancho internacional), en carriles UIC-54 y UIC-60. Dichas piezas se designan según la nomenclatura expuesta en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2.- Nomenclatura de las placas acodadas ligeras de la sujeción VM

Para traviesas MR y AI en carril UIC-54 y 60
A2
Curvas con sobrecanchos: (A2/-2,5) (A2/-5) (A2/+2,5) (A2/+5)
Para traviesa PR, en carril UIC-54 y 60. E la exterior y I la interior
(A2/E-54 ó 60) (A2/I-54 ó 60)
Curvas con sobrecanchos: (A2/E-54 ó 60/-2,5) (A2/E-54 ó 60/-5) (A2/I-54 ó 60/+2,5) (A2/I-54 ó 60/+5)

Dentro de la Especificación se detallan algunos aspectos a tener en cuenta durante la homologación que hacen referencia a la propia materia prima y a la pieza terminada. Las particularidades más importantes se describen brevemente a continuación:

Calidad de la materia prima

La materia prima ha de cumplir los requisitos especificados en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3.- Características de la materia prima

DETERMINACIÓN	TIPO Y/O VALOR
Matriz polimérica	Poliamida 6.6
Refuerzo	Fibra de vidrio: (35±2)%
Humedad	1 ÷ 2%
Densidad	1,40 ± 0,03 g/cm ²
Viscosidad	≥ 0,9 η_{granza}
Color	Negro

Geometría de la pieza

Las placas acodadas deben presentar la geometría y aspecto que se muestra en la Figura 2.16. Son especialmente importantes las tolerancias en las denominadas cotas críticas A, B y C (Figura 2.17). La cota A se denomina a la distancia entre el plano que contacta con el patín del carril y la cara trasera de la pieza, la cota B representa el diámetro del agujero de la pieza y la cota C es la distancia entre el plano que contacta con el patín del carril y el agujero de la pieza. Asimismo, se contemplan otros dos parámetros: el paralelismo de la superficie de contacto con el patín del carril que debe ser inferior a 0,25 mm y la planitud de las superficies de contacto con la traviesa y el patín del carril que no debe permitir el paso de una galga de 0,30 mm de espesor.

Por otro lado, en la superficie de la placa se identifica el material con el que se ha fabricado con la designación PA6.6GF35 según la Norma ISO 1043 [50], el tipo de placa acodada, el número de cavidad del molde en el que ha sido inyectada, marcas que registran la fecha de inyección, logotipo del fabricante y el de ADIF (ente que posee la patente de la pieza), y un número de identificación único que da trazabilidad a la pieza.

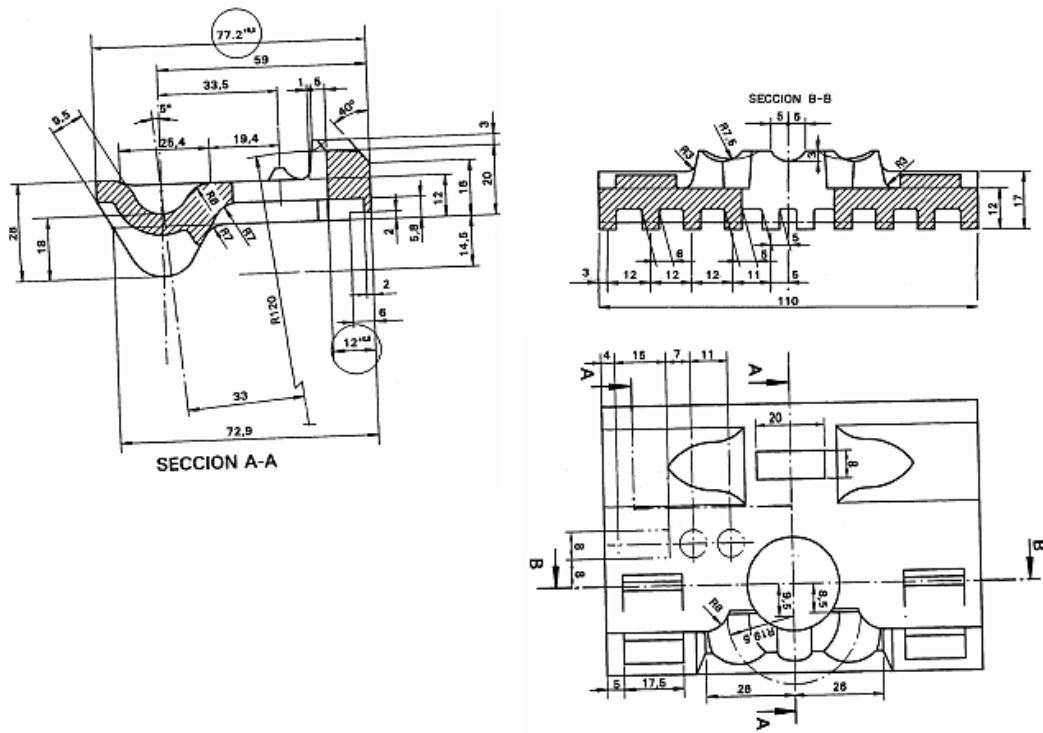
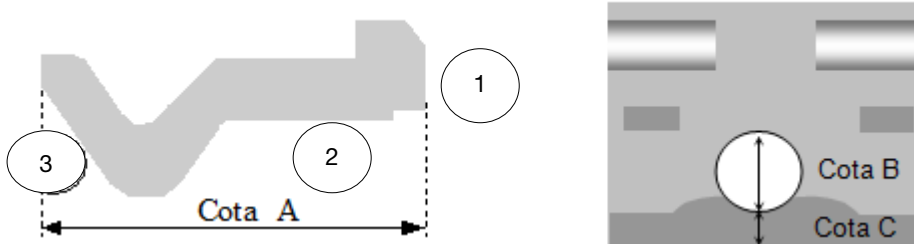


Figura 2.16.- Geometría y cotas de la placa acodada ligera de sujeción A2



Planitud: planos 1/2/3

Figura 2.17.- Cotas críticas de la placa A2

Los valores máximos y mínimos de las tres cotas críticas, para los modelos de placas A2, están incluidos en las Tabla 2.4 y Tabla 2.5.

Tabla 2.4.- Tolerancias de las cotas críticas placa A2

Pieza	Cota A		Cota B		Cota C	
	Máxima (mm)	Mínima (mm)	Máxima (mm)	Mínima (mm)	Máxima (mm)	Mínima (mm)
Placa A2	77,5	76,9			12,5	11,5
Placa A2/E-54	81,3	80,7			16,1	15,1
Placa A2/I-54	79,1	78,5	28,0	27,0	12,9	11,9
Placa A2/E-60	74,7	74,1			9,5	8,5
Placa A2/I-60	75,7	75,1			9,5	8,5

Tabla 2.5.- Tolerancias de las cotas críticas placa A2PR y con sobreanchos

Pieza	Cota A		Cota C	
	Máxima (mm)	Mínima (mm)	Máxima (mm)	Mínima (mm)
Placa A2/+5	82,5	81,9	17,5	16,5
Placa A2/+2.5	80,0	79,4	15,0	14,0
Placa A2/-2.5	75,0	74,4	10,0	9,0
Placa A2/-5	72,5	71,9	7,5	6,5
Placa A2/E-54/-2.5	78,8	78,2	13,6	12,6
Placa A2/E-54/-5	76,3	75,7	11,1	10,1
Placa A2/I-54/+5	84,1	83,5	17,9	16,9
Placa A2/I-54/+2.5	81,6	81,0	15,4	14,4
Placa A2/E-60/-2.5	72,2	71,6	7,0	6,0
Placa A2/I-60/+2.5	78,2	77,6	12,0	11,0

2.3.- CARACTERÍSTICAS DE LA POLIAMIDA 6.6 REFORZADA CON FIBRA DE VIDRIO CORTA

La poliamida (PA) pertenece a la familia de polímeros termoplásticos que se comportan de forma plástica a elevadas temperaturas y se endurecen cuando se enfrían. Esta plasticidad les permite ser moldeados, teóricamente, un número ilimitado de veces.

W.H.Carothers [51] obtuvo la primera poliamida (Figura 2.18) de alto peso molecular idónea para el uso práctico. Partió de la hexametilendiamina y del ácido adípico, obteniendo la PA

6.6. En 1938 se fundó la primera planta de producción de fibras de PA 6.6, que se comercializaron a partir del año 1940 con el nombre genérico de *Nylon*®, nombre que proviene de las ciudades donde fueron sinterizados: New York y London.

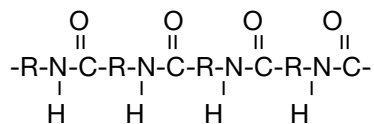


Figura 2.18.- Poliamida 6.6 (*Nylon*®)

Las poliamidas son polímeros termoplásticos cuya cadena principal, ya sea alifática (hidrocarburo de cadena abierta), cicloalifática (hidrocarburo de cadena cerrada) o aromática (hidrocarburo de cadena cerrada con dobles enlaces alternados), se constituye a partir de componentes elementales ($-(\text{CH}_2)_n-$) que se encuentran unidos entre sí por medio de grupos amida ($-\text{CO}-\text{NH}-$), como el que se indica en la Figura 2.19.

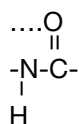


Figura 2.19.- Grupo amida

Los grupos amida se forman por condensación de un grupo ácido con un grupo amina y se presentan a intervalos regulares en la molécula lineal básica de todos los homopolímeros de poliamida. El fuerte carácter polar de estos grupos resulta de la unión del hidrógeno entre las moléculas vecinas y aporta rigidez, resistencia mecánica y térmica a estos materiales.

La presencia de segmentos de hidrocarburo alifático entre los grupos OCHN hace que las poliamidas sean altamente cristalizables. Estos grupos determinan la absorción de agua de la poliamida sólida, de forma que ésta aumenta con el acortamiento de las secuencias de hidrocarburo entre ellos. Atendiendo a su obtención química, cabe distinguir dos tipos de poliamidas. Por un lado, las formadas a partir de un solo elemento básico, por policondensación de los aminoácidos, que son compuestos que tienen en su molécula el grupo amino (NH_2-) y el grupo carboxilo ($-\text{COOH}$), o por polimerización de sus lactamas, que son los compuestos cíclicos obtenidos por la pérdida de agua de los aminoácidos, resultando las de la familia PA X (siendo X = 6, 11, 12, ...). Por otro lado, de las formadas por policondensación de dos elementos básicos, las diaminas (principalmente la hexametildiamina) y los ácidos dicarboxílicos (adípico, sebácido, dodecílico, etc.), resulta la familia de las PA X.Y (siendo X = 6, 4,...; Y = 6, 10,...) [52].

La nomenclatura o denominación de las distintas poliamidas se ha unificado en el ámbito internacional y se realiza a través de cifras que indican el número de átomos de carbono presentes en el componente o componentes iniciales: en la diamina (primera cifra) y en el ácido dicarboxílico (segunda cifra).

Como se ha comentado, las materias primas base a partir de las que se constituye la poliamida 6.6 son diaminas alifáticas (por lo general hexametildiamina) y ácidos dicarboxílicos alifáticos (por lo general adípico) (Ver Figura 2.20). El ácido adípico se denomina químicamente ácido hexanodicarboxílico y su fórmula es $C_6H_{10}O_4$. Se puede obtener a partir del fenol o del benceno. La otra materia prima básica, la hexametildiamina, se denomina químicamente 1,6-diaminohexano, su fórmula condensada es $C_6H_{16}N_2$ y se fabrica a partir del ácido adípico o del butadieno.



Figura 2.20.- Materias primas de la poliamida 6.6

A partir de diferentes ácidos y aminas pueden formarse poliamidas. En el caso de la poliamida 6.6 se trata de un ácido que tiene 6 carbonos (ácido adípico) y de una amina que también contiene 6 carbonos (hexametildiamina), de ahí el nombre de poliamida 6.6 (Figura 2.21).

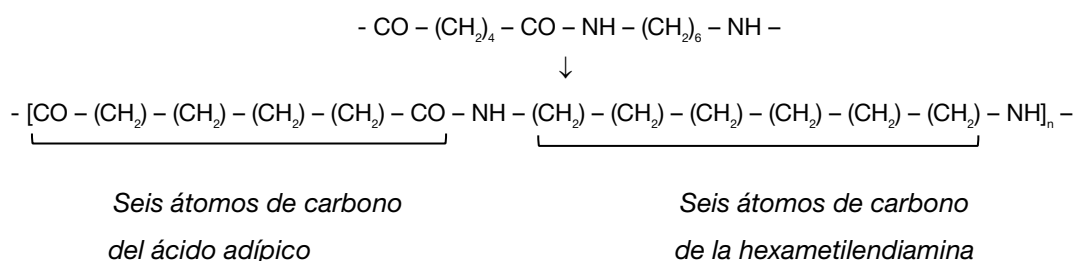


Figura 2.21.- Número de carbonos en la poliamida 6.6

Estas poliamidas suelen fabricarse en dos etapas. En primer lugar, el ácido adípico y la hexametildiamina, por calentamiento, forman una sal que se denomina AH y que cristaliza con facilidad. En un segundo paso, la sal originada se introduce en forma de solución acuosa en un autoclave, bajo atmósfera de nitrógeno, tras lo cual se realiza la policondensación, aumentando la temperatura a los 210-220°C y la presión a 17 bar, hasta formar un precondensado que continúa siendo soluble en agua. A continuación la temperatura se lleva a 275°C a la misma presión, dejando salir el vapor de agua generado durante la reacción. Una vez alcanzado un rendimiento del 80-90%, se anula la presión y se termina la reacción bajo vacío. Para que se pueda llevar a cabo la reacción, los dos grupos terminales reactivos de un componente base han de ser distintos de dos grupos terminales existentes en el segundo

componente base. Por consiguiente, para formar la macromolécula deberán unirse de forma rigurosamente alternante [53], como se muestra en las fórmulas estructurales de los dos componentes representados en la Figura 2.22. En ella se puede apreciar cómo se produce la disociación de grupos de átomos de los grupos funcionales de cada compuesto base y, por último, cómo se produce la unidad de PA 6.6 y el agua que se desprende.

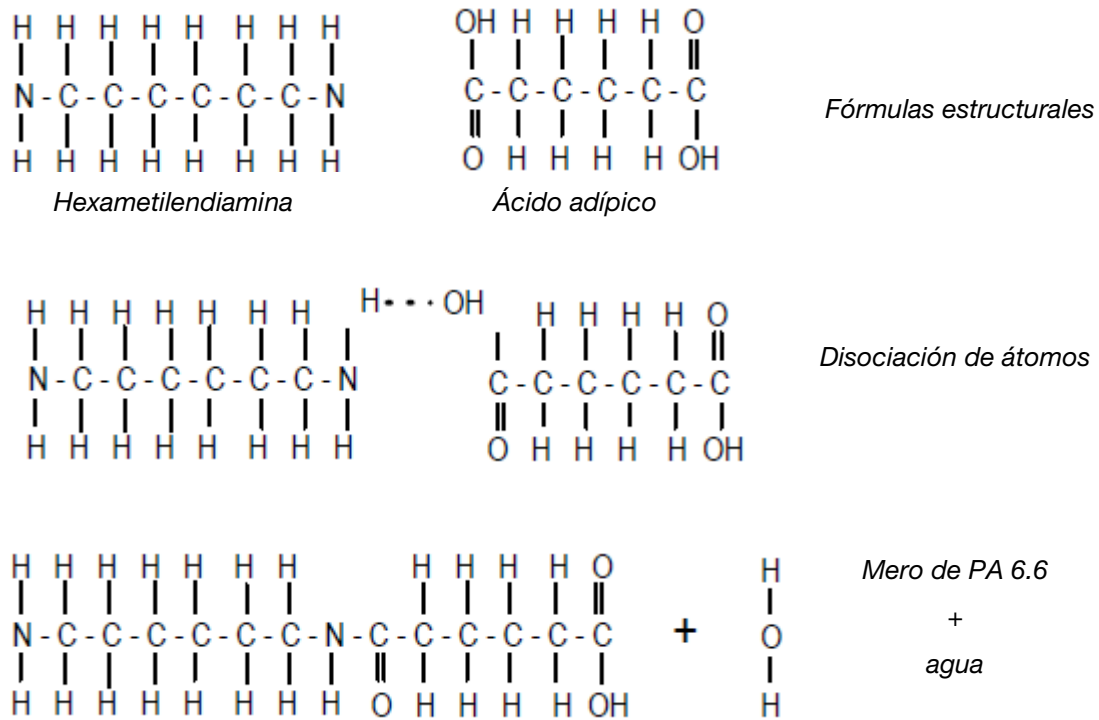


Figura 2.22.- Formación de la PA 6.6

Por lo tanto, la unidad química estructural repetitiva de la PA 6.6 es la que se representa en la fórmula extendida de la Figura 2.23

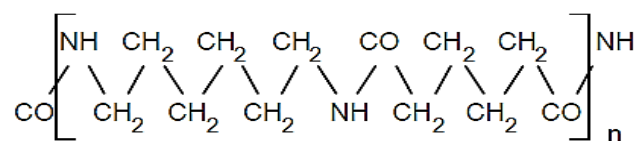


Figura 2.23.- Mero de la PA 6.6

Se puede apreciar que, en este tipo de poliamida procedente de diaminas y de diácidos, existen dos agrupaciones alternadas con el mismo o diferente número de átomos de carbono, que dependerá del tipo de componentes primarios o básicos combinados, una terminada en grupos — NH — (unido a un grupo del tipo — CO — del mero adyacente) y otra en grupos del tipo — CO — (unido a un grupo — NH — del mero adyacente).

En la última etapa del proceso de fabricación, la PA 6.6 fundida se extrae por el fondo del autoclave a través de una boquilla. La cinta de material se enfría y se trocea en forma de plaquitas o bien se granula (granza). En el esquema de la Figura 2.24 se representan los pasos anteriormente mencionados.

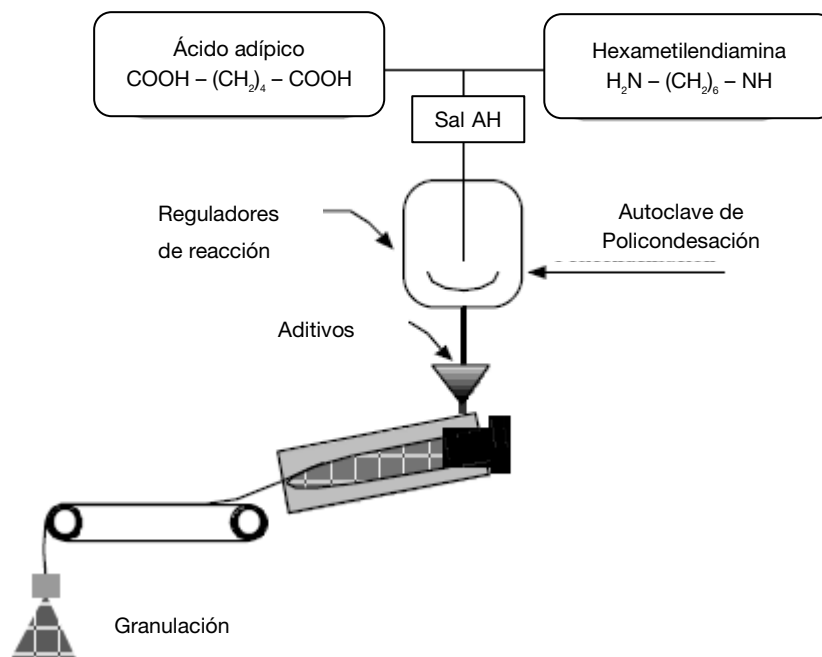


Figura 2.24.- Esquema de obtención de PA 6.6 [54]

2.3.1.- TRANSFORMACIÓN DE LA POLIAMIDA 6.6 (PA 6.6)

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

En el proceso de moldeo por inyección, el material plástico en forma granulada se deposita en una tolva, estos gránulos caen a través de una apertura, en el cilindro de inyección, sobre la superficie de un tornillo rotatorio sin fin impulsor, el cual transporta aquéllos hacia la parte anterior del molde. La rotación del tornillo fuerza los gránulos contra las paredes calientes del cilindro, obligándoles a fundirse debido al calor de compresión, al de fricción y al calor de las paredes del cilindro calefactado por resistencias eléctricas. La mayoría de las máquinas inyectoras utilizan el principio del tornillo de Arquímedes para plastificar y bombear el material: en el cilindro de inyección se produce el fenómeno de plastificación debido al calor generado por la fricción del material con las paredes del husillo (conversión de energía mecánica en calor) y por el aporte de calor de las resistencias eléctricas. Aproximadamente un 50% del

calor requerido para fundir el material lo aporta la fricción viscosa y el otro 50% lo aportan las resistencias eléctricas.

Dentro del cilindro, el material fundido se homogeneiza mientras que es transportado hacia delante, a la punta del husillo. La presión generada por el husillo sobre el material fuerza el desplazamiento del sistema motriz, el pistón hidráulico de inyección y del mismo husillo hacia atrás, dejando una reserva de material plastificado en la parte delantera del husillo. A este paso se le conoce como dosificación.

El husillo al moverse hacia atrás fuerza la salida del aceite del pistón hidráulico de inyección. Esta salida de aceite genera una cierta presión en el material que está siendo plastificado y homogenizado por el husillo. A esta presión se le conoce como contrapresión. La contrapresión se aplica sobre el husillo y tiene como función el impedir que se mueva libremente hacia atrás mientras esté cargando, mejorando la acción de la mezcla del material. Al finalizar la dosificación, el husillo retrocede ligeramente para descomprimir el material y evitar que fluya hacia fuera de la boquilla cuando la unidad de inyección se separe del molde. A esto se le conoce con el nombre de descompresión. Seguidamente los cilindros hidráulicos de inyección empujan el husillo hacia delante, utilizándolo como pistón al inyectar el material en las cavidades del molde, con una predeterminada presión (presión de inyección) y velocidad de inyección. Después de la inyección, la presión es mantenida un cierto tiempo, a ésta se le conoce con el nombre de presión de mantenimiento (postpresión) y normalmente es menor a la presión de inyección. La postpresión tiene como objeto mantener bajo presión el material fundido que se solidifica y se contrae en la cavidad del molde, completando el llenado y así compensando la contracción. Si se excede en aplicar esta presión puede producir rebaba (flash) o si es demasiado baja las piezas pueden quedar defectuosas.

El molde que está refrigerado por agua o aire para enfriar rápidamente la parte plástica, finalmente se abre y la pieza es retirada con aire o por expulsores de resorte. Luego se cierra el molde y se prepara para otro ciclo. En la Figura 2.25 se aprecia un esquema simple de una máquina de inyección.

De la transformación se obtienen productos secos. En este estado, las poliamidas no poseen la resistencia al impacto que tanto se valoran en aplicaciones técnicas. Para convertirlas en material adecuado para el uso, las piezas deben dotarse del contenido de agua apropiado, equivalente al que tendrían en condiciones normales, es decir, a 23°C y a un 50% de humedad relativa. Este aporte de humedad se realiza mediante el proceso denominado “acondicionado” que consiste en mantener las piezas sumergidas en agua caliente, o guardarlas dentro de un ambiente muy húmedo. El acondicionamiento durará tanto más, cuanto mayor sea el espesor de pared de las piezas. La humedad es siempre absorbida por las zonas amorfas del material.

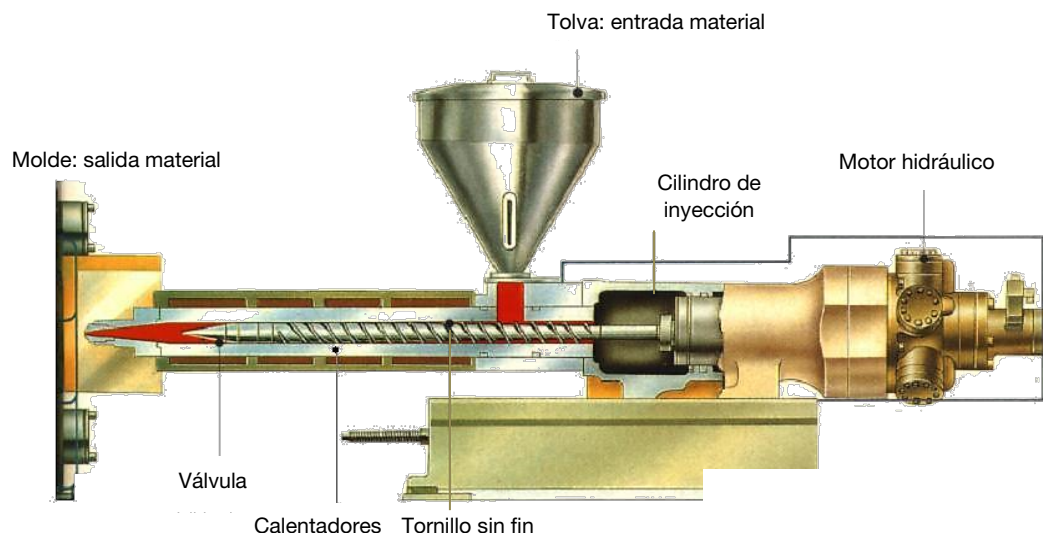


Figura 2.25.- Sección transversal de una máquina de moldeo por inyección [55]

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

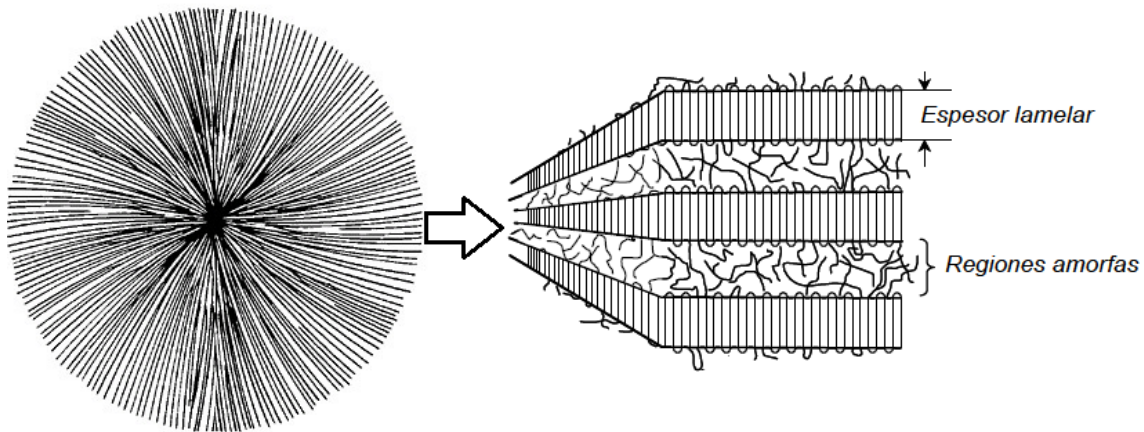
2.3.2.- PROPIEDADES DE LA POLIAMIDA 6.6

Muchas propiedades de la poliamida se deben a la aparición de fuerzas intermoleculares entre grupos NH y CO de macromoléculas contiguas. El carácter fuertemente polar de los grupos amida origina fuertes atracciones entre grupos análogos próximos, estableciéndose, de esta forma, puentes de hidrógeno entre moléculas contiguas alineadas. La existencia de estos puentes de hidrógeno proporciona a las poliamidas un alto grado de cristalinidad, manifestado por las altas resistencias mecánicas y temperatura de fusión.

La capacidad de cristalización de un polímero viene determinada por la regularidad u ordenamiento estructural que presenta su cadena principal, a pesar de la longitud y la complejidad de las cadenas poliméricas. Los niveles de organización molecular de un polímero se identifican con dos tipos de morfología: las lamelas y las esferulitas.

La *estructura lamelar* consiste en el plegamiento molecular sucesivo en zigzag formando dentro de la masa del polímero sólido, regiones cristalinas en forma de láminas, llamadas lamelas, intrínsecamente mezcladas con zonas amorfas. Las lamelas son microcristales, de espesor menor a los 25 nm, donde la cadena molecular se dispone perpendicularmente a las bases y se pliega sobre sí misma con una cierta periodicidad que determina su grosor. La existencia de desórdenes moleculares permite que una lamela pueda ser formada por diversas

cadena del polímero generando una interconexión entre el conjunto de estructuras cristalinas creadas. Por su parte, las *esferulitas* están constituidas internamente por lamelas dispuestas en forma radial que parten desde un punto de nucleación situado en el centro. En otro sentido, las esferulitas del polímero se consideran el análogo a los granos en metales y cerámicas policristalinos. Sin embargo, cada esferulita está compuesta de muchos cristales laminares diferentes y, además, de material amorfo. En la Figura 2.26 se observan éstas dos morfologías cristalinas que presentan los polímeros semicristalinos.



Esferulita formada por lamelas en disposición radial

Figura 2.26.- Morfologías cristalinas de los polímeros (adaptada [56])

Generalmente la cristalinidad se manifiesta mostrando las siguientes características:

- Ligeramente aumento de densidad respecto del mismo polímero en estado completamente amorfo, la mejor ordenación hace que la misma masa ocupe menor volumen.
- Los polímeros semicristalinos no son transparentes, los cristales se orientan en todas las direcciones, con un índice de refracción diferente a las zonas amorfas adyacentes. Se producen reflexiones múltiples de la radiación incidente hacia cualquier dirección lo que hace que el sólido no sea transparente.
- Resistencia química a los disolventes, las moléculas de disolvente, penetran por los huecos de las zonas amorfas, pero no encuentran acceso en las zonas cristalinas.
- Temperatura de fusión definida, la red cristalina impone distancias uniformes entre cadenas que se destruyen a la misma temperatura, en el estado amorfo se produce un reblandecimiento progresivo.
- Aumento de las propiedades mecánicas, debido a la existencia de zonas cristalinas entremezcladas con zonas amorfas, los polímeros semicristalinos se comportan como un micromaterial compuesto, lo que les confiere una alta tenacidad y resistencia mecánica. Además cuanto mayor sea el porcentaje de cristalinidad, mayor será la dureza intrínseca del material. Y cuantas más zonas amorfas tenga, más flexible será

el sólido y más capacidad de absorción de golpes tendrá, debido al carácter más flexible y deformable de las zonas amorfas.

2.3.2.1.- EFFECTO DEL GRADO DE CRISTALINIDAD

La conformación de la cadena molecular (ángulos de torsión) y el empaquetamiento de las cadenas definen la estructura de la fase cristalina. En las poliamidas, los grupos NH de una cadena forman puentes de hidrógeno intermoleculares con los grupos CO de otra cadena vecina. La formación de estos enlaces por puentes de hidrógeno explica la estructura cristalina y proporciona un alto grado de cristalinidad por encima del 40%.

Las estructuras cristalinas observadas en la poliamida, principalmente, se presentan en dos tipos estables: la triclinica α y la pseudohexagonal γ . En la fase α , los enlaces de hidrógeno están dispuestos en cadenas antiparalelas. Las cadenas antiparalelas están situadas tal que el acoplamiento de la amida y las unidades de metileno queden dentro del mismo plano, y los puentes de hidrógeno tengan lugar entre cadenas adyacentes antiparalelas para formar capas de cadenas de puentes de hidrógeno. Por el contrario, la fase γ tiene lugar cuando los puentes de hidrógeno se forman entre cadenas de poliamida paralelas. En este caso, la formación de puentes de hidrógeno requiere que los acoplamientos de la amida giren aproximadamente 60° hacia fuera del plano de estas capas moleculares, de otra manera sólo la mitad de los puentes de hidrógeno posibles serían formados. La forma α es más estable que la γ porque los enlaces de hidrógeno son más cortos.

La diferencia estructural principal entre la fase α y la fase γ es el ángulo de torsión entre los planos de la amida-metileno (dihedral), que está cerca de la disposición *trans* ($164-168^\circ$) en fase α y casi perpendicular al plano péptido (126°) en la fase γ . Además, la fase α en la poliamida 6.6 es más estable que la fase γ a temperatura ambiente. Entonces la forma α tiene una disposición de cadena plana *all-trans* mientras que la forma γ tiene los grupos amida en una disposición girada. La presencia de la fase γ a temperatura ambiente parece surgir por la permanencia de aditivos en la poliamida comercial.

Si la poliamida 6.6 es enfriada desde su fusión lentamente hasta temperatura ambiente, ésta cristaliza en varias fases y, normalmente, presenta la fase α como la más estable frente a la fase γ . En la Figura 2.27 se puede observar un modelo de poliamida 6.6 mediante la técnica de difracción de rayos X. Se aprecian dos picos fuertes, difractados a $2\theta = 20,4^\circ$ y $2\theta = 24,1^\circ$, que son un rasgo distintivo de la fase α y son designados como $\alpha 1$, dominante, y $\alpha 2$, respectivamente. También se observa la estructura de la fase γ , de alta temperatura, que es inestable y raras veces aparece en la poliamida 6.6 a temperatura ambiente. La característica

de la fase γ es un pico difractado a $2\theta = 13,6^\circ$ y otro a $2\theta = 22,5^\circ$, estos son denominados como γ_1 y γ_2 , respectivamente. En la Tabla 2.6 se recoge los valores de los ángulos de difracción de las distintas fases cristalinas de la poliamida 6.6 observados en investigaciones previas de otros autores [57] y [58]. Cabe destacar que una reducción de la fase α_2 significa una reducción de los puentes de hidrógeno y como resultado una disminución de la cristalinidad.

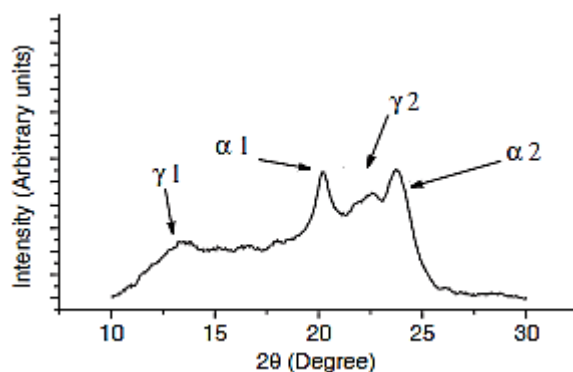


Figura 2.27.- Diagrama de difracción de rayos X de las fases cristalinas de la PA 6.6 [58]

Tabla 2.6.- Ángulos de difracción de rayos X característicos para la PA 6.6

Bibliografía	ÁNGULO DE DIFRACCIÓN (2θ)			
	FASE α		FASE γ	
	α_1	α_2	γ_1	γ_2
[57]	$20,4^\circ$	$24,1^\circ$	$13,6^\circ$	$21,8^\circ$
[58]	$20,2^\circ$	$23,8^\circ$	$13,5^\circ$	$22,3^\circ$

En general, un enfriamiento rápido y baja temperatura de cristalización promueve la formación de la fase γ , mientras que mayores temperaturas de cristalización o enfriamientos lentos conduce a la formación de la fase α .

El elevado grado de cristalinidad de las poliamidas alifáticas permite su utilización a temperaturas superiores a la de su transición vítrea con buenas propiedades mecánicas hasta los 190°C para la poliamida 6.6. También por ello presentan una retracción elevada, por lo que las dimensiones de los moldes deben ser algo superiores a las de las piezas terminadas. Las diferencias de cristalinidad entre las poliamidas se deben a la distinta proporción entre grupos CH_2/CONH de unas a otras, el número par o impar de átomos de carbono y la distancia entre macromoléculas vecinas [59]. Asimismo, la cristalinidad puede incrementarse provocando el paralelismo de las macromoléculas mediante un estirado unidireccional en frío. De esta forma, se pueden lograr grados de cristalinidad elevados (96%) en la poliamida 6.6, llegando a aumentar la resistencia a la tracción hasta valores cuatro veces superiores a los que presentan sin someterse a este proceso. Esta es una de las características de las poliamidas que las

hace muy adecuadas para la fabricación de fibras y monofilamentos de alta resistencia a tracción.

Por otra parte, cuanto menor sea la relación entre grupos CH_2/CONH tanto mayor será la resistencia a la tracción, la dureza y la rigidez. Por el contrario, la tenacidad aumenta paralelamente a dicha proporción, sobre todo en frío. En las poliamidas con número par de átomos de carbono (PA 6.6), los grupos CO y NH de las macromoléculas contiguas están situados uno frente a otro, de tal forma que las fuerzas intermoleculares son máximas, debido a la formación de puentes de hidrógeno notorios. En el caso de poliamidas con número impar de átomos de carbono, estas fuerzas son menores, por lo tanto el plástico es más flexible y tenaz.

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

2.3.2.2.- EFECTO DEL REFUERZO

Asimismo, la adición de elementos reforzantes (fibra de vidrio principalmente, pero también caolín y mica) en cantidades relativamente grandes, hasta de un 40-45% en peso, aumenta la resistencia a tracción, la rigidez y la estabilidad dimensional a alta temperatura de las poliamidas alifáticas, disminuyendo su deformación en rotura y en fluencia, que se mantiene similar a la de los termoplásticos amorfos. En el gráfico de la Figura 2.28 se presenta un ejemplo del efecto del refuerzo en la rigidez y en la fluencia de la poliamida 6.6.

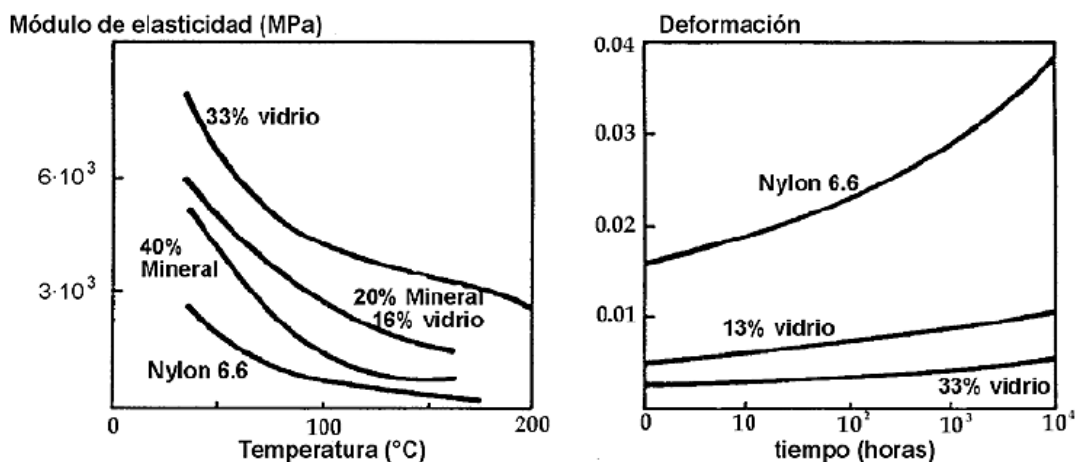


Figura 2.28.- Efecto del refuerzo en la rigidez de la PA 6.6 [60]

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

2.3.2.3.- EFECTO DE LA HUMEDAD

Otra característica relacionada con la formación de los puentes de hidrógeno en los grupos amida es la absorción de agua, que se produce, exclusivamente, en esos grupos que quedan en zonas amorfas, sustituyendo, así, el puente amida-amida por el de amida-agua (Ver Figura 2.29). Se comprueba que la absorción de agua es tanto mayor, en los diferentes tipos de poliamida, cuanto mayor es el peso relativo de los grupos amida que lo constituyen y menor el grado de cristalinidad.

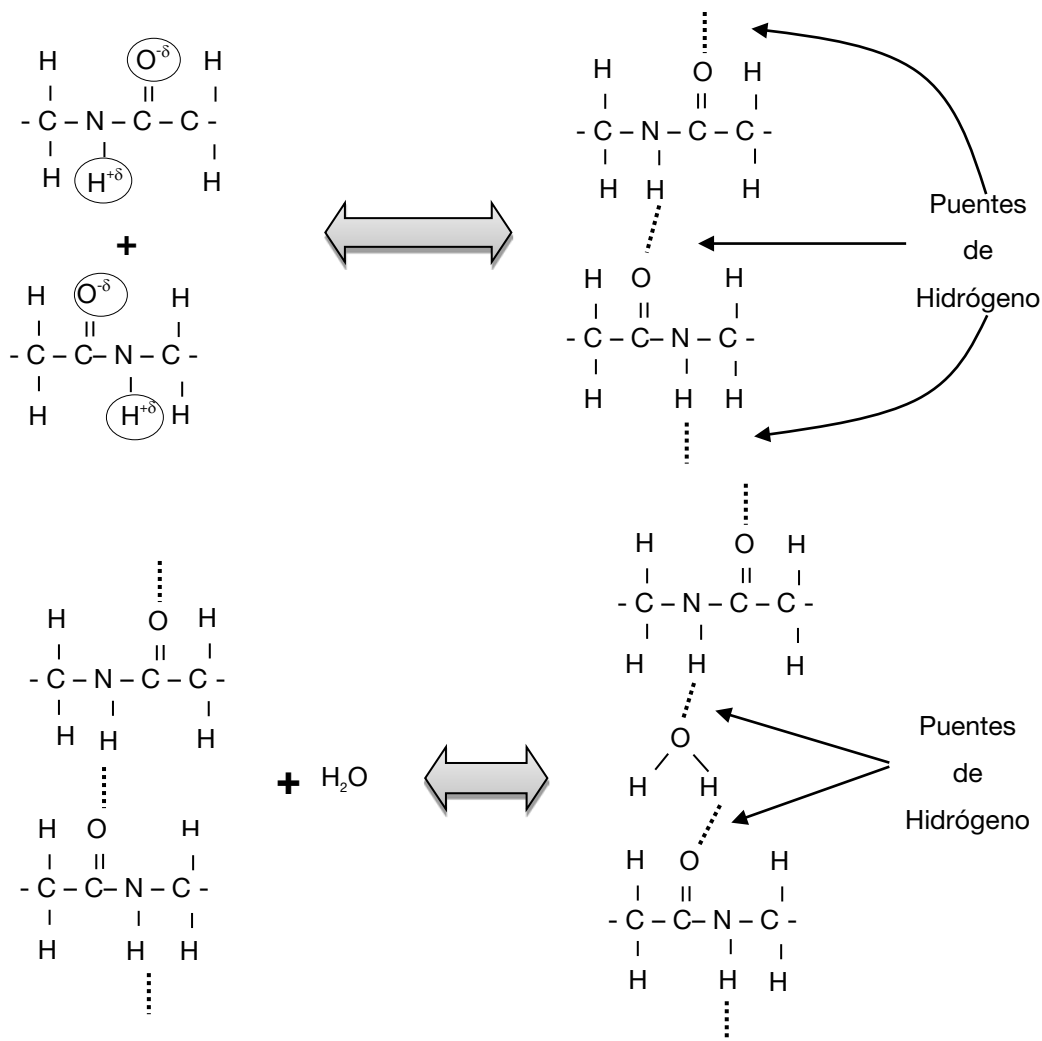


Figura 2.29.- Creación de puentes de hidrógeno entre grupos amida y absorción de agua en la PA [61]

La resistencia a la tracción de la poliamida disminuye al humedecerse, aunque aumenta su tenacidad, recuperando sus propiedades primitivas al secarse. Puede decirse que el agua actúa como plastificante que solvata las macromoléculas del polímero y, se comprueba un considerable aumento del volumen de la pieza que debe ser tenido en cuenta en el diseño de piezas voluminosas. Éstas son las justificaciones por las que, generalmente, los fabricantes de poliamida para moldear dan información de sus características mecánicas en condiciones secas en el momento de desmoldear (DAM, “dry as moulded”), que son muy diferentes a los valores correspondientes en condiciones húmedas como se pone de manifiesto en los diagramas de la Figura 2.30. En las poliamidas reforzadas con fibra de vidrio, la absorción de humedad es ligeramente menor, por efecto de la menor proporción de material polimérico, pero esta humedad absorbida también tiene un efecto negativo sobre la interfase fibra-poliamida [61].

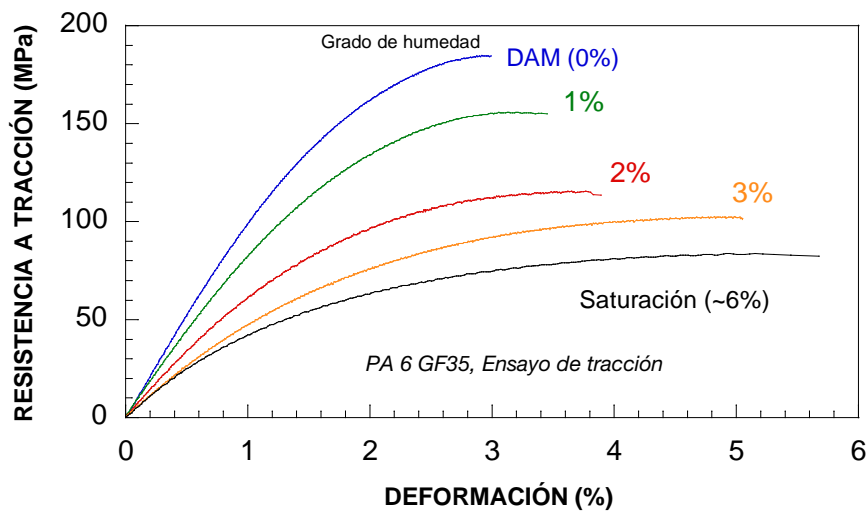


Figura 2.30.- Efecto de la humedad en las propiedades mecánicas de la PA6GF35 [62]

2.3.2.4.- EFECTO DE LA TEMPERATURA

En cuanto al efecto de la temperatura, la franja de utilización de las poliamidas puede discurrir entre los -30°C y 80°C (Ver Figura 2.31). Con estabilizantes y refuerzo de fibras de vidrio se eleva el límite superior. Las poliamidas presentan una dilatación térmica entre media y alta, en relación al resto de los materiales termoplásticos.

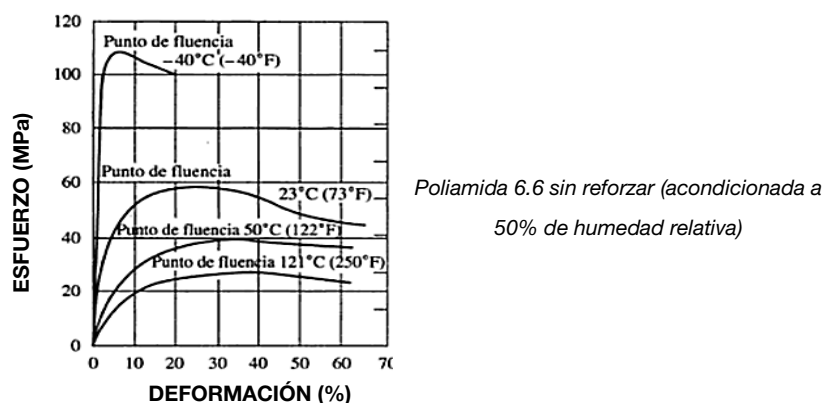


Figura 2.31.- Efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas a tracción [63]

En general, en el polímero semicristalino existen tres transiciones térmicas a tener en cuenta: cuando el material elástico resultante se vuelve vítreo a la temperatura de transición vítrea (T_g), cuando cristaliza al enfriarlo a la temperatura de cristalización (T_{cc}) y cuando se funde a la temperatura de fusión (T_f). A temperaturas inferiores a T_g el material es un sólido vítreo de gran rigidez, la única deformación posible se debe al estiramiento y doblamiento de los enlaces covalentes que unen a los átomos en la cadena, y al estiramiento de los enlaces intermoleculares de Van der Waals. Esta deformación no es permanente ni puede ser muy pronunciada. Entre T_g y T_{cc} las zonas cristalinas están embebidas en una matriz más o menos elástica y el material es dúctil. En este rango de temperaturas la deformación es más extensa y más dependiente del tiempo, porque las moléculas tienen mayor libertad y cambian continuamente su forma y, hasta cierto punto, su posición. La aplicación de un esfuerzo, bajo esta situación, tiende a orientar a las moléculas en favor de configuraciones que desarrollen trabajo. A temperaturas cercanas a T_{cc} y mayores, las cadenas poliméricas ya se deslizan y se separan causando flujo viscoso irreversible. El material se comporta como un líquido muy viscoso. Una vez que el polímero alcanza la T_f se funde comportándose como un líquido. No obstante, la temperatura de fusión no se establece en un valor único sino existe un rango de fusión debido a la naturaleza macromolecular y a la existencia de defectos en la regularidad estructural. Por otro lado, si se sigue aumentando la temperatura comienza la volatilización de los componentes orgánicos.

2.3.2.5.- RESISTENCIA A LOS AGENTES QUÍMICOS

En cuanto a las propiedades químicas, la característica más interesante de los componentes fabricados a partir de poliamida es que resisten a la fisuración en presencia de disolventes y de otros reactivos agresivos. Ello se debe a la existencia de numerosos puentes de hidrógeno, que deben destruirse o ser sustituidos en los procesos de ataque químico o de disolución. Las poliamidas son, en general, atacadas por los ácidos inorgánicos fuertes (sulfúrico

concentrado, clorhídrico, tricloroacético), que ceden protones al nitrógeno del grupo amida, destruyendo el puente de hidrógeno. Asimismo, las poliamidas son atacadas por los oxidantes y, muy especialmente, por las soluciones acuosas de $ZnCl_2$, $FeCl_3$ y $CaCl_2$. La PA, a pesar de ser permeable al vapor de agua, es impermeable a otros gases como el O_2 , N_2 , CO_2 y H_2 .

2.3.2.6.- RESISTENCIA A LA RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

Los plásticos son fotodegradables por la naturaleza misma del polímero, en mayor o menor grado. La exposición a los rayos ultravioleta de la radiación solar ocasiona la ruptura de los enlaces en la cadena polimérica de tal manera que pierden resistencia y se fragmentan en partículas pequeñas. Este proceso se basa en que la energía de la luz ultravioleta, procedente de la luz solar, es mayor que la energía de unión de los enlaces moleculares C-C y C-H y, por lo tanto, rompen las cadenas moleculares reduciendo su peso molecular y propiedades físicas y mecánicas. Asimismo en el procesado del polímero se pueden producir ciertas degradaciones mecánicas y termooxidativas, que provocan la aparición de grupos peróxido inestables ($-O-O-$) y grupos cromóforos absorbentes de la radiación electromagnética, tal es el caso de los grupos carbonilo ($C=O$) y dobles enlaces conjugados ($-C=C-C=C-$). Estos grupos absorbentes pueden estar presentes en la estructura original del polímero. La energía radiante absorbida por estos grupos es transferida a otro enlace de la estructura, por ejemplo, una unión C-H, y provoca su ruptura. El resultado, en general, se traduce en fragilización, agrietamiento y, visualmente, en una pérdida de color o aumento de la claridad [64] y [65].

2.3.3.- FIBRA DE VIDRIO (FV)

Las composiciones más comunes para producir vidrio mineral, están basadas en la sílice con adiciones de óxidos de calcio, boro, sodio, hierro y aluminio. Estos vidrios son normalmente amorfos aunque pueden sufrir una ligera cristalización después de un calentamiento prolongado a altas temperaturas. Esto conduce a una disminución en las propiedades de resistencia. Las composiciones típicas de los vidrios más conocidos usados para producir fibra se recogen en la Tabla 2.7 [66].

La resistencia y el módulo elástico del vidrio están determinados en principio por la estructura tridimensional de los óxidos constituyentes. En la Figura 2.32 se muestra la red tridimensional de una estructura amorfa de un vidrio de silicato sódico. La estructura de la red y la fuerza de los enlaces individuales pueden cambiar con la adición de otros óxidos metálicos y por tanto es posible fabricar fibras de vidrio con diferentes propiedades físicas y químicas. La elevada resistencia mecánica de las fibras de vidrio se debe a los enlaces covalentes establecidos

entre el silicio y los átomos de oxígeno. Las propiedades de las fibras de vidrio son isotrópicas de forma que el módulo de Young a lo largo del eje de la fibra es el mismo que transversalmente al eje.

Tabla 2.7.- Composición del vidrio usado en fibra de vidrio (los valores en % de peso) [66]

Formulación	Vidrio E (Electrical)	Vidrio C (Chemical)	Vidrio S (Strength)
SiO ₂	52,4	64,4	64,4
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	14,4	4,1	25,0
CaO	17,2	13,4	-
MgO	4,6	3,3	10,3
Na ₂ O, K ₂ O	0,8	9,6	0,3
Ba ₂ O ₃	10,6	4,7	-
BaO	-	0,9	-

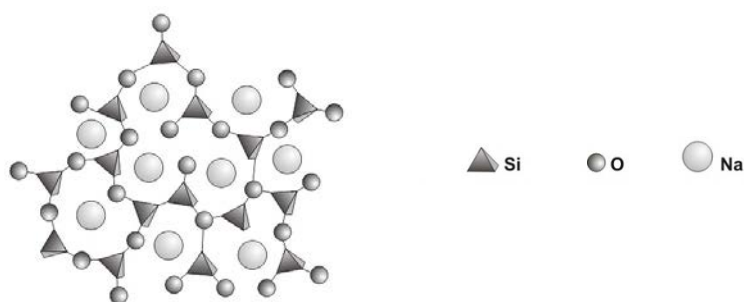


Figura 2.32.- Representación bidimensional de la estructura de un vidrio de silicato sódico [67]

En la Tabla 2.8 se presentan los valores de las propiedades más sobresalientes. Dichos valores sólo son aplicables a fibras recién producidas ya que, debido a los procesos de transformación posteriores, sus resistencias pueden mermarse de un modo importante.

Tabla 2.8.- Propiedades de las fibras de vidrio [68]

Parámetro	Unidades	Vidrio E	Vidrio C	Vidrio S
Tensión de rotura (σ)	GPa	3,45	3,10	4,50
Módulo de elasticidad (E)	GPa	72,50	71,00	86,50
Deformación en rotura (ε)	%	3,30–4,48	3,50	4,20–5,40
Densidad (ρ)	g /cm ³	2,60	2,45	2,50
σ_t / ρ_t	(GPa·cm ³)/ g	1,30	1,30	1,75
E_t / ρ_t	(GPa·cm ³)/ g	28,00	29,00	34,00
Diámetro de la fibra (d)	μ m	3–25	3–25	3–25
Coef. dilat. tér lin.	10 ⁻⁶ /K	5,00	7,20	4,00

El vidrio E (Electrical) es el más comúnmente usado, ya que se estira fácilmente y tiene buenas propiedades de resistencia, rigidez, eléctricas y de desgaste. El vidrio C (Chemical) tiene mayor resistencia a la corrosión química que el vidrio E, pero es más caro y de propiedades de resistencia inferiores. El vidrio S (Strength) es más caro que el vidrio E pero tiene un módulo de Young mayor y es más resistente a la temperatura.

Existen numerosos procedimientos de fabricación de fibra de vidrio, si bien básicamente se reducen a tres principios operativos diferentes: estirado, centrifugado y soplado [69]. El procedimiento de estirado a través de varias hileras es uno de los más usados. En esta técnica el procesado de la fibra de vidrio comienza con la dosificación y mezcla de las materias primas adecuadas. A continuación, los componentes son transportados hacia el horno como se muestra en la Figura 2.33. Inicialmente, se funde el material, eliminando las inclusiones gaseosas y procediendo a su homogeneización. Posteriormente, el material se traslada al refinador. A continuación el material se conduce hacia un crisol situado sobre el dispositivo de formación de la fibra de vidrio, el cual está provisto de una serie de orificios de diámetro calibrado.

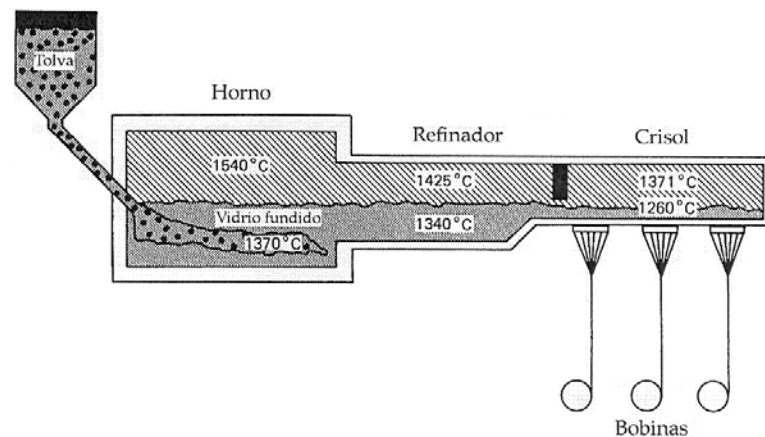


Figura 2.33.- Estirado a través de varias hileras [70]

A la salida de la hilera se procede al corte de los filamentos para obtener la longitud de fibra de vidrio deseada, como se aprecia en la Figura 2.34.

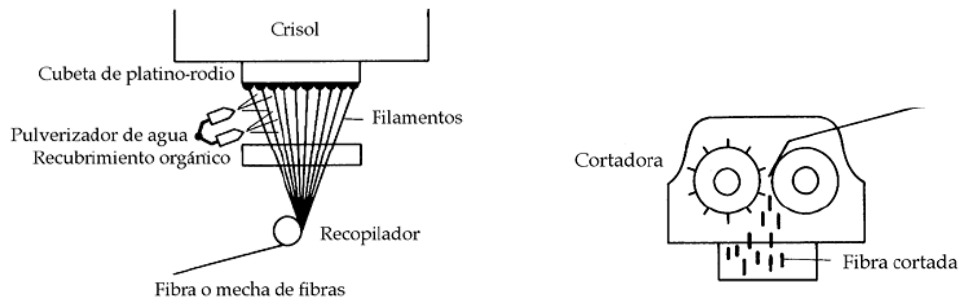


Figura 2.34.- Proceso de corte de las fibras de vidrio [70]

2.3.4.- UNIÓN FIBRA-MATRIZ Y MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Las propiedades físicas de los plásticos reforzados con fibras (PRF), en general, están basadas en las de sus componentes, fibra y matriz. Especialmente importante es la sintonía entre los dos componentes, principalmente en la unión fibra-matriz y en la transmisión de esfuerzos mecánicos entre ambos. Una de las premisas al seleccionar una fibra de refuerzo es que ha de ser más rígida que la matriz. Además, es necesaria una buena adhesión entre dichos componentes, en caso contrario no podría alcanzarse ningún refuerzo en conjunto. A esta mezcla se añade, además, cargas y aditivos para mejorar el material compuesto (Ver Figura 2.35).

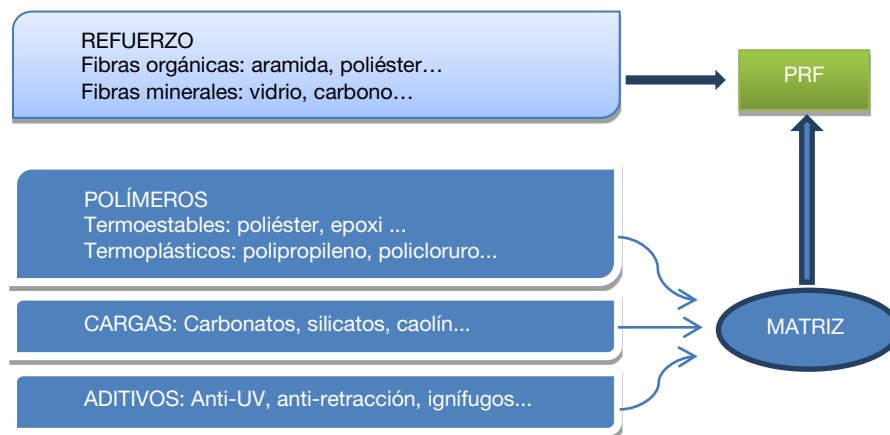


Figura 2.35.- Esquema de la composición de un material compuesto

La unión entre la matriz y el refuerzo puede ser atribuida a los mecanismos que se citan a continuación y que tienen lugar en la interfase [66].

Adsorción y humectación

Cuando dos superficies eléctricamente neutras se ponen lo suficientemente próximas existe una atracción física que es más consistente si una de las superficies sólidas está humectada

por líquidos. Si la matriz está en estado fluido e impregna bien el refuerzo se consigue una buena unión en la interfase.

Unión mecánica

Las rugosidades de las superficies de la fibra y de la matriz dan lugar a la unión (Ver Figura 2.36a). A mayor rugosidad más eficaz es la unión en la interfase.

Unión electrostática

Este tipo de unión se da cuando las superficies tienen carga neta de signo contrario (Ver Figura 2.36b). Esto conduce a una atracción electrostática entre los componentes del material compuesto, que dependerá de la densidad de carga de sus superficies.

Existen otros tipos de uniones cuya conexión entre las superficies posee más fortaleza que las anteriores. Éstas son la unión química y por interdifusión, ambas se detallan a continuación.

Unión química

Se forma un enlace químico entre un grupo químico de la superficie del refuerzo y un grupo químico compatible de la matriz (Ver Figura 2.36d). La resistencia de la unión depende del número de uniones por unidad de área y del tipo de enlaces. En este tipo de adhesión, las fibras se impregnan con agentes adhesivos.

Por ejemplo, los silanos se emplean comúnmente para el acoplamiento de los grupos de óxido de la superficie de vidrio con las moléculas de la matriz de polímero. En un extremo de la molécula de silano se forma un enlace de hidrógeno, entre los grupos de óxido (silanol) sobre el vidrio y la parte de silano hidrolizado, mientras que el otro extremo reacciona con un grupo compatible en el polímero.

Las uniones químicas pueden ser: covalentes, iónicas o metálicas. Los procesos de formación y rotura de la unión son, de alguna manera, de equilibrio dinámico activo térmicamente. En la interfase puede tener lugar la formación de soluciones sólidas y de compuestos, lo que resulta en una zona de reacción interfacial (refuerzo/matriz) con un cierto espesor.

Unión mediante interdifusión

Dos superficies de polímeros se pueden unir por la difusión de las moléculas de una de las superficies en la red molecular de la otra (Ver Figura 2.36e). La fuerza de la unión dependerá del grado de entrelazamientos entre cadenas y el número de moléculas implicadas. Este efecto aumenta con la adición de disolventes o plastificantes dependiendo del grado de difusión de la conformación molecular, de los constituyentes que intervengan y de la facilidad de movimiento molecular. La interdifusión puede explicar en parte el porqué de la unión que se consigue cuando las fibras están recubiertas con un polímero antes de incorporarse a la

matriz. El fenómeno de interdifusión ha sido llamado autoadhesión en relación con los adhesivos.

En los sistemas no poliméricos se puede producir interdifusión, generalmente acompañada de una reacción química. La resistencia de la interfase resultante dependerá de la naturaleza de las uniones interatómicas y de las tensiones generadas.

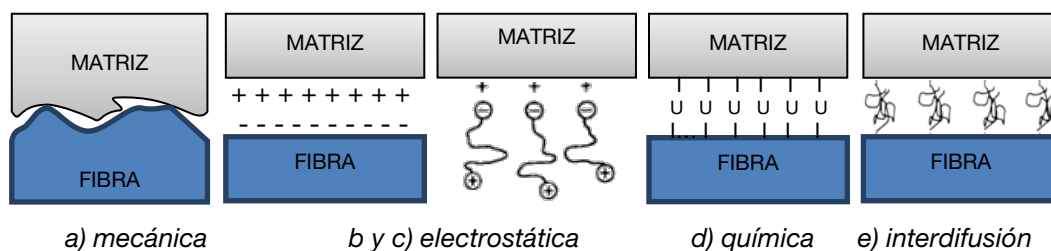
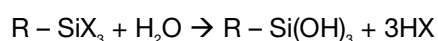


Figura 2.36.- Tipos de adhesión matriz-fibra

En el caso concreto de la poliamida 6.6 reforzada con fibra de vidrio corta, la adhesión se debe a una unión química. Para mejorar esta unión, entre los grupos óxido de la superficie de la fibra de vidrio y de la matriz, se realiza un recubrimiento superficial sobre la fibra que potencia el nexo entre ambos constituyentes. La composición química del recubrimiento actúa en dos vertientes, por un lado como protección de la superficie de la fibra durante su manipulación y, por otro, se constituye una capa adhesiva con capacidad de reaccionar químicamente tanto con la fibra como con la matriz. La operación denominada ensimaje o *sizing* se realiza empleando uno o más grupos funcionales de agentes de acoplamiento de tipo silano. Estas sustancias cubren la fibra y la dotan de un recubrimiento de entre 5 y 20 nm de espesor. La fórmula química de los agentes adhesivos de silano orgánico es $R - SiX_3$ y, por hidrólisis, se transforman en el silanol a través de la siguiente reacción:



El mecanismo de acoplamiento entre la fibra y la matriz ha sido explicado por Plueddeman en 1974 [71]. Éste se desarrolla considerando que la superficie del vidrio consta de óxidos, como SiO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 , que absorben agua en forma de grupos hidroxilo: $-M - OH$, donde M puede ser Si, Fe o Al (Ver Figura 2.37a). El silanol es una molécula polifuncional que reacciona, por un lado, con la superficie de vidrio constituyendo enlaces débiles de hidrógeno (Ver Figura 2.37b), evitando que se reduzca la impregnabilidad de la resina al impedir que la superficie de la fibra de vidrio se una a moléculas de agua y, por otro, con la fase de polímero, por medio del grupo R que es compatible con la matriz, a través de fuertes enlaces covalentes (Ver Figura 2.37c). A continuación, las fibras son secadas y se produce una reacción de condensación entre el silanol y la superficie de vidrio y entre las moléculas de silanol contiguas en la superficie (Ver Figura 2.37d). Por último, la fibra cubierta de silano presenta una superficie de

grupos *R* hacia la resina o matriz no curada. Durante el proceso de curado los grupos reactivos de la resina reaccionan con los grupos funcionales *R* de forma que se unen fuertemente a la resina curada (Ver Figura 2.37e). Durante el curado de la resina, los grupos de poliamida reaccionan con cualquiera de los grupos funcionales *R* indicados en la Tabla 2.9.

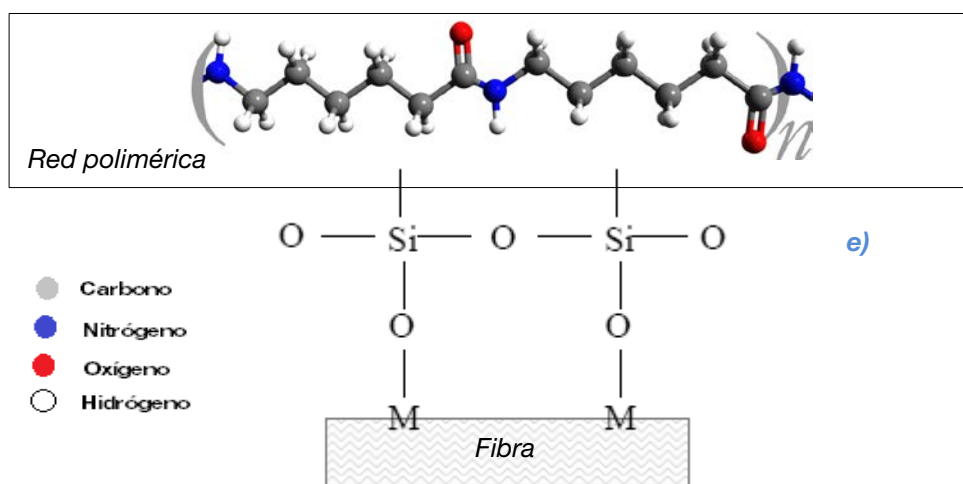
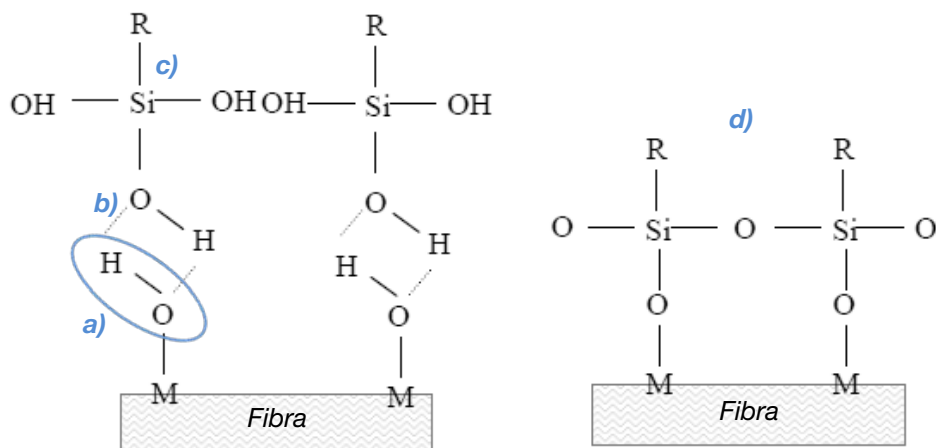


Figura 2.37.- Unión química fibra-matriz [72], [73]

Tabla 2.9.- Grupos funcionales *R* [74]

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

2.3.4.1.- MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Las características mecánicas de los compuestos reforzados con fibras cortas dependen no sólo de las propiedades de la fibra, sino también del grado en que una carga aplicada se transmite a la fibra por medio de la fase matriz. Un material compuesto con las fibras distribuidas uniformemente, alineadas longitudinalmente al esfuerzo exterior aplicado, y con una unión fibra-matriz óptima permite la transmisión de la carga desde la fase matriz, de forma proporcional, a cada una de las fibras que forman el refuerzo. En este proceso de transmisión de carga es relevante la magnitud de la unión en la interfase y la relación longitud/diámetro de la fibra que determina la resistencia que una fibra va a transferir a la matriz. Relativo a este último aspecto, es interesante que el diámetro sea pequeño, para reducir el número de defectos y dificultar su propagación, y que las fibras sean lo más largas posibles ya que los extremos de las mismas soportan menos carga que las partes centrales. A medida que la relación de aspecto de la fibra disminuye la condición de compatibilidad fibra-matriz deja de cumplirse.

En un material compuesto con refuerzo de fibras continuas, se tiene el mismo estado de deformaciones para la matriz y las fibras. Por el contrario, la tensión a lo largo del refuerzo de fibra corta no varía salvo en la zona de los extremos, donde se verifica que la deformación de la misma es menor respecto a la de la matriz. Este fenómeno fue tratado por Cox [75] mediante la teoría Shear Lag, que explica las tensiones a las que está sometida una fibra embebida en una matriz (Ver Figura 2.38). Al tensionar un material compuesto (σ_c) longitudinalmente al refuerzo, la carga externa aplicada sobre la matriz es transferida a las fibras mediante esfuerzo cortante en la interfase fibra-matriz. Las fibras ejercen su efecto refrenando la deformación de la matriz: en la *sección A* la deformación del conjunto se debe sólo a la deformación de la matriz y en la *sección B*, justo en el extremo de la fibra, la transferencia de esfuerzos de la matriz hacia la fibra es gradual, con esfuerzo nulo en el extremo ($\sigma_f=0$) y con un aumento gradual de la tensión a lo largo de la fibra hasta el punto en el cual las deformaciones de matriz y fibra son iguales ($\sigma_f=(\sigma_c)_{max}$). En la Figura 2.39 se muestra la distribución de esfuerzos en una fibra corta de refuerzo. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, en los extremos de las fibras la tensión axial cae a cero y en la zona central presenta el máximo valor de tensión ($\sigma_f=(\sigma_c)_{max}$). Por el contrario el esfuerzo de corte (τ_y) alrededor de la fibra es máximo en los extremos de la fibra ($\tau_y=(\tau_y)_{max}$) y, para una fibra lo suficientemente larga, casi nula en el centro ($\tau_y=0$). Esta variación del esfuerzo cortante es la que causa la acumulación de tensiones de tracción en la fibra [76].

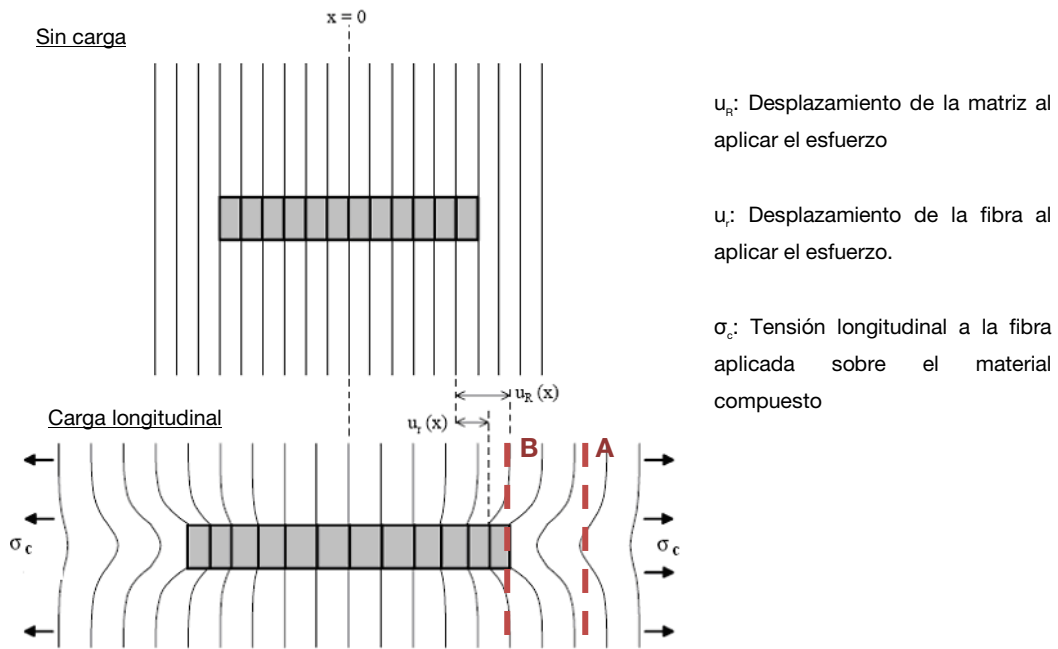


Figura 2.38.- Efecto de la fibra sobre la deformación de la matriz

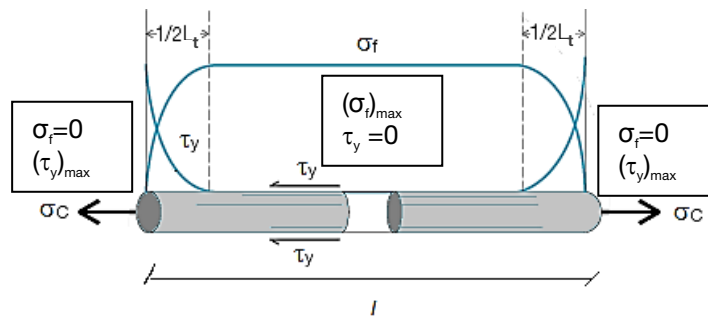


Figura 2.39.- Distribución de esfuerzos (σ_f y τ_y) a través de una fibra corta debido a la carga longitudinal

Así que un esfuerzo medio en la fibra de longitud l es menor que en una fibra continua sometida a las mismas cargas externas. Esto quiere decir que la eficacia del refuerzo disminuye en la medida en que lo hace la longitud de la fibra debido a que no toda la fibra trabaja a la máxima tensión o a su máximo potencial. Por lo tanto, se hace evidente que en los extremos de fibra la transmisión de esfuerzos matriz-fibra comienza siendo nula ($\sigma_f=0$) y va creciendo ($\sigma_f=\sigma_f(l)$) a medida que se recorre la longitud de la fibra hasta alcanzar el máximo potencial de transmisión ($\sigma_f=(\sigma_f)_{max}$). La longitud de fibra en la que tiene lugar este aumento gradual de transmisión de esfuerzos desde el extremo de fibra se la conoce como longitud de transferencia de carga (L_t) y representa la longitud de fibra que no es plenamente efectiva con relación a la tensión a la que está sometido el material, ya que los esfuerzos que soporta (σ_f) la porción del extremo de la fibra son menores que los esfuerzos nominales máximos ($(\sigma_f)_{max}$). Luego es necesario que la longitud l de la fibra sea superior a esta longitud de transferencia con el objetivo de que las mismas sean aprovechadas a su máxima capacidad.

El valor de la longitud de transferencia de carga en los extremos de la fibra, cuando se aplica un esfuerzo al compuesto, puede ser determinada empíricamente mediante la fórmula (2.1), obtenida mediante un balance de fuerzas, en condiciones de equilibrio, entre la fuerza transmitida por cizalla por la matriz en la interfase ($\tau_y \cdot (l/2)\pi \cdot d$), considerándose constante, y la ejercida sobre la fibra ($\sigma_f \cdot (\pi \cdot d^2/4)$).

$$L_t = \frac{(\sigma_f)_{\max} \cdot d}{2\tau_y} \quad (2.1)$$

donde:

τ_y : Tensión de cortadura de la interfase fibra-matriz (MPa)

d : Diámetro de la fibra (μm)

$(\sigma_f)_{\max}$: Tensión nominal máxima en la fibra (MPa)

Un caso particular de la longitud de transferencia de carga es cuando alcanza su valor máximo, que se produce en el momento en el que el esfuerzo nominal máximo que adquiere la fibra es la resistencia última o de rotura de la misma ($\sigma_f = (\sigma_f)_{\max} = \sigma_{fu}$). Esta longitud se denomina longitud de transferencia de carga crítica (L_c). Por tanto, una fibra corta de refuerzo deberá ser más larga que L_c para poder poseer una mínima longitud completamente efectiva que soporte la resistencia última de la fibra. La longitud de transferencia de carga crítica queda definida según la expresión (2.2).

$$L_c = \frac{\sigma_{fu} \cdot d}{2\tau_y} \quad (2.2)$$

De la anterior expresión (2.2) se obtiene los siguientes mecanismos de fractura en el material compuesto en función de la longitud de la fibra l (Ver Figura 2.40) [77]:

- Para $l < L_c$, existe transferencia de carga, sin embargo, la máxima tensión sobre la fibra puede que no alcance nunca su tensión última. En este caso, tanto la interfase como la matriz pueden fallar antes que las fibras al no producirse una transferencia eficaz de la carga observándose el arrancamiento de la fibra ante esfuerzos pequeños como mecanismo de fractura predominante.
- Para $l = L_c$, al menos en una sección de la fibra se transmitirá y alcanzará la tensión última. Existe la posibilidad que el compuesto se fracture por rotura de fibra.
- Para $l > L_c$, la máxima tensión sobre la fibra puede alcanzar el valor de la tensión última sobre la mayor parte de su longitud. Sin embargo, a lo largo de una distancia igual a $L_c/2$ desde cada extremo, aunque exista transferencia de carga la fibra permanece

menos efectiva. En este caso, la rotura del compuesto se debe a la rotura de la fibra porque ha alcanzado σ_{fu} .

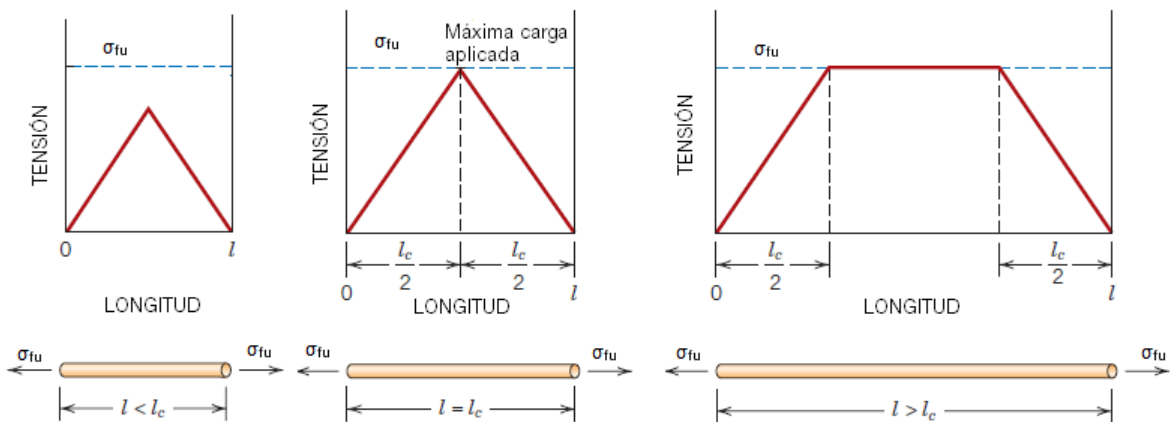


Figura 2.40.- Distribución de tensiones en la fibra corta en función de su longitud [78]

Para un refuerzo efectivo la longitud de fibra debe ser $l \gg L_c$ (se consideran fibras continuas o largas con longitudes 15 veces mayores a la crítica). Para un diámetro y fuerza dada, L_c puede ser controlada incrementando o disminuyendo τ_y . Por ejemplo, con agentes adherentes que mejoren la unión en la interfase se logra aumentar la τ_y y por tanto disminuir la L_c , también se puede lograr una reducción de L_c relativa a través de tratamientos superficiales adecuados sobre la fibra sin cambiar su longitud.

Por lo tanto, es necesario conocer el valor de la longitud de transferencia de carga a partir de la cual la transmisión de cargas es plenamente efectiva haciendo que el material compuesto sea lo suficientemente resistente y rígido.

2.3.4.2.- MECANISMOS DE FRACTURA A NIVEL MICROSCÓPICO

La fractura en los compuestos reforzados por fibras, está controlada por numerosas microgrietas distribuidas a lo largo del material. En general se puede describir el proceso de fractura en tres etapas: aplicación de un esfuerzo de tracción que produce inicialmente el despegue de las fibras con respecto de la matriz, fenómeno que se denomina "debonding", a continuación se produce la fisuración y, por último, se genera la rotura de las fibras.

Existen varios estudios (Mandell et al [79], Leach y Moore [80], Beardmore y Rabinowitz [81], Sato [82]) sobre el mecanismo de fallo de los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras. Sin embargo, fueron Lang et al [83] en 1987 y Karbhari et al [84] en 1989 quienes describieron los mecanismos de fallo producidos en materiales compuestos de matriz polimérica termoplástica, reforzados con fibras cortas alineadas en la dirección del eje del

esfuerzo. Para ello, realizaron ensayos de tracción y de fatiga en tracción sobre los materiales especificados. La secuencia que establece el mecanismo de fallo de estos materiales compuestos la describieron en tres etapas:

- *Inicio de la fisuración:* tanto en los ensayos estáticos como en los dinámicos, inicialmente y debido a la concentración de tensiones asociada a los extremos de las fibras, se convierten en puntos de iniciación de daño, apreciándose una iniciación de fisura en dichas zonas. De esta forma, se producen una serie de debilitaciones locales, donde los esfuerzos tangenciales o de cizalla adquieren un valor máximo creando pérdida de adherencia asociada a la fibra y la posterior formación de huecos.
- *Crecimiento estable:* la grieta propaga en la matriz, iniciándose a lo largo de la interfase y desarrollándose, posteriormente, en la matriz en la dirección perpendicular al esfuerzo aplicado. En general, la velocidad de crecimiento de la misma varía con el grado de alineamiento u orientación de la fibra, con la carga aplicada y con la fortaleza del agente adherente entre la matriz y el refuerzo. La pérdida de adherencia secuencial con las fibras adyacentes sucede, principalmente, para aquéllas cuyos extremos se encuentran cerca del plano principal de la grieta. El crecimiento de la fisura, bajo estas circunstancias, puede ocurrir por crecimiento y coalescencia de estas zonas dañadas entre sí y con la fisura principal. La formación de la grieta conlleva el arrancamiento de la fibra, normalmente de uno de los labios de la misma.

El proceso de la fatiga continuada provoca la propagación de microfisuras de cizalla a lo largo de la interfase fibra-matriz que debilita su unión y favorece la separación entre el refuerzo y la matriz. En alguna región presente en el avance de la grieta, cuando la interfase está suficientemente debilitada, las fibras pueden deslizar, al menos en parte, siguiendo el movimiento de uno de los labios. Cuando las fibras no se rompen pueden puentear los dos labios de la fisura y soportar alguna tensión aplicada debido a la transferencia de carga de la matriz a la fibra a través de fuerzas de fricción por medio de la interfase aún intacta.

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

Observaciones realizadas a través de técnicas de microscopía electrónica de barrido por Lang [83] muestran las diferencias entre las superficies de fractura obtenidas en ensayos de tracción simple y de fatiga a tracción. En la superficie de rotura de las probetas ensayadas en condiciones estáticas se observó una única morfología predominante, caracterizada por la presencia masiva de fibras no rotas arrancadas de la matriz. Sin embargo, sobre la superficie de rotura de las probetas ensayadas a fatiga se verificó la existencia de dos zonas morfológicamente diferenciadas: una zona de fatiga, en la que se produjo el crecimiento estable de la fisura y otra de rotura producida durante el último ciclo del ensayo. En zona de fatiga existe un mayor grado de rotura de fibras que en la zona correspondiente a la rotura última. El fallo por tracción o cizalla asociado al avance de la fisura por la matriz o por la interfase fibra-matriz tiene lugar en la zona ascendente en tracción de la onda de carga. Sin embargo, la rotura de la fibra tiene lugar por flexión o pandeo, durante la zona de descarga de la onda, ya que se originan tensiones de compresión en la zona de daño del fondo de la fisura al cerrarse.

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

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

El fenómeno de *crazing* se refiere a un daño localizado permanente que sufren las matrices poliméricas y se caracteriza por la formación de *crazes* que son geoméricamente similares a microfisuras o microhuecos unidos por pequeños hilos estirados del mismo material, orientados siguiendo la dirección de la carga aplicada. La presencia de estos ligamentos les confiere una cierta resistencia mecánica ya que actúan como un mecanismo de liberación de tensión, parte de la energía entregada es consumida en formar estos *crazes*, por lo que se retarda la formación de la ruptura. El *crazing* se desarrolla siguiendo tres procesos: iniciación, alargamiento de los ligamentos y rotura de los mismos con la consecuente creación de una microfisura local. A nivel macroscópico la zona *craze* aparece blanca, perpendicular a la tensión máxima principal.

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

- 1.- En primer lugar a la deformabilidad de la matriz que se puede ver afectada por factores externos ambientales como la humedad o la temperatura, siendo, en este caso, el fallo por fatiga producido principalmente por causas térmicas, cuyos mecanismos fueron revisados previamente. Horst y Spoormaker [85] establecieron, en 1996, una adaptación de los micromecanismos del fallo por fatiga de la PA reforzada con fibra de vidrio corta. Las fisuras en el componente permanecen puenteadas a través de material de matriz plásticamente deformada por estiramiento y/o por fibras, hasta el momento de la rotura final. Este mecanismo se encuentra acelerado cuando la matriz de PA, que presenta un marcado carácter higroscópico, incrementa su grado de humedad, de tal modo que el aumento del contenido de agua en su seno incrementa su ductilidad.
- 2.- En segundo lugar, al grado de fortaleza del agente que establece la unión entre la matriz y el refuerzo. En general, en la zona de fatiga la fisura propaga por la interfase fibra-matriz por formación y coalescencia de microhuecos y microfisuras, debido a la agresividad de las fluctuaciones de carga sobre la resistencia del enlace fibra-matriz. Sin embargo, se comprobó que cuando existe buena adhesión entre los dos constituyentes del material compuesto, en la zona de rotura las fibras aparecen recubiertas de una capa de interfase, por lo que se desprende que el fallo se produce en la matriz adyacente. En el caso de que el material compuesto no presente un buen agente adhesivo, que asegure una unión óptima entre la fibra y la matriz, la fisura propaga por la interfase tanto en la zona de fatiga como en la zona de rotura del material.

Asimismo, en el mecanismo de generación de grietas por fatiga en el material, no sólo está presente el despegue de las fibras con respecto de la matriz a través de esfuerzos de cizalla y posterior rotura de la misma sino que, además, se contempla como condicionante la resistencia a la tracción de la interfase [86].

El daño inicial ocurre en el extremo de la fibra y a continuación se produce el despegue de las fibras circundantes donde las tensiones tangenciales en la interfase son altas. La descarga de las fibras incrementa la tensión en la matriz la cual responde deformándose. Esta deformación de la matriz se inhibe por el enlace establecido con las fibras de los alrededores que provocan

la contracción lateral de la matriz. Este suceso provocará una tensión de tracción en la interfase haciéndola fallar por fatiga en tracción. Por lo tanto, la concatenación de sucesos, que favorecen la formación y el crecimiento de la fisura del material compuesto, puede ser la que se indica de modo esquemático en la Figura 2.41.

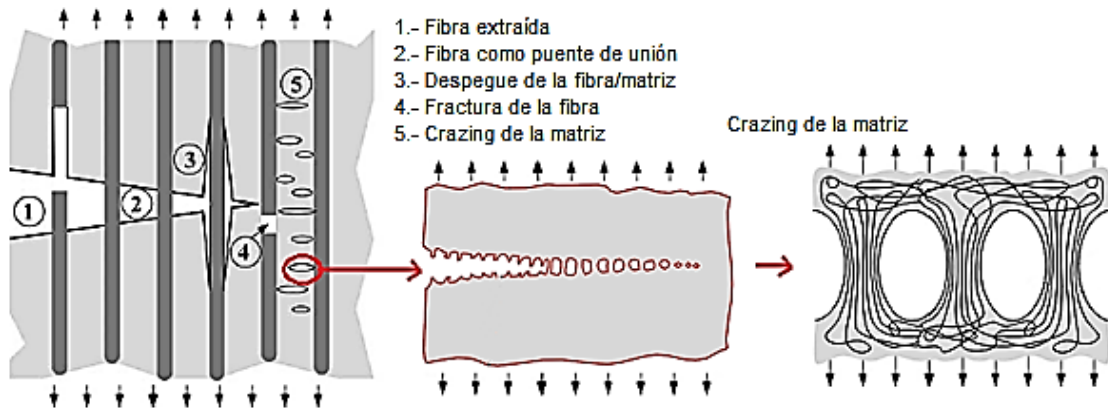


Figura 2.41.- Mecanismos de fractura de un material compuesto reforzado con fibra [87]

2.3.5.- CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DE LA POLIAMIDA REFORZADA CON FIBRA DE VIDRIO CORTA

El uso de la poliamida reforzada en piezas de alta responsabilidad está sujeto a las propiedades que exhibe el material y a su durabilidad. Su selección, por lo tanto, queda sujeta a las características que manifiesta en relación a su comportamiento fundamentalmente físico-mecánico. Como datos de referencia, en la Tabla 2.10 se han recopilado los valores de las propiedades más destacadas en el ámbito mecánico, térmico, físico y eléctrico de la poliamida 6.6 reforzada con un 35% de fibra corta de vidrio en peso (PA6.6GF35) de diferentes fabricantes, a modo comparativo. Asimismo, se indica la Norma que especifica el procedimiento de ensayo a partir del cual se han obtenido los valores. Dichos valores reseñados fueron obtenidos en el momento del desmoldeo y, por lo tanto, en estado seco.

Tabla 2.10.- Propiedades generales de la PA6.6GF35 [88]

Propiedades Estado DAM	Norma (ISO)	Unidades	DUPONT	BASF	DSM
Resistencia tracción	527-2	MPa	210	210	200
Módulo de Young	527-2	GPa	11,2	11,5	11
Alargamiento rotura	527-2	%	3,2	3	3
Módulo de fluencia 1h	899-1	GPa	8,4	-	-
Resist. Impacto Charpy Con entalla (-30/23°C)	179/1eA	kJ/m ²	10/15	12/14	11/13
Dureza Rockwell (M/R)	2039-2	-	105/125	-	-
T ^a de fusión	11357-3	°C	262	260	260
T ^a transición vítrea	11357-2	°C	80	-	-
T ^a flexión (1,8MPa)	75-1/2	°C	250	250	250
Calor específico	-	J/(kg·K)	2300	-	-
Resistividad superficial	IEC60093	Ω·m	>1,0E ¹⁵	-	-
Factor disipación 1MHz	IEC60250	-	0,014	0,020	0,014
Densidad	1183	g/cm ³	1,41	1,41	1,41
Nº de viscosidad	307	cm ³ /g	130	145	155
Absorción agua sat.	62	%	5,5	5	5,5

2.4.- RECICLAJE DE POLIAMIDA REFORZADA CON FIBRA DE VIDRIO CORTA

El elevado coste de los polímeros técnicos y su necesaria utilización en determinados componentes de alta responsabilidad, condicionan el estudio de la viabilidad de recuperación para poder prolongar su empleo, y el análisis de las posibles pérdidas de prestaciones que conlleva su reprocesado. En este sentido, varios autores han realizado investigaciones (Eriksson et al. [89] y [90], La Mantia et al. [91], Pedroso et al. [92], Bernasconi et al. [93]) relacionadas con la pérdida de prestaciones mecánicas a través de estudios experimentales.

Eriksson et al. [90], en 1996, reprocesaron mecánicamente, hasta 8 veces, poliamida 6.6 reforzada con un 30 % en peso de fibra corta de vidrio, procedente de la industria del automóvil, sin añadir agentes protectores u otro tipo de aditivos. En esta investigación, se puso de manifiesto el acortamiento de la fibra de vidrio (Ver Figura 2.42), y la degradación de la matriz y de la interfase fibra – matriz, con el número de reciclajes mediante la evaluación de la distribución de la longitud de la fibra realizando ensayos mecánicos de tracción e impacto sobre probetas en estado seco (DAM) sin entallar.

Hay que tener en cuenta que el buen rendimiento mecánico de los termoplásticos reforzados radica en la correcta transferencia, desde la matriz a las fibras, los esfuerzos aplicados sobre el material. Por ello, el comportamiento mecánico está fuertemente influenciado por la distribución de la longitud de las fibras. Además, estos autores predijeron mediante modelos de transmisión del esfuerzo cortante (modelos llamados *shear lag*), la influencia del acortamiento de la fibra de vidrio en las propiedades del material reciclado en comparación con el material virgen. El modelo analítico micromecánico utilizado para predecir el comportamiento mecánico del material compuesto fue una modificación del modelo Kelly-Tyson [94] que tiene en cuenta el efecto de la longitud de las fibras cortas así como la interfase fibra-matriz. El modelo Kelly-Tyson modificado considera como parámetros el valor de la longitud crítica de las fibras, el factor de orientación de las fibras, la tensión de cortadura en la interfase, la fracción volumétrica de las fibras en el compuesto, así como las resistencias a tracción de la fibra y de la matriz cuando ha alcanzado la deformación de fallo de la fibra para hacerle funcionar.

Los resultados logrados indicaron que el acortamiento de la fibra con el número de reciclajes, mostrado en el diagrama de la Figura 2.42, tiene una fuerte influencia sobre la resistencia, como se puede observar en la Tabla 2.11. Se detectó que el fraccionamiento de la fibra se producía no sólo en el proceso de la molienda sino también durante el proceso de conformación del composite dentro del cilindro de inyección, en la fase de plastificación cuando se está alineando con el flujo. En esta situación, las fibras se fracturan debido a las tensiones sufridas durante la interfase matriz sólida- matriz fundida [95] y [96]. Asimismo, esta reducción es mayor durante la fase de plastificación y en el primer ciclo de moldeo, las posteriores moliendas e inyecciones afectan en menor medida. Por otra parte, también se percataron de una leve degradación de la matriz por fenómenos de post-polimerización.

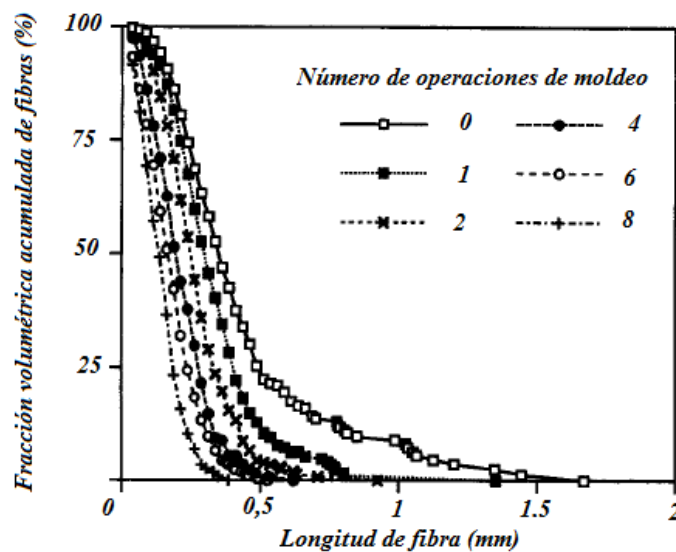


Figura 2.42.- Longitud de fibra con el número de reprocesados [90]

Tabla 2.11.- Influencia del número de reciclajes en el comportamiento mecánico de la PA6.6 reforzada, extraído [89]

N° inyección	R. tracción (MPa)	A. rotura (%)	Resistencia al impacto (kJ/m ²)	
	Seco	Seco	Seco	50% r.h.
1	192 ± 0.8	3.0 ± 0.1	60.6 ± 2.1	62.1 ± 2.8
2	180 ± 0.9	3.4 ± 0.2	59.1 ± 1.7	65.0 ± 2.2
3	168 ± 0.8	3.7 ± 0.2	54.5 ± 3.1	65.0 ± 1.8
4	153 ± 0.5	3.9 ± 0.3	51.9 ± 3.0	68.2 ± 2.8
5	151 ± 0.9	4.3 ± 0.2	49.0 ± 2.6	70.7 ± 3.6
6	141 ± 1.0	4.4 ± 0.3	41.9 ± 2.7	71.0 ± 3.4
7	136 ± 0.6	4.2 ± 0.3	38.1 ± 3.4	73.0 ± 4.0
8	132 ± 0.3	4.2 ± 0.3	36.9 ± 2.7	77.2 ± 2.7

Por lo que se refiere a la predicción de la resistencia a la tracción mediante el empleo de métodos analíticos, otros autores como Shao-Yun Fu y Bernd Lauke [97] analizaron, casi paralelamente a Eriksson, el efecto de la longitud y de la orientación de las fibras de refuerzo. La metodología establecida pronostica la distribución de longitudes de fibra, la distribución de orientaciones de fibra y la tensión de adhesión interfacial requeridas para lograr un compuesto con las propiedades deseadas.

Por otra parte, Pedroso et al. [92], en 1999, reprocesaron, una única vez, poliamida 6 reforzada con fibra corta de vidrio, la caracterizaron con los ensayos de viscosidad relativa, de resistencia al impacto y de resistencia a la flexión calcularon además la distribución de la longitud de las fibras de vidrio. Observaron una disminución del 37% en la longitud media de las fibras en el material reprocesado en comparación con el material virgen. Además advirtieron que estas variaciones en la distribución de la longitud de la fibra de vidrio tenían un efecto negativo en el polímero compuesto, ya que aumentan la cantidad de extremos de fibra que se identifican como lugares de concentración de tensiones donde se facilita la iniciación y la propagación de grietas interfaciales, resultando fallos prematuros a tracción del compuesto [98].

Puesto que la transferencia de esfuerzos entre la fibra y la matriz está relacionada con la longitud crítica de la fibra de vidrio, una disminución en la longitud de las fibras conduce a un menor número de fibras capaces de trabajar como refuerzo. Por otro lado, señalan, como ya han mencionado otros autores, que los factores que afectan al comportamiento de la fibra están relacionados con el procesamiento donde el compuesto está sometido a esfuerzos de cizalladura provocando la ruptura de las fibras.

Los procesos de extrusión e inyección inducen el acortamiento de las fibras durante la plastificación en el tornillo. En esta etapa, las fibras mientras se intentan alinear en la dirección del flujo durante la interfase sólido/fundido de la matriz polimérica, algunas de ellas, se van

fracturando a través de las interacciones fibra-fibra y en la interfase masa fundida/sólida durante la fase de compresión/solidificación de la matriz debido a los diferentes esfuerzos al que está sometida una misma fibra al encontrarse en dos estados de materia simultáneamente [99]. Asimismo, observaron una reducción del módulo de flexión debido a una disminución del peso molecular de la matriz polimérica (este hecho también causó la disminución de la viscosidad) y la rotura de las fibras de vidrio después del reprocesamiento. Esto se explica porque las fibras, que actúan como puntos de anclaje para las cadenas poliméricas limitando su movilidad, al fracturarse pierden esta capacidad y por lo tanto, el material pierde rigidez.

Cabe destacar que la poliamida es higroscópica y que en la mayoría de sus aplicaciones trabaja con un cierto grado de humedad, sin embargo, la presencia de humedad puede causar problemas en el reprocesamiento de la misma. En ese aspecto, La Mantia et al. [91] estudiaron en 2002, la influencia del contenido de agua en el proceso de reciclaje sucesivo de la poliamida 6 sin reforzar y observaron que, puede poseer buenas propiedades reológicas y mecánicas si se lleva a cabo un secado meticuloso de la misma, antes de las operaciones de reprocesamiento. Esto se debe a que la presencia de humedad provoca la escisión hidrolítica de las macromoléculas y la consiguiente disminución del peso molecular y propiedades.

En ese trabajo, los autores sustituyeron la etapa de secado, en algún caso, por la adición de un antioxidante (P-EPQ) que protege a las macromoléculas por ser más propenso a la hidrólisis, eliminando así el agua de la masa fundida. Los resultados obtenidos (Ver Figura 2.43) por estos investigadores pusieron de manifiesto que las propiedades mecánicas y reológicas de la poliamida 6 reprocesada varias veces en condiciones húmedas y en presencia de este estabilizador, fueron en muchas ocasiones mejores que las obtenidas en el reprocesamiento de la poliamida sin aditivos ya fuera húmeda o seca, en este último caso, con o sin antioxidante.

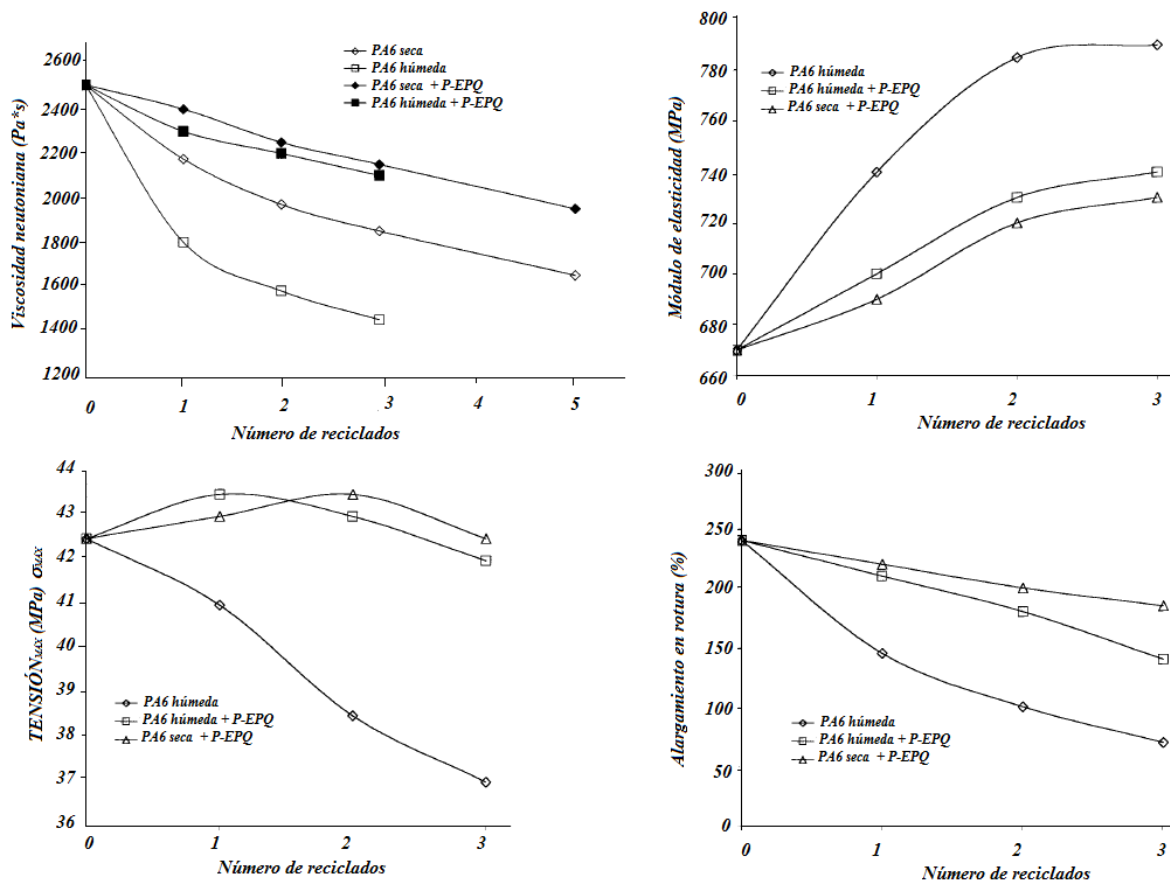


Figura 2.43.- Evolución de las propiedades a tracción de la PA6 seca, húmeda y con antioxidante frente a los reciclajes [91].

En 2003 Maspoch et al. [100] estudiaron la degradación termomecánica que conllevaba el reprocesamiento hasta 3 veces de poliamida 6 con cargas de fibra (10%) y cuentas (20%) de vidrio procedentes de los residuos generados en la producción de la fibra de vidrio. La investigación se llevó a cabo mediante ensayos mecánicos de tracción, flexión e impacto, ensayos térmicos y reológicos. Asimismo compararon los resultados con muestras inyectadas con sustituciones parciales de diferentes fracciones de material reciclado (15, 30 y 50 %) en la granza virgen. Este estudio mostró también que la fracción mineral no se degradaba durante el proceso de inyección permitiendo una mejor reciclabilidad.

En consonancia con los estudios anteriores, Bernasconi et al. [93] investigaron, en 2006, el reprocesamiento de la poliamida reforzada por medio de un modelo numérico para vaticinar las propiedades mecánicas de la poliamida 6.6 reciclada reforzada con un 35 % en fibra de vidrio. Estos autores complementaron el análisis de la relación entre la resistencia a la tracción y las propiedades de la matriz, de las fibras y de la interfase fibra-matriz, mediante la aplicación de métodos propuestos por Bowyer y Bader [1] apoyados con un procedimiento formulado por Thomason [101] para la identificación de parámetros macro y micro-mecánicos. Sus simulaciones demostraron que el modelo de micromecánica desarrollado, podía ser calibrado por medio de ensayos de tracción simple y que sus predicciones se aproximaban a

los valores experimentales. Asimismo, indicaron lograr una mejor aproximación al valor de resistencia a la tracción teniendo en cuenta en el modelo, la relación entre la orientación y la distribución de longitud de la fibra de vidrio. Además, los resultados experimentales de tracción sobre probetas en estado seco (DAM) (Ver Figura 2.44) que se llevaron a cabo para la simulación con diferentes porcentajes de material reciclado, mostraron una disminución de la resistencia a tracción y del módulo de elasticidad, y por el contrario, un aumento de la deformación a rotura con el aumento del contenido de material reciclado, debido a la atrición de las fibras de vidrio, hecho ya constatado por investigaciones anteriores.

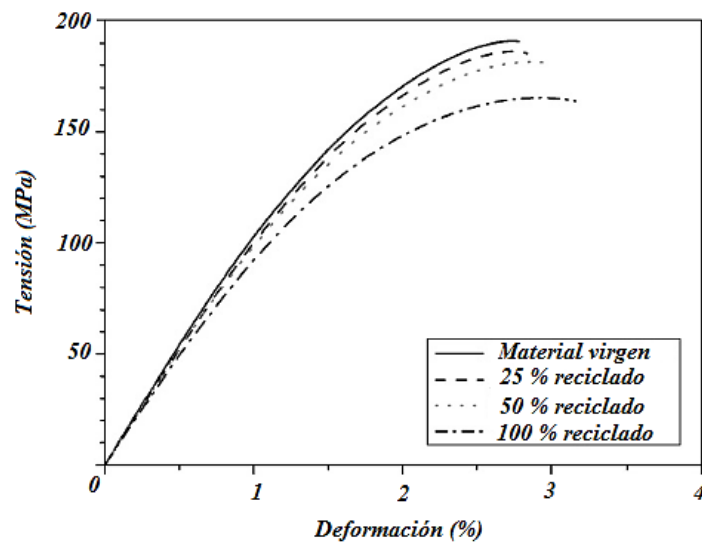
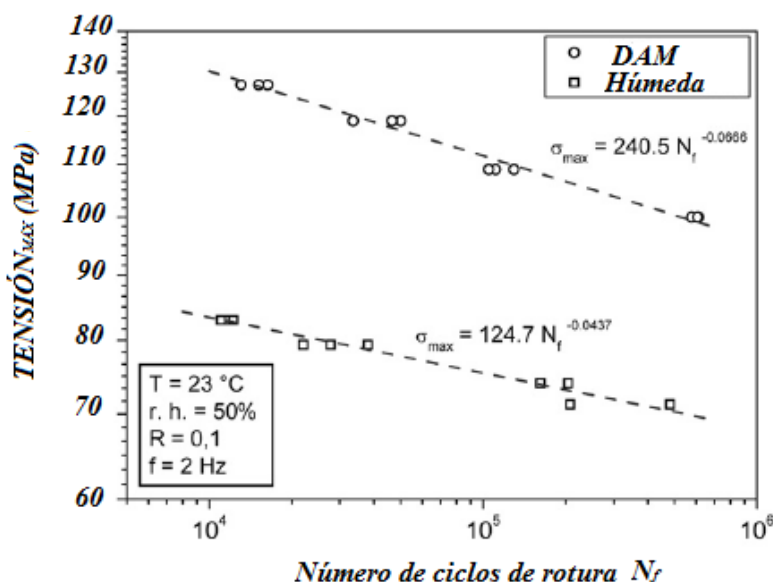
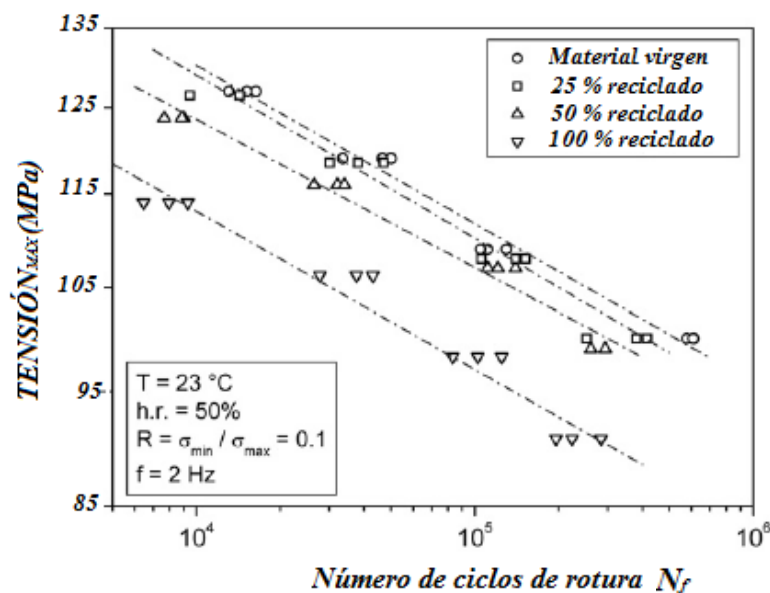


Figura 2.44.- Ensayo de tracción de la PA6.6GF35 con diferentes porcentajes de reciclado [93]

Por otra parte, estos mismos investigadores [102] llevaron a cabo ensayos de fatiga monótona para obtener las curvas S-N (Ver Figura 2.45) del material reciclado, en condición seca (DAM), en función del porcentaje de reciclado en la mezcla. Los resultados revelaron la disminución de la resistencia a fatiga con el aumento del porcentaje de material reciclado debido, principalmente, al acortamiento de la fibra. También investigaron el efecto del contenido de humedad, manifestando una considerable disminución en la resistencia a fatiga respecto a la del material seco (Ver Figura 2.46).

El efecto de la absorción de agua en el mecanismo de fatiga ha sido ampliamente descrito por otros autores [85] - [103]. El daño por fatiga se caracteriza por una gradual degradación de la unión entre las fibras y la matriz, empezando por los extremos de la fibra y propagándose a lo largo de las fibras. Estos huecos crecen y se fusionan, formando grietas que inician la propagación. Este proceso se acelera en la poliamida acondicionada, debido a la mayor ductilidad de la matriz por la absorción de agua. El aumento de la ductilidad es visible sobre las superficies de fractura, que se caracterizan por la gran deformación de la matriz, mientras que el mismo material en estado seco (DAM) muestra un comportamiento más frágil.



Una de las conclusiones derivadas de los estudios realizados hasta el momento por diversos autores, ha sido la variación de las propiedades mecánicas de la poliamida reforzada en función del acortamiento y de la disposición del refuerzo dentro de la matriz polimérica. En este sentido, Yuanxin Zhou y P.K. Mallick [104], en el mismo año, llevaron a cabo un estudio del efecto que provoca la anisotropía causada por la variación de la orientación del refuerzo, una línea de soldadura de material y la presencia de poros en la PA 6.6 con un 33% en peso de fibra corta de vidrio, en las propiedades a tracción y a la fatiga.

Tras el estudio advirtieron que el módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y a la fatiga fueron mayores en la dirección del flujo y menores en la dirección normal y con presencia de

línea de soldadura y poros. Igualmente Bernasconi et al. [105], un año después, efectuaron investigaciones equivalentes sobre muestras de PA 6 con un refuerzo del 30% en fibra corta de vidrio orientado a 0°, 30°, 60° y 90° de la dirección del flujo. Los datos experimentales obtenidos los contrastaron con valores pronosticados por un criterio de fallo derivado de la fórmula Tsai-Hill [106].

Los resultados mostraron valores decrecientes de módulo de elasticidad, resistencia a tracción y resistencia a la fatiga para valores crecientes del ángulo de orientación del refuerzo, como se puede ver en la Tabla 2.12. Esta investigación nos proporciona una primera idea del posible comportamiento mecánico de la poliamida reciclada si se produce desorientación de las fibras durante las sucesivas inyectadas en el proceso de reciclaje.

Tabla 2.12.- Propiedades mecánicas de la PA6GF30 en función del ángulo del refuerzo [105]

Ángulo fibras (°)	R. tracción (MPa)	M. de elasticidad (MPa)	A. rotura (%)	R. fatiga (MPa)
0	89,5 (±3,6)	4607 (±114)	6,47 (±0,73)	88,5
30	75,6 (±2,2)	3229 (±141)	9,82 (±0,52)	66,5
60	58,3 (±2,9)	2468 (±70)	9,97 (±1,85)	56,0
90	53,2 (±4,2)	2352 (±198)	10,98 (±0,44)	50,5

En 2013, Kuram et al. [107] reprocesaron poliamida 6 reforzada con fibra de vidrio hasta en 5 ocasiones investigando simultáneamente los factores óptimos de inyección para obtener las mejores propiedades mecánicas. Para este fin, emplearon el método estadístico Taguchi desarrollado para mejorar la calidad de los productos manufacturados. Como parámetros de control (inputs) se utilizaron el número de reciclajes, la temperatura y presión de inyección, la temperatura del molde y la presión de mantenimiento o postpresión. Utilizaron el análisis de la varianza (ANOVA) para determinar los efectos de los parámetros de control sobre las propiedades del material y mediante análisis de regresión, proceso estadístico para la estimación de las relaciones entre variables, predijeron la resistencia a la tracción, el límite elástico, la energía de impacto y la resistencia al impacto. Asimismo, caracterizaron cada reciclaje química, térmica y mecánicamente. Los resultados analíticos y experimentales mostraron una disminución en las propiedades mecánicas después de cada ciclo de reprocesamiento y concluyeron que el factor dominante en las propiedades era el número de reciclaje.

Otro aspecto significativo que se ha considerado en varias investigaciones [108] y [109] es el fenómeno del envejecimiento representado por la degradación de la matriz y de la interfase fibra-matriz por fenómenos oxidativos propiciados por las altas temperaturas y la contaminación por fluidos de servicio e impurezas.

Eriksson et al. [108] abordaron, en 1997, el efecto del envejecimiento térmico realizando ensayos acelerados, a 110, 140, y 170°C durante un máximo de 4000 horas en aire, sobre poliamida reciclada 6.6 sin reforzar y a 140°C para poliamida reciclada 6.6 reforzada con un 30 % en peso de fibra corta de vidrio, simulando las condiciones de servicio. Los resultados confirmaron que una exposición prolongada en un ambiente oxidativo a altas temperaturas causa cambios en las propiedades térmicas, químicas y mecánicas, empeorándolas respecto al material virgen. Por otro lado, el reprocesamiento provocó un incremento rápido de los grupos carbonilo en la matriz polimérica, una disminución de la temperatura de fusión y una disminución en el alargamiento a rotura, por el envejecimiento, en comparación con el material virgen.

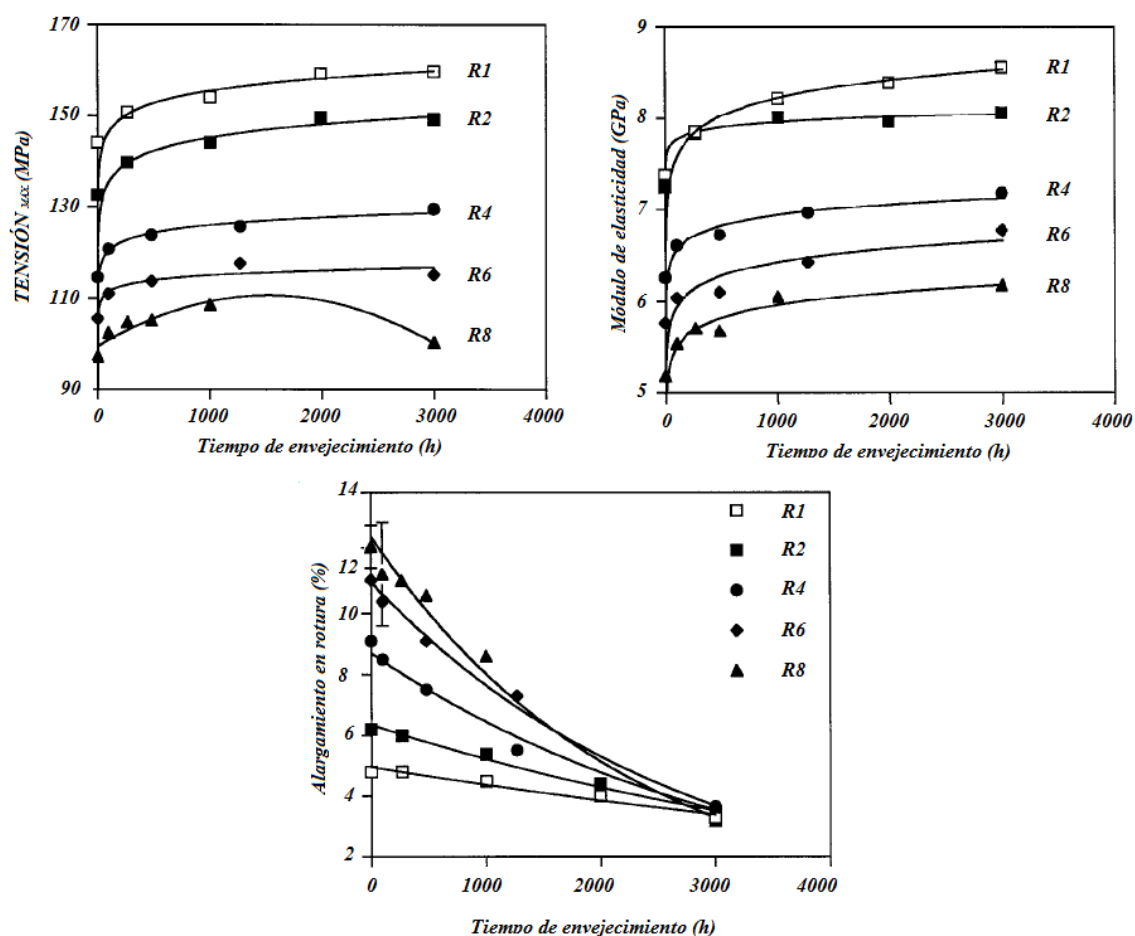


Figura 2.47.- Influencia del envejecimiento térmico a 140°C sobre las propiedades a tracción de la PA 6.6 reforzada reciclada [110]

Asimismo, estudiaron las propiedades mecánicas [110], mediante ensayos de tracción, del material reforzado reciclado hasta en siete ocasiones bajo los envejecimientos térmicos acelerados mencionados anteriormente. Los resultados indicaron que las propiedades de tracción de las muestras sin envejecer estaban estrechamente relacionadas con la longitud de la fibra y, la estabilidad térmica de la matriz, medida por análisis de Calorimetría diferencial de

barrido, disminuía como consecuencia de un número creciente de operaciones de moldeo. Los resultados (Ver Figura 2.47 para envejecimiento a 140°C y Figura 2.48 para envejecimiento a 110°C) indicaron que el reciclaje tiene una influencia negativa sobre las propiedades de la poliamida 6.6 sin reforzar y sin embargo, la reforzada con fibra de vidrio podía ser reciclada hasta cuatro veces sin deteriorarse significativamente.

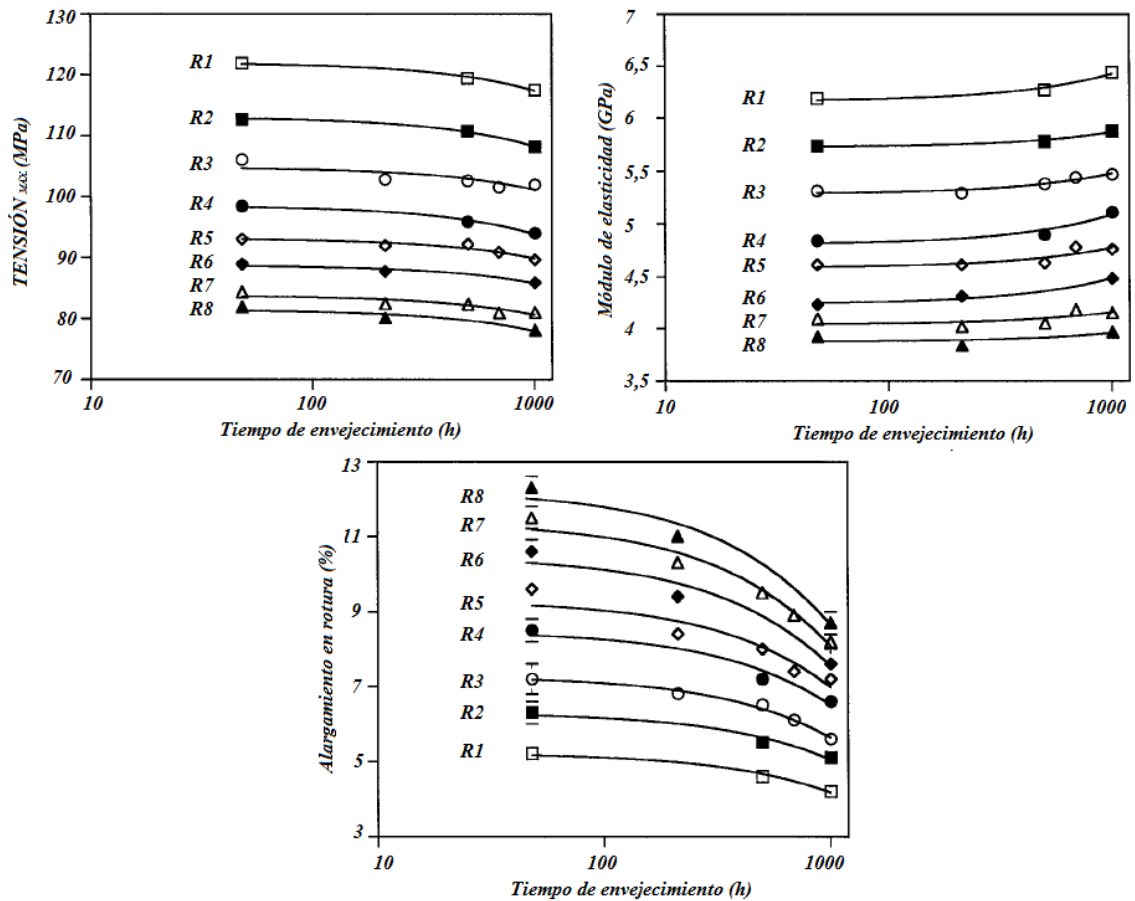


Figura 2.48.- Influencia del envejecimiento térmico a 110°C sobre las propiedades a tracción de la PA 6.6 reforzada reciclada [110]

Por tanto, el envejecimiento térmico en aire a 140°C durante un máximo de 3000 h y el envejecimiento a 110°C durante un máximo de 1000 h, no dieron lugar a ninguna diferencia significativa con respecto al comportamiento del material virgen, puesto que las diferencias relativas, en la resistencia a la tracción y módulo de elasticidad entre las muestras vírgenes (R1) y las recicladas (R2-R8), eran similares en los mismos tiempos de envejecimiento examinados. Estos resultados indican que el proceso inducido por acortamiento de la fibra controla las diferencias en las propiedades mecánicas a tracción.

Un año más tarde, Eriksson et al. completaron sus investigaciones [109] llevando a cabo ensayos de tracción, de impacto y de fluencia en flexión sobre la poliamida 6.6 reforzada reciclada (con un 25 % de material reciclado y con el 100% de material reciclado) y

envejecida, considerando otras condiciones diferentes a las ya estudiadas: 100, 140 y 160°C hasta un máximo de 7000 horas (envejecimiento térmico) y, 110°C en agua y glicol durante 1000 horas (envejecimiento en frío). Los resultados mostraron que el material envejecido 100% reciclado exhibió una fragilidad mayor en comparación con el virgen en ambos envejecimientos, debida a la degradación oxidativa y a la hidrólisis de la matriz polimérica. Las muestras con un 25% de material reciclado, presentaron una tasa de deterioro similar a la de las muestras vírgenes durante el envejecimiento térmico, pero peor durante el envejecimiento en frío. En general, ambos envejecimientos señalaron una reducción significativa, al principio, en la resistencia al impacto y en el alargamiento a la rotura, y más tarde, en la resistencia a la tracción. Los ensayos de fluencia indicaron que los materiales reciclados muestran una estabilidad dimensional reducida, debida al acortamiento del refuerzo. Por tanto, la resistencia a la fluencia, a la tracción y el módulo se vieron fuertemente afectados por el acortamiento en la longitud de la fibra.

Años más tarde, Gröning, M. y Hakkarainen, M. [111] determinaron la correlación entre el deterioro de las propiedades mecánicas y la formación de productos degradados por la termooxidación de la poliamida 6.6 reciclada hasta tres veces. Utilizaron las técnicas de Cromatografía de gases y Espectroscopía de masas para identificar los productos degradados y encontrar los cambios en los materiales reciclados en las primeras etapas de la termooxidación. Observaron que el mayor descenso en las propiedades mecánicas coincidía con el mayor incremento en la cantidad de productos degradados. Los materiales reciclados se oxidaban y perdían propiedades mecánicas más rápido que el material virgen. Por tanto, las mayores cantidades de productos degradados fueron encontrados en los materiales reciclados.

Por su parte, en 2002 Evora M.C. et al. [112] estudiaron los efectos de las radiaciones ionizantes en las propiedades térmicas de la poliamida 6 reciclada, simulando la exposición prolongada de este material reciclado a ambientes agresivos. La poliamida 6 reciclada fue irradiada con un haz de electrones de 1,5 MeV en diferentes dosis. Las propiedades térmicas de las muestras se determinaron por Termogravimetría, Calorimetría diferencial de barrido y Análisis dinámico mecánico (DMA). Observaron que las muestras irradiadas recicladas estuvieron sometidas a un proceso de reticulación.

Igualmente, Nunes dos Santos, W. et al. [113], en 2006, emplearon la técnica láser-flash para estudiar el efecto del reciclaje, en este caso, sólo sobre las propiedades térmicas (difusividad térmica, conductividad térmica y calor específico) de diferentes polímeros, entre ellos la poliamida 6.6. Los resultados experimentales mostraron un comportamiento térmico diferente de los polímeros reciclados en comparación con el material virgen correspondiente. El reprocesado causó una reducción del peso molecular de la poliamida reciclada, generando significantes diferencias estructurales en comparación con el virgen, que debería facilitar el

proceso de cristalización del polímero reciclado, produciendo mayores valores de difusión térmica.

Hasta ahora se ha observado que el proceso de reciclaje de las poliamidas tiene efectos negativos sobre sus propiedades, debido al acortamiento de la longitud de las fibras del refuerzo y a los procesos de degradación por termooxidación y fotooxidación de la matriz polimérica, durante su reprocesamiento. Tal vez unas cantidades apropiadas de aditivos y antioxidantes, junto a unos parámetros optimizados de procesamiento, pudieran hacer posible reciclar la poliamida sin pérdidas significantes de las propiedades mecánicas. No obstante, no son los únicos aspectos que pueden afectar negativamente al material reciclado, la presencia de impurezas durante el reprocesamiento puede ocasionar también pérdidas en las propiedades, como observó Eriksson, P.A., et al. [114]. Estos autores investigaron el efecto que pueden ocasionar la presencia de impurezas sobre las propiedades mecánicas y la fiabilidad, de la poliamida 6.6 con 30% en peso de fibra corta de vidrio reciclada. Las impurezas las simularon con trozos de fibra y restos de EPDM (caucho de etileno propileno dieno). Determinaron las propiedades a tracción y a impacto Charpy de muestras secas y con un 50% de humedad relativa sin entallar, considerando diferentes concentraciones y tamaños de impurezas. Los resultados arrojaron que las impurezas afectaban negativamente a las propiedades mecánicas, como se puede observar en la Tabla 2.13.

Tabla 2.13.- Influencia de impurezas simuladas sobre las propiedades mecánicas de la PA 6.6 [114]

Muestra	Impurezas (%)	Diámetro (μm)	A. rotura (%)	R. tracción (MPa)	Resistencia al impacto (kJ/m ²)	
			Seco	Seco	Seco	50% r.h.
1	–	–	4.4 ± 0.1	157.0 ± 0.3	59.1 ± 2.2	85.8 ± 4.6
2	0,01	106-212	4.2 ± 0.3	161.8 ± 0.5	67.2 ± 4.8	85.9 ± 3.8
3	0,01	425-590	4.0 ± 0.5	159.6 ± 1.1	61.4 ± 12.0	88.2 ± 7.3
4	0,1	2.8-100	4.3 ± 0.1	160.0 ± 0.6	63.5 ± 6.2	84.8 ± 5.7
5	0,1	106-212	4.2 ± 0.2	160.4 ± 0.9	62.7 ± 2.8	85.9 ± 34.2
6	0,1	425-590	3.4 ± 0.3	157.9 ± 2.1	66.7 ± 5.8	85.1 ± 4.9
7	1	0.4-19	4.4 ± 0.1	157.4 ± 1.0	60.5 ± 15.6	84.2 ± 11.6
8	1	2.8-100	4.4 ± 0.1	157.7 ± 0.6	62.2 ± 2.5	83.9 ± 3.1
9	1	106-212	3.9 ± 0.1	155.7 ± 0.5	60.1 ± 3.4	82.8 ± 3.4
10	1	425-590	3.0 ± 0.2	153.8 ± 1.5	59.5 ± 5.6	73.0 ± 7.8
11	10	0.4-19	3.8 ± 0.1	159.8 ± 0.6	61.3 ± 1.8	81.3 ± 3.7

Por otra parte, cabe destacar que los propios fabricantes de poliamida reforzada indican sus recomendaciones de uso respecto al material reciclado. Dupont señala en su guía de inyección [115], restringir los niveles de sustitución del material virgen a un máximo del 50% o, preferiblemente, al 25%. Además comenta que las propiedades finales de las piezas moldeadas se encuentran más afectadas por la calidad y número de reinyecciones que por el porcentaje de sustitución por material triturado.

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA PA 6.6 RECICLADA REFORZADA CON FV CORTA

Como se ha puesto de manifiesto en el capítulo anterior de esta tesis, las placas acodadas están conformadas en poliamida 6.6 reforzada con fibra de vidrio corta, un material que posee un alto valor económico y que, en la actualidad, no existe política alguna o normativa interna del Administrador de Infraestructuras Ferroviarias (ADIF) relacionada con la posible recuperación y reutilización. Luego, se hace necesario llevar a cabo un análisis previo exhaustivo del comportamiento mecánico de la poliamida 6.6 reciclada reforzada con fibra corta de vidrio, para verificar que la reutilización de este valioso material es viable y, así, poder establecer un protocolo de actuación.

En este sentido, la primera medida fue recopilar placas acodadas ligeras A2, procedentes de diversas empresas transformadoras de plástico de España homologadas por ADIF para suministrar este material de vía. Estas placas representaron un material de suministro no válido, es decir, placas inyectadas para la puesta a punto de la máquina inyectora y piezas rechazadas en los controles de calidad (mal llenado, contracción defectuosa, cotas fuera de tolerancia, etc.). Estas placas acodadas se han identificaron como “Piezas defectuosas (D)”.

Una vez conseguido el material de investigación, se procedió a definir y estructurar el proceso de reciclaje al objeto de establecer un protocolo de actuación capaz de ser reproducido fuera del laboratorio bajo condiciones industriales.

Para ello, en este capítulo se establecen inicialmente las pautas para la obtención del material en granza para, posteriormente, definir los parámetros de presión y temperatura de inyección,

así como el tiempo de secado previo, óptimos para garantizar la consecución de piezas aptas para su reutilización por reciclado sucesivo.

Por otro lado, se analizan las causas microestructurales que justifican la modificación del comportamiento mecánico en el material reciclado y que limita la reiteración de reciclado en placas acodadas de sujeción de vía de ferrocarril.

3.1.- PROCESO DE RECICLAJE DE LAS PLACAS ACODADAS

El proceso de reciclaje se inicia con la preparación del material que consta de las etapas de limpieza, secado y trituración previas a su inyección.

La limpieza es fundamental puesto que la presencia de impurezas de cualquier índole puede ocasionar problemas en el cilindro y en la boquilla de la máquina de inyección, además de introducir heterogeneidades en la propia pieza. Por tanto, se realizó una limpieza manual con una pistola de aire comprimido, en todas las placas acodadas procedentes de los suministradores homologados por ADIF. Esta técnica resultó suficiente dado que las piezas nunca entraron en servicio.

Por otro lado, la inyección se debe realizar con el material perfectamente seco para evitar burbujas de vapor creadoras de poros en el producto final y problemas de cavitación en el cilindro de inyección cuando se alcancen temperaturas superiores a los 100°C. En este caso, el contenido de humedad es un parámetro particularmente importante ya que la poliamida es higroscópica y puede absorber humedad de la atmósfera. Si no se elimina, puede llegar a reaccionar químicamente (hidrólisis) con la poliamida rompiendo los enlaces covalentes de las cadenas moleculares. Como consecuencia disminuye el peso molecular y la viscosidad, modificando así sus propiedades. De igual importancia, es tener en consideración la sensibilidad de la poliamida bajo estados térmicos en el tiempo, como es el caso del tiempo necesario para secar el material, requisito indispensable para la inyección, sin que sufra un cambio en su estructura. Esta circunstancia se analizará en detalle a lo largo de este capítulo.

Antes de triturar las placas, se cortaron con una sierra eléctrica para reducir su tamaño original y facilitar su molienda en un molino recuperador de materiales termoplásticos, marca Mateu y Solé, S.A. modelo 19/25 M5-5 insonorizado con cuchillas de acero endurecido y dotado de tamices que reducen las partículas al tamaño de 5-6 mm, equivalente al del gránulo de la materia prima o granza original (Figura 3.1). Hay que tener en cuenta, que tamaños muy pequeños de partícula absorben rápidamente humedad y desarrollan carga electrostática que

puede atraer contaminantes. La granza triturada se mantuvo almacenada en un recipiente estanco a temperatura ambiente hasta su inyección.

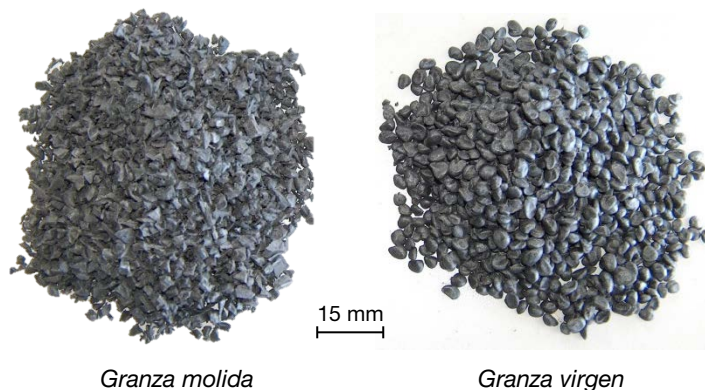


Figura 3.1.-Tamaño de grano de la placa triturada

En el proceso de reinyección, las condiciones de inyección influyen, de forma notoria, en la calidad de las piezas moldeadas (densidad, viscosidad, aspecto superficial, estabilidad dimensional, etc.) y, por tanto, en sus propiedades. Una buena definición de cada uno de los parámetros principales del proceso de inyección, se hace necesaria para asegurar la integridad de las piezas y garantizar condiciones de trabajo reproducibles, capaces de obtener piezas con propiedades optimizadas y siempre comparables.

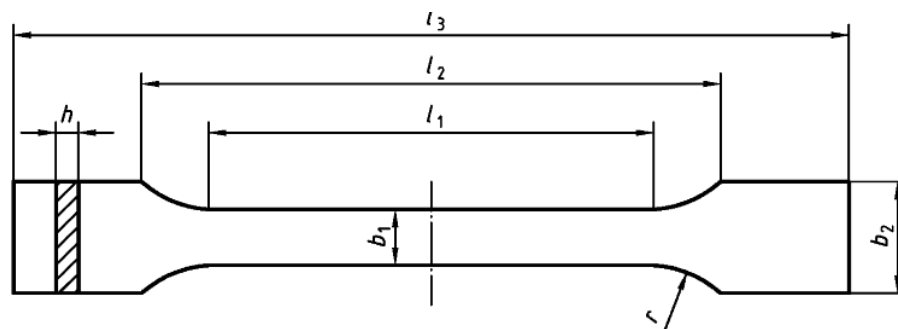
Para determinar las condiciones de procesado óptimas, no sólo hay que tener en cuenta la naturaleza de los polímeros a inyectar, sino también los modificadores, aditivos, y demás componentes añadidos, que poseen sus propias propiedades térmicas. Las propiedades físicas de fusión tales como el ratio de cristalinidad, el calor específico y latente, el volumen específico o la viscosidad dictaminan el modo del proceso de moldeo. En esta investigación, no se añadieron aditivos estabilizantes, antioxidantes, agentes adherentes u otro tipo de productos que ayudasen a no degradar el material o mejorar sus propiedades, es decir, sólo se inyectó material triturado. Por lo tanto, sólo se tuvieron en cuenta las propiedades de fusión de la poliamida 6.6 reforzada con fibra de vidrio corta original de las placas.

El proceso de moldeo así como el estudio de los parámetros adecuados para la inyección del material reciclado se llevaron a cabo tomando como referencia las directrices establecidas en las Normas UNE-EN ISO 294-1:1999 [116], 294-3:2003 [117], 1874-2:2007 [118], 3167:2003 [119] y 11403-1:2003 [120]. Asimismo, se tuvieron en cuenta las condiciones de inyección publicadas por fabricantes de poliamida 6.6 reforzada [115] y [121], las especificaciones de la máquina inyectora y las variables de inyección publicadas por otros investigadores [90], [102] y [108].

El estudio de los parámetros óptimos se realizó inyectando probetas normalizadas de tracción en forma halterio del tipo B, según la Norma española UNE-EN ISO 527-4 [122], y de impacto

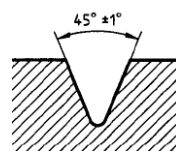
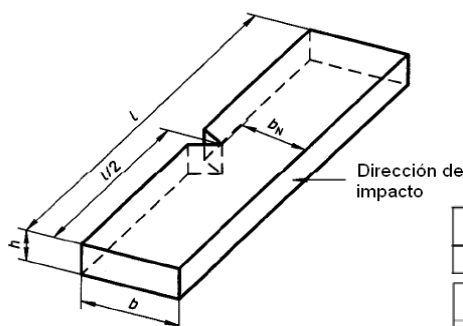
Charpy, según la Norma UNE-EN ISO 179-1 [123], con el material triturado defectuoso (D). La fibra de vidrio se orientó en la dirección del eje de la probeta durante el proceso de la inyección dado que el material se incorporó desde los extremos de la misma. Las dimensiones de las probetas se muestran en la Figura 3.2. El equipamiento utilizado para la inyección de las probetas fue:

- Una máquina inyectora Arburg Allrounder modelo 221K de 35 toneladas de fuerza de cierre y 49 cm³ de capacidad de inyección, mostrada en la fotografía de la Figura 3.3.a
- Un molde ISO del tipo A de dos cavidades con canal de alimentación en forma de Z (Ver Figura 3.3.b).
- Postizos para los hombros de las probetas de tracción para inyectar las probetas de impacto, de tipo Charpy y sin entalla, la cual se genera con posterioridad de forma mecánica.



Medidas en milímetros

L_3	Longitud total	170
L_1	Longitud de la parte estrecha con bordes paralelos	$80 \pm 0,5$
r	Radio	≥ 60
b_2	Anchura en los extremos	$20 \pm 0,2$
b_1	Anchura en la parte estrecha	$10 \pm 0,2$
h	Espesor	$4 \pm 0,2$
L_2	Distancia inicial entre las partes paralelas anchas	130 ± 1



Tipo de probeta	Longitud l	Anchura b	Espesor h	Distancia entre apoyos L	
1	80 ± 2	$10,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$	$62^{+0,5}_{-0,0}$	
Designación del método	Tipo de probeta	Dirección de impacto	Tipo de entalla	Radio del fondo de la entalla	Anchura remanente, b_2 , en la base de la entalla
ISO 179-1/1eA	1	cara estrecha	A	$0,25 \pm 0,05$	$8,0 \pm 0,2$

Figura 3.2.- Probetas normalizadas de tracción e impacto Charpy entalladas

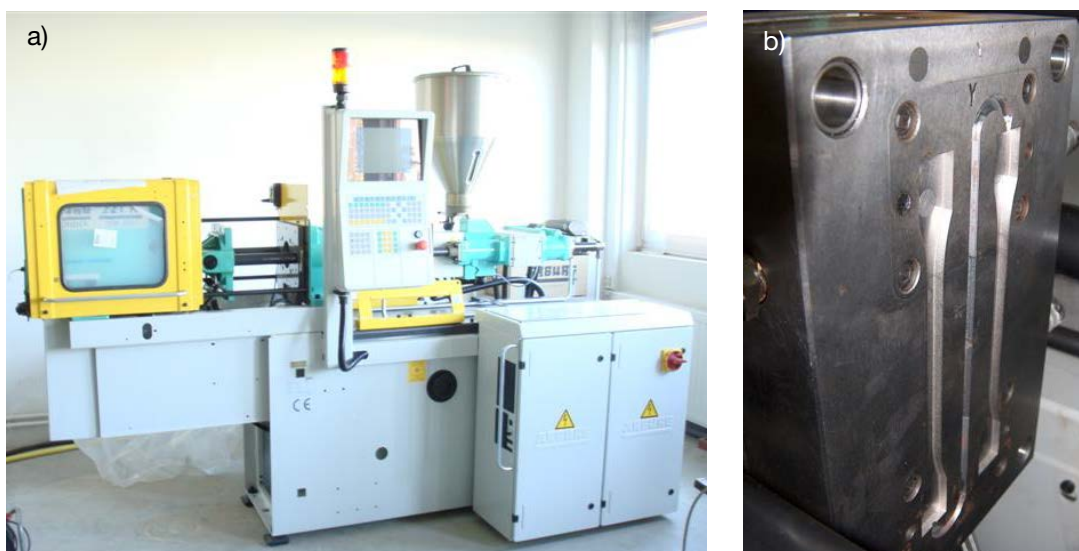


Figura 3.3.- Máquina de inyección y molde utilizados

El rango de valores en las que oscilan las condiciones para el moldeo por inyección de probetas de poliamida 6.6 establecidas en las Normas UNE-EN ISO 1874-2 y UNE-EN ISO 294 teniendo en cuenta un índice de viscosidad ≤ 160 mg/l y un contenido en carga $\leq 50\%$, por los fabricantes y por otros autores son:

Temperatura de fusión: 280-305 °C

Temperatura del molde: 50-110 °C

Presión de mantenimiento o postpresión: 50-1000 bar

El rango de valores de las variables establecidas, en esta tesis, para el proceso de reinyección fueron los siguientes:

Tiempo de secado (t_s): 3, 7 y 10 días.

Temperatura de inyección (T): 290-320°C, incrementos de 5°C.

Presión de inyección (P): 1600 - 2000 bar, en incrementos de 200 bar.

Valores de presión de mantenimiento o postpresión (P_m), graduales recomendados por el fabricante de la máquina inyectora: para $P = 1600$ bar \rightarrow (40/300/400) bar

$P = 1800$ bar \rightarrow (50/400/500) bar

$P = 2000$ bar \rightarrow (100/600/700) bar

Una vez expulsadas las probetas del molde, se dejaron enfriar gradualmente hasta temperatura ambiente. El control de calidad de inyección se realizó con la verificación ponderal de las probetas normalizadas inyectadas que, en estado DAM (dry as moulded), su masa se encuentra en el intervalo de $13 \pm 0,195$ g. La masa es un indicador fundamental de la calidad de fabricación en el sector industrial de la transformación del plástico puesto que de forma directa establece un índice de la compactación de las piezas tras el proceso de

inyección. Posteriormente se protegieron de la exposición atmosférica introduciéndolas en un desecador con gel de sílice como desecante.

3.2.- OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE REINYECCIÓN

Establecidas las variables a estudiar en la reinyección se procedió a buscar los valores que optimizan este proceso, tomando como referencia las propiedades físicas y mecánicas obtenidas en cada caso y que a continuación se describen.

3.2.1.- TEMPERATURA DE INYECCIÓN

Se realizó una primera serie de inyectadas en las que se fue variando la temperatura a lo largo del cilindro. Cada una de las inyectadas se identificó por medio de la temperatura en la boquilla (T_1), de forma que el resto de temperaturas a lo largo del cilindro disminúan de forma gradual. Se comenzó con la temperatura empleada para la granza sin reciclar, 290°C, y se alcanzaron los 320°C con intervalos de 5°C, como se puede visualizar en la Figura 3.4.

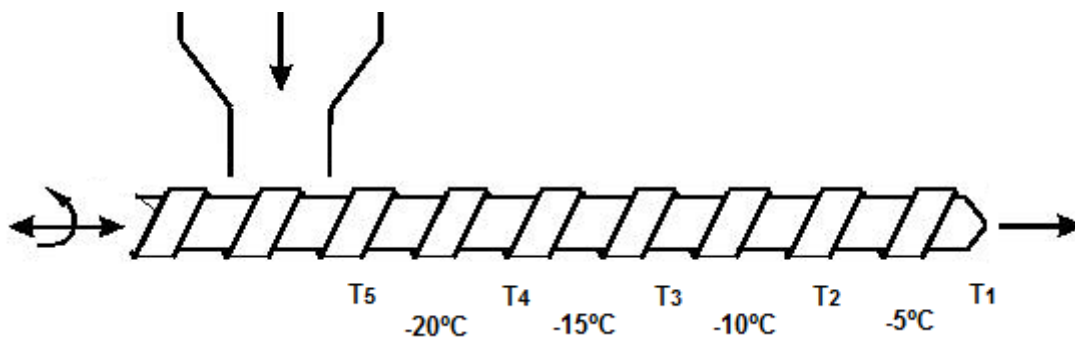


Figura 3.4.- Distribución de las temperaturas de inyección a lo largo del cilindro de inyección

La evaluación de la influencia de la temperatura de inyección se llevó a cabo mediante ensayos físicos (número de viscosidad) y mecánicos (tracción e impacto Charpy). Estos ensayos fueron elegidos porque de una forma rápida y sencilla proporcionan la información necesaria para poder establecer criterios de selección.

En este análisis, se mantuvieron constantes las presiones de inyección en los valores de 1800 bar con postpresiones de 40/300/400 bar recomendados por el fabricante de la máquina de inyección, y la granza triturada se secó durante 2 días en estufa a 100°C según lo establecido en la Especificación Técnica de las placas acodadas [49].

ENSAYO DE NÚMERO DE VISCOSIDAD

La viscosidad está inversamente relacionada con el peso molecular medio del polímero, por lo tanto, influye directamente sobre las condiciones de procesado del polímero. Durante los procesos de plastificación, dentro del husillo de inyección, se producen cambios debido a roturas de cadenas moleculares por cizallamiento o excesos de temperatura, por lo que la viscosidad se ve afectada. Además, los materiales de relleno y refuerzo influyen de modo irregular en la misma.

Para obtener el número de viscosidad se aplicaron las directrices marcadas en la Norma UNE-EN ISO 307 [124] empleando un viscosímetro UBBELOHDE del tipo 0b y código 37046 (catálogo Protón) con boletín de calibrado e intervalo en centistokes de 1 a 5, que cumple las exigencias planteadas en la Norma ISO 3105 [125].

El viscosímetro UBBELOHDE se fundamenta en el método capilar, que consiste en hacer fluir una solución de poliamida a través de un tubo capilar en posición vertical por efecto de la gravedad, sin que sobre él se ejerza ninguna otra fuerza, y en régimen de flujo estacionario. En tales condiciones, la presión que hace fluir al líquido compensa exactamente a la fuerza de rozamiento por unidad de superficie y, en consecuencia, su velocidad es constante con el tiempo para una posición radial dada. La viscosidad se determina midiendo el tiempo que tarda en caer el volumen de la disolución a través del tubo capilar desde una marca a otra. La disolución se preparó disolviendo una cantidad conocida de poliamida (m_c) en 50 ml de ácido fórmico al 90% (m/m) \pm 0,15% (m/m). La cantidad de poliamida necesaria (m_c), en miligramos, para disolver y realizar el ensayo se calculó con la siguiente ecuación (3.1):

$$m_c = \frac{250}{1 - \frac{W(\%)_1 + W(\%)_2 + W(\%)_3}{100}} \quad (3.1)$$

donde:

$W(\%)_1$: es el contenido en agua de la muestra, expresado como porcentaje en masa. En este caso, el valor fue del 0% ya que la poliamida se caracterizó seca.

$W(\%)_2$: es el contenido en materiales inorgánicos de la muestra, caso de la fibra de vidrio, expresado como porcentaje en masa (35% como valor nominal).

$W(\%)_3$: es el contenido en otros materiales ya sean polímeros o aditivos, expresado como porcentaje en masa. Se consideró un 0,5%, valor medio declarado en las hojas técnicas del fabricante de la materia prima, y aportadas por los transformadores o inyectores de las placas acodadas.

Con cada muestra de poliamida, se llevaron a cabo, como mínimo, dos determinaciones de número de viscosidad, usando cada vez una solución nueva, hasta que dos valores sucesivos cumplieron el requisito de repetibilidad correspondiente al disolvente utilizado, que para este caso se estableció en una diferencia del 2 %.

El cálculo del número de viscosidad (VN), expresado en mililitros por gramo, se determinó a partir de la expresión (3.2):

$$VN = \left(\frac{t}{t_0} - 1 \right) \frac{1}{\ell_p} \quad (3.2)$$

donde:

t: es el tiempo de flujo de la solución (s).

t₀: es el tiempo de flujo del disolvente (s).

ℓ_p: es la concentración del polímero, en gramos por mililitro de solución. En este caso, fue 0,005 g/ml.

En la gráfica de la Figura 3.5 se representa la evolución del número de viscosidad en función de la temperatura en la boquilla del cilindro de la inyectora (T₁), justo a la entrada del material en la cavidad del molde. Se comprueba que se produce un máximo del número de viscosidad entre 300 y 305°C, y a partir de ese punto la viscosidad decrece acusadamente, reflejando una degradación sufrida por la poliamida en el proceso de inyección.

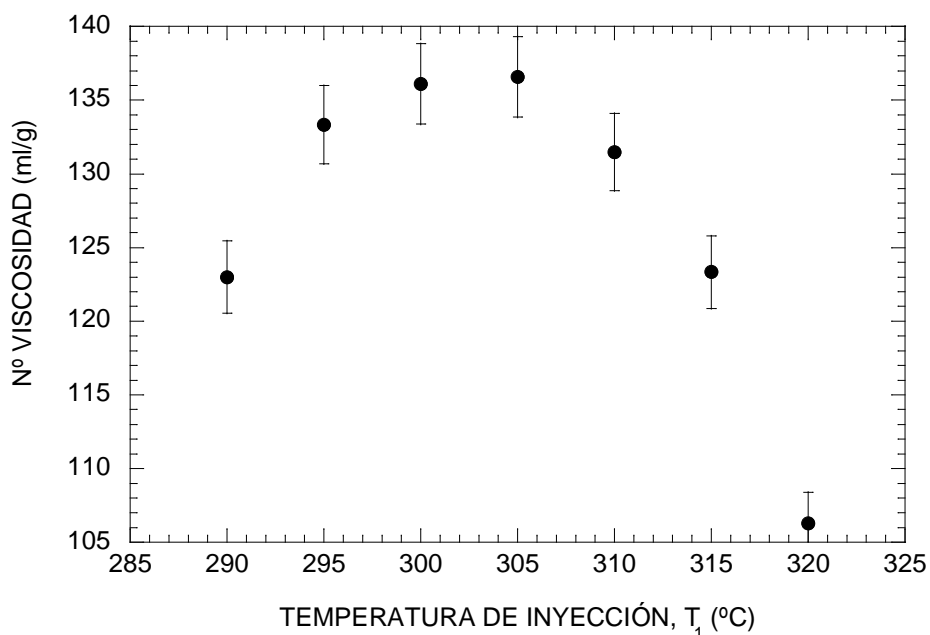


Figura 3.5.- Influencia de la T^a de inyección (T₁) en el número de viscosidad

ENSAYO DE TRACCIÓN SIMPLE

El ensayo de tracción consistió en aplicar, sobre las probetas, un esfuerzo por medio del actuador de la máquina de ensayos trabajando en control de posición, a una velocidad de 1 mm/min, hasta obtener la rotura de las mismas [122]. Los ensayos se realizaron en una máquina servohidráulica universal, marca INSTRON 8501 dotada de una célula de carga de ± 100 kN de capacidad. La medida del alargamiento de la probeta se efectuó por medio de la apertura de un extensómetro marca INSTRON, modelo 2620-604 con un rango de (+12,5 a -2,5) mm. Para la ejecución de los ensayos se empleó el software Wavemaker, versión 7.1.0 de INSTRON, para el control de la máquina y el software PCD 2K, versión 1.1.0.379 de SERVOSIS, para el registro continuo de los valores de carga y deformación.

Los ensayos se realizaron bajo unas condiciones de temperatura de $23\pm 2^\circ\text{C}$ y al $50\pm 5\%$ de humedad relativa según marca la normativa de referencia [118]. Para cada una de las condiciones se ensayaron 3 probetas.

En la Figura 3.6 se observa el comportamiento general tensión – deformación mostrado por el material, donde se indican los parámetros determinados en cada ensayo a las diferentes temperaturas de inyección.

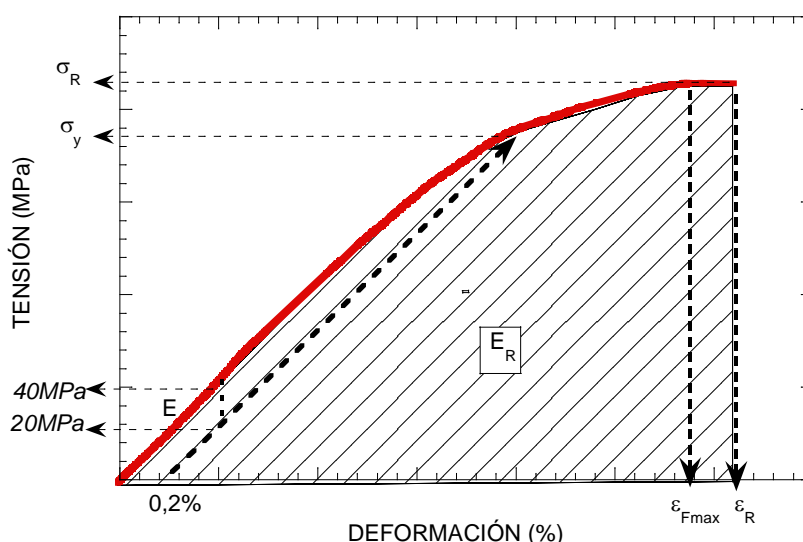


Figura 3.6.-Curva típica de un ensayo de tracción. Parámetros determinados

Los resultados de los ensayos de tracción se muestran en las figuras siguientes. Se puede apreciar en la Figura 3.7, que representa la deformación bajo carga máxima (ϵ_{Fmax}) y la deformación en rotura (ϵ_R) para cada una de las temperaturas de inyección consideradas, que no se observan grandes diferencias entre las temperaturas analizadas.

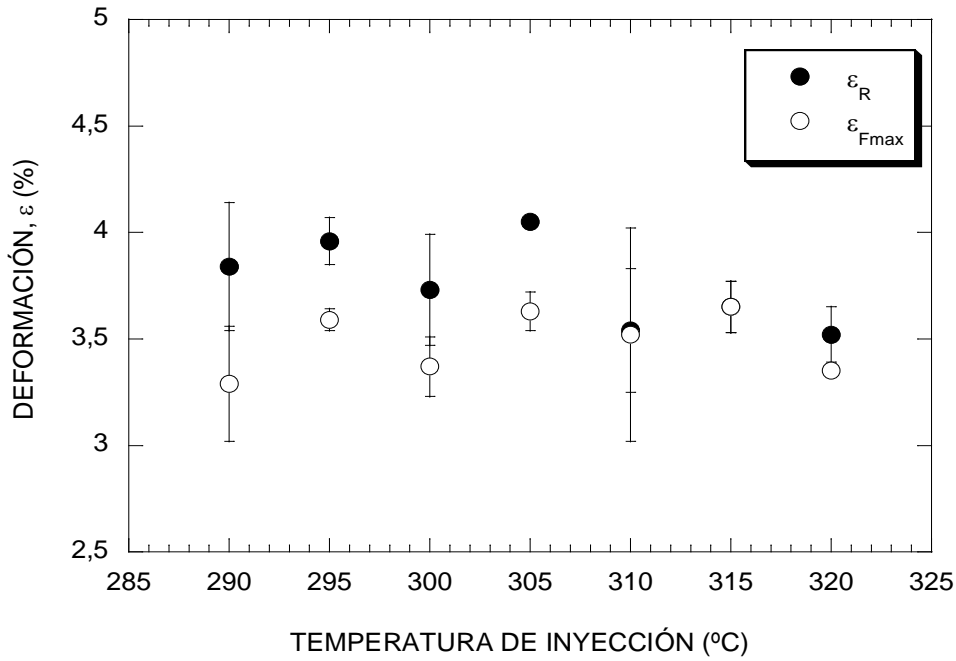


Figura 3.7.- Influencia de la T^a de inyección en la deformabilidad del material (E. tracción)

Respecto a los parámetros resistentes, es el límite elástico al 0,2% de deformación el parámetro que disminuye para temperaturas superiores a los 310°C, mientras que la resistencia a tracción se mantiene prácticamente constante en todo el rango de temperaturas de la boquilla analizado (Figura 3.8).

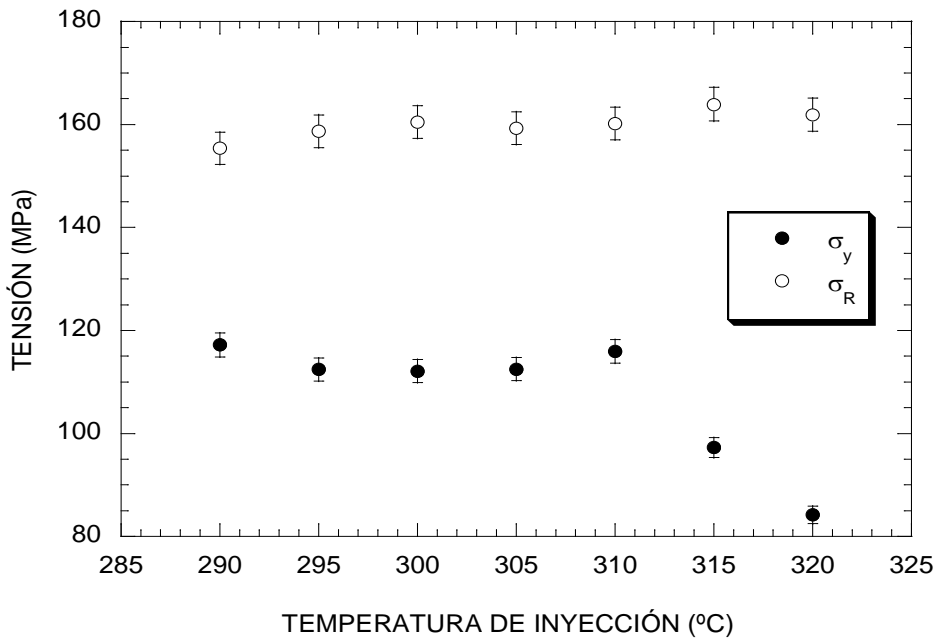


Figura 3.8.- Influencia de la T^a de inyección en la resistencia a tracción del material

El módulo de elasticidad, como puede verse en la Figura 3.9, es un parámetro que no se ve afectado por la temperatura de inyección en el rango analizado mostrándose únicamente una pequeña dispersión.

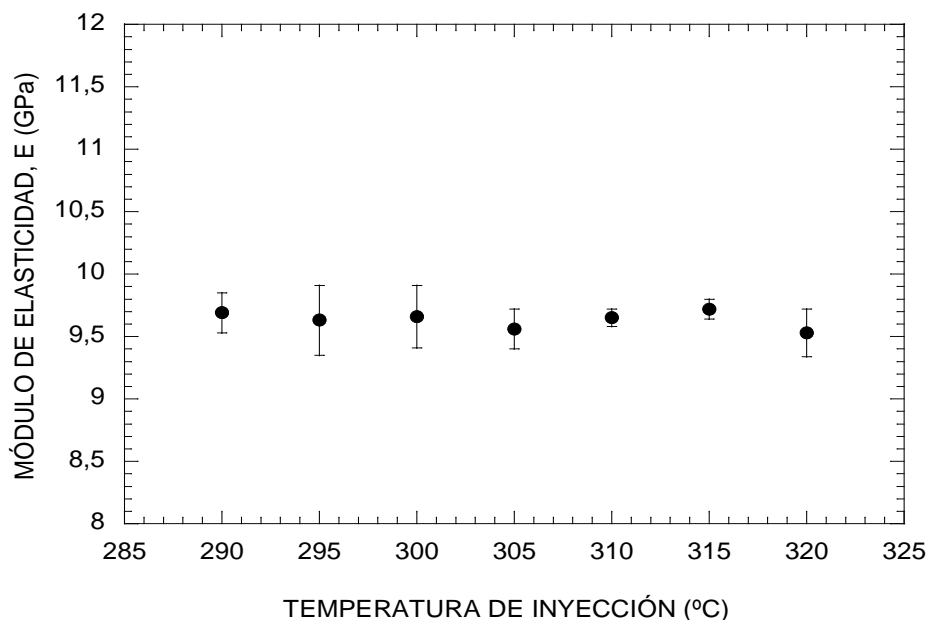


Figura 3.9.- Influencia de la T^a de inyección en el módulo de elasticidad (E. tracción)

Por último, la energía absorbida por el material hasta rotura medida a partir del área encerrada bajo la curva tensión – deformación, y que sirve como índice de la tenacidad del material revela una tendencia a disminuir con el incremento de la temperatura (Figura 3.10).

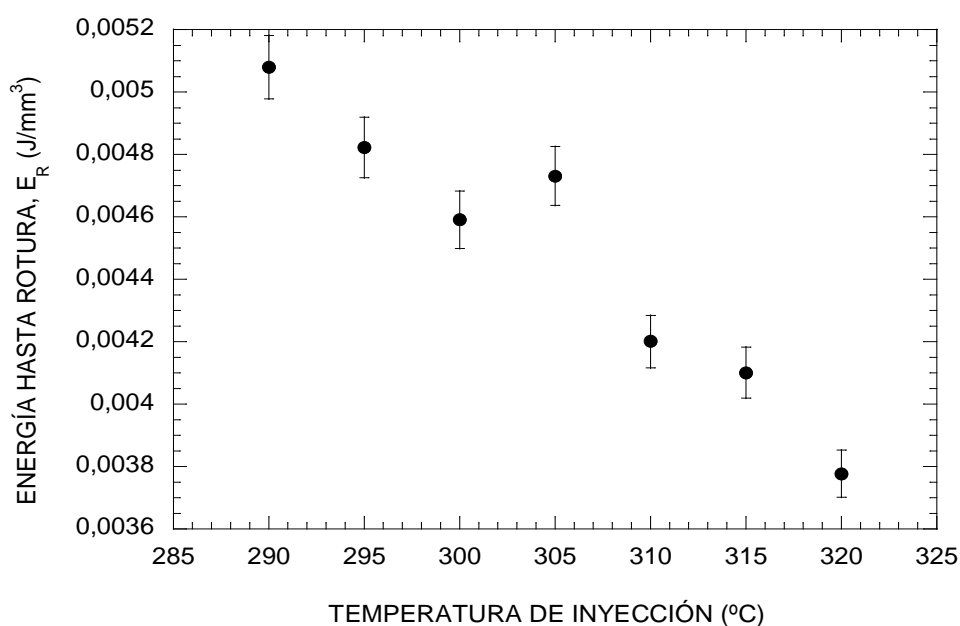


Figura 3.10.- Influencia de la T^a de inyección en la energía hasta rotura en tracción

ENSAYO DE IMPACTO PÉNDULO CHARPY

La resistencia al impacto de los materiales de naturaleza polimérica, que está relacionada con su tenacidad, mide la cantidad de energía que pueden absorber antes de fracturarse súbitamente. Entre los factores que contribuyen a modificar el modo de fractura se encuentran [126]:

- *La velocidad de aplicación de la carga*, la cual se controla variando el ángulo del martillo. A bajas velocidades, materiales relativamente frágiles pueden presentar un buen comportamiento al impacto, mientras que a altas velocidades incluso los materiales muy dúctiles pueden presentar un aspecto frágil.
- *La presencia de concentradores de tensiones*, lo cual se logra mecanizando una entalla en la probeta del material a estudiar. El resultado del ensayo se ve afectado tanto por la longitud como por el radio de entalla. Cuanto mayor sea el radio de curvatura en la base de la entalla, esta tendrá menor concentración de esfuerzos y, por lo tanto, se obtendrá un valor mayor de energía de impacto.
- *La exposición a diferentes temperaturas*. El aumento progresivo de la temperatura provoca un aumento de la energía de impacto, hasta estabilizarse para determinados valores de energía.
- *La morfología del material compuesto*: la orientación de las cadenas poliméricas en la muestra, el grado de cristalinidad, el tamaño de las esferulitas, y la cantidad y distribución del refuerzo.
- *Las condiciones de procesamiento*. Condiciones no adecuadas de procesamiento como la aplicación de la presión de compactación pueden llegar a disminuir la tenacidad del polímero o pueden actuar como acumuladores de esfuerzos. Las elevadas temperaturas pueden ocasionar la degradación del material.

En esta tesis se utilizó un péndulo de impacto Charpy (IMPACTOR II tipo 7613.000 s/n 21581 de INSTRON), equipado con un martillo instrumentado de 5 J y un software VisualIMPACT 0710.680MN1, versión 6.3 de Ceastview, para el tratamiento de resultados. Se aplicó la metodología establecida en las Normas Europeas UNE ISO 179-1/2 [123] [127] para la determinación de las propiedades de impacto a partir de diagramas fuerza-flexión. Esta técnica consiste en golpear mediante una masa que está acoplada al extremo de un péndulo a una altura inicial, una probeta que se encuentra apoyada en sus extremos. La masa impacta perpendicularmente en la mitad del dorso de la cara entallada de la probeta normalizada, fracturándola por su flexión a alta velocidad de deformación. Conociendo la masa del péndulo y la diferencia entre la altura inicial y la final tras el impacto del mismo, se puede medir la energía absorbida en el proceso de fracturación.

Los parámetros de ensayo empleados en esta caracterización fueron los siguientes:

- ◆ Tipo de impacto: Instrumented CHARPY ISO 179
- ◆ Velocidad de impacto: 2,90 m/s
- ◆ Longitud nominal martillo: 229,7 mm
- ◆ Ángulo de impacto: 150 °
- ◆ Masa de impacto: 1,19 kg
- ◆ Distancia entre mordazas: 62 mm

Los ensayos se realizaron a la temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ y al $50\pm 5\%$ de humedad relativa. En la Figura 3.11 se representa un diagrama típico fuerza – flexión a partir del cual se determinan los valores de resiliencia. Los resultados obtenidos en los ensayos de impacto Charpy, Figura 3.12, corroboran los resultados obtenidos anteriormente, de forma que se observa una disminución de la energía absorbida con el incremento de la temperatura de inyección, especialmente a partir de los 310°C .

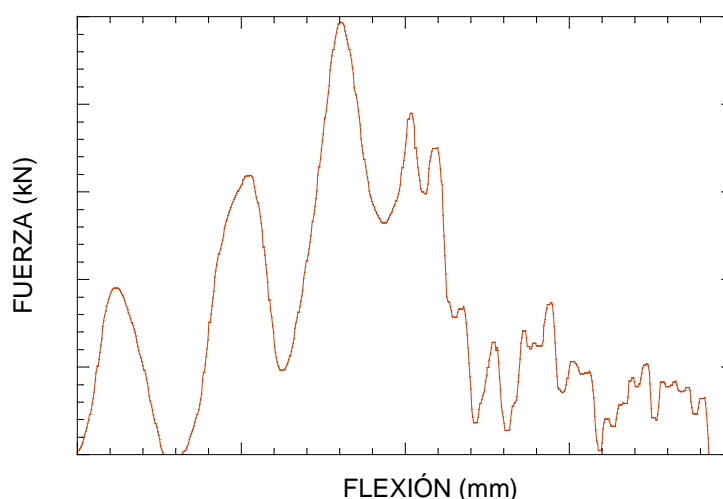


Figura 3.11.-Curva típica de un ensayo de impacto Charpy de un polímero reforzado con fibra

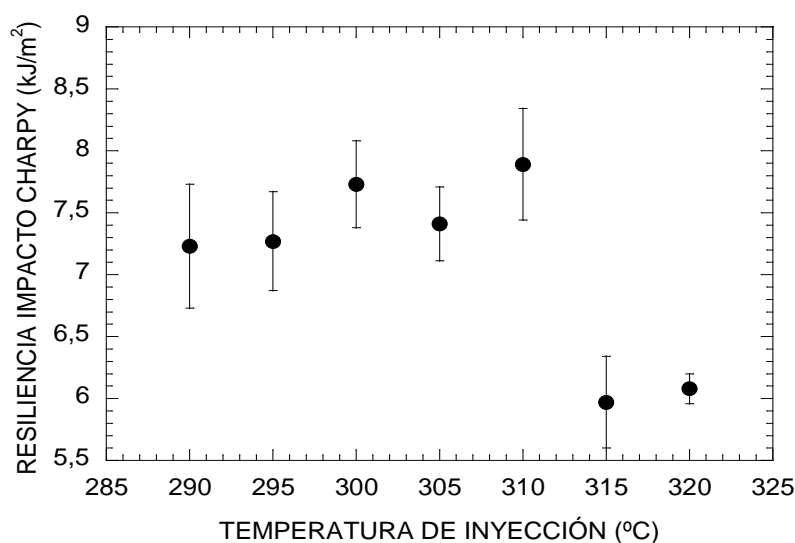


Figura 3.12.- Influencia de la T^{a} de inyección en la resiliencia

Por tanto, a partir de los resultados obtenidos de las propiedades físicas y mecánicas, se elige la temperatura de inyección de 300°C, por tratarse de la menor de las temperaturas que mantiene todos los parámetros analizado en valores máximos.

3.2.2.- PRESIÓN DE INYECCIÓN

El siguiente parámetro del proceso analizado fue la presión de inyección. Con objeto de verificar su efecto en la calidad del producto obtenido se fijó la temperatura de inyección en 300°C y se procedió a modificar sus valores como se indica a continuación:

- Presiones bajas: presión de inyección de 1600 bar con presiones de mantenimiento de (40/300/400) bar.
- Presiones medias: presión de inyección recomendada de 1800 bar con presiones de mantenimiento de (50/400/500) bar.
- Presiones altas: presión de inyección de 2000 bar con presiones de mantenimiento de (100/600/700) bar.

ENSAYO DE NÚMERO DE VISCOSIDAD

Los resultados obtenidos en el número de viscosidad se reflejan en la Figura 3.13 donde se puede comprobar que a medida que la presión se aleja de la recomendada por el fabricante de la máquina inyectora (1800 bar), tanto en un sentido como en el otro, se produce un descenso de la viscosidad.

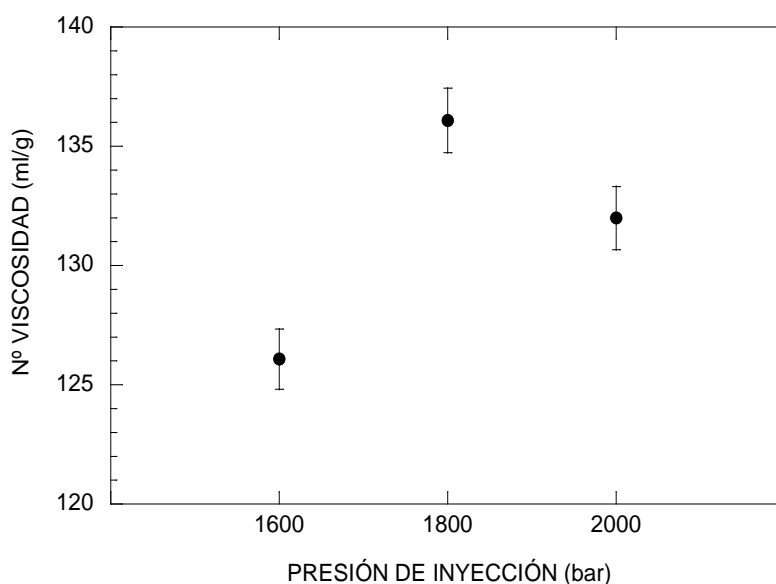


Figura 3.13.- Evolución del número de viscosidad en función de la presión de inyección

ENSAYO DE TRACCIÓN SIMPLE

Por otro lado, los parámetros resistentes de tracción (σ_y y σ_R) no muestran importantes variaciones con la modificación de la presión. Se aprecia un ligero incremento en la deformación en rotura (ϵ_R), que lleva asociado un leve incremento en la energía hasta rotura (E_R) (Figura 3.14).

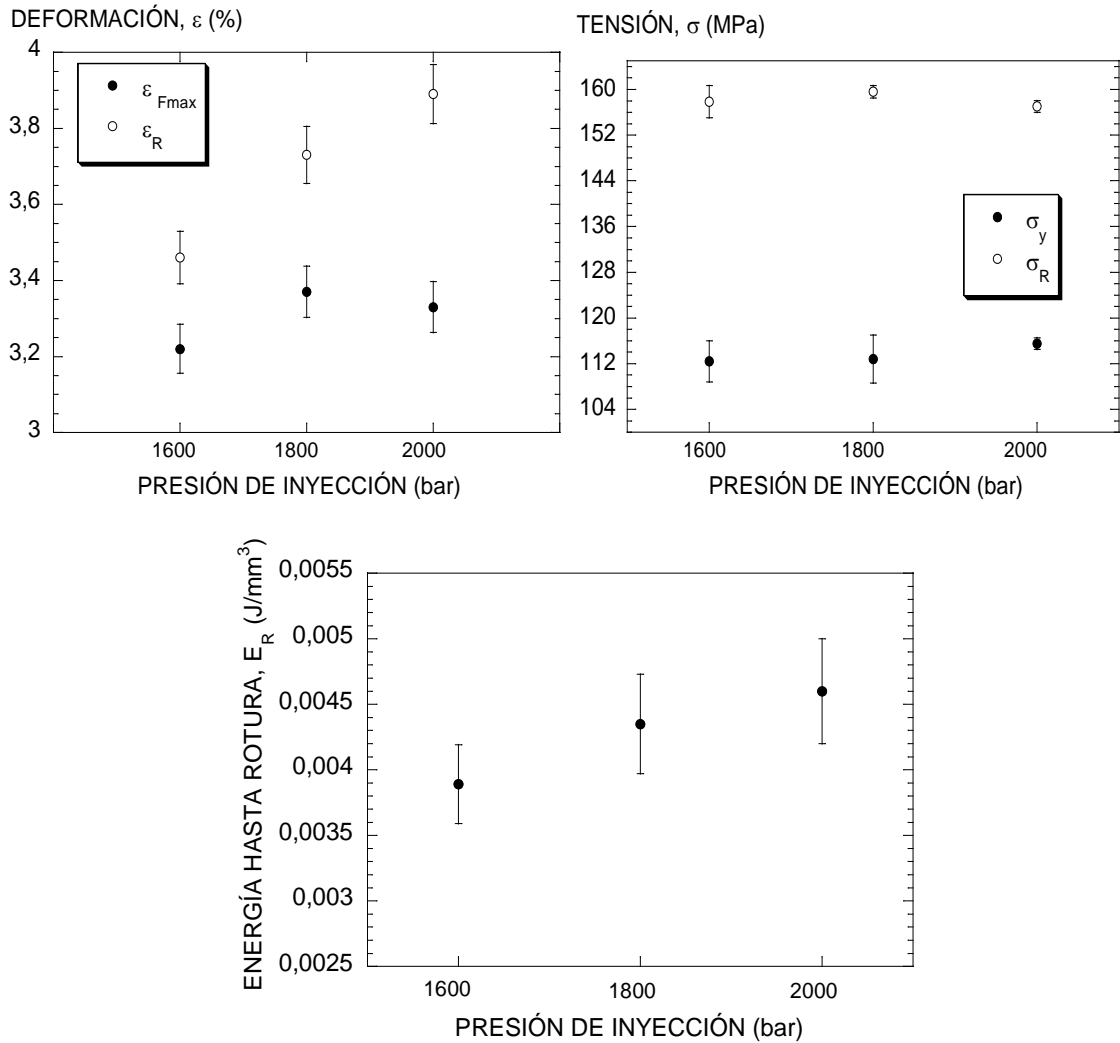


Figura 3.14.- Evolución de los parámetros de tracción en función de la presión de inyección

A la vista de los resultados, se considera adecuado mantener la presión de inyección en 1800 bar con la secuencia de postpresiones de 50/400/500 bar.

3.2.3.- TIEMPO DE SECADO DE LA GRANZA PREVIO A LA INYECCIÓN

La etapa de acondicionamiento del material antes del moldeo es fundamental pues, la poliamida es higroscópica y su humedad debe ser eliminada como fase previa a su inyección.

La Norma UNE-EN ISO 11403-1:2003 [120] señala que a temperaturas elevadas tienen lugar cambios en el tamaño y estructura de las regiones cristalinas, y en las regiones amorfas se producen reordenamientos moleculares, provocando una influencia significativa en ciertas propiedades. No obstante, la Norma no establece si un exceso de secado pudiera generar alteraciones moleculares ocasionadas por una post-condensación espontánea [128] y [129] del material que pudiera condicionar su comportamiento mecánico. Trabajos previos [130] pusieron de manifiesto que el tiempo de secado, realizado a 100°C [49] durante tiempos elevados producen una reducción del porcentaje de cristalinidad importante (Ver Figura 3.15). Por otro lado, en la misma figura se observa que los valores de temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión no se ven afectados por el tiempo de secado, si bien, la temperatura de cristalización aumenta levemente. También se verificó que el número de viscosidad aumenta linealmente con el tiempo de secado a 100°C, como consecuencia de una post-condensación espontánea que tiene lugar en el polímero (Ver Figura 3.16). Por lo tanto, parece razonable no prolongar el secado de la granza más allá de las 48 horas.

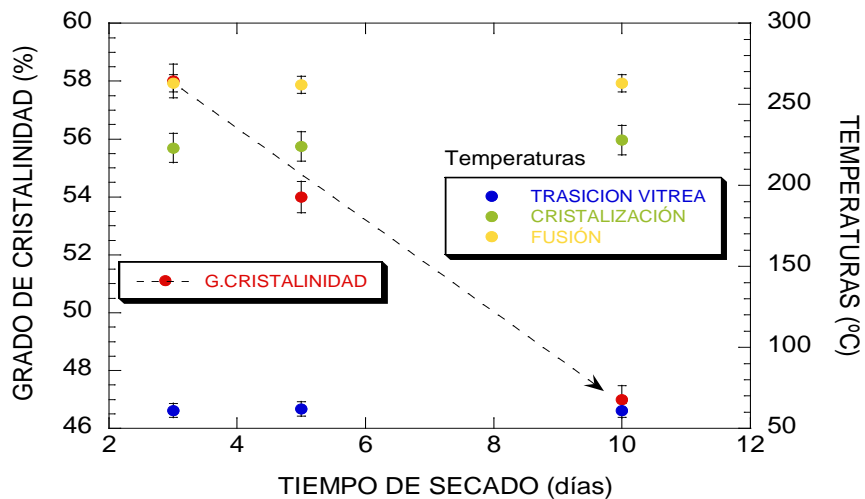


Figura 3.15.- Evolución del grado y de la temperatura de cristalización con el tiempo de secado

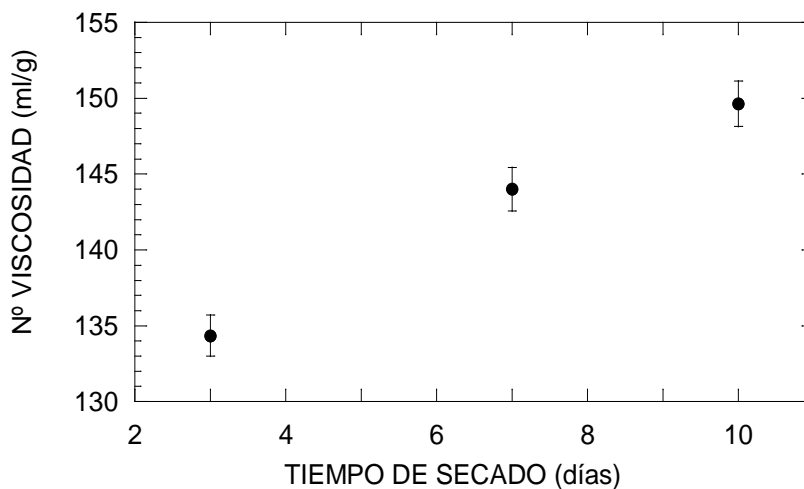


Figura 3.16.- Evolución del número de viscosidad con el tiempo de secado

3.3.- PROCESO DE RECICLAJE REITERADO

A tenor de los resultados obtenidos en el apartado anterior se procedió a realizar la inyección del material triturado fijando los parámetros de inyección a una temperatura en boquilla de 300°C, una presión de inyección de 1800 bar y un tiempo de secado de 48 horas. Una vez identificadas estas condiciones óptimas de reinyección de la poliamida reforzada, se procedió a realizar reciclajes sucesivos. El material fue reinyectado en probetas de tracción y Charpy hasta diez veces sucesivas (R1-R10). A continuación se realizó una caracterización físico-mecánica para evaluar el comportamiento y las propiedades del material en función del número de reciclajes. En este caso se ha analizado, además, el comportamiento del material bajo cargas dinámicas de fatiga para evaluar su resistencia a largo plazo bajo el efecto de fuerzas fluctuantes. Luego el proceso de reciclaje llevado a cabo se resume según el esquema de la Figura 3.17.

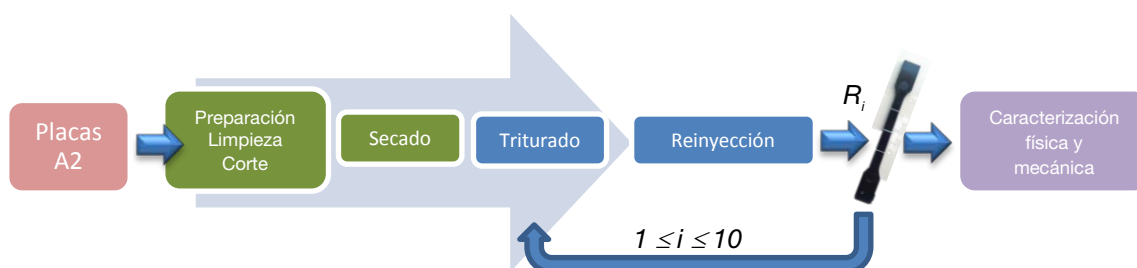


Figura 3.17.- Esquema del proceso de reciclaje

3.3.1.- ENSAYO DEL NÚMERO DE VISCOSIDAD

La granza virgen (GV) de PA 6.6 reforzada con un 35% en fibra corta de vidrio presenta un número de viscosidad que depende del suministrador, por ejemplo DSM (155 ml/g), DuPont (130 ml/g) o BASF (145 ml/g) y, a su vez, el propio suministrador posee diferentes tipos de PA 6.6 reforzada, por ejemplo BASF (135 y 145 ml/g). En este sentido, al existir de partida distintos números de viscosidad de la granza virgen, en la Especificación Técnica de la placas acodadas [49] se establece un requerimiento en porcentajes de caída del número de viscosidad del material inyectado con respecto al de la granza virgen con la que se ha moldeado, en vez de fijar un valor absoluto. Este descenso máximo permitido del número de viscosidad se fija en el 10%. Hay que tener en cuenta que el simple proceso de inyección hace que la pieza incremente su fluidez, disminuyendo el número de viscosidad.

Teniendo en cuenta que el material de partida del proceso de reciclaje son placas acodadas A2 de diversos fabricantes inyectadas con distintas materias primas, la comparación del número de viscosidad de los sucesivos reciclajes se ha llevado a cabo con el ratio de disminución del número de viscosidad de cada condición de reciclaje respecto al obtenido con

la granza inicial o de referencia (A2 ó R0) resultado de la mezcla homogeneizada del material triturado de las placas acodadas de diversa procedencia.

En la gráfica de la Figura 3.18 se representa la evolución del descenso del número de viscosidad (en porcentaje) frente al número de reciclajes. En el diagrama se ha incorporado la exigencia establecida en la Especificación Técnica para el número de viscosidad del material inyectado. Destacar que la citada Especificación indica un descenso máximo permitido para el material inyectado del 10% respecto a la granza virgen y, en este caso, se ha señalado un 8% como máximo teniendo en cuenta que la caída es del 2%, determinada habitualmente en procesos de su homologación rutinarios, en el primer proceso de inyección a partir de la granza virgen para moldear A2/R0.

En esta misma gráfica se puede observar una disminución lineal del número de viscosidad en función del número de reciclajes hasta el quinto reciclaje (R5). Esta disminución debida al efecto conjunto de la trituración y de la inyección fue progresiva. Esta tendencia descendente de la viscosidad ya fue observada en otros estudios [100], [131] y [132] de reprocesamiento de poliamida 6 donde apuntaban una degradación térmica, oxidativa y mecánica durante el procesamiento en estado fundido que provocaba pérdida de peso molecular de las cadenas poliméricas.

A partir de R5, se visualiza un cambio de tendencia dado que la variación registrada hasta ese nivel, con respecto de A2 del 15%, comienza a estabilizarse. Por otro lado, se aprecia que hasta un tercer reciclado se cumpliría con la exigencia de la Especificación Técnica de las placas acodadas.

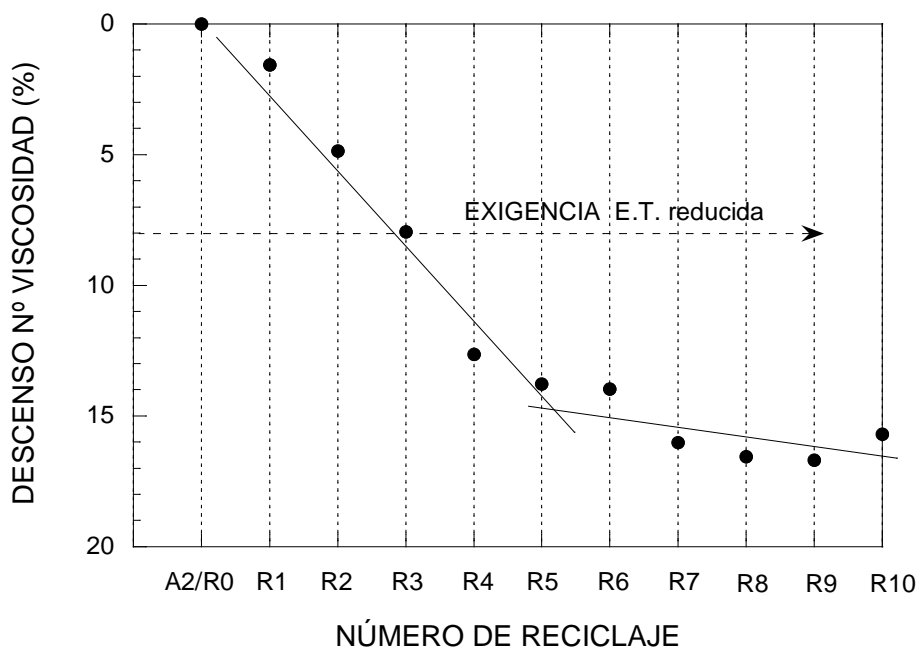


Figura 3.18.- Evolución de la viscosidad en función del número de reciclaje

Si la viscosidad de la matriz del material compuesto disminuye, el material se hace más fluido y, en consecuencia, sus propiedades mecánicas deberán encontrarse fuertemente influenciadas como se comprobará en el apartado siguiente.

3.3.2.- ENSAYO DE TRACCIÓN SIMPLE

La Figura 3.19 muestra, como representativo, el comportamiento frente a tracción de una de las tres probetas ensayadas para cada una de las condiciones de reciclaje. Se puede observar cómo las curvas presentan, a medida que se incrementa el número de reciclaje, una disminución en la resistencia, en la rigidez e incluso de la deformabilidad a partir de R1.

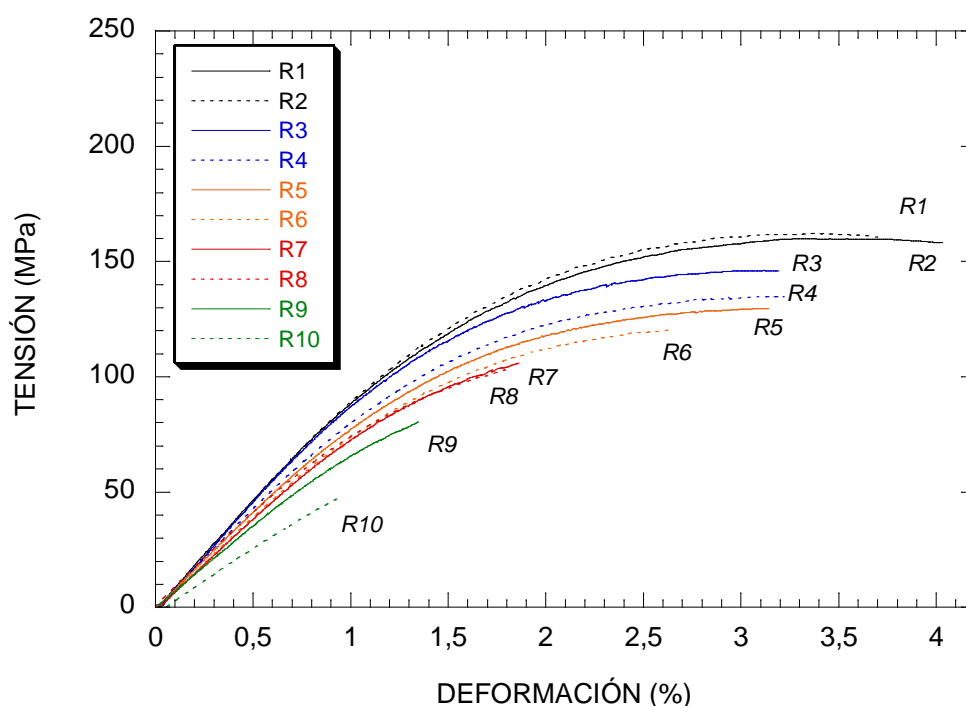


Figura 3.19.- Curva tipo de tracción para cada una de las condiciones de reciclaje

En las gráficas de la Figura 3.20 se muestra con mayor detalle el decremento en el valor de los parámetros medidos en la totalidad de las probetas ensayadas a medida que se va incrementando el número de reciclaje hasta el intervalo R5 - R6 donde se puede apreciar un cambio de tendencia suavizándose la merma de los parámetros medidos.

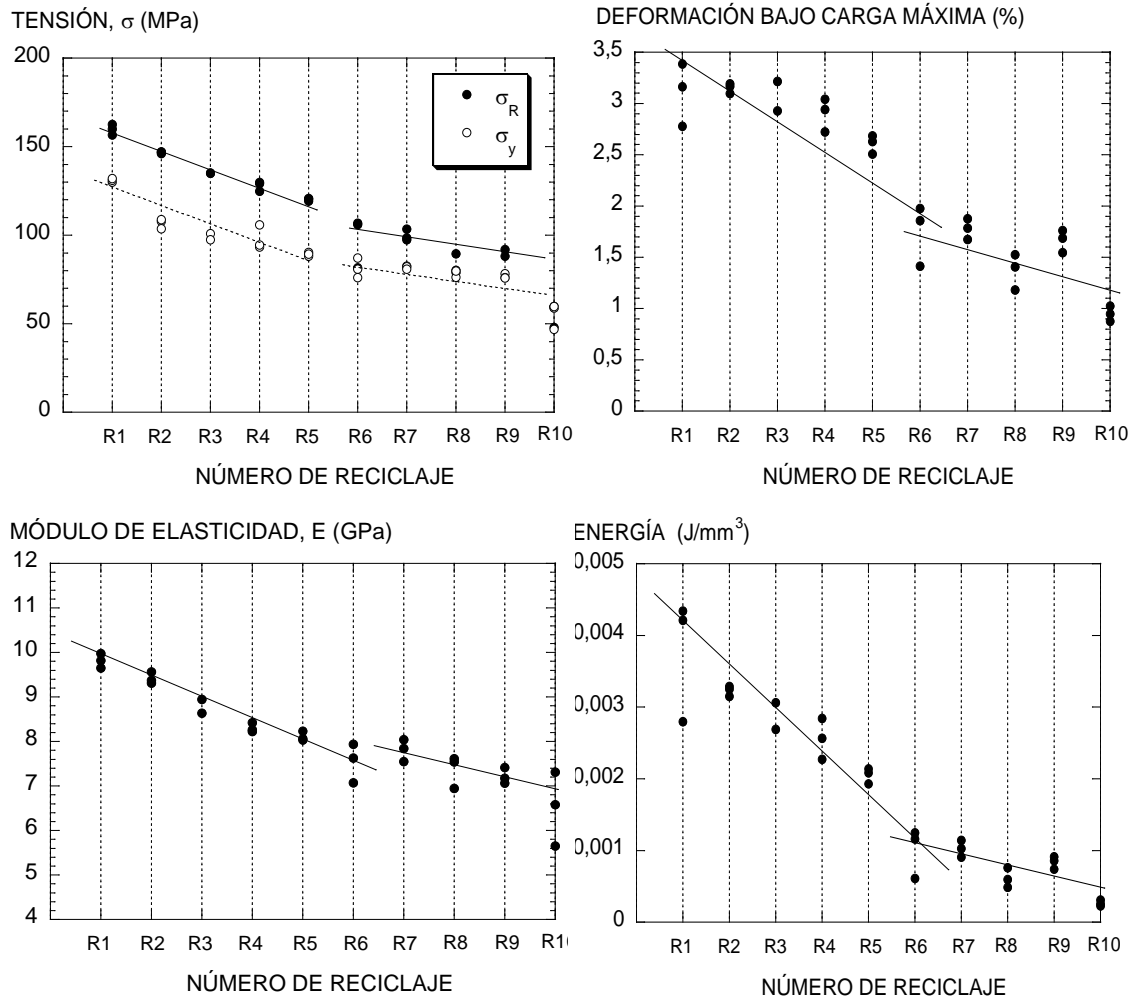


Figura 3.20.- Evolución de los parámetros de tracción en función del número de reciclaje

Se puede apreciar que la estabilización de la viscosidad determinada en el apartado anterior a partir de R5, se refleja en el comportamiento mecánico puesto que las pérdidas de propiedades en tracción confirmadas lo establecen así.

3.3.3.- ENSAYO DE IMPACTO PÉNDULO CHARPY

En cuanto al comportamiento ante cargas dinámicas de impacto, los resultados obtenidos con probetas entalladas mantienen la misma tendencia que los obtenidos en el ensayo de tracción. Hay una disminución continuada de la resiliencia a medida que se incrementa el número de reciclajes hasta R5 momento en que tienden a estabilizarse, como se puede observar en la Figura 3.21.

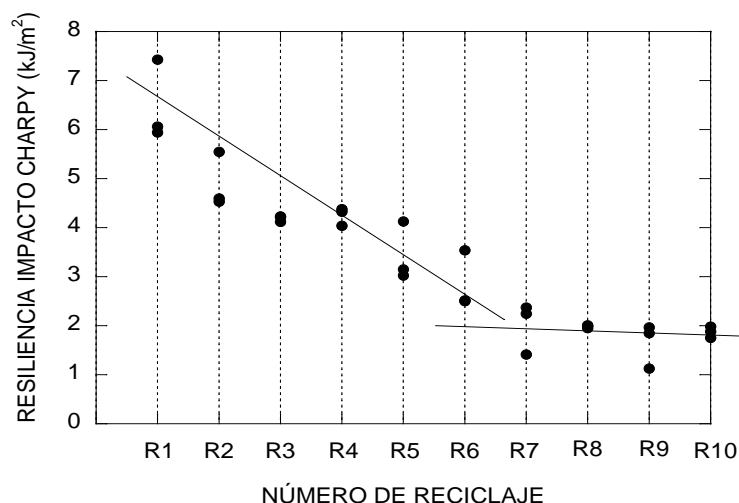


Figura 3.21.- Evolución de la resiliencia con el número de reciclado de probetas entalladas

3.3.4.- ENSAYO DE FATIGA LOCATI

Cuando la pieza polimérica se inyecta, se crea una capa exterior protectora que inhibe la iniciación y propagación de la fisura por fatiga desde el borde exterior. En estos casos, es más probable que las grietas por fatiga se desarrollen desde su interior.

En general, los polímeros inyectados poseen una distribución aleatoria interna de microfisuras y zonas latentes de iniciación de grietas creadas por el propio proceso como las líneas de soldadura que generan tensiones residuales localizadas. También los pigmentos, estabilizadores, refuerzos o demás aditivos así como los cambios bruscos de geometría y/o defectos superficiales, en este caso difícilmente existentes, pueden identificarse como concentradores de tensión. Por otro lado, el comportamiento viscoelástico y la baja conductividad térmica de los polímeros provoca un aumento de la temperatura durante la fatiga que puede mermar las propiedades mecánicas.

La magnitud del deterioro por fatiga y su importancia dependen principalmente del nivel de esfuerzo, de la frecuencia, de la forma de la onda de carga y del modo de control del ensayo, ya sea en carga o en desplazamiento.

Para determinar el comportamiento a largo plazo del material bajo esfuerzos variables de fatiga emulando sus condiciones de servicio en determinadas circunstancias, se decidió caracterizar el material reciclado dinámicamente realizando un ensayo de fatiga acelerado denominado LOCATI [133] y [134]. La metodología de este ensayo consiste en aplicar una fuerza máxima escalonada y creciente a partir de un valor inferior a la resistencia a fatiga estimada, durante un número constante de ciclos a una frecuencia determinada. En la Figura 3.22 se muestra esquemáticamente los trenes de ondas en cada bloque de carga.

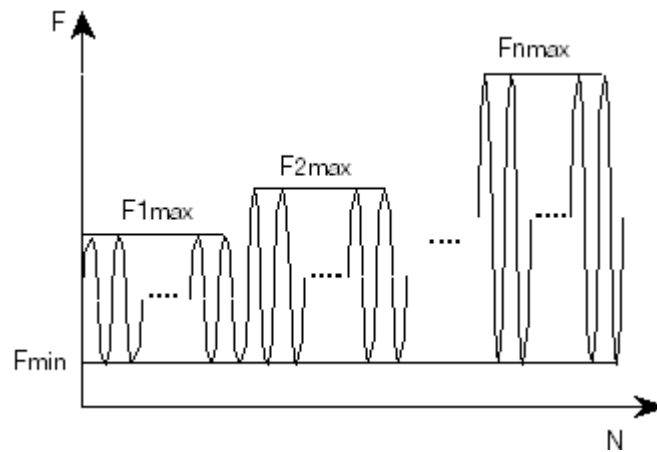


Figura 3.22.- Metodología del ensayo LOCATI

Este tipo de ensayo se presenta como alternativa a otros tradicionales enfocados a determinar la endurancia o resistencia a fatiga de un material a través de la curva de Wöhler [135] y el Staircase [136], permitiendo estimar de forma rápida, con un único ensayo, la resistencia a fatiga o endurancia del componente en estudio. Asimismo, permite comparar cómodamente los diferentes parámetros dinámicos determinados en cada una de las condiciones analizadas.

Para la caracterización de las probetas se aplicaron bloques de ondas senoidales a tracción de 20.000 ciclos a la frecuencia de 5 Hz (por ser la recomendada en la Especificación Técnica del producto [49]). La carga mínima, F_{min} , se mantuvo constante en todos los escalones e igual a 0,5 kN. Por otro lado, la carga máxima, F_{max} , se incrementó en 0,25 kN para cada escalón de carga desde el valor inicial de 1,5 kN. La elección de los parámetros de ensayo como el número de ciclos y el incremento de carga máxima por escalón se realizó según las recomendaciones indicadas en un estudio paralelo llevado a cabo en el que se deducía la poca influencia del número de ciclos por escalón, de la existencia o no de paradas y del valor del incremento de tensiones entre los escalones [137]. En la Tabla 3.1 se detallan los parámetros de ensayo (el número del escalón de carga aplicado, el intervalo de ciclos, la fuerza máxima, F_{max} y la variación de tensión aplicada, $\Delta\sigma$).

Tabla 3.1.- Parámetros empleados en el ensayo LOCATI para las probetas normalizadas

ESCALÓN	INTERVALO CICLOS·(10 ³)	F_{max} (kN)	$\Delta\sigma$ (MPa)
1	0-20	1,5	25,00
2	20-40	1,75	31,25
3	40-60	2	37,50
4	60-80	2,25	43,75
5	80-100	2,5	50,00
6	100-120	2,75	56,25

ESCALÓN	INTERVALO CICLOS·(10 ³)	F _{max} (kN)	Δσ (MPa)
7	120-140	3	62,50
8	140-160	3,25	68,75
9	160-180	3,5	75,25
10	180-200	3,75	81,75
11	200-220	4	88,25
12	220-240	4,25	94,75
13	240-260	4,5	101,25

La disposición de los elementos utilizados en la caracterización, así como el programa de control y la toma de datos en el ensayo de fatiga acelerada LOCATI fueron los mismos que se emplearon para el ensayo de tracción. Adicionalmente, con la cámara termográfica IRISYS 1000 se registró la evolución de la temperatura superficial de las probetas durante el ensayo (Ver Figura 3.23).



Figura 3.23.- Instrumentación del ensayo de fatiga acelerada LOCATI

En el gráfico de la Figura 3.24 se representa la evolución de la deformación máxima, registrada por el extensómetro, de las probetas en función del número de ciclos para las diez condiciones de reciclaje, mientras que en la Figura 3.25 se muestra la evolución de las temperaturas medidas en superficie. Por un error en el sistema de adquisición de datos no se pudo recuperar la información correspondiente a la temperatura de las condiciones R5 y R6.

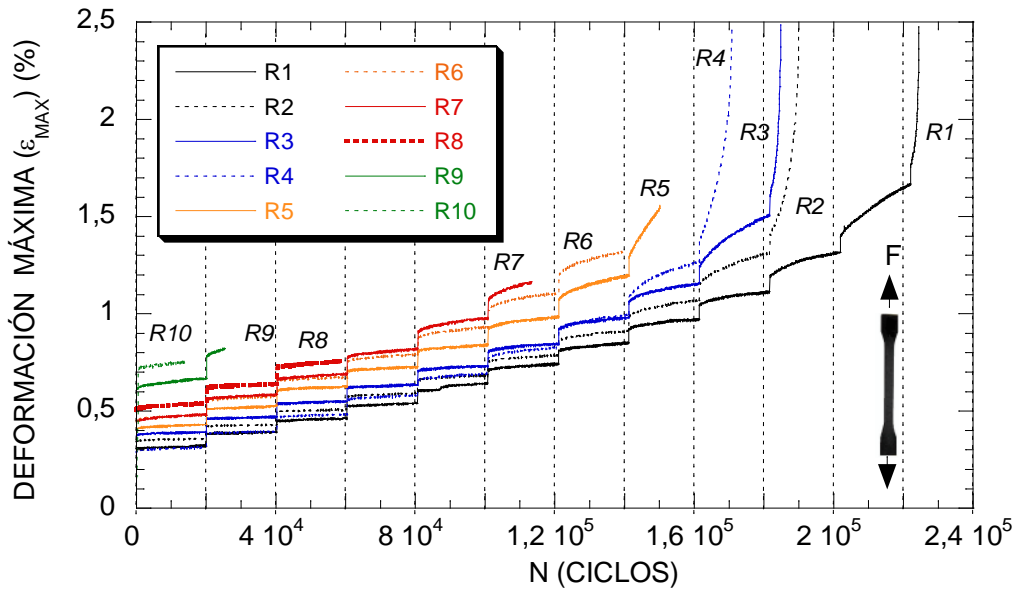


Figura 3.24.- Comparativa de la deformación máxima, de los diferentes reciclajes, en la fatiga de probetas

El efecto de la variación de tensión creciente de forma escalonada cada 20.000 ciclos, se evidencia en los registros gráficos, acentuándose en cada salto los incrementos de deformación y de temperatura registrados durante el ensayo.

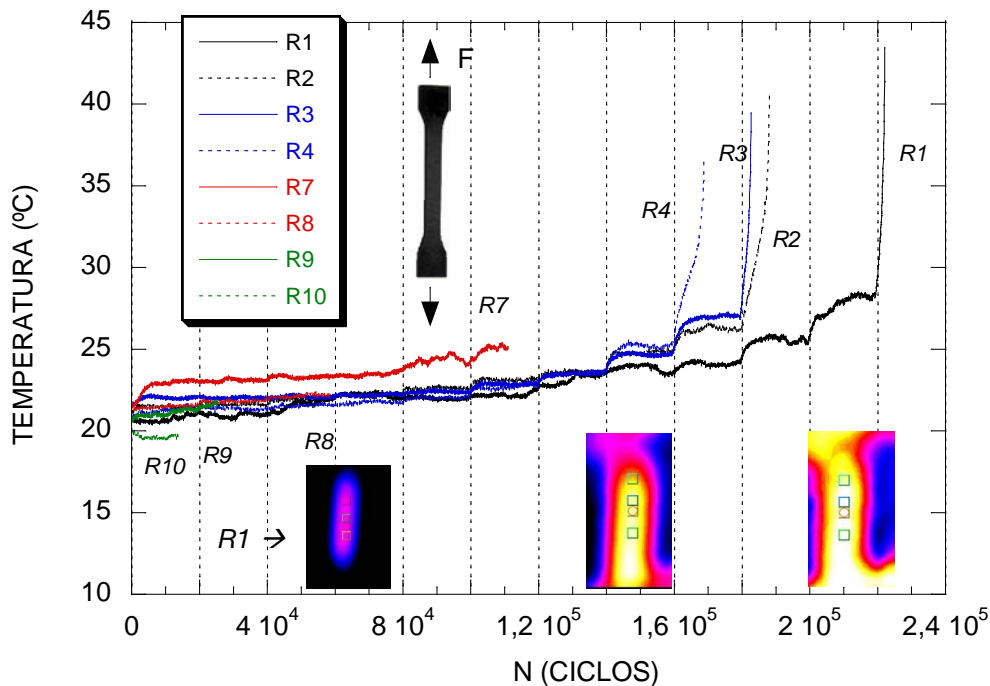


Figura 3.25.- Comparativa de la temperatura, de los diferentes reciclajes, en la fatiga de probetas

Las Figura 3.26 y Figura 3.27 recogen los dos tipos diferentes de comportamientos que se han observado en las diferentes situaciones del material reciclado, fallo por fatiga térmica y mecánica, respectivamente. En los gráficos se representa la evolución de las envolventes de las deformaciones máximas y mínimas de deformación, así como la temperatura superficial de

la probeta medida por termografía infrarroja, respecto al número de ciclos de ensayo. La Figura 3.26 representa el tipo de fallo por fatiga térmica, donde se puede apreciar que el fallo se produce tras un número elevado de ciclos durante los que aumenta progresivamente el nivel de deformación y la temperatura hasta alcanzar unas condiciones críticas que marcan su crecimiento acelerado adquiriendo valores próximos al 3% y los 40°C, respectivamente, antes de fallar. La Figura 3.27, por el contrario, representa el fallo por fatiga mecánica, donde la temperatura no establece un índice del posible fallo. En este caso, el nivel térmico se queda por debajo de los 25°C y la deformación no supera el 1%, sin producirse en la parte final del ensayo un aumento acelerado de los valores de control registrados [52].

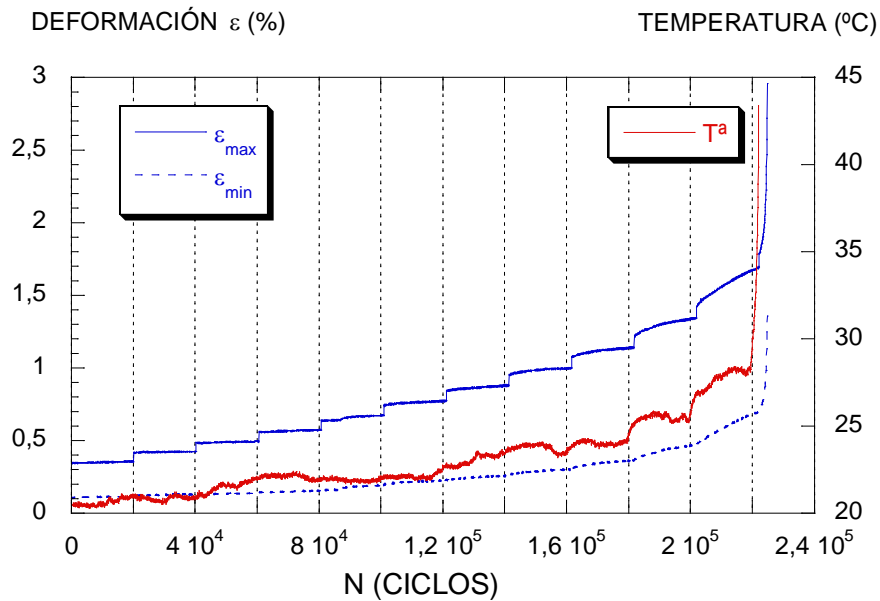


Figura 3.26.- Ensayo LOCATI sobre R1. Fallo por fatiga térmica

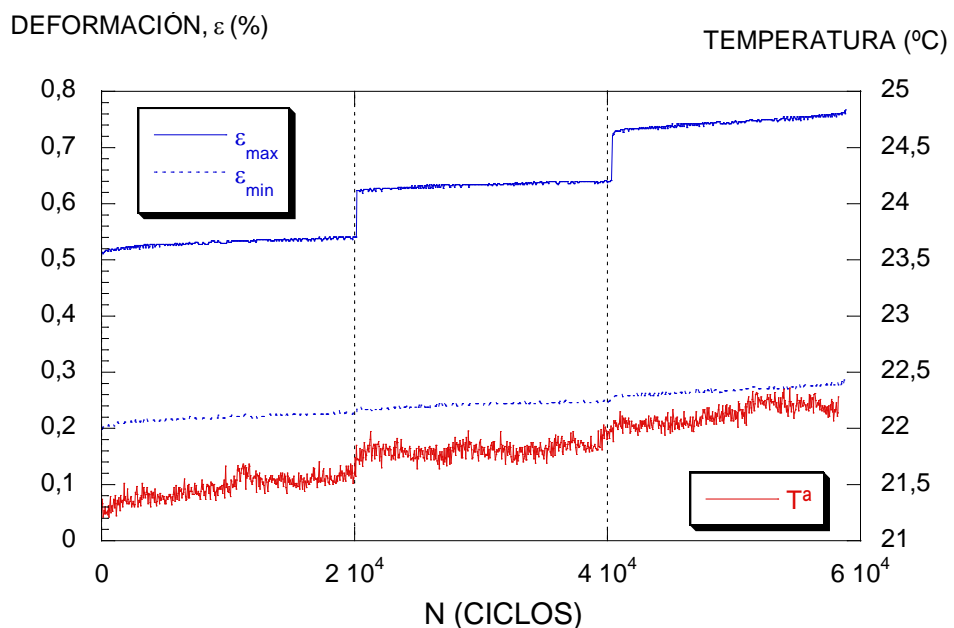


Figura 3.27.- Ensayo LOCATI sobre R8. Fallo por fatiga mecánica

Analizando las curvas de temperaturas se puede comprobar que para los primeros reciclajes (de R1 a R4), el fallo por fatiga es de tipo térmico mientras que de R7 a R10 el fallo es de tipo mecánico. Las condiciones R5 y R6 son la frontera entre los dos tipos de fallo y precisamente son los ensayos de los que no se dispone de valores de temperatura, pero atendiendo a la velocidad de deformación máxima, se puede suponer que R5 corresponde a fallo de tipo térmico, mientras que R6 se trataría de fallo mecánico. Corresponde con el punto de cambio en todos los parámetros medidos hasta ahora (viscosidad, tracción y Charpy).

Para determinar la resistencia a fatiga se acepta como válido el criterio de que el límite de fatiga ($\Delta\sigma_e = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$) corresponde al valor de variación carga del escalón del ensayo LOCATI anterior al escalón en el que se no se estabiliza la velocidad de deformación máxima [52]. En el gráfico de la Figura 3.28 se puede ver un ejemplo de la velocidad de deformación máxima del primer reciclado. En el gráfico de la Figura 3.29 se puede comprobar el efecto nocivo que sobre la resistencia a fatiga tiene el reciclaje del material, disminuyendo prácticamente de forma lineal con el número de veces que se lleva a cabo. En la Figura 3.30 se representa la evolución descendente de las deformaciones máximas, para cada reciclaje, a partir de las cuales el sistema ya no se estabiliza y consideradas como el inicio de fallo del material ($\epsilon_{\max,rot}$). En ambos gráficos se indica un ajuste analítico experimental de los resultados.

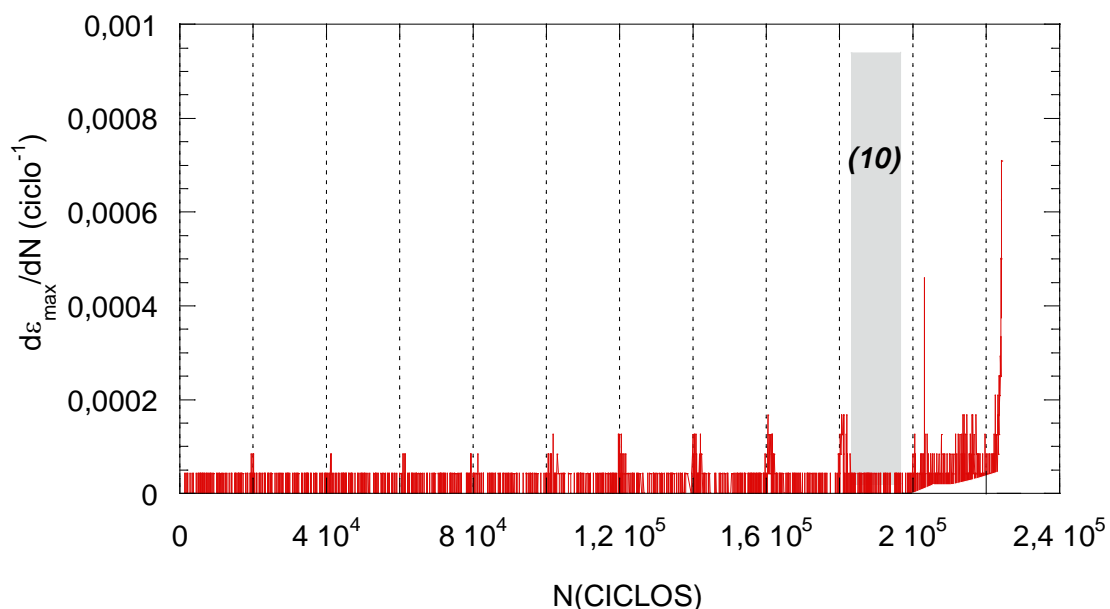


Figura 3.28.- Evolución de la velocidad de formación máxima de la probeta del primer reciclaje

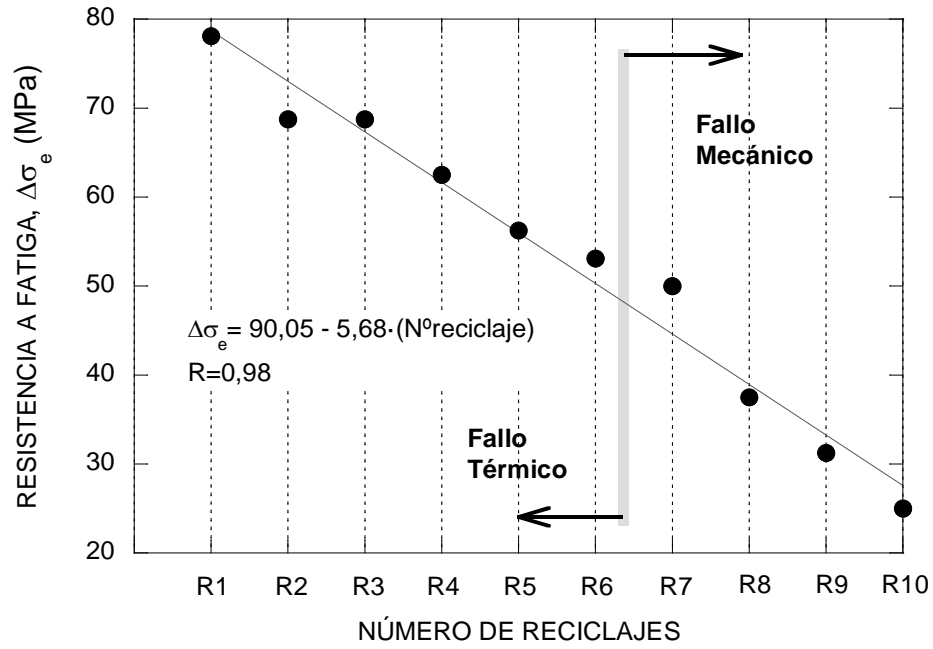


Figura 3.29.- Variación de la resistencia a fatiga a esfuerzos de tracción en función del número de reciclajes

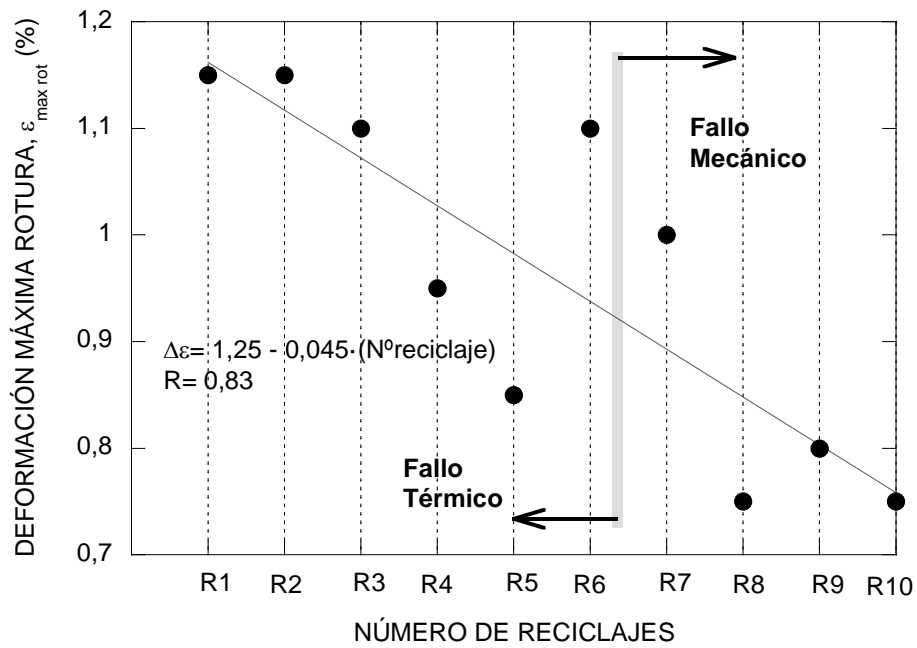


Figura 3.30.- Variación de la deformación máxima de fallo en función del número de reciclajes

3.3.5.- ANÁLISIS MICROGRÁFICO

Paralelamente se realizó un examen fractográfico a las superficies de rotura de las probetas recicladas ensayadas a fatiga. En aquellas con alto número de reciclajes se pudo observar, a simple vista, la existencia de cierta porosidad que justificaría la leve disminución de masa observada en el control ponderal tras su inyección. Este hecho originó el análisis de las

probetas en cinco secciones distribuidas uniformemente a lo largo del fuste, según se indica en la Figura 3.31. En la Figura 3.32 se puede observar la evolución de la porosidad en la probeta con 10 reciclados, analizada a través de microscopía óptica con un microscopio metalográfico marca Axio imager Z1m. La porosidad es creciente a medida que se aleja del punto de inyección, siendo la distribución similar en todas las secciones, con el núcleo y la periferia marcados por su compacidad, distribuyéndose los poros en una región anular de espesor creciente con la distancia al punto de inyección. La distribución del tamaño de poros dentro de la banda anular también es similar en todas las secciones analizadas, encontrándose los de mayor tamaño en la zona interior y disminuyendo de tamaño a medida que se acerca a la periferia de la probeta.

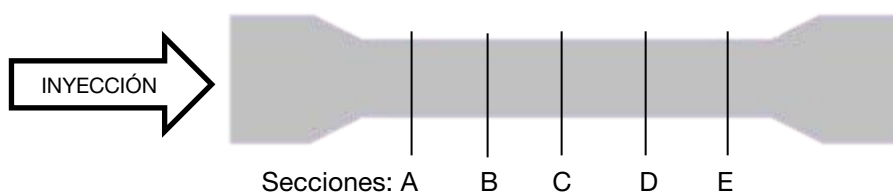


Figura 3.31.- Secciones para el estudio de porosidad

Los huecos solamente aparecieron para reciclados superiores al R5, estando los reciclados inferiores libres de porosidad. En los reciclados R5 al R9 no apareció una distribución tan uniforme como la observada en R10, de forma que en una sección puede aparecer porosidad, mientras que en la contigua estar exenta de ella. Esta última observación se confirmó con la observación de las superficies de rotura de las probetas ensayadas por medio del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5800-LV microanálisis EDAX OXFORD link eXL. En las secciones de rotura de los ensayos Charpy, no se observó porosidad ni tan siquiera en las probetas R10, debido a que la sección de rotura no era la más débil del material, sino la que correspondía al plano de entalla, que no presentó porosidad. Sin embargo, en el caso de las fractografías correspondientes a los ensayos de fatiga, el material falló por la sección más débil, que correspondía a aquella en la que la porosidad era máxima.

Las micrografías de la Figura 3.33 muestran la sección de rotura por fatiga de la probeta R10, donde se puede observar la gran porosidad existente y el aspecto de la matriz que rodea los poros que, coincidiendo con lo observado en las curvas de comportamiento mecánico, es totalmente frágil, es decir, presenta planos de rotura lisos con escasa deformación.

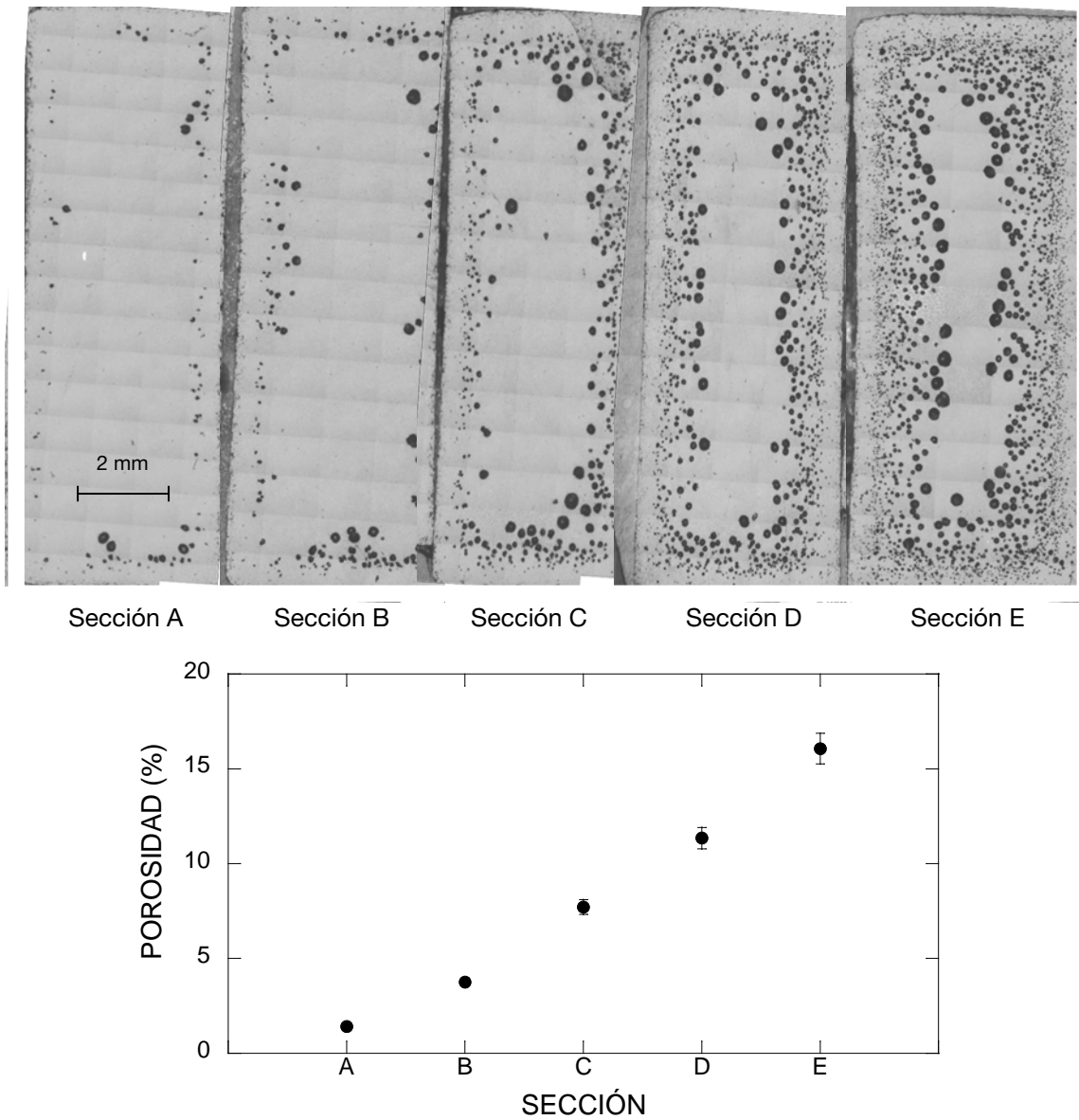


Figura 3.32.- Evolución de la porosidad a lo largo de la probeta

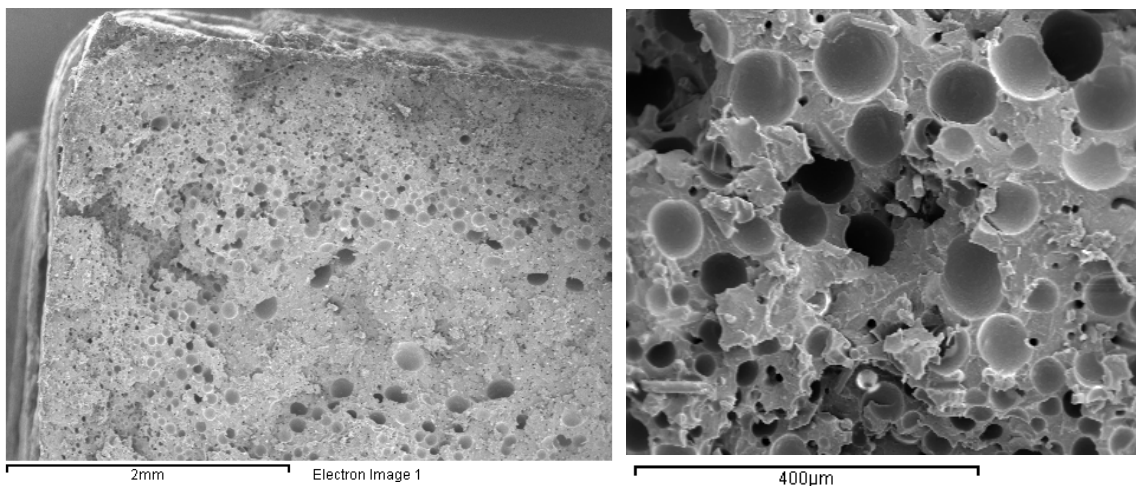


Figura 3.33.- Distribución de la porosidad en la sección de rotura y detalle de la rotura frágil de la matriz por fatiga de R10

En la Figura 3.34, se puede apreciar la interconexión de los poros por medio de fisuras, pero con una matriz exenta de deformación, correspondiente a un aspecto totalmente frágil para la sección de rotura por fatiga de la probeta R9.

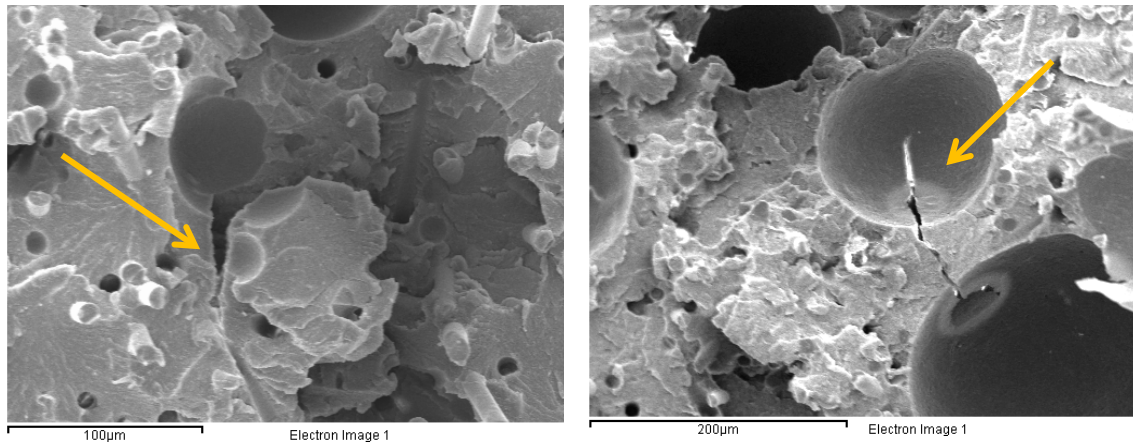


Figura 3.34.- Crecimiento de fisuras entre poros de naturaleza frágil, R9

Se aprecia que cuanto menos reciclado está el material, el número de poros disminuye. En el reciclaje R6 los poros ya no aparecen agrupados caso que ocurría en alto número de reciclajes, como se muestra en la Figura 3.35a donde se puede ver un poro aislado, manteniéndose la matriz con el mismo aspecto frágil. El problema de la aparición de un elevado número de poros a partir de un cierto nivel de reciclado se debe, en gran medida, a la incorporación de partículas del material compuesto de tamaño menor a la granza original (incluso en forma de polvo) producidas en la molienda y que en cada reciclado son más numerosas y de menor tamaño debido al deterioro progresivo de la matriz. Estas partículas se degradan térmicamente durante el proceso de la inyección a alta temperatura con mayor rapidez, produciéndose su desintegración que conlleva un mayor riesgo de gasificación del material. Por lo tanto un tamizado del material triturado antes de su inyección sería recomendable para eliminar, o por lo menos, reducir al máximo la presencia de partículas de pequeño tamaño y su efecto en la porosidad.

Con respecto a la disminución experimentada por los valores de la resistencia a fatiga y de deformación máxima en rotura a medida que se recicla hay que tener en cuenta la presencia de poros observada en las superficies de fractura que provocan una disminución de la sección ensayada. Este hecho hace pensar que una selección previa de la granza podría evitar una caída tan pronunciada en las propiedades de fatiga del material reciclado para un elevado número de reciclajes.

Cabe resaltar además que los poros no son las únicas discontinuidades que favorecen el fallo por fatiga. En la misma sección de R6, se puede observar (Figura 3.35b) la presencia de un trozo de acero procedente de las cuchillas del molino de trituración del material.

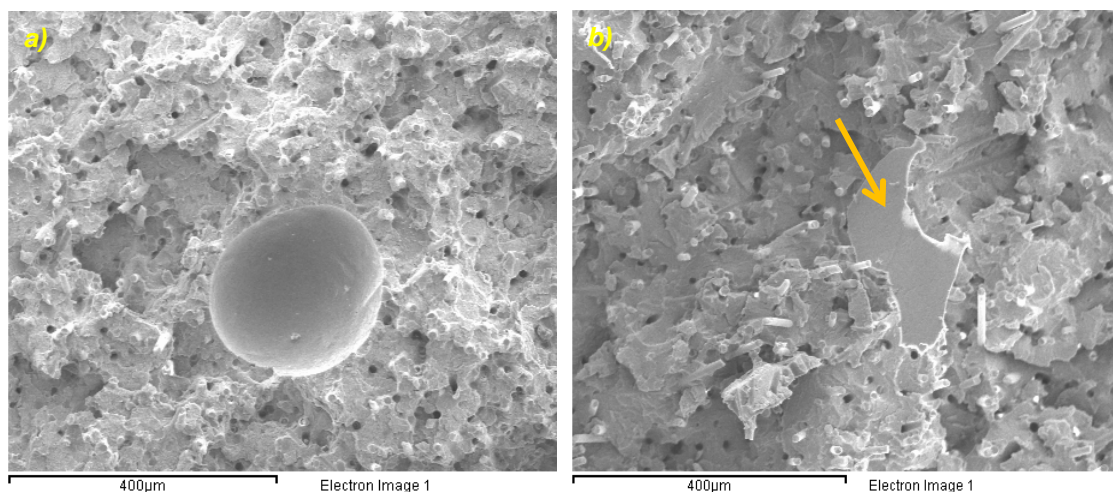


Figura 3.35.- Poro aislado e inclusión metálica en la sección de fractura (R6) procedente de las cuchillas del molino

Por otro lado, coincidiendo las curvas de calentamiento y de deformación durante los ensayos de fatiga, a partir de R4 y hasta R6 comienzan a manifestarse zonas con una deformabilidad creciente. La Figura 3.36a muestra el aspecto que presentan determinadas zonas de la sección de rotura en la que se empiezan a observar deformaciones crecientes en la matriz. En la superficie de fractura conviven regiones de alta deformación producida durante la propagación de la fisura, con otras en la que el aspecto sigue siendo frágil y que se produce como consecuencia de la rotura última e instantánea del material en el último ciclo de fatiga. En reciclajes previos a R5, el mecanismo de crecimiento de fisuras en la zona frágil ya no puede utilizar los poros como caminos preferentes, ya que no existen y, en su lugar, las fisuras emplean los alojamientos vacíos de las fibras que han perdido su adherencia con la matriz para avanzar, como se puede observar en la Figura 3.36b a lo largo de un plano perpendicular al de la rotura que finalmente predomina. La Figura 3.37 muestra la transición de las zonas de matriz deformada, a la izquierda, con las de aspecto frágil, a la derecha.

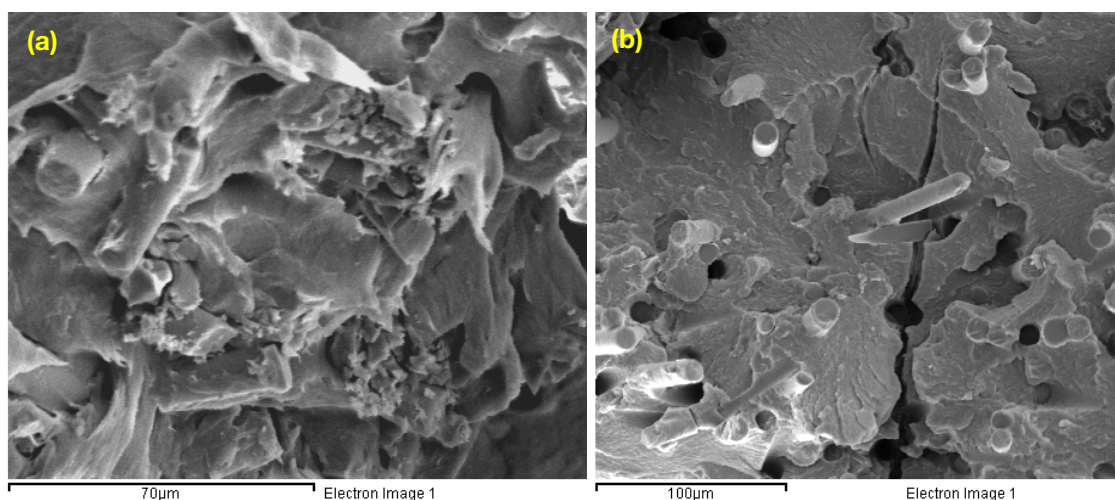


Figura 3.36.- Zonas con matriz deformada (a) y aspecto frágil con inicio de fisura (b) en la superficie de fractura, R4

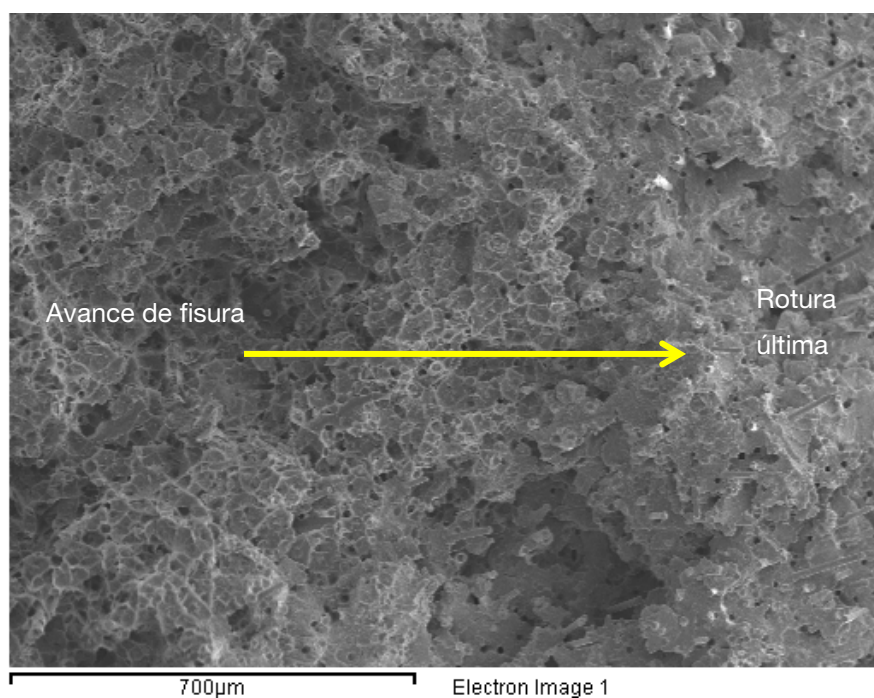


Figura 3.37.- Transición de zonas deformadas y frágiles de matriz, R3

La Figura 3.38, muestra el mayor grado de deformación sufrida por la matriz de poliamida en R1 en la superficie de fractura por fatiga como consecuencia del mayor número de ciclos soportados por el material y el mayor nivel térmico alcanzado durante el ensayo. Esta deformación evidentemente decrece a medida que aumenta el número de reciclajes y disminuye el número de ciclos totales de ensayo hasta la rotura.

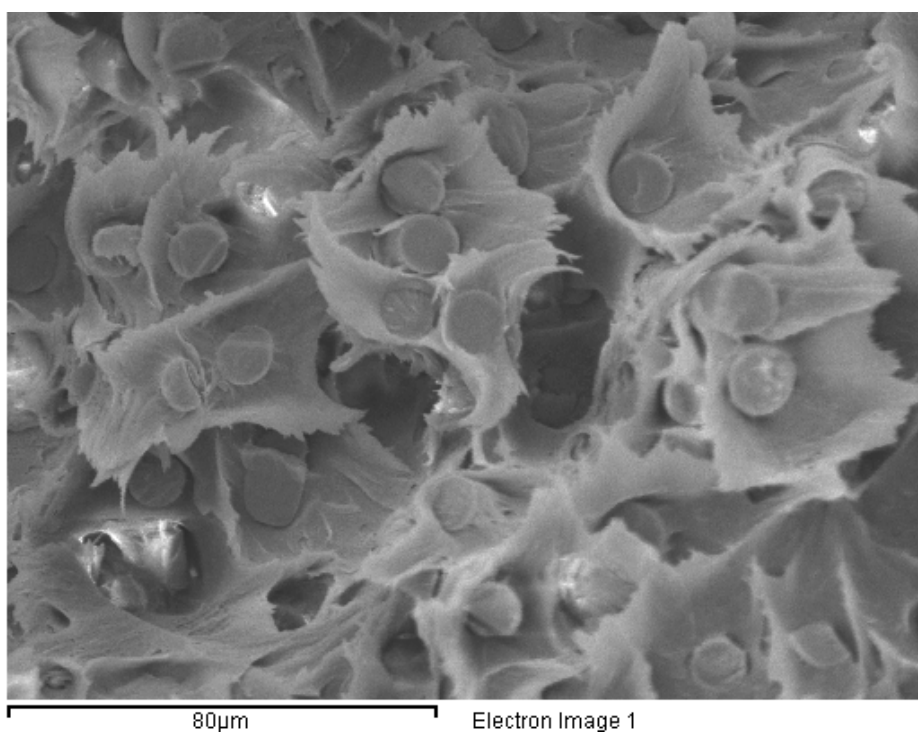


Figura 3.38.- Matriz deformada durante el ensayo de fatiga, R1

Las observaciones fractográficas han puesto de manifiesto la presencia de poros interconectados por el avance de fisuras, así como de partículas metálicas procedentes de las cuchillas del molino triturador. Estas evidencias hacen necesario realizar una caracterización en fractura para evaluar la influencia de los concentradores de tensiones anteriormente citados en la propagación de las fisuras que en su crecimiento pueden controlar y potenciar la rotura del material.

3.3.6.- ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA

La Mecánica de la Fractura es la disciplina que estudia los mecanismos de iniciación y propagación de grietas en componentes sólidos. A partir del hecho de que las discontinuidades en los medios continuos actúan como concentradores de tensiones, es posible determinar la capacidad resistente de un componente fisurado y sometido a cargas exteriores a partir del estudio de las distribuciones tenso-deformacionales en las proximidades del frente de fisura o de los balances energéticos que acompañan al proceso de rotura.

La intensa concentración de tensiones que se manifiesta en la zona de proceso origina la aparición de deformaciones plásticas de mayor o menor entidad dependiendo de las propiedades mecánicas del material constitutivo, de las cargas aplicadas y del tamaño de la fisura presente. Pueden distinguirse diferentes ámbitos de análisis dependiendo del tamaño de la zona plástica (en términos relativos a las dimensiones geométricas del componente y de la fisura). Así, cuando el tamaño de la región plastificada es despreciable, el comportamiento del componente puede asumirse como elástico-lineal sin incurrir por ello en errores sensibles. A medida que la zona plástica crece en extensión, esta simplificación acontece grosera y resulta necesario tener en consideración las propiedades del material más allá de su límite elástico. Habitualmente se distinguen tres tipos de comportamiento asociados con tres formulaciones para la Mecánica de Fractura [138] que a continuación se describen sucintamente:

- *Mecánica de Fractura Elástico-Lineal (MFEL)*: Aplicable cuando el tamaño de la zona plástica resulta despreciable en comparación con las dimensiones del componente. Existen dos enfoques, que se demuestran como perfectamente equivalentes, dentro de la MFEL:
 - Criterio energético (Teoría de Griffith): El efecto de concentración de tensiones en el frente del defecto se analiza a través de un balance energético que toma en consideración las variaciones que experimentan, como consecuencia de un crecimiento virtual del tamaño de fisura, tanto la energía de deformación almacenada en el sólido (U_0) como la variación en el trabajo realizado por las fuerzas externas para propagar la grieta (W_0). A partir de estas magnitudes

resulta posible definir la tasa de liberación de energía, G . El crecimiento de la fisura tiene lugar cuando G alcanza un valor crítico, G_c , que depende del material.

- Criterio tensional (Planteamiento de Irwin): Los campos de tensiones y deformaciones en la zona de proceso quedan perfectamente determinados a partir del denominado factor de intensidad de tensiones (K). La fractura tiene lugar cuando este factor supera un valor crítico denominado tenacidad a la fractura (K_{Ic}), que depende exclusivamente de la capacidad resistente del material.
- *Mecánica de Fractura Elasto-Plástica (MFEP)*: En este caso, la zona plástica ocupa una región no despreciable del ligamento resistente del componente. El análisis debe considerar, pues, las propiedades resistentes del material en régimen plástico o, en términos energéticos, la energía disipada debido a la deformación plástica. Para la evaluación de este comportamiento de fractura del material se usan dos criterios:
 - Griffith al régimen plástico. La rotura tiene lugar cuando la integral J alcanza un valor crítico J_c . Esta magnitud se define como una integral curvilínea alrededor del frente de fisura que resulta independiente del camino de integración. Puede interpretarse como un parámetro de intensidad de tensiones, puesto que a partir de esta integral es posible determinar los campos de tensiones y deformaciones en la zona de proceso, o como una extensión de la tasa de liberación de energía de límite que depende exclusivamente del material constitutivo del componente.
 - Desplazamiento de la apertura del fondo de grieta (Crack Tip Opening Displacement, CTOD). El CTOD se define como la apertura que experimenta el fondo de la grieta como consecuencia de su respuesta plástica. La fisuración se produce cuando el CTOD alcanza un valor crítico para el material. Es posible demostrar que existe una relación biunívoca entre J y CTOD.
- *Mecánica de Fractura Post-Cedencia (Post Yielding Fracture Mechanics, PYFM)*: Esta técnica se emplea para la caracterización a fractura de materiales que desarrollan una amplia ductilidad y donde ocurre una completa cedencia antes del inicio de la propagación de la grieta. Cuando un cuerpo dúctil fisurado es solicitado mecánicamente, la zona plástica en el fondo de fisura durante el proceso de fractura puede ser dividida en dos regiones: una región interna donde tiene lugar el proceso real de fractura y una exterior a la anterior donde tiene lugar la redistribución de las grandes deformaciones plásticas generadas por el flujo plástico [139]. Es posible demostrar que el trabajo esencial específico de fractura disipado dentro de la zona interna, para generar la estricción en el fondo de fisura y posteriormente la fractura de

la zona, representa una propiedad intrínseca al material, mientras que el trabajo no esencial específico de fractura asociado a la zona externa correspondiente a los procesos de deformación plástica en el volumen (crazes) depende de la geometría empleada, del tipo de sollicitación y longitud del ligamento [140].

Por lo que respecta al comportamiento mecánico ofrecido por la poliamida reforzada reciclada en los ensayos anteriores se ha observado que, a pesar de contar con una matriz polimérica, no manifiesta una deformación plástica sustancial previa a la rotura. Ello es debido a la contribución, por un lado, del refuerzo de fibra de vidrio cuyo comportamiento es totalmente elástico-lineal hasta rotura y, por el otro, por el estado completamente seco de la matriz que confiere al material compuesto un comportamiento mecánico esencialmente frágil. Teniendo en cuenta el razonamiento anteriormente expuesto, en este trabajo se ha caracterizado la respuesta en fractura del material compuesto reciclado empleando para ello las herramientas de la mecánica de la fractura elástico-lineal. La evaluación de propiedades del material se ha llevado a cabo considerando tanto el criterio tensional (determinando la tenacidad a la fractura, K_{Ic} en condiciones de alta triaxialidad propias de una situación de deformación plana) como el energético (calculando, en este caso, la tasa de liberación de energía crítica, G_{Ic}).

El desarrollo del ensayo y la interpretación de los resultados se establecieron siguiendo las especificaciones indicadas en la Norma ASTM D5045-99 [141]. Es preciso mencionar que la metodología de ensayo y muchas condiciones del mismo son idénticas a las recogidas en la norma ASTM E 399 [142] para metales, aunque incorpora algunas condiciones y especificaciones que relevantes para plásticos.

La caracterización experimental se realizó mediante ensayos de flexión en tres puntos. Las muestras de flexión ensayadas fueron probetas del tipo SENB entalladas, con un espesor $B = 4$ mm, una anchura $W = 10$ mm y con una fisura inicial (a) de un tamaño comprendido en el intervalo $0,45 < a/w < 0,55$. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) estando la probeta apoyada sobre dos cilindros distanciados $S = 4 \cdot W$, como se muestra en el esquema de la Figura 3.39 y aplicando una velocidad de desplazamiento del indentador de carga de 10 mm/min.

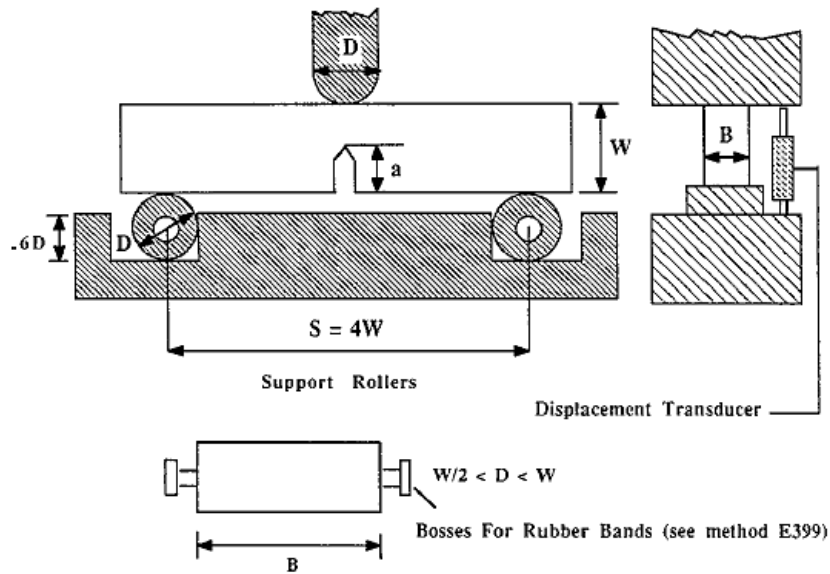


Figura 3.39.- Dispositivo de ensayo para probetas SENB

Para asegurar que el tamaño de la zona plástica que se desarrolla en el frente de grieta resultara lo suficientemente pequeño en comparación con las dimensiones geométricas de la probeta (de forma que en el frente de fisura se asegure un estado de deformación plana y, por tanto, se obtenga un valor válido de K_{Ic}) la Norma específica que se debe cumplir el criterio de tamaño establecido en la expresión (3.3):

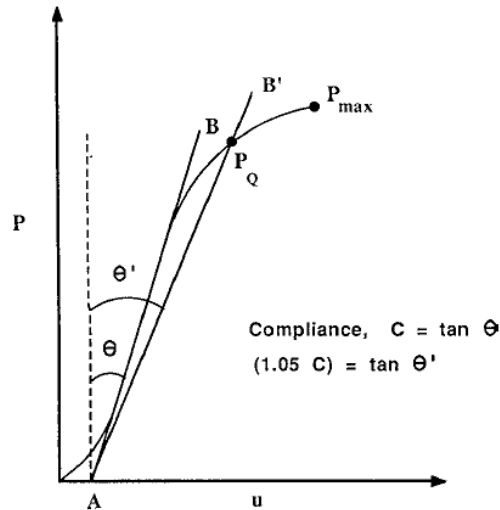
$$B, a, (W - a) > 2.5 \left(K_Q / \sigma_y \right)^2 \quad (3.3)$$

donde:

K_Q : Valor K_{Ic} condicional.

σ_y : límite elástico del material para la temperatura y velocidad de carga del ensayo.

En el procedimiento de ensayo se va aplicando una carga progresiva hasta que se produce la fractura por crecimiento inestable de la grieta, simultáneamente, se va registrando el desplazamiento relativo (u) de la carga frente a la carga aplicada (P), como muestra la Figura 3.40. Por otro lado, es necesario realizar una curva de calibración del desplazamiento mediante el empleo de una probeta sin entallas y con $S = 8 \text{ mm}$ [141]. La disposición para la realización del ensayo y obtención de la curva de calibración del desplazamiento se puede ver en la Figura 3.41.



NOTE 1—C is the inverse slope of line AB.

Figura 3.40.- Registro del desplazamiento frente a los valores de carga en el ensayo de flexión

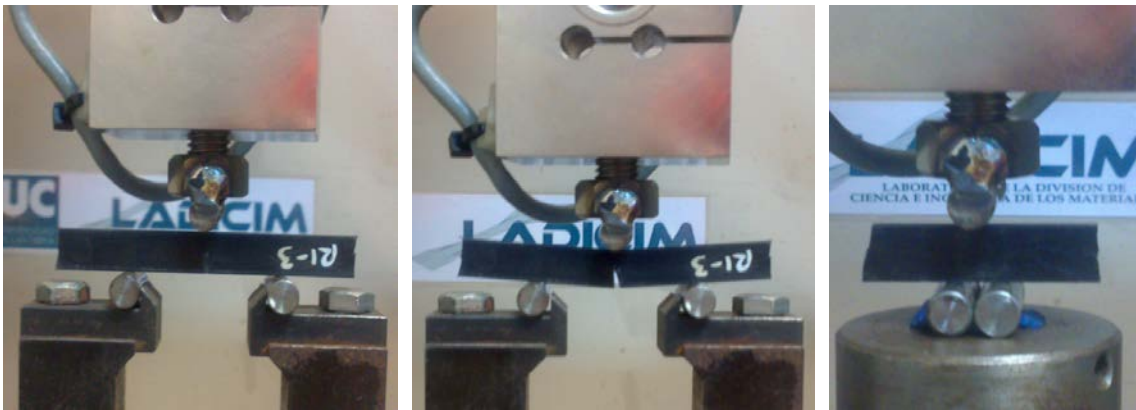


Figura 3.41.- Posicionamiento, ejecución del ensayo y determinación de la curva de calibración

Una vez obtenido el diagrama de la carga frente al desplazamiento (P-u), se determina el factor de intensidad de tensiones (K_Q), según la expresión (3.4), empleando una carga P_Q . Para determinar P_Q se traza una línea secante (B') a partir del origen de la curva (A) con una pendiente 5% inferior a la pendiente de la tangente a la parte inicial de la curva (B). El punto de intersección de la secante (B') con la curva define una carga P_5 . La Norma propone tres tipologías diferentes de curvas P-u (Tipo I, II y III), con su correspondiente metodología para la obtención de la P_Q a partir de P_5 (Ver Figura 3 42).

La carga P_5 se considera que corresponde con un crecimiento efectivo de grieta del 2% del ligamento resistente. Si la relación $P_{\max}/P_Q > 1,10$ el ensayo no es válido para determinar K_{IC} .

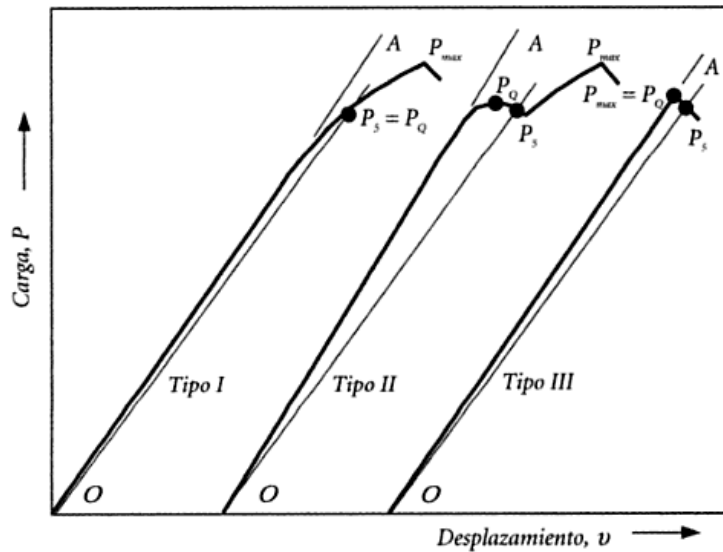


Figura 3.42.- Diferentes situaciones para el cálculo de P_Q

$$K_Q = \left(\frac{P_Q}{B \cdot W^{1/2}} \right) \cdot f(x) \quad (3.4)$$

donde:

P_Q : Carga en KN.

B: Espesor de la probeta en cm.

W: Anchura de la probeta en cm.

a: Longitud de la fisura en cm.

$x = a/W$

K_Q : Tenacidad a fractura condicional en $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

$f(x)$: Función de distribución de la tenacidad, expresión (3.5).

$$f(x) = 6 \cdot x^{1/2} \frac{[1,99 - x \cdot (1 - x) \cdot (2,15 - 3,93x + 2,7x^2)]}{(1 + 2x) \cdot (1 - x)^{3/2}} \quad (3.5)$$

La longitud de fisura (a) se midió sobre la superficie de fractura empleando una máquina de medidas por coordenadas tridimensional equipada con sonda de visión para realizar la medición. De este modo se comprobó que (a) estaba comprendida en el intervalo $0,45 < a/w < 0,55$. Asimismo se verificó la validez de K_Q , mediante el criterio del tamaño, expresión (3.3). Si el valor determinado es menor que el espesor de la muestra (B), que la longitud de la grieta (a) y que el ligamento remanente (W-a), entonces K_Q es igual a K_{Ic} . De la otra manera la prueba no sería válida.

La Norma también recoge la metodología para determinar G_{Ic} mediante la integración de la curva de carga frente al desplazamiento (P-u) hasta el punto de carga (P_Q). En el valor de la integración de la curva de ensayo (U_Q) hay que tener en cuenta la corrección o calibración del desplazamiento (U), de forma que el valor final de la integración es $U = U_Q - U_i$.

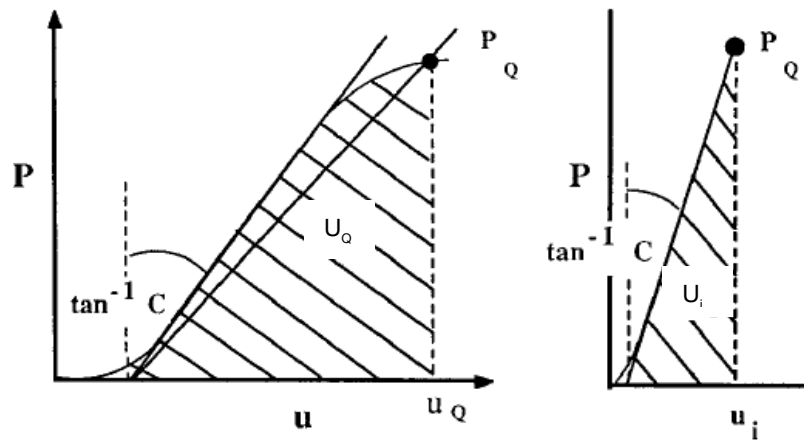


Figura 3.43.- Curvas genéricas de ensayo y de calibración del desplazamiento

Una vez determinado el valor de la energía corregida (U), se procedió a calcular (G_Q) mediante la expresión (3.6).

$$G_Q = \frac{U}{(B \cdot W \cdot \Phi)} \quad (3.6)$$

Siendo Φ el factor de calibración de energía que puede ser calculado según la expresión (3.7):

$$\Phi = \frac{A + 18,64}{dA/dx} \quad (3.7)$$

donde:

$$A = [16x^2/(1-x)^2][8,9 - 33,717x + 79,616x^2 - 112,952x^3 + 84,815x^4 - 25,672x^5] \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} dA/dx = [16x^2/(1-x)^2][&-33,717 + 159,232x - 338,856x^2 + 339,26x^3 - 128,36x^4] \\ &+ 16[8,9 - 33,717x + 79,616x^2 - 112,952x^3 + 84,815x^4 \\ &- 25,672x^5]\{[2x(1-x) + 2x^2]/(1-x)^3\} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Los resultados del límite elástico obtenido según el procedimiento indicado en la Norma ASTM D5045-99, vienen recogidos en la Tabla 3.2. En la gráfica de la Figura 3.44 se muestra una curva tipo obtenida del ensayo de fractura del material compuesto reciclado donde se representa la evolución de la carga y energía frente al desplazamiento corregido.

Tabla 3.2.- Valores del límite elástico calculado según ASTM D5045-99, en MPa

Referencia	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Media σ_y
R1	162,4	156,6	159,9	159,6
R2	146,0	146,9	147,2	146,7
R3	134,9	135,2	-	135,1
R4	129,9	129,1	124,9	128,0
R5	120,4	119,3	120,7	120,1
R6	106,8	105,9	-	106,4
R7	98,4	103,4	97,5	99,8
R8	79,0	80,3	89,6	83,0
R9	91,8	91,8	88,1	90,6
R10	58,9	47,9	59,8	55,5

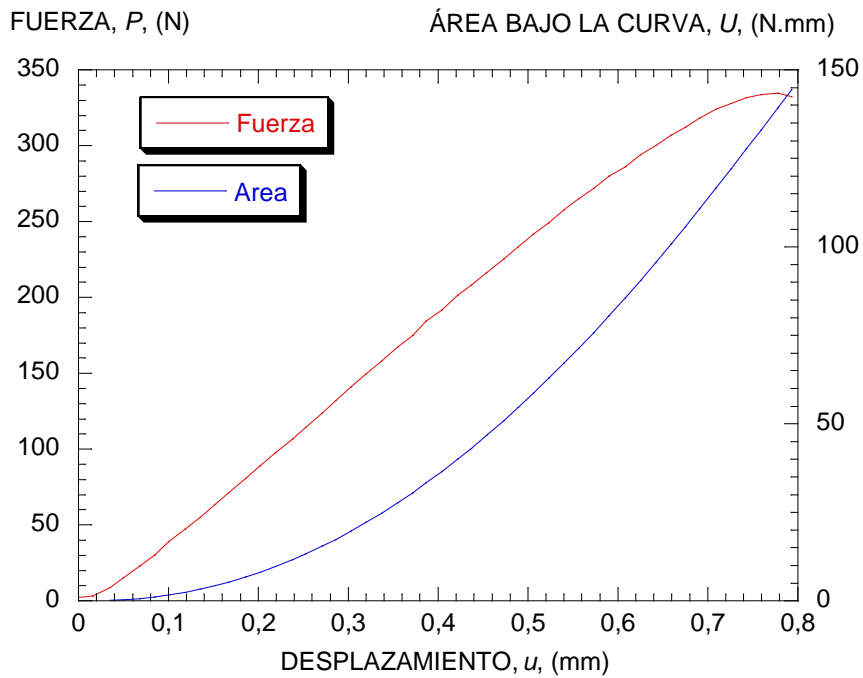


Figura 3.44.- Evolución de la carga y la energía con el desplazamiento corregido

En la Figura 3.45 se muestra la evolución de una curva tipo de flexión a medida que se incrementa el número de reciclaje del material.

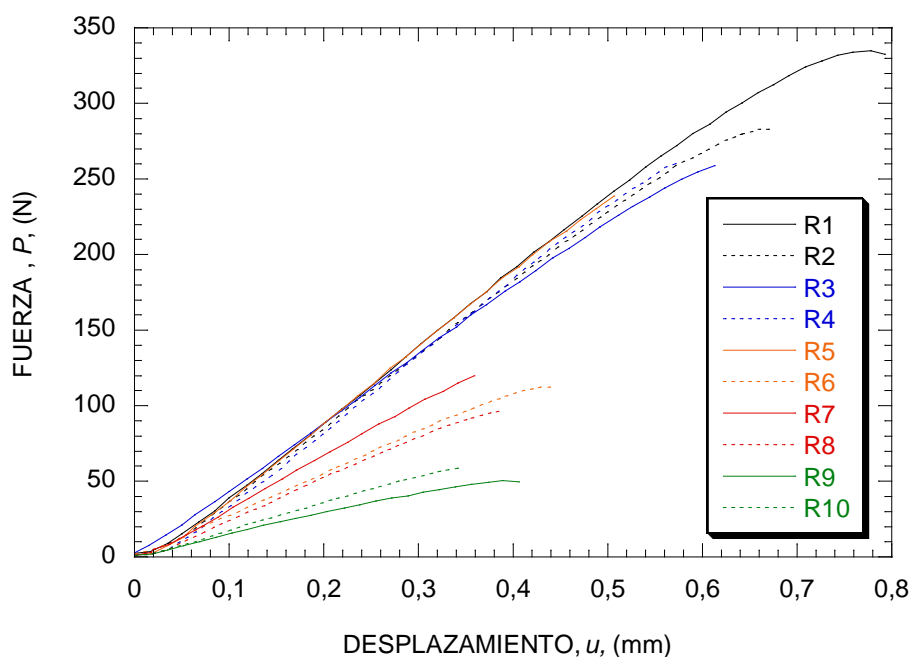


Figura 3.45.- Evolución del comportamiento en fractura con el número de reciclaje

En la Tabla 3.3 se realiza las comprobaciones para verificar si K_Q es una propiedad del material, es decir, si $K_Q = K_{Ic}$.

Tabla 3.3.- Condiciones para que se cumpla la Norma ASTM ($K_Q=K_{Ic}$)

Reciclajes	$P_{m\acute{a}x}/P_Q$	$P_{m\acute{a}x}/P_Q < 1,1$	a/W	$0,45 < a/W < 0,55$	$2,5(K_{Ic}/\sigma_y)^2$	$2,5(K_{Ic}/\sigma_y)^2 < a, B, (W-a)$
R1-1	1,08	Cumple	0,46	Cumple	5,30	No cumple
R1-2	1,04	Cumple	0,46	Cumple	5,30	No cumple
R1-3	1,02	Cumple	0,45	Cumple	6,10	No cumple
R2-1	1,06	Cumple	0,46	Cumple	4,67	No cumple
R2-2	1,03	Cumple	0,47	Cumple	5,45	No cumple
R2-3	1,06	Cumple	0,46	Cumple	6,35	No cumple
R3-1	1,00	Cumple	0,46	Cumple	4,70	No cumple
R3-2	1,05	Cumple	0,48	Cumple	5,13	No cumple
R3-3	1,05	Cumple	0,47	Cumple	4,82	No cumple
R4-1	1,00	Cumple	0,45	Cumple	5,27	No cumple
R4-2	1,01	Cumple	0,45	Cumple	5,42	No cumple
R4-3	1,02	Cumple	0,46	Cumple	1,36	Cumple
R5-1	1,04	Cumple	0,46	Cumple	1,83	Cumple
R5-2	1,00	Cumple	0,46	Cumple	5,50	No cumple
R5-3	1,04	Cumple	0,46	Cumple	4,91	No cumple
R6-2	1,01	Cumple	0,47	Cumple	1,59	Cumple

Reciclajes	$P_{m\acute{a}x}/P_Q$	$P_{m\acute{a}x}/P_Q < 1,1$	a/W	$0,45 < a/W < 0,55$	$2,5(K_{IC}/\sigma_y)^2$	$2,5(K_{IC}/\sigma_y)^2 < a, B, (W-a)$
R6-3	0,99	Cumple	0,47	Cumple	0,98	Cumple
R7-1	1,00	Cumple	0,46	Cumple	1,77	Cumple
R7-2	1,07	Cumple	0,47	Cumple	0,49	Cumple
R7-3	1,00	Cumple	0,47	Cumple	0,83	Cumple
R8-1	1,08	Cumple	0,45	Cumple	1,54	Cumple
R8-2	1,00	Cumple	0,46	Cumple	4,00	Cumple
R9-1	1,01	Cumple	0,47	Cumple	0,46	Cumple
R9-3	1,09	Cumple	0,45	Cumple	0,07	Cumple
R10-1	1,03	Cumple	0,47	Cumple	1,56	Cumple
R10-2	1,00	Cumple	0,45	Cumple	3,89	Cumple

Como se puede observar, para un número bajo de reciclados no se cumple la condición del espesor de la probeta, al ser inferior a $2,5 \cdot (K_{IC}/\sigma_y)^2$, mientras que para los valores de reciclajes superiores a 6 sí se cumple, es decir que para los reciclajes elevados se ha podido determinar la propiedad del material, K_{IC} , mientras que para el material poco reciclado sólo se ha podido determinar el valor de la tenacidad para esa geometría de probeta en concreto, K_Q , pero que no se puede asociar al material debido a que no se garantizan condiciones de deformación plana. Se puede comprobar que en situaciones intermedias de reciclado (R4 y R5) alguna de las probetas ensayadas sí cumplen con la condición del espesor. En la Figura 3.46 se representa la media de los valores del parámetro K para los diferentes reciclajes, donde se puede comprobar claramente que la tenacidad del material, para la geometría analizada, disminuye al incrementarse el número de reciclajes.

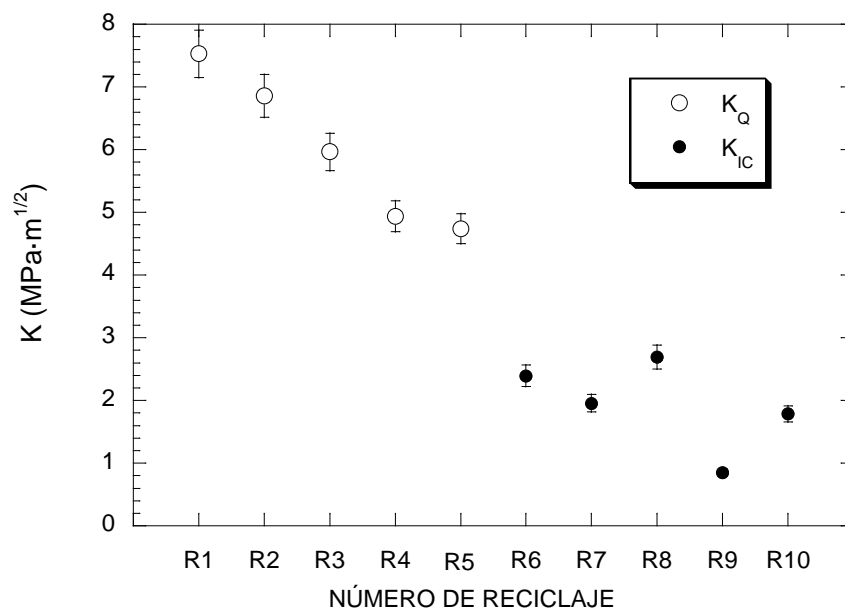


Figura 3.46.- Evolución de la tenacidad a fractura con el número de reciclajes

En lo que respecta al parámetro G_Q , se ha representado los valores obtenidos en función del número de reciclajes en la Figura 3.47. Se puede observar que la tasa de liberación de energía, al igual que hacía la tenacidad del material, disminuye a medida que se incrementa el número de reciclajes.

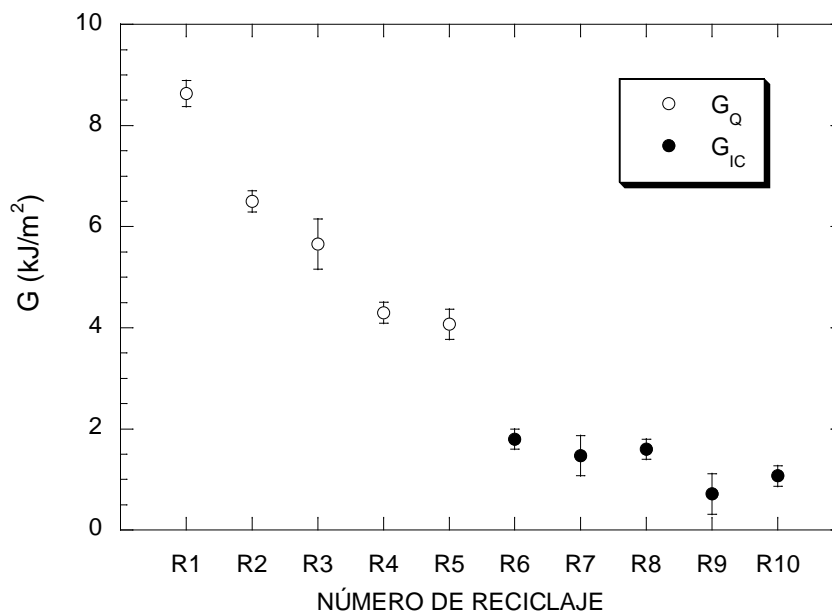


Figura 3.47.- Evolución de la tasa de liberación de la energía con el número de reciclajes

De los resultados obtenidos en la caracterización físico-mecánica sobre las probetas normalizadas recicladas reiteradamente hasta 10 veces en este apartado, se puede establecer una reducción de las propiedades mecánicas del material compuesto apreciándose un cambio de tendencia en el intervalo de R5 – R6, donde el ratio de pérdida se suaviza. No obstante, la existencia de una exigencia técnica que restringe el descenso del número de viscosidad de la matriz de poliamida junto con la caída lineal de la resistencia a fatiga, sugiere establecer a partir del tercer reciclaje una limitación de reprocesado ya que a partir de él, las prestaciones mecánicas del material compuesto pueden verse notablemente comprometidas.

Por tanto, una vez analizado el comportamiento del material reciclado en probeta y estimada su limitación, se procedió a reinyectar placas acodadas ligeras A2 hasta un tercer reciclaje para evaluar su comportamiento a escala real simulando las condiciones industriales de fabricación y de su funcionalidad en servicio. En el siguiente apartado se estudia el comportamiento de estos componentes industriales.

3.4.- COMPORTAMIENTO DEL MATERIAL RECICLADO EN PLACAS ACODADAS A2

Como se ha podido observar en el apartado anterior, más de tres reciclajes podría producir una importante merma en las propiedades de un componente con responsabilidad. Asimismo, el estudio de las placas acodadas queda condicionado por un cambio de geometría, más compleja que la de las probetas normalizadas, y por la variación de los esfuerzos aplicados, que en vía son de flexión durante el apriete y de compresión en servicio. La reinyección del material triturado en placas acodadas A2 fue realizada por las empresas CEBUTOR S.L. y ARIES INDUSTRIAS DEL PLASTICO S.A., ambas industrias transformadoras de plásticos homologadas por ADIF que poseen los moldes y las máquinas inyectoras de suficiente capacidad para inyectar las placas objeto de análisis.

En total se recibieron 100 placas acodadas, 25 por cada condición de reciclaje (R1, R2 y R3) y otras 25 inyectadas con granza virgen para tenerlas como referencia (R0), para llevar a cabo su control de comportamiento en base a las recomendaciones establecidas en la Especificación Técnica de las placas acodadas A2 [49].

3.4.1.- ABSORCIÓN DE HUMEDAD

Es conocido que algunas piezas ingenieriles estructurales conformadas con materiales de naturaleza polimérica capaces de absorber humedad, muestran diferente comportamiento dependiendo de la cantidad de agua que incorporen en su seno. Los plásticos fuertemente polares como la poliamida, entre otros, absorben gran cantidad de humedad ya que permiten la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, también polares.

Los efectos interrelacionados con la humedad tienen una influencia considerable en las propiedades del material. Entre los efectos que produce esa absorción destacan la reducción de la resistencia, del módulo de elasticidad y de la dureza, el aumento de la tenacidad y la degradación del aspecto por la aparición de zonas lechosas o mate en su superficie. Además, puede producirse un hinchamiento que ocasione una alteración dimensional y, también, puede aparecer rugosidad y porosidad superficial. A estos efectos se suma el deterioro de las propiedades eléctricas [60].

Con el objeto de conocer el efecto del grado de reciclabilidad en las propiedades de higroscopicidad de la poliamida se procedió a secar y saturar posteriormente en agua las placas objeto de estudio bajo condiciones totalmente controladas.

El proceso de absorción se llevó a cabo primero secando las piezas recepcionadas de CEBUTOR y ARIES en estufa a 100 °C durante 7 días para determinar su masa seca (m_s) y, posteriormente, se sumergieron en un baño termostático con agua destilada a 50°C durante un tiempo determinado hasta la saturación. Cada cierto tiempo, se extrajeron las piezas del baño termostático, se secó su superficie exterior con aire a presión y se determinó la evolución de su masa (m_t). El contenido porcentual de humedad (H) para un tiempo determinado se calcula según la expresión (3.10):

$$H(\%) = \frac{m_t - m_s}{m_s} \times 100 \quad (3.10)$$

En la Figura 3.48 se representan los valores tomados durante el ensayo, para una placa acodada de cada condición de reciclaje. En la representación se observa que en todo momento el porcentaje de humedad de la pieza de material virgen (R0) es sensiblemente superior al del resto de muestras, disminuyendo levemente el contenido de humedad a medida que se incrementa el grado de reciclaje. En cualquier caso, las diferencias de humedad registradas no son significativas.

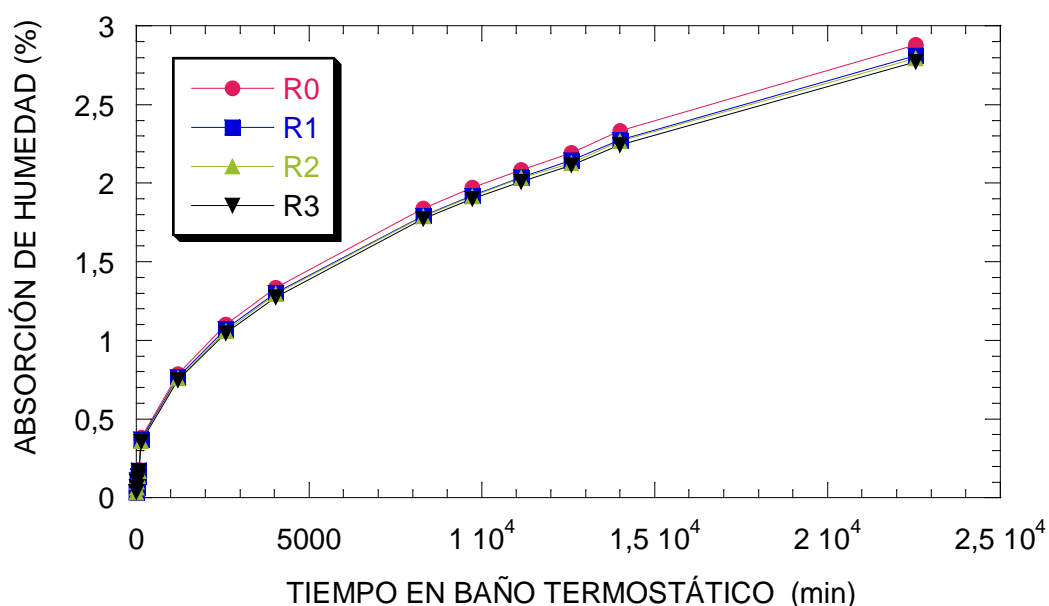


Figura 3.48.- Absorción de humedad del material reciclado

3.4.2.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA SEGÚN LA ESPECIFICACIÓN TÉCNICA

Las placas acodadas deben soportar los esfuerzos mecánicos acontecidos en la vía durante el paso de los vehículos. Para verificar su comportamiento mecánico, éstas son ensayadas

mecánicamente sobre un soporte de acero simulador del alojamiento de la placa en la traviesa y del patín del carril. En la Figura 3.49 se puede observar una placa acodada A2 colocada en disposición vertical en el útil simulador del asiento de la traviesa y montada, con el resto de elementos de la sujeción, de tal modo que el simulador del patín contacte con la pieza a lo largo de toda la sección recta. El par de apriete que garantiza su correcto funcionamiento, en este caso de 120 N·m, se aplica sobre un tornillo de alta resistencia de métrica 22 mm, para reproducir las condiciones reales de uso.

La Especificación Técnica de las placas acodadas A2 recoge los ensayos mecánicos que se tienen que llevar a cabo para realizar el proceso de su homologación. En este caso, como primera aproximación de análisis se seleccionaron sólo los ensayos más exigentes y representativos de la Especificación Técnica para evaluar el comportamiento de los tres reciclajes. Adicionalmente, para determinar su comportamiento en fatiga se realizó un estudio empleando el ensayo LOCATI cuyo principio de ejecución fue ya descrito en el apartado 3.3.4.- de esta tesis. Los ensayos fueron llevados a cabo en una máquina servohidráulica universal de ensayos de capacidad de ± 250 kN, marca INSTRON modelo 8033, empleando una llave dinamométrica calibrada y un medidor de desplazamientos LVDT marca INSTRON dotado de un recorrido de ± 10 mm con tarjeta de adquisición de datos de alta velocidad. Cada ensayo se realizó sobre tres placas, excepto el dinámico, y a la temperatura de 23 ± 2 °C y al 50 ± 5 % de humedad relativa.

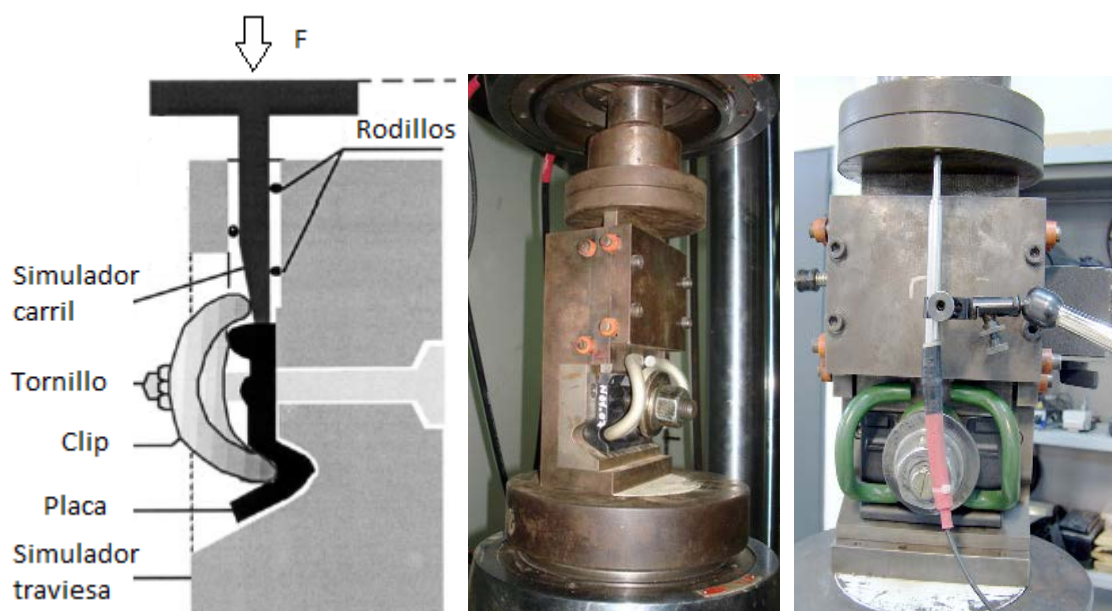


Figura 3.49.- Útil simulador del ensamble carril-sujeción-traviesa

3.4.2.1.- RESISTENCIA BAJO CARGA LATERAL (RCL)

El ensayo según la Especificación Técnica consiste en aplicar una carga de compresión lateral sobre la placa desprovista de humedad, según el esquema indicado en la Figura 3.50. Para ello, la placa, una vez seca en estufa durante siete días a 100°C, se dispone junto con un tornillo de métrica ADIF, clip y arandela en el utillaje simulador, y se aprieta con un par de apriete de 120 N·m. La Especificación Técnica establece que tras el ensayo, consistente en aplicar a una velocidad controlada una carga de 85 kN de compresión mantenidos durante medio minuto, la pieza no debe presentar síntomas de fisuración ni deterioro. Además la variación de la cota A antes y después del ensayo será inferior a 0,20 mm, y las cotas B y C se mantendrán después del ensayo dentro de las tolerancias (Ver apartado 2.2.4.-).

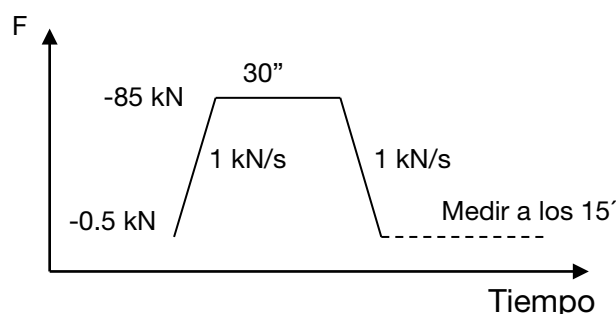


Figura 3.50.- Ensayo de resistencia bajo carga lateral (RCL)

En este caso, los ensayos se simplificaron aplicando una carga hasta rotura de la placa A2 a una velocidad de 1kN/s. Tras la realización del ensayo se obtuvieron los resultados representados en la gráfica de la Figura 3.51 donde por simplicidad se presenta uno de los tres ensayos realizados por cada condición. En la figura se observa la evolución de la carga aplicada frente al desplazamiento del patín del carril (LVDT). Para representar las curvas tensión-deformación (Ver Figura 3.52) se consideró la longitud estándar de la placa acodada ($l_0=72,9$ mm), como base de medida del registro del acortamiento, y el área equivalente de la placa ($A_0=921,4$ mm²) según la sección transversal indicada en la Figura 3.52. El módulo de elasticidad del material compuesto (E_c) se determinó a través de los datos registrados mediante un ajuste lineal entre un rango de valores de tensión de 20–60 MPa, comprendido en la zona elástico lineal.

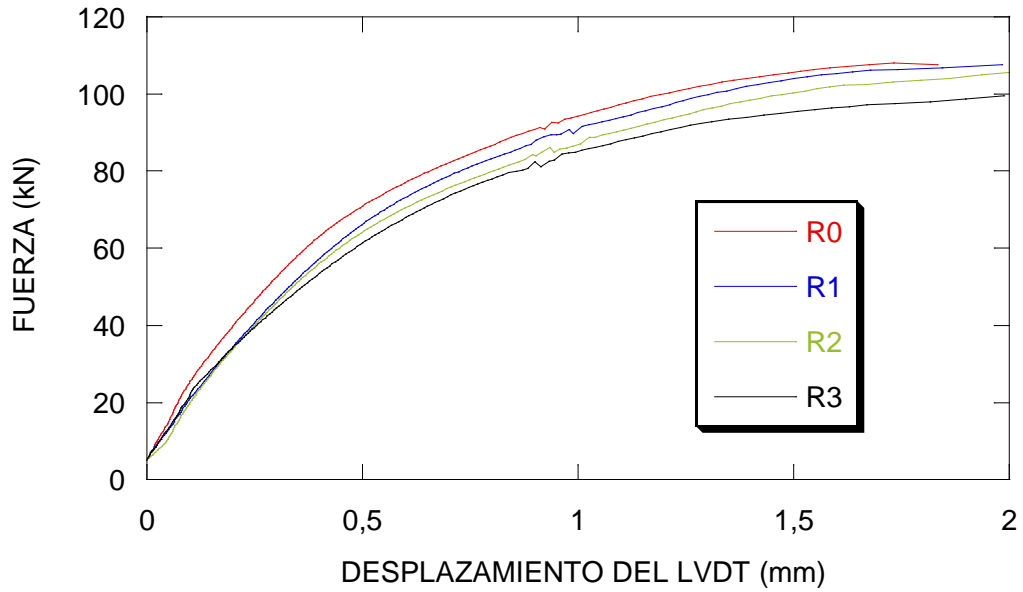


Figura 3.51.- Resistencia bajo carga lateral hasta rotura

Se advierte que bajo carga estática la resistencia de las diferentes piezas disminuye con el reciclaje. En la Tabla 3.4 y Figura 3.53 se recogen los valores de la fuerza y tensión máxima así como el módulo de elasticidad. En esta caracterización estática se confirma la pérdida notoria de resistencia y del módulo de elasticidad al aumentar el grado de reciclaje. Por otro lado, se observa la arbitrariedad de los resultados del desplazamiento máximo del carril y, consecuentemente, de la energía consumida por las placas hasta su rotura. En las fotografías de la Figura 3.54 se muestra la tipología de fractura de las placas. Como se puede observar los valores obtenidos de rotura, en todos los casos, es muy superior a los 85kN a los que se ejecuta el ensayo según la Especificación Técnica.

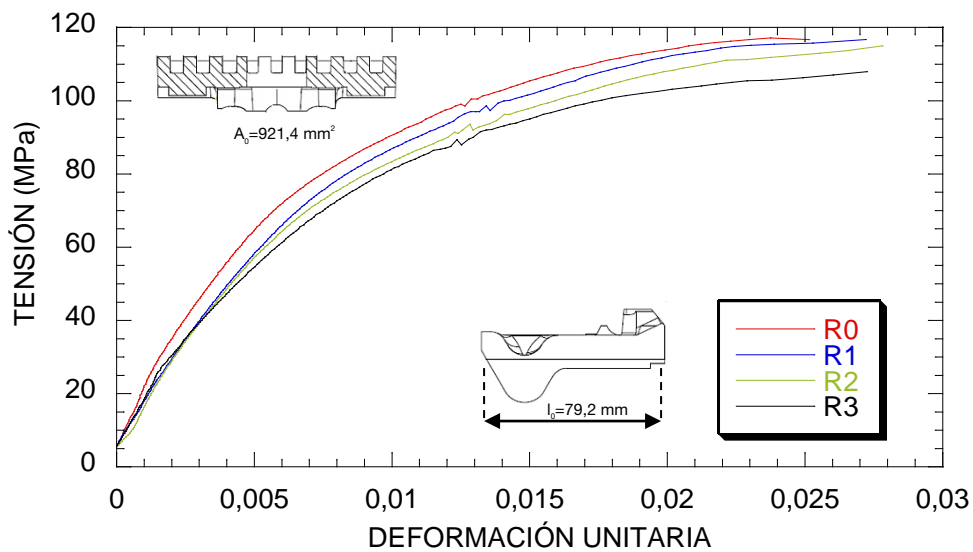


Figura 3.52.- Resistencia bajo carga lateral hasta rotura (variables tensión-deformación)

Tabla 3.4.- Resultados ensayo resistencia bajo carga lateral hasta rotura

PARÁMETRO	R0	R1	R2	R3
F_{max} (kN)	107,7±0,8	107,6±0,7	106,0±0,8	99,8±0,8
σ_{max} (MPa)	116,9±0,7	116,8±0,6	115,0±0,5	108,3±1,8
LVDT _{max} (mm)	1,8±0,1	2,0±0,1	2,1±0,1	2,0±0,1
E_c (GPa)	11,0±0,8	9,8±0,7	9,7±0,5	8,3±0,3
E_{Fmax} (J)	149,8±0,8	159,7±0,9	158,8±0,7	148,7±1,2

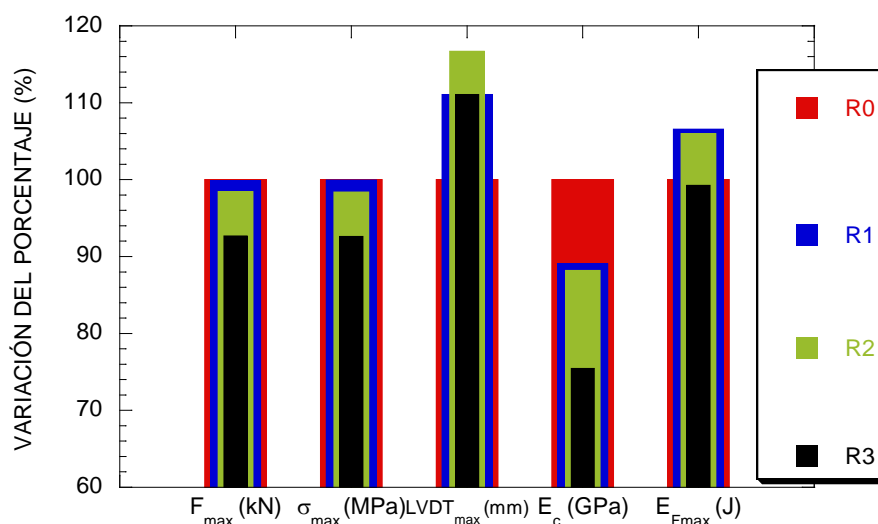


Figura 3.53.- Comparativa de la variación de resultados medios del ensayo RCL en porcentajes

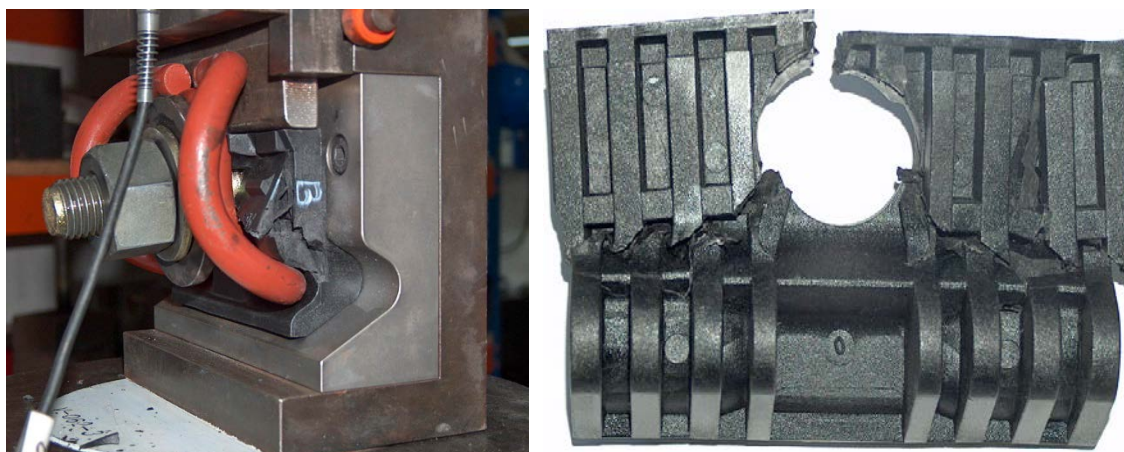


Figura 3.54.- Fractura de las placas

3.4.2.2.- RESISTENCIA AL IMPACTO BAJO CARGA LATERAL HASTA LA ROTURA (RICLR)

Este ensayo se realiza con las placas secas bajo las mismas condiciones de sujeción que el ensayo RCL pero en este ensayo se aplica un desplazamiento instantáneo del actuador de la máquina de 6 mm de compresión y se registra la curva fuerza-desplazamiento producida. Las

exigencias de la Especificación Técnica indican que la carga a 2 mm de desplazamiento debe ser superior a 75 kN, a 3 mm superior a 95 kN, la carga de rotura superior a 105 kN y que el desplazamiento en la rotura sea inferior a 4,2 mm.

En este caso, dada la exigencia de la prueba se procedió a ejecutarla conforme a las prescripciones anteriormente descritas. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 3.55 y se recogen en la Tabla 3.5 indicando los valores de los puntos críticos establecidos en la Especificación Técnica de las placas. Se aprecia que en condiciones dinámicas de impacto el número de reciclajes reduce la carga de rotura de las placas, si bien, todas ellas verifican los requisitos impuestos por la Especificación Técnica.

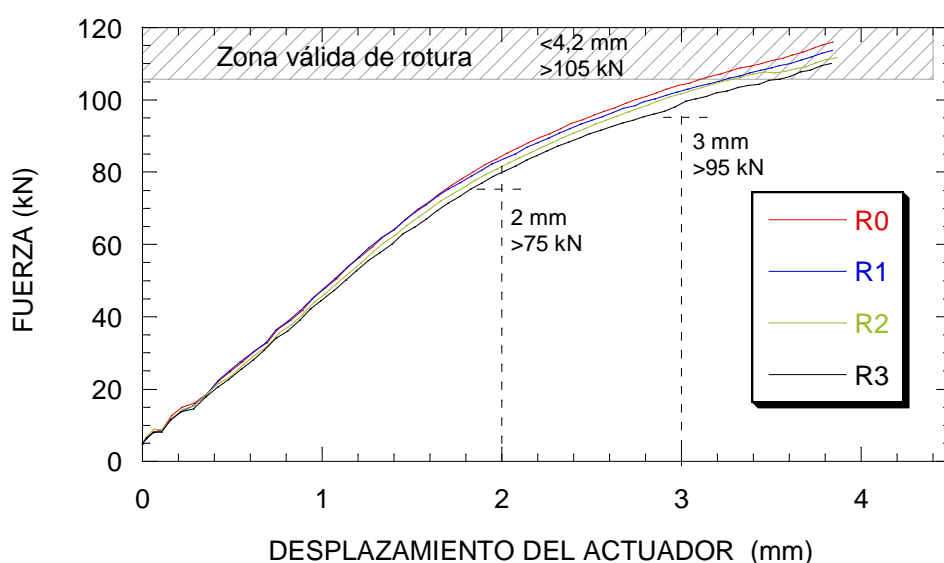


Figura 3.55.- Resistencia al impacto bajo carga lateral hasta rotura (RICLR)

Tabla 3.5.- Resultados ensayo resistencia al impacto bajo carga lateral hasta rotura (RICLR)

PARÁMETRO	R0	R1	R2	R3
$F_{(2mm)}$ (kN) [> 75 kN]	86,2±0,7	85,5±0,6	82,4±0,6	79,9±0,5
$F_{(3mm)}$ (kN) [> 95 kN]	105,5±0,8	104,5±0,7	102,5±0,8	98,8±1,3
$F_{max.}$ (kN) [> 105 kN]	115,9±1,2	114,7±1,3	112,6±1,3	110,9±1,2
$\Delta D_{max.}$ (mm) [$< 4,2$ mm]	3,8±0,1	3,9±0,1	3,8±0,1	3,9±0,1
E_{Fmax} (J) Sin exigencia	281,2±3,2	279,7±4,2	274,6±4,4	264,9±2,9

3.4.2.3.- ANÁLISIS DE LA RESISTENCIA A LA FATIGA

Para analizar el comportamiento en fatiga de las placas se empleó el utillaje simulador de esfuerzos que contempla la Especificación Técnica y que se ha usado en los anteriores

apartados con el objeto de realizar ensayos de fatiga acelerada LOCATI de probeta única. Los ensayos se realizaron bajo esfuerzos de compresión variables de naturaleza sinusoidal a 5Hz manteniendo una carga mínima de 5 kN sobre las placas con una humedad de equilibrio entre el 1% y el 2%. La Tabla 3.6 recoge los parámetros aplicados al ensayo, donde se ha tenido en cuenta el área equivalente de la placa (921,4mm²) para determinar el estado tensional aplicado en cada caso.

Tabla 3.6.- Parámetros empleados en el ensayo LOCATI para las placas acodadas

ESCALÓN	INTERVALO CICLOS·(10 ³)	F _{max} (kN)	Δσ [σ _{máx.} -σ _{mín.}] (MPa)
1	0-20	39	36,9
2	20-40	40	38,0
3	40-60	41	39,1
4	60-80	42	40,2
5	80-100	43	41,3
6	100-120	44	42,4
7	120-140	45	43,5
8	140-160	46	44,6
9	160-180	47	45,7
10	180-200	48	46,8
11	200-220	49	47,9
12	220-240	50	49,0
13	240-260	51	50,1
14	260-280	52	51,2
15	280-300	53	52,3

La disposición del ensayo se observa en la Figura 3.56 donde se puede observar la instalación de la cámara termográfica, para el seguimiento de la evolución de la temperatura durante los ensayos de fatiga acelerada LOCATI.



Figura 3.56.-Instrumentación del ensayo de fatiga acelerada LOCATI

En la Figura 3.57 se muestra la evolución de la temperatura del perfil de una placa R0, indicado con sensores cuadrados, a través de imágenes termográficas tomadas durante el ensayo de fatiga.

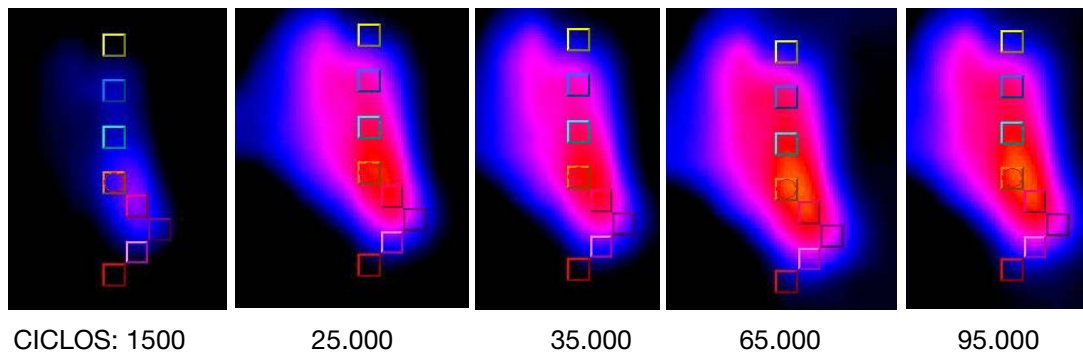


Figura 3.57.- Evolución termográfica del perfil de la placa R0

Una vez realizados los ensayos se obtuvieron los resultados representados en la Figura 3.58 que muestra las envolventes de desplazamiento por acortamiento máximo y mínimo sufrido por las placas durante las cargas cíclicas para cada condición de reciclaje.

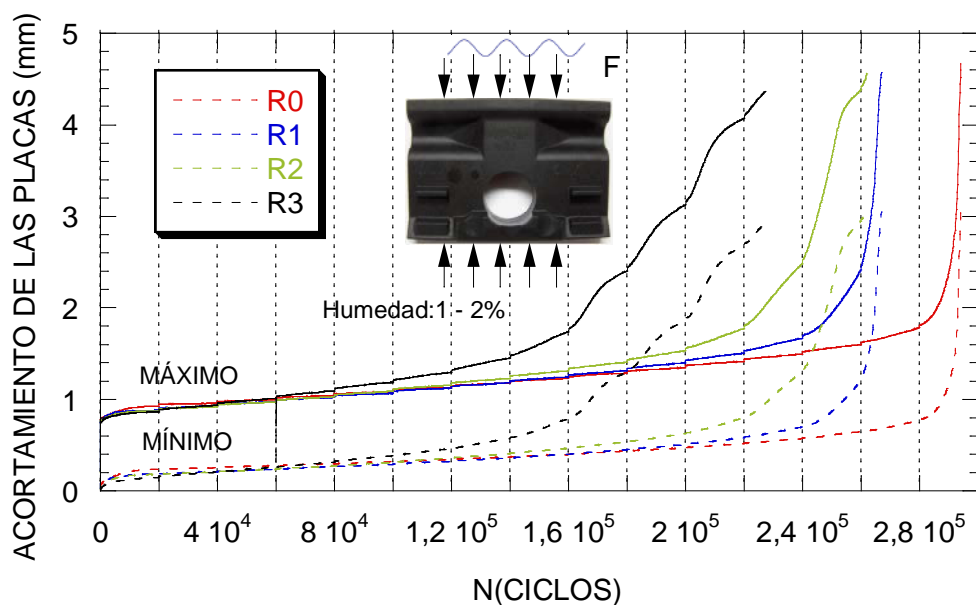


Figura 3.58.- Evolución del acortamiento máximo y mínimo de las placas durante la fatiga

Por su parte, en la Figura 3.59 se pueden observar las envolventes de las ondas de deformación máxima de las placas, debida al acortamiento, en cada escalón de carga y la evolución de su temperatura superficial. Para su cálculo se consideró como base de medida del registro del acortamiento, la longitud estándar de la placa acodada (72,9 mm). En la Figura 3.60 se detallan las velocidades de deformación máxima registradas en cada condición de reciclaje para detectar con mayor claridad el escalón crítico.

Si se comparan los resultados obtenidos se observa que la deformación crece progresivamente a medida que aumenta el número de ciclos y la variación de carga aplicada en cada escalón. Sin embargo, se advierte que a partir de un nivel de carga determinado la curva de acortamiento comienza a crecer de forma acusada, hecho manifestado también por la inestabilidad de las velocidades de deformación. Dicho escalón se asocia al momento en el que la pieza comienza a debilitarse de modo acusado y se establece como la resistencia a la fatiga de la placa ($\Delta\sigma_f$). En este caso el escalón crítico para la placa (R0) fue el 14 que corresponde a la aplicación de una carga máxima de 52 kN y, por tanto, un $\Delta F_e = 47$ kN (51,2 MPa). Para las placas recicladas (R1) y (R2), los escalones críticos fueron el 12 y 11, respectivamente, correspondiéndose a unos niveles de carga máxima y resistencia a la fatiga de 50 kN y 45 kN (49,0 MPa) para (R1), y 49 kN y 44 kN (47,9 MPa) para la condición (R2). En lo que respecta a la placa (R3) el escalón crítico fue el 8 que corresponde a la aplicación de una carga máxima de 46 kN, por lo que la resistencia a la fatiga para la pieza reciclada es de 41 kN (44,6 MPa). En la Tabla 3.7 se recoge un resumen de los resultados obtenidos. También se determina un valor de acortamiento crítico (ϵ_c) común a todas las placas en torno a $2,12 \pm 0,05\%$, independientemente del grado de reciclaje.

Se comprueba que, en todos los casos, el fallo es de tipo térmico como ya se había visto en el análisis de probeta para los reciclados de bajo número.

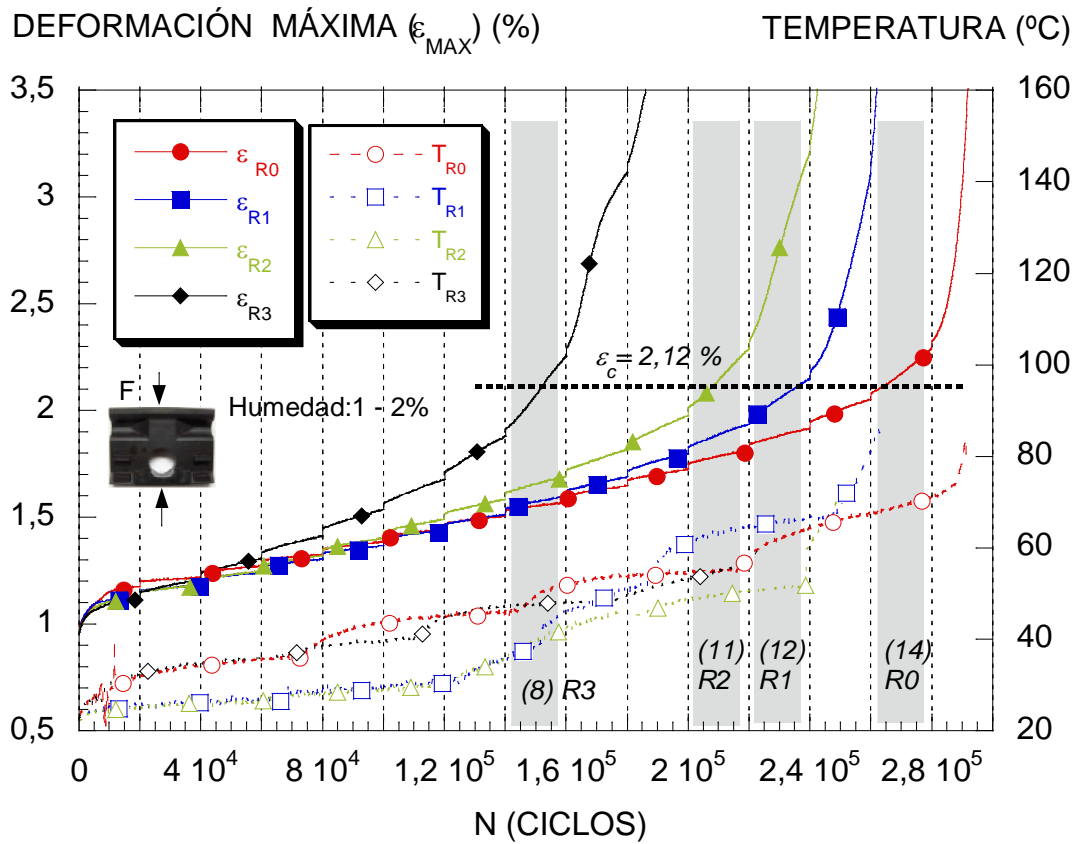


Figura 3.59.- Evolución de la deformación bajo carga máxima de las placas durante el ensayo LOCATI

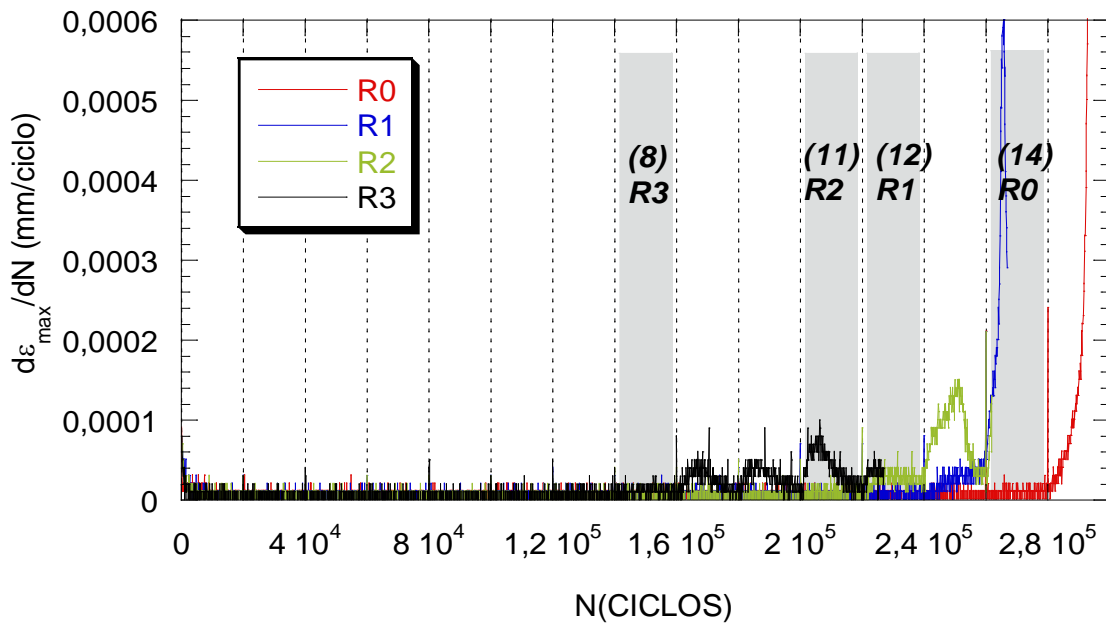


Figura 3.60.- Evolución de la velocidad de formación máxima de las placas con los reciclajes

Tabla 3.7.- Parámetros de resistencia a la fatiga LOCATI de las placas recicladas

Probeta	ESCALON CRITICO	F_{\max} (kN)	$\Delta\sigma_e$ (MPa)	ε_c (%)
R0	14	52,0	51,2	2,16
R1	12	50,0	49,0	2,06
R2	11	49,0	47,9	2,15
R3	8	46,0	44,6	2,10

Atendiendo a la representación gráfica de la Figura 3.61, que muestra la resistencia a la fatiga de las placas acodadas, en función del número de reciclajes (R) se estima que la resistencia a la fatiga ($\Delta\sigma_e$), definida como la diferencia de valores de fuerza aplicados en el ensayo LOCATI ($F_{\max} - F_{\min}$) en relación a la sección de las placas A2, coincidente con una deformación crítica, se reduce en torno al 13 % cuando se realiza hasta un tercer reciclaje.

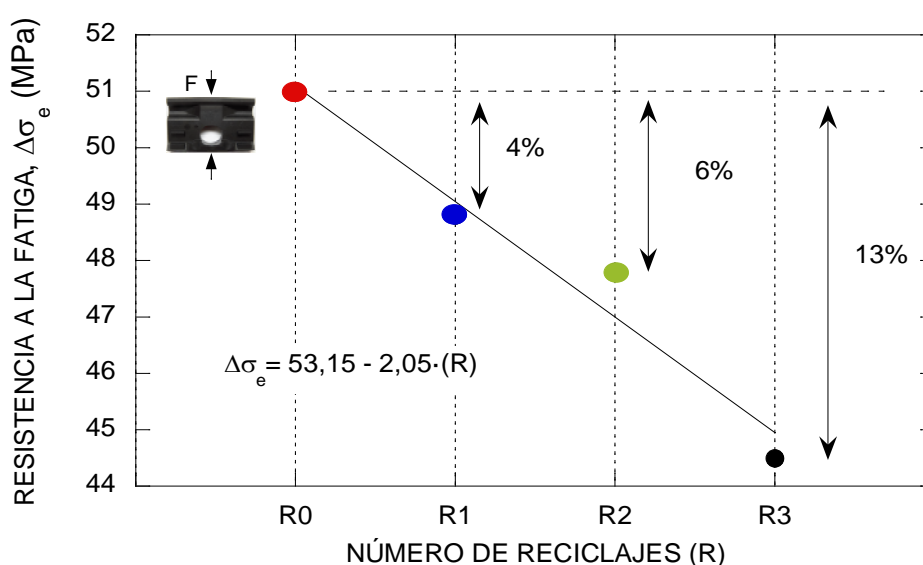


Figura 3.61.- Variación de la resistencia a fatiga de las placas A2 en función del número de reciclajes

Por otra parte, la micrografía de la Figura 3.62, que representa un área de rotura dúctil promovida por el acusado incremento térmico, muestra la gran deformación experimentada por la matriz de poliamida para la condición R0 en la etapa final de la ruptura, observándose la pérdida de adherencia entre la fibra y la matriz. Este hecho tiene lugar porque durante los ensayos de fatiga, la matriz termoplástica va aumentando su temperatura por rozamiento interno de sus cadenas poliméricas y, cuando alcanza el valor de su temperatura de transición vítrea, T_g , se vuelve más flexible ya que aquéllas poseen mayor movilidad. En estas condiciones, el refuerzo de fibra de vidrio corta va perdiendo su eficacia por debilitamiento gradual de la interfase, y es la matriz de poliamida la que, a través de mecanismos de transferencia de carga que implican la formación de grietas cohesivas (crazes), soporta la mayor parte de los esfuerzos dinámicos aplicados [143] y [144].

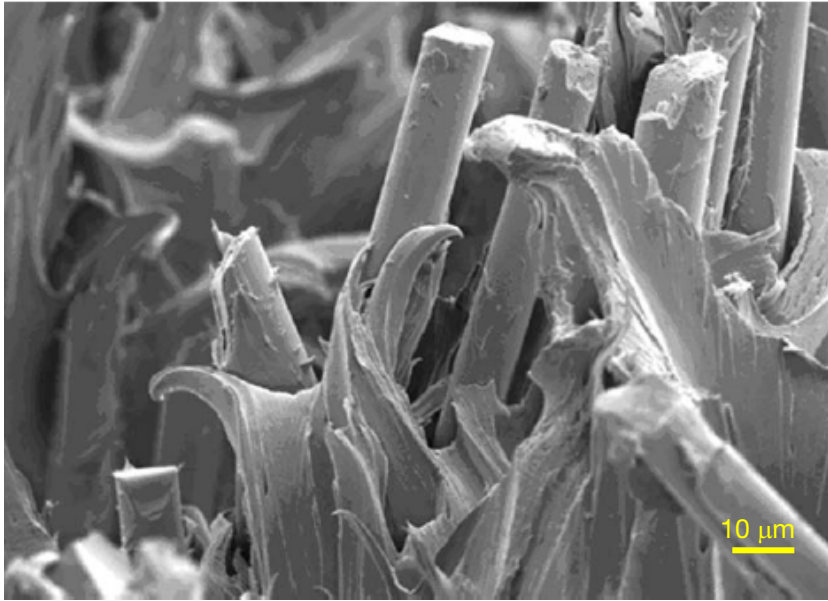


Figura 3.62.- Fenómenos de craze en la matriz mostrando desunión de la fibra en la ruptura

De los resultados obtenidos en este apartado se puede destacar que la higroscopicidad apenas se ve afectada por el proceso de reciclaje. Sin embargo, desde el punto de vista mecánico, la resistencia se encuentra comprometida en condiciones estáticas y dinámicas, en este último caso, tanto bajo esfuerzos de impacto como de fatiga. Por lo tanto, se hace necesario realizar un análisis de las causas internas del material derivadas del proceso de reciclaje que provocan esta disminución de propiedades.

3.5.- EFECTO DEL NÚMERO DE RECICLAJES SOBRE LOS MICROCONSTITUYENTES

Como se ha podido observar en los apartados anteriores, el comportamiento del material reciclado tanto en probeta como en placa acodada disminuye. Por ello, en esta sección se evalúa el efecto que el reciclaje, hasta su tercera reiteración, produce sobre los microconstituyentes del material compuesto inyectado en placa acodada, es decir, de la matriz de poliamida termoplástica y del refuerzo inorgánico de fibra de vidrio corta, así como de la interfase que establece la adherencia entre ambos, con el objeto de establecer la correlación entre su comportamiento y los parámetros microestructurales que lo puedan justificar.

3.5.1.- MATRIZ POLIAMIDA 6.6

De la matriz polimérica se ha estudiado el grado de cristalinidad y las temperaturas de transición, como parámetros más destacables que pueden verse afectados por el reciclaje. El grado de cristalinidad condiciona el comportamiento mecánico del polímero y depende de la

velocidad de enfriamiento después del proceso de inyección. A mayor tiempo de enfriamiento mayor grado de cristalinidad. Para evaluar si el proceso de reciclaje afecta a este parámetro bajo las mismas condiciones de procesado, se emplearon las técnicas de difracción de rayos X y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinarlo.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Esta técnica se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Este fenómeno queda reflejado en un diagrama de difracción de rayos X (difractograma) que recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ). Para interpretar un difractograma de un polímero hay que observar una serie de picos de los cuales se puede extraer la siguiente información [145]:

- *Posición de los picos* expresada en valores de θ ó 2θ . Las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y tamaño de la celda unidad.
- *Intensidad de pico*. Las intensidades se pueden tomar como alturas de los picos o con intensidades integradas (áreas de los picos). Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se reescala respecto a éste.
- *Perfil de pico*. La anchura y la forma de los picos de un difractograma son el resultado de la combinación de factores instrumentales y de factores basados en la microestructura de la muestra.

El equipo utilizado para llevar a cabo la difracción de rayos X fue un difractómetro Philips modelo 1710. Los parámetros aplicados fueron:

- Fuente de radiación: Tubo de cobre Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,53 \text{ \AA}$)
- Voltaje: 40 kV.
- Intensidad: 25 mA
- Ángulo de barrido: $3^\circ - 80^\circ$.
- Velocidad de escaneo: $0,05^\circ/\text{s}$
- Temperatura de trabajo: temperatura ambiente

El análisis de difracción de rayos X se realizó con muestras de dimensiones: $20 \times 15 \times 6 \text{ mm}^3$, en estado seco (DAM), extraídas de la placa en la misma zona en todos los casos. La exigencia de área superficial viene dada para ajustar el material al porta muestras del equipo. Para que la reflexión de los rayos X fuera adecuada y no interfiriera en los resultados la rugosidad superficial, o el hecho de que poseyera algún resto orgánico, las muestras fueron

pulidas con pulidora automática previamente a ser sometidas a ensayo. Los diagramas de difracción y un detalle de los picos cristalinos obtenidos sobre las muestras R0, R1, R2 y R3, se presentan en la Figura 3.63.

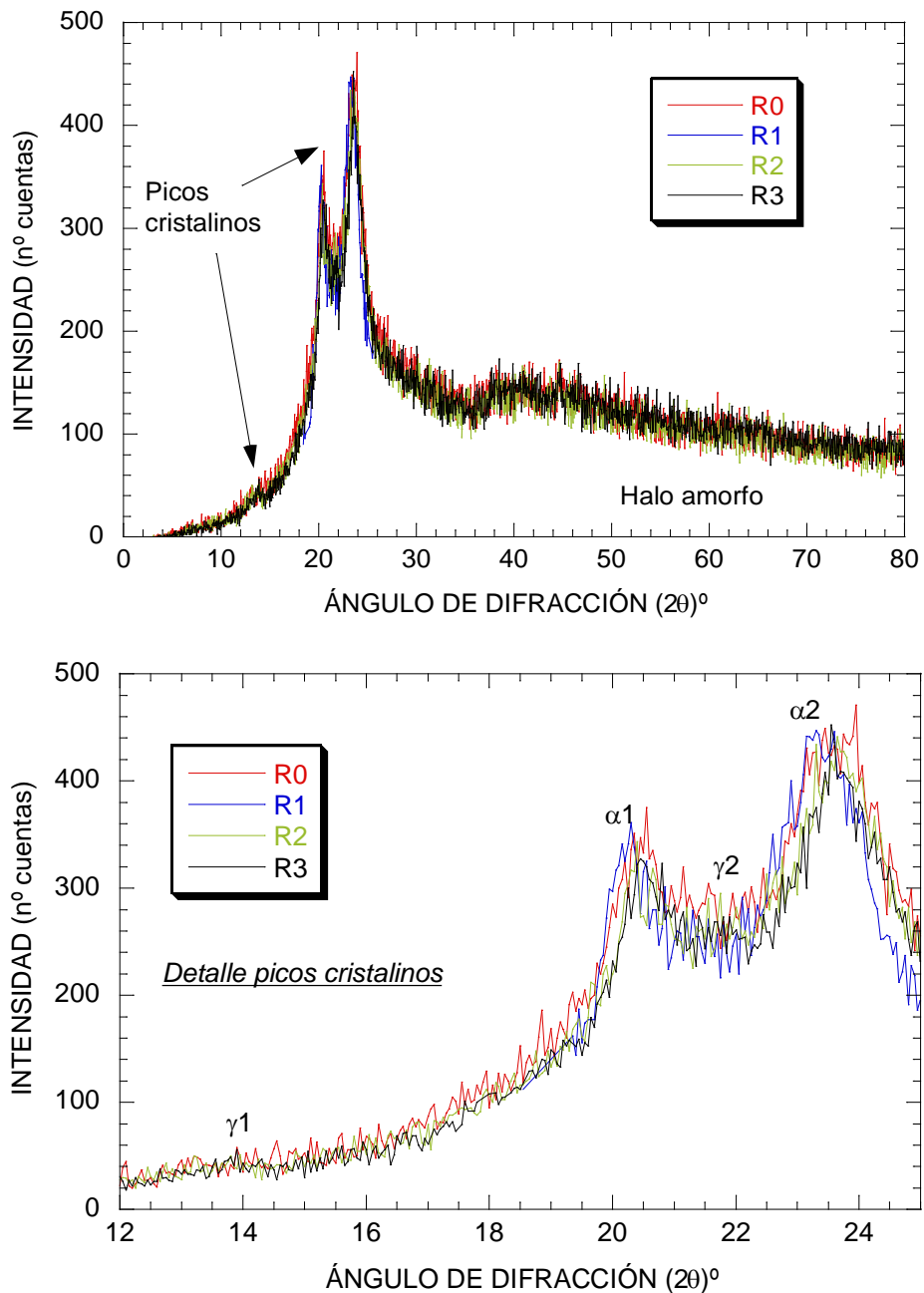


Figura 3.63.- Diagramas de difracción de rayos X del material reciclado (completo y detalle de la parte cristalina)

Los diagramas de difracción de rayos X muestran que apenas existe variación entre las curvas de los diferentes reciclajes. Por el contrario, sí se distinguen claramente dos zonas en todas ellas: la parte cristalina que correspondería a los picos sobresalientes y la parte amorfa que correspondería el resto de la curva. Si se analizan los diagramas se puede diferenciar cuatro

picos de reflexión de intensidad mayor que su entorno, relacionados con la parte cristalina, en todas las muestras.

En el detalle de la Figura 3.63 puede apreciarse cómo el difractograma de todas las muestras presenta fundamentalmente dos reflexiones a $2\theta = 20,5^\circ$ y $2\theta = 23,5^\circ$, asociadas al polimorfo monoclinico α , y otras dos reflexiones a $2\theta = 13,9^\circ$ y $2\theta = 21,7^\circ$, asociadas al polimorfo pseudo hexagonal γ . Estas reflexiones coinciden con las determinadas en otros estudios de referencia [57] y [58] como evidencia la Tabla 3.8.

Tabla 3.8.- Comparativa de los picos cristalinos obtenidos con la bibliografía

Bibliografía	ÁNGULO DE DIFRACCIÓN (2θ)			
	FASE α		FASE γ	
	α1	α2	γ1	γ2
[57]	20,4°	24,1°	13,6°	21,8°
[58]	20,2°	23,8°	13,5°	22,3°
Experimental R0, R1, R2, R3	20,5°	23,5°	13,9°	21,7°

La determinación del grado de cristalinidad a partir del diagrama de difracción de rayos X, se realizó a través de la medición de las áreas bajo la curva, aplicando la siguiente ecuación (3.11):

$$C = \frac{A_c}{A_r} 100 \text{ (\%)} \quad (3.11)$$

donde:

C: Grado de cristalinidad en tanto por ciento.

A_c : Área bajo la curva de rayos X asociada a la parte cristalina (área de los picos).

A_r : Área total de la curva de rayos X.

Hay que destacar que la determinación del porcentaje de cristalinidad total es relativamente compleja al no existir una diferenciación clara de las áreas correspondientes a las partes cristalinas y amorfas en los difractogramas obtenidos. Por este motivo, los valores de cristalinidad obtenidos son considerados en términos cualitativos.

Asimismo, se calcularon las relaciones existentes entre las alturas (intensidad) y las anchuras (W, ángulo de difracción) de los picos cristalinos $\alpha 1$ y $\alpha 2$, los picos γ se despreciaron por existir demasiado ruido para definirlos claramente. Las alturas de los picos, se midieron directamente desde el origen hasta el máximo del pico. Por el contrario, la medición de la

anchura de los picos se realizó a una altura de referencia. Ésta se consideró como la media altura de los picos tomando como origen de abscisas (intensidades) [146], el valor de 200 cuentas. Se ha de tener en cuenta, que el valor de la anchura, es producto de la resta de los valores de ángulo de difracción que delimitan el ancho de dichos picos. En el difractograma de la muestra (R0) de la Figura 3.64, se muestra un ejemplo del cálculo de los valores de las alturas y anchuras de los picos α_1 y α_2 . Los datos obtenidos a partir de los difractogramas se reflejan en la Tabla 3.9.

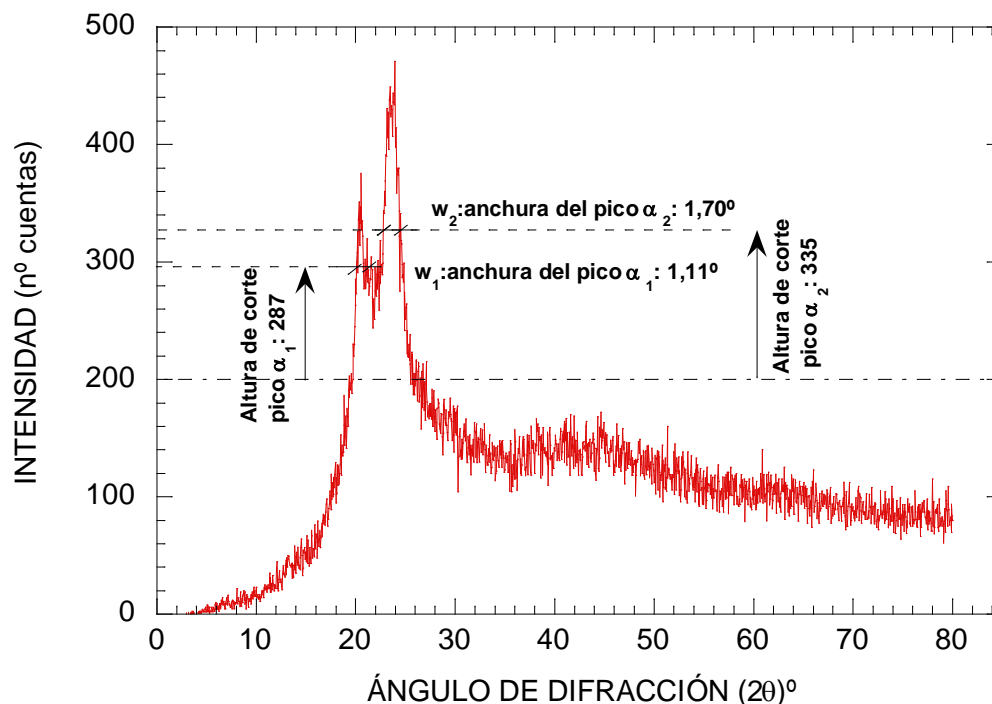


Figura 3.64.- Ejemplo de cálculo de los valores de altura y anchura de los picos

Tabla 3.9.- Resultados obtenidos en la difracción de rayos X

	α_1 (cuentas)	α_2 (cuentas)	w_1 (º)	w_2 (º)
R0	373,50	470,00	1,11	1,70
R1	360,00	446,00	0,66	1,55
R2	342,00	439,60	0,97	1,38
R3	327,00	450,00	1,36	1,24

De los valores determinados, se observa que los picos α_1 y α_2 disminuyen. El descenso de la intensidad del pico α_2 sugiere que los planos (0 1 0) y (1 1 0) de la celda unitaria triclinica se reducen, por tanto induciendo la interrupción a la formación de puentes de hidrógeno, lo que origina una disminución del porcentaje de cristalinidad [58]. Por otro lado, una disminución de la anchura de los picos (w_2) advertiría una disminución del tamaño del cristalito. Por lo tanto, a

medida que se recicla se produce una leve disminución del porcentaje de cristalinidad, habiendo estimado con esta técnica una pérdida de grado de cristalinidad promedio en cada proceso de reciclaje del 2,5%.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica experimental de análisis térmico que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado, o bien, cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas.

En la Figura 3.65 se muestra un diagrama DSC tipo que se obtiene en el análisis térmico de un polímero. En la representación se puede observar diferentes transiciones térmicas. Cuando se comienza a calentar, si la muestra no experimenta ninguna transición térmica, la energía que debe suministrar el sistema tanto a la muestra como a la referencia es la misma (una vez estabilizado y corregido el sistema), de tal manera que la diferencia de energías es nula, resultando una línea recta, denominada línea base. Un salto de la línea base puede identificarse como el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g). El cambio no ocurre repentinamente sino que tiene lugar a través de un rango de temperaturas por ello, generalmente, se toma como T_g el punto medio de la región inclinada.

A medida que aumenta el flujo de calor aportado al sistema, se observa un pico que se corresponde con una transición exotérmica y con el punto más alto de la curva. La temperatura en este punto máximo se considera la temperatura de cristalización del polímero. El área encerrada bajo la curva representa la energía latente de cristalización del polímero.

Si se sigue calentando, las cadenas poliméricas abandonan sus posiciones ordenadas y comienzan a moverse libremente, en esta situación, la muestra alcanza otra transición térmica que se denomina fusión y, en este caso, es endotérmica. Dicho proceso se representa en el diagrama DSC como un valle que se mantiene mientras dura el proceso. El área de la depresión representa la energía latente de fusión del polímero. Una vez ha terminado este proceso, las energías suministradas vuelven a igualarse y en consecuencia, se estabiliza de nuevo la línea base hasta que se produce otra transición, la degradación del polímero por volatilización.

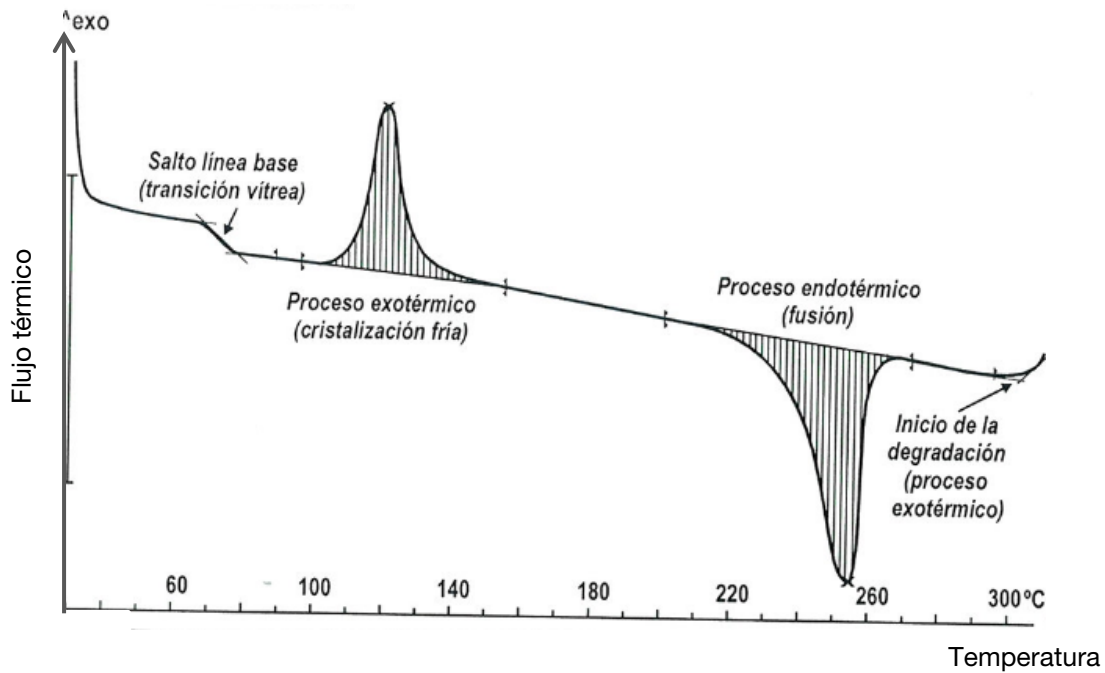


Figura 3.65.- Diagrama DSC de un termoplástico semicristalino [145]

El equipo empleado para caracterizar el material polimérico fue un calorímetro SETARAM Modelo Setsys Evolution a través del cual unas muestras, en estado seco DAM, representativas de unos pocos miligramos de cada condición de reciclaje fueron sometidas a una rampa de temperaturas de 10°C/min desde 20°C hasta los 260°C. Los diagramas resultantes del flujo de calor absorbido y cedido, en las zonas de cristalización y fusión, por las muestras se observan en la Figura 3.66. Cuando comienza el proceso de calentamiento, durante el DSC, la parte amorfa presenta movimiento de segmentos de las cadenas poliméricas, observándose un pequeño escalón alrededor de los 60°C que nos define un entorno de la temperatura de transición vítrea (T_g). A medida que aumenta la temperatura, la parte amorfa cristaliza hasta un porcentaje máximo, observándose durante este proceso un pequeño pico exotérmico de energía. Al seguir calentando se llega a la fusión del polímero, apareciendo un pico endotérmico de mayor área que representa la energía absorbida para la fusión. Se considera que la mayor parte de la energía medida se debe a la parte cristalina.

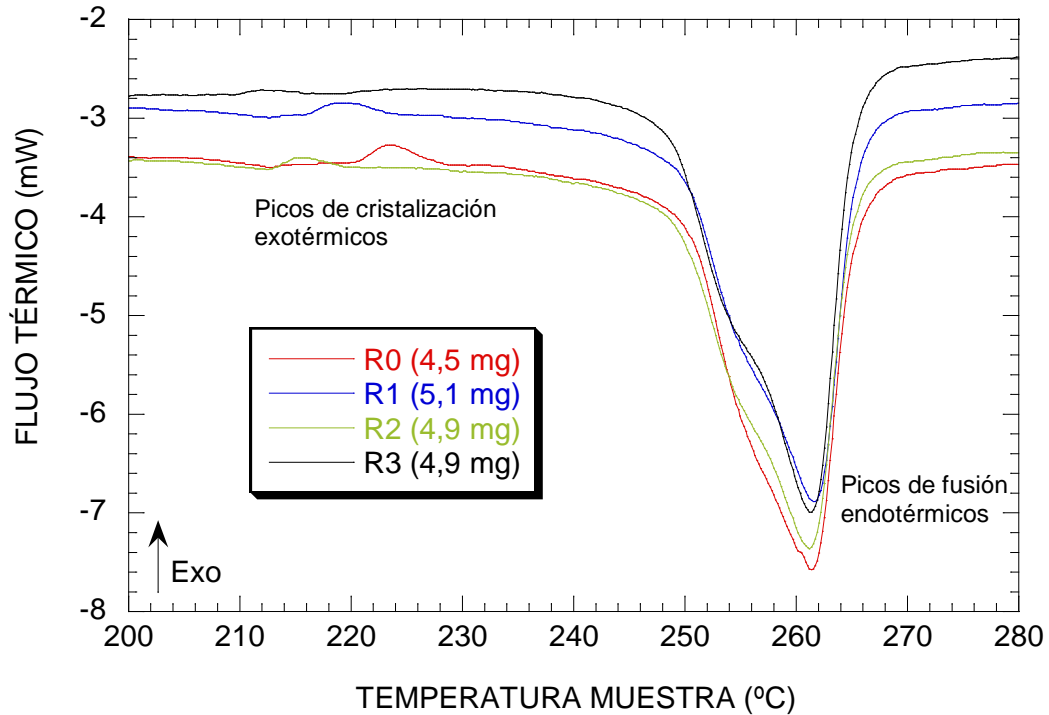


Figura 3.66.- Diagramas DSC (zona cristalización y fusión) del material reciclado

La cristalización se calcula a partir de la diferencia de entalpías alcanzadas en dos picos de energía de los diagramas DSC. El primer pico, de área pequeña, exotérmico representa la energía desprendida al cristalizar parte de la materia amorfa del polímero hasta alcanzar su máximo grado de cristalinidad. El segundo, de área considerablemente mayor, endotérmico es la energía necesaria para la fusión total del polímero. Restando estas áreas de energía se obtiene la entalpía correspondiente a la parte cristalina que poseía inicialmente el polímero. A continuación se detallan los términos de la ecuación (3.12) empleada para calcular el porcentaje o grado de cristalinidad [108].

$$C = \frac{\Delta h_{cc}}{\Delta h^{\circ}(1 - w_f)} 100 \quad (3.12)$$

donde:

Δh_{cc} : Entalpía de la materia cristalina que posee inicialmente el polímero (kJ/kg). $\Delta h_{cc} = \Delta h_f - \Delta h'$

Δh_f : Entalpía debida a la fusión de la poliamida (kJ/kg).

$\Delta h'$: Entalpía debida a la cristalinización en el calentamiento (kJ/kg).

Δh° : Calor de fusión de la poliamida 6.6.

w_f : La fracción en peso de las fibras.

C: porcentaje de cristalinidad (%).

En la siguiente Tabla 3.10, se recogen los datos extraídos y tratados de los diagramas DSC. Las temperaturas mostradas en la tabla son: temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de inicio de la cristalización (T_{occ}), temperatura de cristalización en el pico del área de cristalización (T_{cc}), temperatura de inicio de la fusión (T_{of}) y temperatura pico de la fusión (T_f).

Tabla 3.10.- Valores obtenidos de los diagramas DSC en muestras recicladas hasta tres veces

MUESTRA	Δh_f (kJ/kg)	$\Delta h'$ (kJ/kg)	Δh_{cc} (kJ/kg)	T_g (°C)	T_{occ} (°C)	T_{cc} (°C)	T_{of} (°C)	T_f (°C)
R0	90,07	0,82	89,18	67,4	221,4	224,2	250,1	262,1
R1	85,80	0,27	85,73	65,4	216,1	219,3	248,6	261,8
R2	84,59	1,50	82,50	63,8	214,0	216,3	248,9	262,1
R3	82,39	1,30	80,70	60,2	209,6	212,1	247,7	261,4

Se aprecia que las entalpías de la materia cristalina del polímero (Δh_{cc}) van disminuyendo lo que redundaría en una reducción del grado de cristalinidad promedio en cada reciclaje del 3% determinado a partir de esta técnica. Las temperaturas de inicio y de fin de cristalización (T_{occ} y T_{cc}) disminuyen con el número de reciclajes, así como la del inicio de fusión (T_{of}) y la de transición vítrea (T_g) de modo sensible, siendo ésta última la que marca el cambio de estado del material por encima de la cual éste se torna fácilmente deformable y su resistencia mecánica disminuye en gran medida. Estos resultados coinciden con las observaciones realizadas por otros autores [147] y [148].

3.5.2.- FIBRA DE VIDRIO CORTA

Las propiedades de este material compuesto fibroso son fuertemente dependientes de parámetros microestructurales tales como el diámetro, longitud, distribución de longitudes, fracción de volumen de las fibras, la orientación y dispersión de conjunto de las mismas.

3.5.2.1.- CONTENIDO DE FIBRA DE VIDRIO CORTA

Es importante determinar el contenido de refuerzo para verificar si el proceso de trituración necesario para reciclar el material modifica su contenido. Su determinación se realiza a través de la volatilización de la materia orgánica por calcinación. El ensayo de calcinación siguió las pautas marcadas por la Norma ISO 1172 [149] y consistió, en términos generales, en someter a una muestra de material a altas temperaturas con objeto de eliminar por combustión la parte orgánica y calcular el contenido del resto inorgánico (fibra de vidrio). Para ello, se pesó la pieza seca sola (m_1) luego se colocó en un crisol, se pesaron conjuntamente (m_2) y, a continuación, se calcinó en una mufla, Carbolite Furnaces CSF1200, a 625 °C durante 3 horas para volatilizar

la matriz de poliamida y el material de la interfase. Después de la calcinación se pesó el crisol con el residuo en materia no combustible (m_3) y se calculó el contenido en fibra de vidrio (M_{vidrio}) expresado como porcentaje de la masa inicial, usando la siguiente ecuación (3.13):

$$M_{\text{vidrio}} (\%) = \left(1 - \frac{m_2 - m_3}{m_1} \right) \times 100 \quad (3.13)$$

Para materiales que no contengan carga mineral, como es este caso, el contenido de vidrio se calcula directamente partiendo de la diferencia en masa.

Los valores obtenidos se muestran en la Figura 3.67. Las variaciones encontradas entre las distintas muestras son pequeñas, no obstante, se observa que, a medida que se recicla la pieza su cantidad de fibra de vidrio se reduce sensiblemente. Este hecho puede concordar con la “nube” de partículas o polvo de vidrio generado en el proceso de trituración del material que no se recupera. Se puede tener en consideración la Especificación Técnica de las placas acodadas que establece un rango de $35 \pm 2\%$ para limitar la pérdida de porcentaje de fibra en peso, lo que sitúa a los tres reciclajes dentro de este intervalo de permisividad.

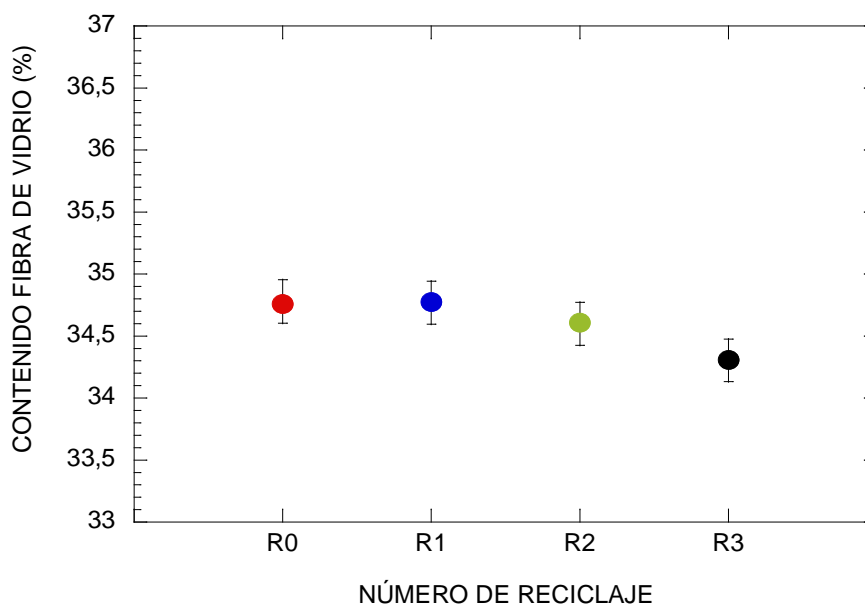


Figura 3.67.- Variación del porcentaje de contenido en fibra de vidrio con el reciclaje

3.5.2.2.- CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL Y ASPECTOS GEOMÉTRICOS

Después del pesado de las muestras calcinadas para determinar su porcentaje en fibra de vidrio corta, se prepararon para su observación al microscopio óptico (Ver Figura 3.68) con el objeto de determinar posibles modificaciones composicionales y geométricas en el refuerzo.

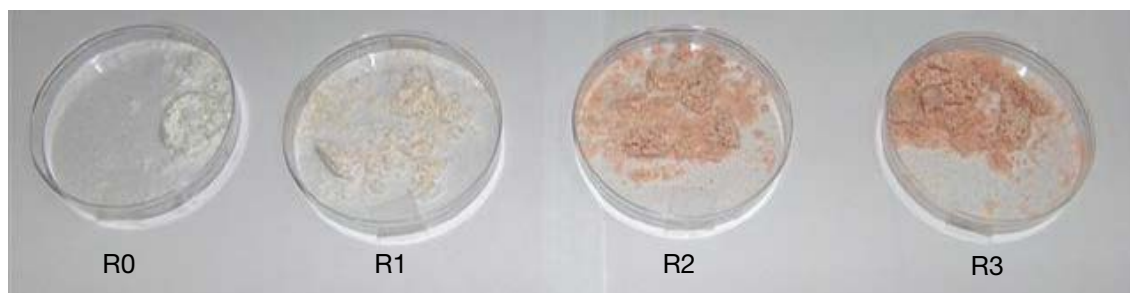


Figura 3.68.- Aspecto de la fibra de vidrio corta después de la calcinación

A simple vista se apreció que las muestras se fueron oscureciendo a un tono rojizo creciente con el número de reciclajes. Este color pudiera ser debido a la incorporación de elementos, sustancias u óxidos cuya presencia no es habitual en la composición química característica del vidrio de las fibras. Para verificar este punto se realizó sobre cada una de las muestras un análisis composicional semicuantitativo con el microscopio electrónico de barrido. En la Tabla 3.11 se muestra el correspondiente análisis composicional semicuantitativo sobre cada muestra.

Tabla 3.11.- Análisis composicional semicuantitativo de la fibra de vidrio corta

Elemento (% peso)	R0	R1	R2	R3
O	37,05	38,68	37,68	37,03
Mg	1,87	1,75	1,80	1,71
Al	5,87	6,27	5,63	5,93
Si	27,95	28,82	28,40	29,72
K	1,04	1,05	0,59	0,78
Ca	25,83	22,91	24,81	22,98
Fe	0,1	0,5	1,08	1,86

El análisis puso de manifiesto que, además de los elementos característicos de la composición del vidrio en origen (R0), aparece el hierro a partir del primer reciclaje, haciéndose su presencia más acusada conforme se analizan muestras con mayor número de reciclajes.

A la vista de los resultados, se preparó una superficie de fractura de una probeta de tercer reciclaje (R3), rota en los ensayos mecánicos, para su observación al microscopio electrónico. En los sucesivos barridos se pudo apreciar la presencia de pequeñas partículas aisladas que no aparecían en las muestras de material de referencia (R0) y, el microanálisis composicional semicuantitativo realizado puntualmente sobre este tipo de partículas arrojó como resultado el espectro de la Figura 3.69.

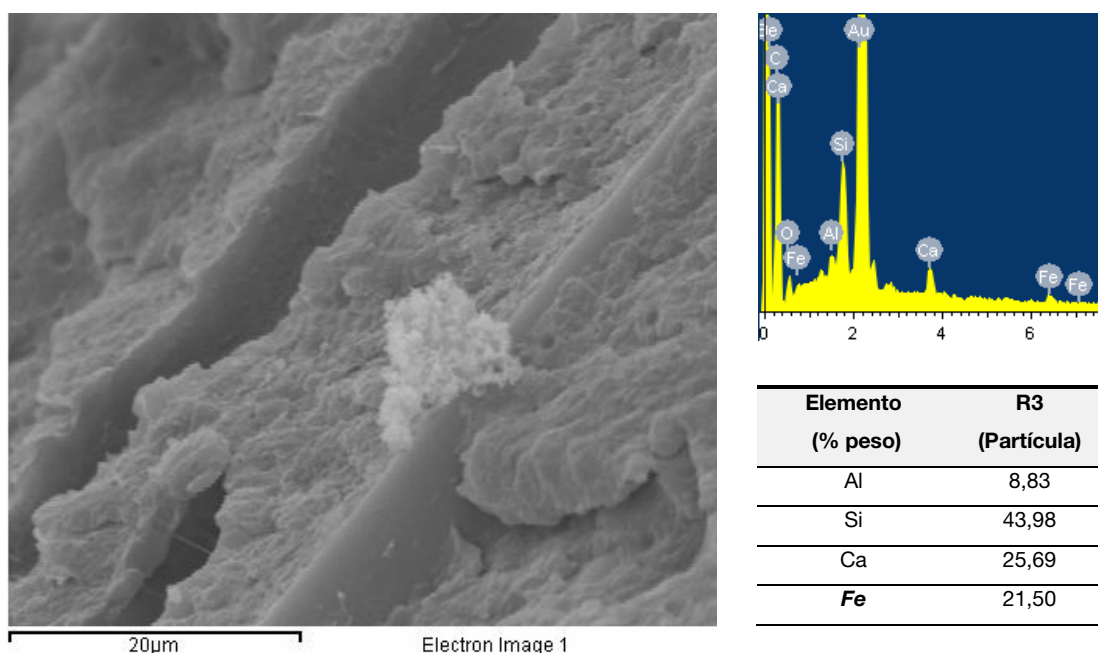
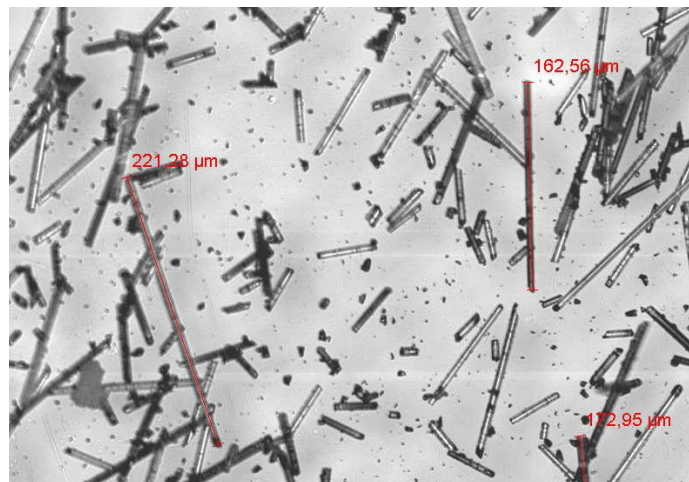
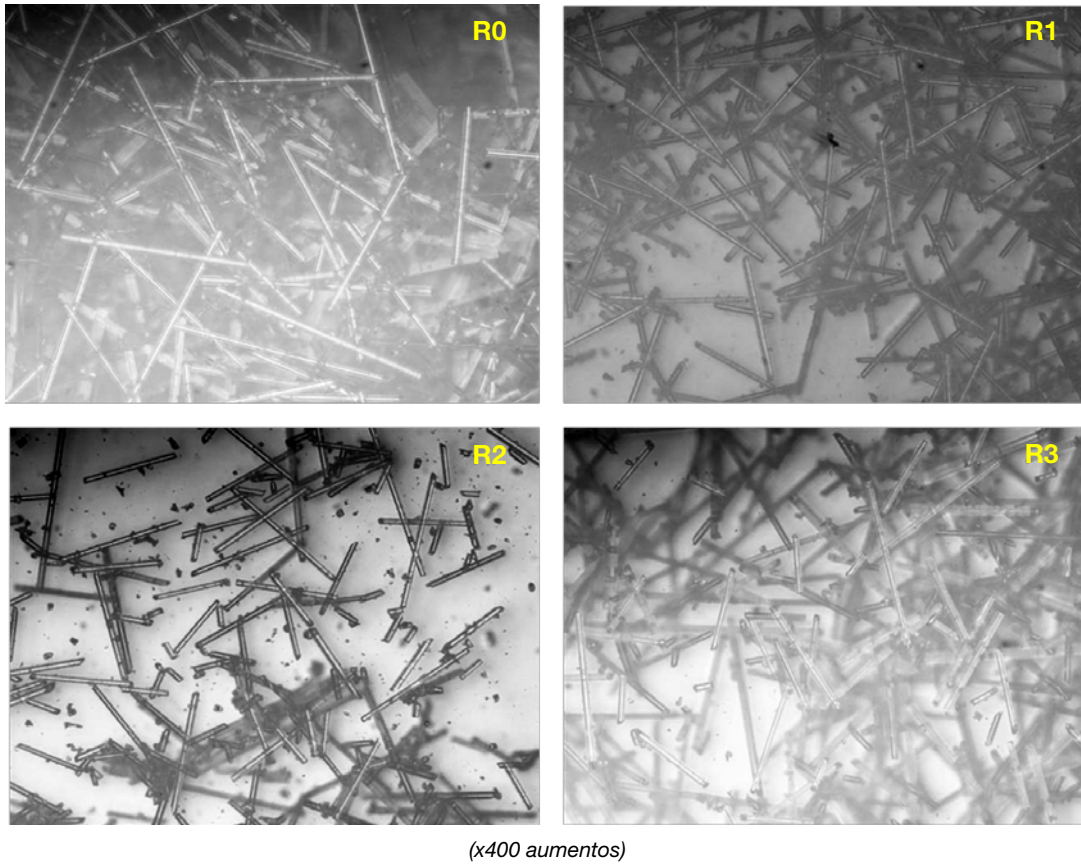


Figura 3.69.- Observación y análisis de una partícula en la superficie de fractura en R3

Se comprueba que las partículas aisladas encontradas en el tercer reciclaje (R3) presentan un alto contenido de hierro. De esta forma se evidencia que la procedencia de estas partículas puede deberse al desgaste y/o rotura de las cuchillas de acero del molino empleado para triturar la abrasiva poliamida reforzada con fibra corta de vidrio, y que se han incorporado al material compuesto en el proceso de reinyección. Además, a 625 °C, el hierro se oxida y tiñe el vidrio de las fibras al integrarse en su composición. El óxido de hierro no es higroscópico, pero puede llegar a absorber agua en forma de grupos hidroxilo (- Fe - OH) [66]. Para las fibras de vidrio, estas impurezas de óxidos de hierro son sólo un colorante que proporciona un color residual (rojo) [19]. No obstante, esta pseudo-higroscopía de los compuestos de hierro podría alterar el comportamiento global del material compuesto reciclado, además de actuar como inclusiones que aportan discontinuidades o heterogeneidades en el material.

A su vez, a través del microscopio óptico, se obtuvieron imágenes de las fibras de vidrio (Ver Figura 3.70), a partir de las cuales y con ayuda de un software adecuado, se determinó la longitud de la fibra, valor estadísticamente evaluado a partir de una población representativa de 100 fibras de cada una de las cuatro condiciones de reciclaje (R0, R1, R2 y R3).



R0 (x400 aumentos)

Figura 3.70.- Observación de las fibras al microscopio óptico y su medición

Mediante un gráfico tipo box and whiskers se representó la distribución de longitudes de las fibras (Ver Figura 3.71). En el diagrama se incluye los valores de la media, los cuartiles del 25%, del 50% (la mediana) y del 75%, así como los valores máximo y mínimo una vez excluidos los outliers de la distribución.

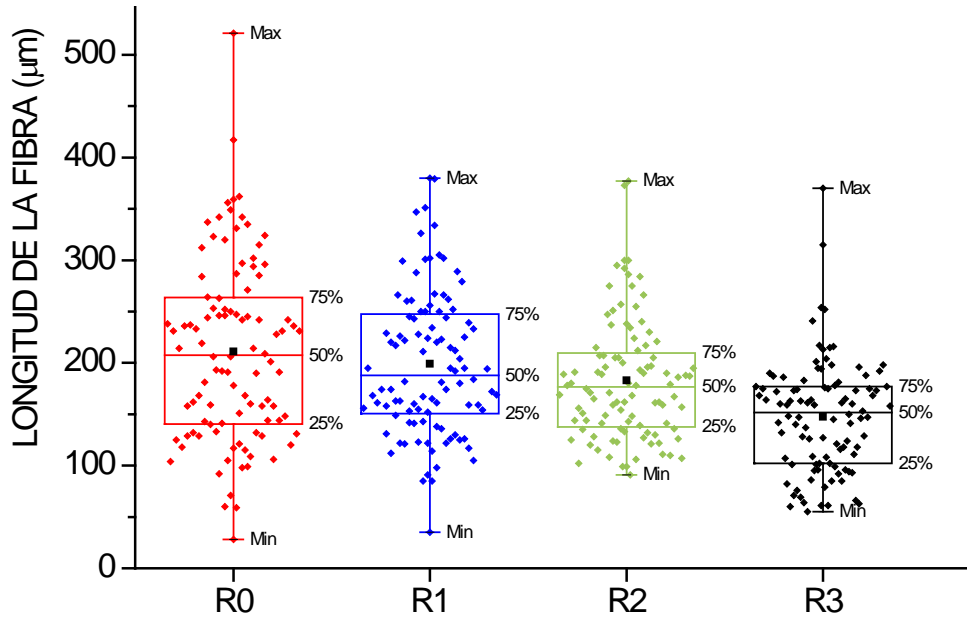


Figura 3.71.- Distribución de la longitud de la fibra de vidrio corta

A la vista de los valores de longitud medidos, se puede deducir que la longitud total de fibra va disminuyendo a medida que se recicla como consecuencia de la atrición debida a las moliendas y reinyecciones del material compuesto. La rotura de una fibra en dos o más trozos más cortos provoca que aumente el número de extremos de fibra que actúan como lugares de concentración de tensiones creando grandes esfuerzos de cortante, además dichas terminaciones carecen de agente adhesivo aumentando el fallo de cohesión fibra-matriz. Estos hechos establecen que se reduzca la capacidad de transferencia de carga de la matriz a las fibras, disminuyendo la eficacia del refuerzo.

3.5.2.3.- LONGITUD DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Como se ha observado, el proceso de reciclaje conlleva un acortamiento de la longitud de la fibra. Esta circunstancia puede afectar a la transmisión efectiva del esfuerzo aplicado al material compuesto desde la matriz a la fibra. Por ello se hace necesario realizar el cálculo de las longitudes de transferencia de la fibra en cada condición de estudio. El valor de la longitud de transferencia de carga, cómo ya se estableció en apartado 2.3.4.1.-, puede ser determinada empíricamente mediante la ecuación (2.1).

$$L_t = \frac{(\sigma_f)_{\max} \cdot d}{2\tau_y} \quad (2.1)$$

donde:

τ_y : Tensión de cortadura de la interfase fibra-matriz (MPa)

d : Diámetro de la fibra (μm)

$(\sigma_f)_{\max}$: Tensión nominal máxima en la fibra (MPa)

Si, por otro lado, se considera el comportamiento elástico de un material compuesto fibroso y orientado el refuerzo en la dirección de la carga aplicada, se puede suponer que la unión interfacial fibra-matriz es óptima, de tal manera que la deformación experimentada por el compuesto es la misma que la de la matriz y la de las fibras (condición de isodeformación). Bajo estas condiciones, se puede obtener la expresión (3.14).

$$\frac{(\sigma_f)_{\max}}{E_f} = \frac{\sigma_c}{E_c} \quad (3.14)$$

donde:

σ_c : Tensión aplicada al material compuesto (MPa)

E_c : Módulo de Young del material compuesto (MPa)

E_f : Módulo de Young de la fibra (MPa)

Al despejar la tensión máxima sobre la fibra ($(\sigma_f)_{\max}$) de la expresión (3.14) y sustituirla en la expresión (2.1) se obtiene la longitud de transferencia en función de la tensión aplicada al material compuesto, expresión (3.15).

$$L_t = \frac{\sigma_c \cdot E_f \cdot d}{2E_c \cdot \tau_y} \quad (3.15)$$

En este caso, se conocen los valores del diámetro medio de la fibra ($d=10 \mu\text{m}$), del módulo de Young de la fibra de vidrio ($E_f=72,5 \text{ GPa}$ [69]) y del módulo de Young del material compuesto para poliamida 6.6 reforzada con un 35% en peso seca que varía en función del grado de reciclaje. Luego cada condición de reciclaje tendrá una longitud de transferencia característica (L_{tRi} en μm , siendo i el número de reciclaje). Sustituyendo los datos conocidos, la longitud de transferencia queda en función de la tensión aplicada al material compuesto (σ_c) y de la tensión de cizalla en la interfase (τ_y) que también variará con el grado de reciclaje. Para la condición de referencia R0 el $E_c=11,0 \text{ GPa}$ (dato extraído del ensayo de resistencia bajo carga lateral sobre las placas para los diferentes grados de reciclaje, Tabla 3.4), la longitud de transferencia quedaría según la ecuación (3.16).

$$L_{tR0} = \frac{32,9 \cdot \sigma_c}{\tau_{yR0}} = [\mu\text{m}] \quad (3.16)$$

Para R1 ($E_c = 9,8 \text{ GPa}$), R2 ($E_c = 9,7 \text{ GPa}$) y R3 ($E_c = 8,3 \text{ GPa}$), la longitud de transferencia quedaría según las expresiones (3.17), (3.18) y (3.19), respectivamente.

$$L_{tR1} = \frac{37,0 \cdot \sigma_c}{\tau_{yR1}} \quad (3.17)$$

$$L_{tR2} = \frac{37,4 \cdot \sigma_c}{\tau_{yR2}} \quad (3.18)$$

$$L_{tR3} = \frac{43,7 \cdot \sigma_c}{\tau_{yR3}} \quad (3.19)$$

Para expresar L_t en función de la tensión aplicada al material compuesto (σ_c) como única variable se necesita conocer el valor de la resistencia de la unión fibra-matriz (τ_y) para cada condición de reciclaje. La documentación bibliográfica consultada indica unos valores comprendidos entre 4-34 MPa para muestras sin reciclar [76] [150]. No obstante, el cálculo empírico de la tensión de cizalla de la unión fibra-matriz fue realizada por dos procedimientos diferentes:

1. **A partir del cálculo de la longitud de transferencia de carga crítica:** Este criterio hace referencia a la metodología utilizada por otros autores como Ramsteiner [151] o Templeton [152] que sugiere la medición de la longitud de las fibras desnudas rotas más largas que sobresalen de la superficie de fractura de una probeta (L_t), de un material compuesto sometido a un ensayo de tracción estándar. Considera que esa longitud es un poco menos de la mitad de la longitud crítica de la fibra ya que la otra mitad se supone que ha quedado embebida en el seno de la matriz polimérica. Luego siguiendo las directrices de esta metodología, se escogió una zona representativa de la superficie de fractura de las probetas ensayadas a tracción y se observó en el microscopio electrónico paralelamente a la superficie de fractura. A partir de las microfractografías obtenidas, se midieron las longitudes de las fibras desnudas rotas más largas que sobresalían de la superficie de fractura, como se puede observar en la Figura 3.72. Se consideró la longitud media de las fibras más largas medidas multiplicada por 2 como la longitud crítica ($L_c = 2L_t$). Después se representó la distribución de la medida de las longitudes críticas obtenidas en la Figura 3.73.

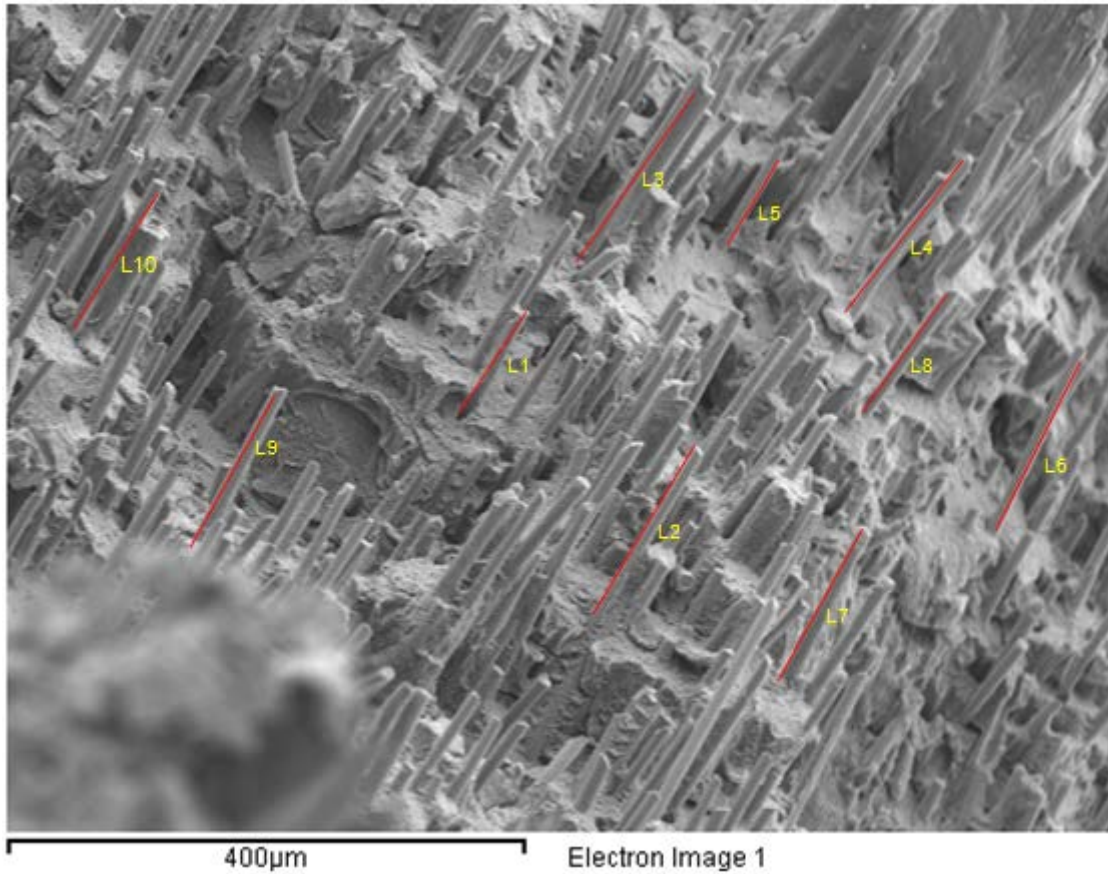


Figura 3.72.- Medición de las fibras que más sobresalen en la superficie de fractura de R0

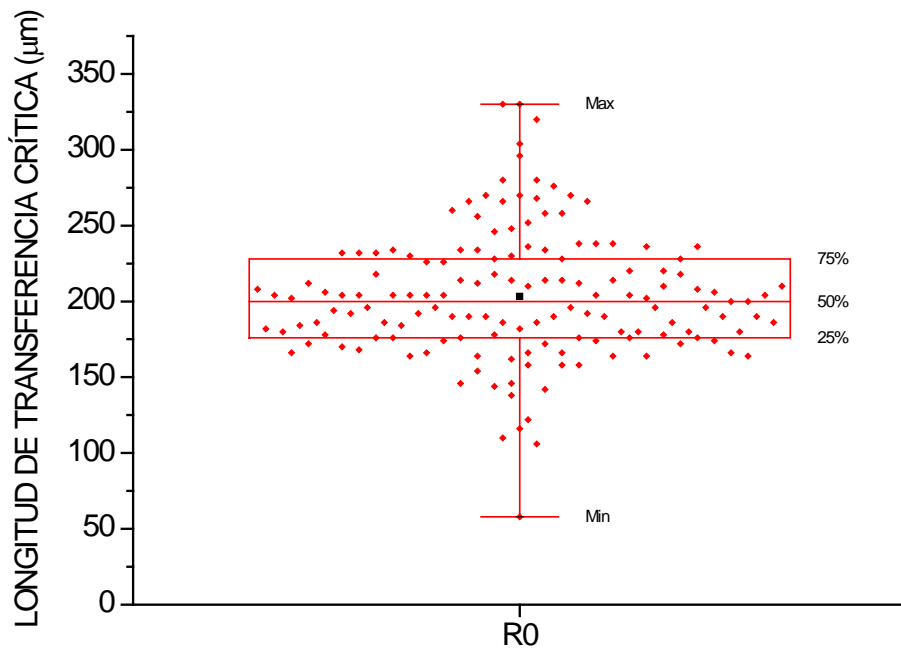


Figura 3.73.- Distribución de la longitud de transferencia crítica para el material inyectado sin reciclar (R0)

En la Tabla 3.12 se indican los valores medios de las longitudes totales de cada condición de reciclaje determinadas en el apartado anterior y la longitud crítica de las fibras para el material inyectado sin reciclar. Al comparar las longitudes medias que poseen las fibras con la longitud crítica, se observa que, en términos estadísticos promedios, el material de referencia (R0) mantiene la longitud de su refuerzo levemente por encima de la crítica, el primer (R1) y segundo reciclado (R2) se aproximan al valor crítico, mientras que el tercer reciclado (R3) queda bastante por debajo del valor crítico y, por tanto, perdería su eficacia. No obstante, dada la alta dispersión obtenida, incluso en esta última condición de reciclaje, algunas fibras sí alcanzarían el rango correspondiente al valor de la longitud crítica.

Tabla 3.12.- Valor de longitud de transferencia crítica de fibra

Nº Reciclaje	Longitud (μm)	
	Total	Crítica
R0	211 \pm 88	
R1	199 \pm 70	203 \pm 42
R2	183 \pm 59	
R3	148 \pm 55	

Se determinó la tensión de cizalla de la interfase (τ_y) a partir de la expresión (2.2) despejando dicha variable y considerando el valor obtenido de longitud crítica, el diámetro medio ($d=10 \mu\text{m}$) y la tensión última de la fibra ($\sigma_{fu}=1400 \text{ MPa}$, [69]). En la Tabla 3.13 se recoge el valor teórico obtenido de la tensión de unión.

Tabla 3.13.- Valor de tensión de unión fibra-matriz teórico necesario

PARÁMETRO	R0
Tensión de unión; $\tau_y \leq \frac{\sigma_{fu} \cdot d}{2L_c}$ (MPa)	34,0

Se comprueba que el valor de τ_y queda comprendido en el intervalo de valores consultado en la bibliografía.

2. **Mediante un ensayo de empuje:** A partir de este método se calcula la fuerza necesaria para desplazar por empuje la fibra de vidrio con respecto a la matriz. En este caso se empleó un microdurómetro DMH-1 MATSUZAWA. Para ello se preparó una pequeña lámina de 300 μm de espesor a partir de la sección transversal de la probeta. Esto se llevó a cabo con una cortadora metalográfica, con el fin de obtener las fibras orientadas perpendicularmente al plano de corte. Posteriormente, la lámina se encapsuló con baquelita en una prensa metalográfica a 80 °C aplicando 1500 daN de presión, para dotarla de un cuerpo soporte y evitar, así, su flexión al aplicar el indentador. A continuación se pulió la superficie con una

pulidora automática, aplicando los tres niveles últimos de pulido fino para conseguir una superficie adecuada para trabajar con el microdurómetro. Posteriormente, se colocó la baquelita en el mismo y, con el visor a 400 aumentos, se buscó la superficie de una fibra circular, puesto que pueden encontrarse superficies con forma elipsoidal que corresponderían a fibras inclinadas. Una vez localizada la fibra, se cargó con la punta de diamante con forma de pirámide cuadrangular en el centro de la superficie de la fibra y se observó si se produjo un despegue de la fibra con respecto de la matriz por desplazamiento de su posición inicial debido al empuje. La carga mínima aplicada fue de 10 gramos durante 10 segundos.

En las micrografías de la Figura 3.74 y de la Figura 3.75 tomadas en el MEB, se aprecian las huellas dejadas por el indentador en la superficie de las fibras y el desplazamiento producido, mostrándose además la rotura de la fibra y la deformación en la matriz, material éste mucho más dúctil.

El estudio de microscopía realizado, sobre las láminas ensayadas, proporcionó más información sobre los mecanismos de desplazamiento y rotura durante los ensayos de empuje de las fibras. La Figura 3.74 muestra dos fibras de vidrio ensayadas, una de ellas, (A), desplazada respecto a la matriz y con la superficie totalmente dañada y la otra, (B), ligeramente desplazada y con la huella del indentador, y otra fibra sin ensayar (C). En algún caso, se observa la matriz marcada por el penetrador indicando un desplazamiento de la fibra de vidrio y sin embargo, la superficie de la fibra no presenta daño, aparente como se muestra en la micrografía de la Figura 3.75

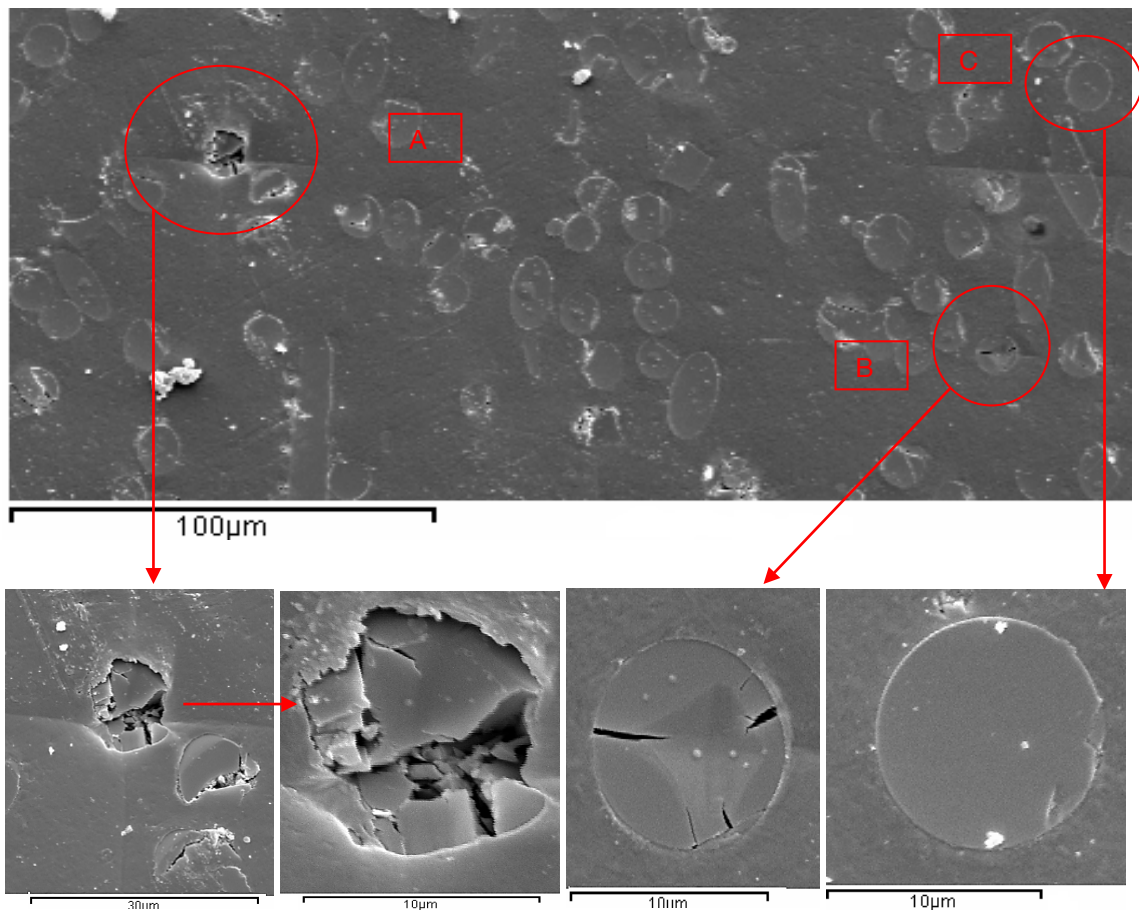


Figura 3.74.- Micrografías de fibras de vidrio (R0) sometidas al ensayo de empuje y una de ellas sin ensayar

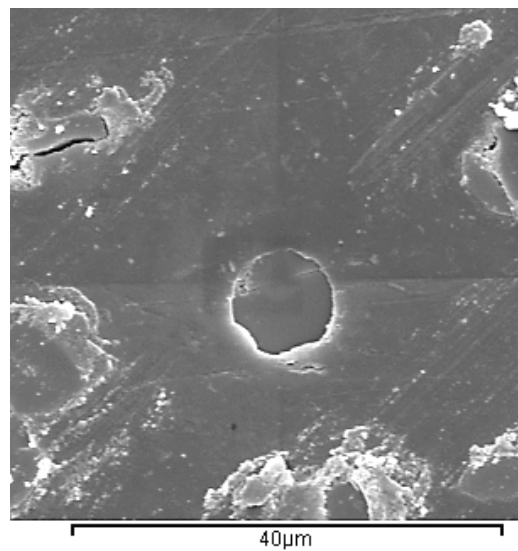


Figura 3.75.- Micrografía de fibra de vidrio (R3) con anillo blanco alrededor de la fibra indicando el desplazamiento de la fibra

Los resultados obtenidos están recogidos en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14.- Resultados de los ensayos de empuje de las fibras

Nº Reciclaje	Resultado
R0	Desplazamiento en algunas
R1	Desplazamiento en algunas
R2 y R3	Desplazamiento en todas

De estos resultados se deduce que la fuerza que produce la rotura de la adhesión entre fibra-matriz de las muestras ensayadas y, por tanto, el desplazamiento de la fibra está en el orden de los 10 g. No obstante, el método utilizado no tuvo suficiente precisión para obtener una mejor aproximación de la carga de desplazamiento de la fibra por las limitaciones del equipamiento disponible.

Una vez estimada la carga con la que comienza a deslizar la fibra, se puede calcular la tensión de cizalla en la interfase fibra-matriz (Ver Figura 3.76), a través de la expresión (3.20):

$$\tau_y = \frac{F}{A_L} \quad (3.20)$$

donde:

F: Carga aplicada a la muestra (N).

A_L : Área lateral de la fibra (mm^2)

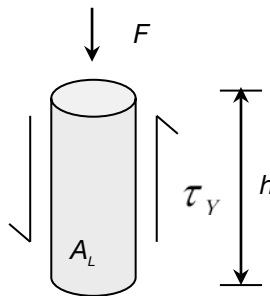


Figura 3.76.- Tensión de cizalla en la fibra

Para hallar el área lateral de la fibra se consideró la longitud de fibra de vidrio que ha sufrido la aplicación de la carga, h , que fue aproximadamente de unas $200 \mu\text{m}$. Las $100 \mu\text{m}$ de diferencia, respecto al espesor inicial de $300 \mu\text{m}$, se desgastaron en el pulido de preparación de la muestra. Por otro lado, el diámetro de la fibra es de $10 \mu\text{m}$. Por tanto, los cálculos realizados para determinar τ_y serán:

$$A_L = \pi \cdot d \cdot h = \pi \cdot 10 (10^{-3}) \cdot 200 (10^{-3}) = 6,310^{-3} \text{ mm}^2$$

$$\tau_y = \frac{10 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \times 9,8 (\text{N/kg})}{6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2} = 15,55 \text{ MPa} \longrightarrow 16 \text{ MPa}$$

Luego los valores de tensión de cizalla obtenidos a través de la bibliografía y las dos técnicas experimentales se recogen en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15.- Valores de tensión de cizalla obtenidos

PROCEDIMIENTO	τ_y (MPa)
Bibliografía	4-34 (para material sin reciclar)
Cálculo L_c	Teórica 34,0 (para material sin reciclar, R0)
Ensayo de empuje	16 (valor mínimo para R0 y R1 y, máximo para R2 y R3)

A la hora de representar gráficamente la longitud de transferencia para cada grado de reciclaje en función de la tensión aplicada al material compuesto, se consideró el rango de valores de tensión de cizalla logrados. En las gráficas de la Figura 3.77 se representa las longitudes de transferencia de carga donde se puede estimar la longitud mínima de fibra necesaria para que exista transferencia de carga óptima, en función de la tensión aplicada al material compuesto.

Aunque las fibras cortas deberían ser mayores que la longitud de transferencia crítica para maximizar la capacidad de carga de las fibras, se ha observado que el mecanismo de fractura del material en la condición R0 en función de la longitud de la fibra (l) se puede identificar con el caso $l=L_c$ (apartado 2.3.4.1.-) en el que por lo menos alguna sección de la fibra puede alcanzar su tensión última. Esta condición de partida, se debe a que a la longitud de las fibras viene restringida por la geometría complicada del molde de las placas acodadas A2. En este sentido, se hace necesario que la longitud de la fibra se vea comprometida en virtud de poder fluir entre las diversas curvaturas y codos del molde.

Por otro lado, queda evidenciado que con el grado de reciclado disminuye la capacidad de la transferencia del esfuerzo desde la matriz a la fibra, establecido por la disminución de la tensión de cizalla fibra-matriz por su creciente degradación.

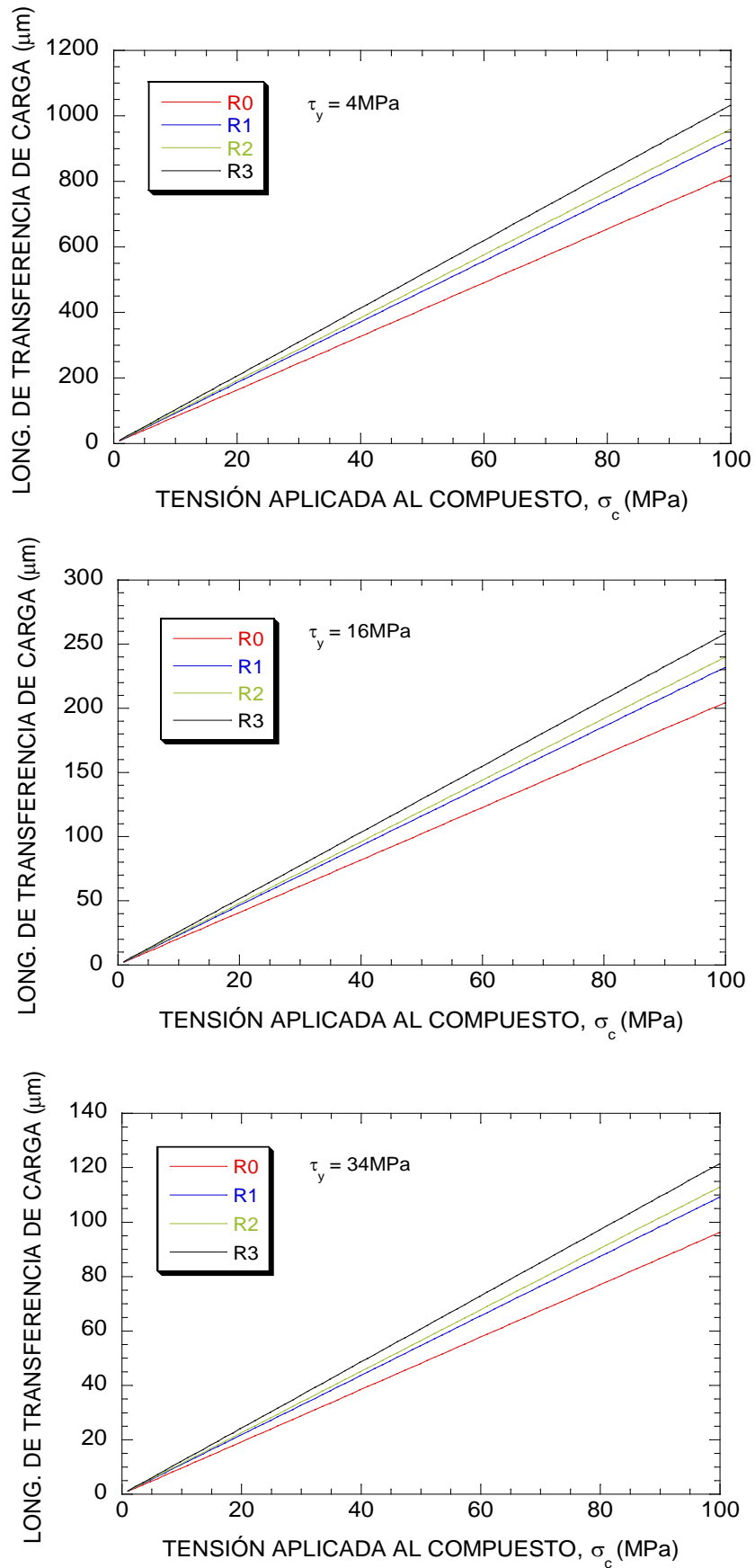


Figura 3.77.- Longitud de transferencia de carga mínima requerida en función de la tensión aplicada al compuesto para diferentes tensiones de cizalla

3.5.2.4.- DISTRIBUCIÓN DE LA INCLINACIÓN DE LAS FIBRAS

La transferencia de carga no sólo se ve influenciada por el acortamiento de las fibras sino también por su desorientación. La importancia que posee la orientación de las fibras de vidrio en el material compuesto es fundamental para la transmisión del esfuerzo exterior aplicado y, por tanto, para la resistencia mecánica del mismo. Hay que tener en cuenta que para obtener el mayor refuerzo, las fibras de vidrio deben estar orientadas en la dirección de la carga externa aplicada. Cuando se aplica una carga paralela a las fibras, la deformación en la matriz será la misma que la deformación en la fibra si la unión entre la fibra y la matriz es perfecta, por tanto se trabaja en condiciones de isodeformación. Sin embargo, si las fibras de vidrio se desorientan respecto a la posición longitudinal a la carga externa, se pierde la condición de isodeformación y la transferencia de carga a la fibra ya no es tan efectiva y, como consecuencia la resistencia mecánica del material compuesto disminuye.

La inclinación de las fibras depende de la ruta de procesamiento. Cuando la fabricación de un componente implica un flujo de material dentro de un molde, los cambios en el posicionamiento de las fibras son inevitables. Los cambios en la disposición de las fibras están relacionados, en general, con las propiedades geométricas de las fibras, el comportamiento viscoelástico de la matriz y el diseño del molde. En el proceso de inyección la matriz se funde y experimenta dos flujos, uno extensional y otro de corte. Durante el flujo extensional las fibras se orientan hacia la dirección del flujo, por tanto, cuanto mayor es la extensión mayor grado de alineación se puede alcanzar. Por el contrario, en el flujo de corte se observa una tendencia de giro de las fibras en la dirección de corte. El acortamiento de las fibras favorece el flujo de corte [153].

Es importante añadir que la viscosidad de la matriz afecta a la distribución de los campos de flujo, cuanto más fluido mayor influencia ejerce en el flujo de corte y, por tanto, mayor desorientación. De este modo, la desorientación observada de las fibras se ve influenciada o favorecida, no sólo por el acortamiento de la fibra sino también por la disminución de la viscosidad percatada [154].

La orientación de la fibra se realiza en el proceso de inyección del material compuesto, el molde lleva incorporado las correspondientes conducciones que permiten que el material fluya dentro de las cavidades en la dirección correcta para obtener el paralelismo entre las fibras y la carga que soporta el material. Con material virgen se logra con mayor facilidad puesto que las fibras poseen mayor longitud pero a medida que se recicla se van atricionando haciéndose más difícil redirigirlas en el molde. Por ello, se hace necesario medir la desorientación producida durante la inyección del material reciclado.

En este caso, el grado de alineamiento de la fibra se midió a partir de micrografías realizadas de secciones transversales encapsuladas y pulidas de los nervios de las placas del material compuesto reciclado (Ver Figura 3.79). Una metodología para determinar el posicionamiento de las fibras se ilustra en la Figura 3.79. El bloque representa la matriz de poliamida en la que se encuentra una fibra con un ángulo de inclinación (β) y orientación (α) con respecto a una representación tridimensional. La disposición de las fibras se puede definir teniendo en cuenta la longitud proyectada de la fibra (lp) y del espesor (t) de la sección fina de material compuesto, suponiendo que la fibra intersecta ambas superficies de la sección (Ver Figura 3.79a).

También es posible determinar la desorientación de la fibra a través de una sección perpendicular al eje de la probeta a partir de la medida de los ejes mayor ($2a$) y menor ($2b$) de la elipse que define su inclinación, y su orientación (α) producida en la intersección de la fibra con la superficie de la matriz [66] (Ver Figura 3.79b). Teniendo en cuenta esta segunda metodología, se calculó la inclinación de la fibra utilizando la expresión (3.21), considerando un sistema de referencia para indicar la inclinación óptima a 90° y la pérdida total de alineamiento de fibra a 0° .

$$\beta = \sin^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (3.21)$$

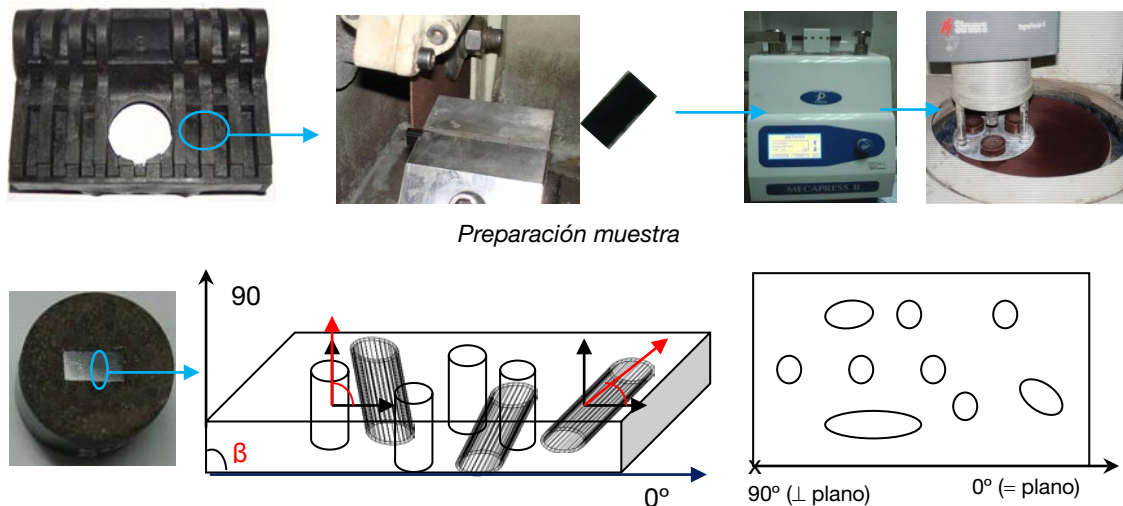


Figura 3.78.-Preparación de las muestras para medir inclinación de la fibra

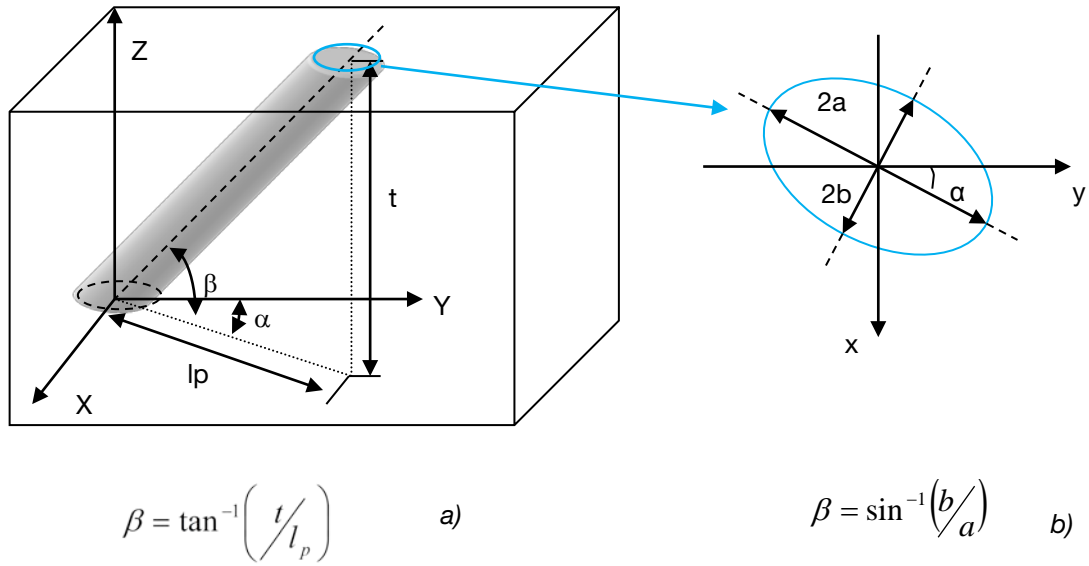


Figura 3.79.- Sistema de referencia de medición de la inclinación de la fibra

En la Figura 3.80 se ilustran cuatro micrografías de muestras analizadas.

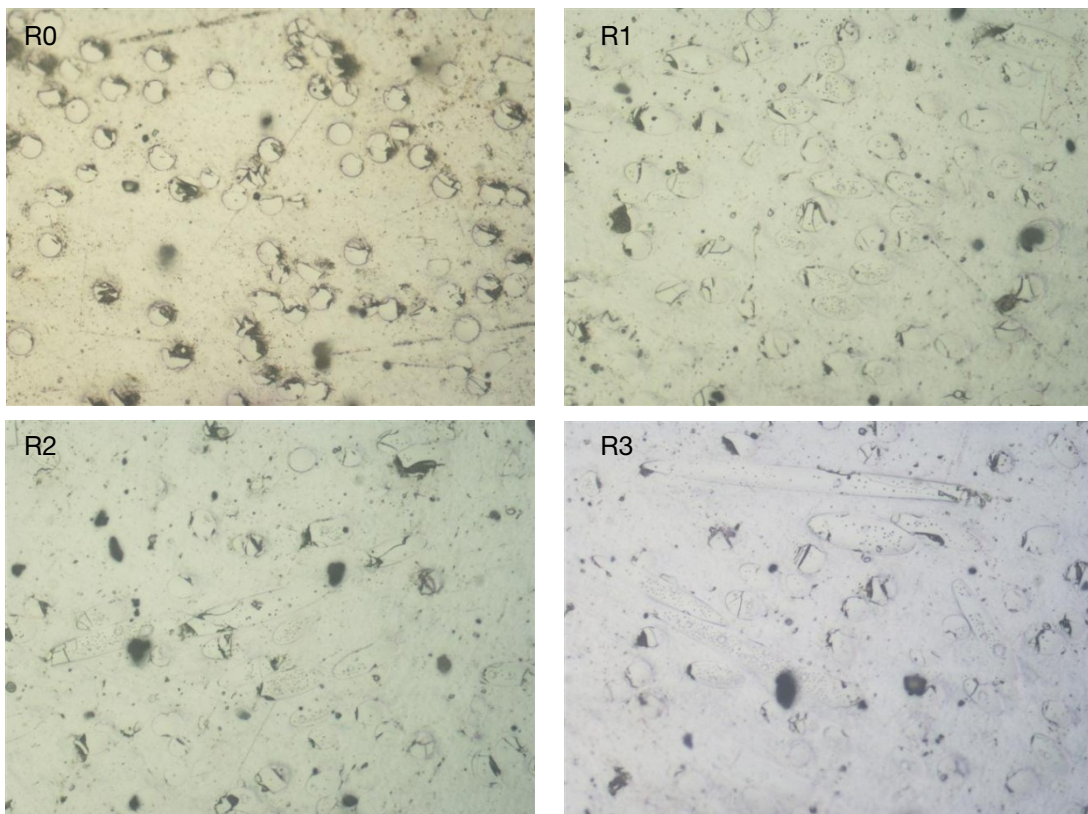


Figura 3.80.- Micrografías que muestran la evolución de la inclinación de las fibras

En la muestra de referencia las secciones de las fibras son prácticamente circulares. En la muestra del primer reciclaje se aprecia como algunas secciones son elípticas indicando una pequeña inclinación de esas fibras. En la muestra del segundo reciclaje, ya se comienza a ver

fibras bastante inclinadas mostrando secciones elípticas con longitudes del eje mayor considerables y en la muestra del reciclaje tercero, ya se observan algunas fibras prácticamente horizontales. Los resultados se representaron en el diagrama box and whiskers que muestra la Figura 3.80. Se aprecia claramente la disminución de la media de los valores y una mayor cantidad en rangos de ángulos bajos. Por tanto, se aprecia que con los reciclados, las fibras van perdiendo su paralelismo con respecto de la dirección del eje de la probeta destacándose la caída pronunciada a partir del segundo reciclaje.

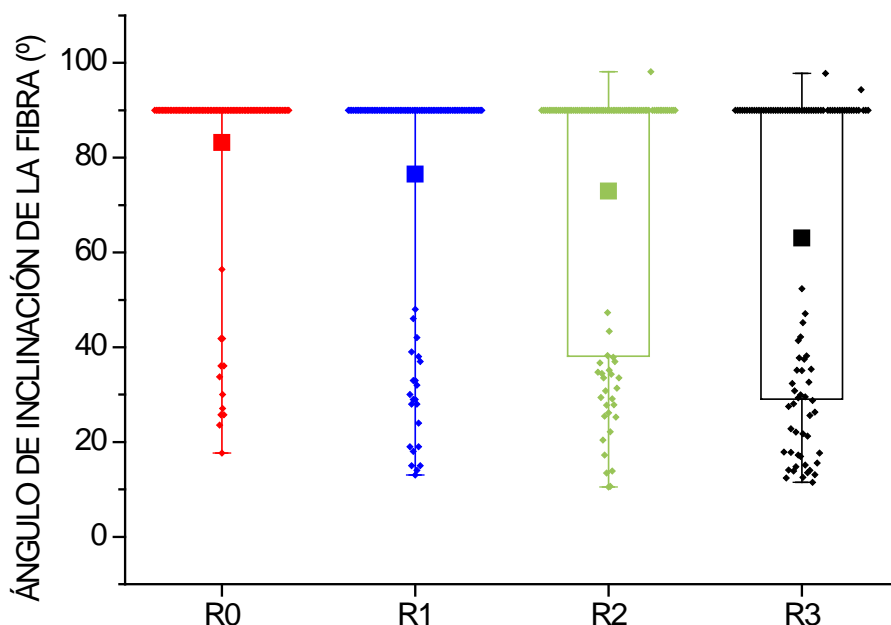


Figura 3.81.- Inclinación de las fibras en función del grado de reciclaje

Los valores medios de los ángulos medidos y pérdida porcentual con respecto del valor medio de la condición óptima (R0) fueron los indicados en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16.- Valores medios de los ángulos de inclinación de la fibra

Nº Reciclaje	R0	R1	R2	R3
Inclinación, β (°)	83	76	73	63
Pérdida (%)	0	8,4	12,0	20,1

Una vez evaluado el comportamiento del material reciclado procedente de piezas defectuosas con probetas y placas y, conocidas las causas que motivan su posible limitación, en el capítulo siguiente se analiza el comportamiento del material procedente de la vía que acusa una historia térmico-ambiental y mecánica previa. Con este estudio se pretende comprobar la viabilidad de recuperación del material desechado en servicio tras varios años de funcionamiento.

CAPÍTULO 4 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA PA 6.6 RECICLADA REFORZADA CON FV CORTA PROCEDENTE DE VÍA

Como ya se mencionó en el capítulo de introducción, el mantenimiento y renovación de vía, que periódicamente se lleva a cabo en las líneas férreas, genera acumulaciones de traviesas fuera de uso, equipadas con sus conjuntos de sujeción que posiblemente no hayan agotado su vida útil desde el punto de vista del material. Ello implica, a su vez, que se genere un depósito incontrolado de polímeros técnicos que se terminen desechando en vertedero al no existir política interna de ADIF relacionada con la posible recuperación del material retirado y su posible reutilización.

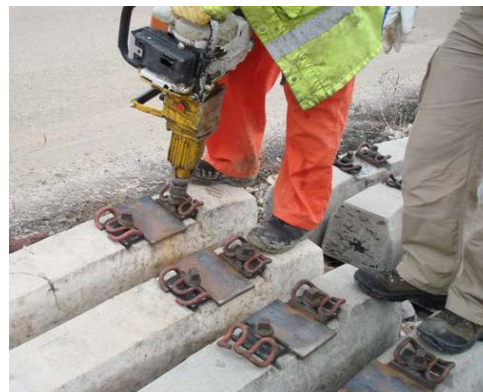
En este sentido, y en consonancia con los resultados obtenidos, se podría asegurar que aquellas placas acodadas que no estuvieran fisuradas o deformadas en exceso cumpliendo las tolerancias establecidas en la Especificación Técnica o que no hubieran agotado su vida media por deterioro ambiental, estimada razonable en torno a 15 años, podrían reutilizarse tras una previa limpieza de impurezas superficiales. Por otro lado, las placas fracturadas, excesivamente deformadas o deterioradas y las que hubieran superado su tiempo de vida serían las que formarían parte, como materia prima, en el proceso de reciclaje.

Para evaluar la posible reutilización de este material retirado de la vía, se recuperaron placas acodadas ligeras A2 usadas, procedentes de vías ferroviarias españolas instaladas en traviesas MR-90, que se recogieron en el área de mantenimiento de la estación de RENFE en Fuencarral, Madrid, procedentes de Córdoba (Figura 4.1). A partir de las marcas del fechador se estimó que estas placas estuvieron funcionando 7 años en servicio y fueron fabricadas por CEBUTOR S.L. y Mondragón Soluciones (actualmente RAILTECH-SUFETRA). Estas placas se

han denominado en este estudio "Placas vía (V)". Se puede apreciar que, como consecuencia del uso, las placas presentaban signos evidentes de deterioro producido por el paso de los vehículos por la vía, por las inclemencias ambientales sufridas a lo largo del tiempo (humedad, rayos UVA, ozono, temperatura ambiente) y por sustancias químicas procedentes de las máquinas del material rodante. En total se recuperaron para el estudio una cantidad total de 400 placas acodadas del tipo A2.



Acopio de material retirado



Desenroscado con clavadora



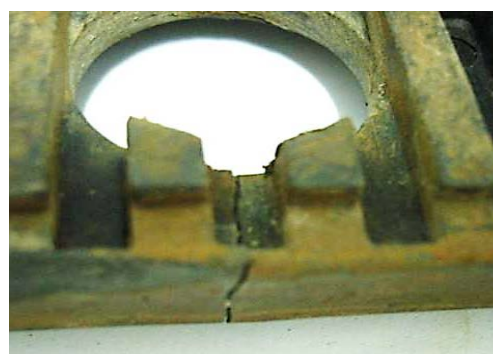
Desmontaje manual



Estado de los elementos metálicos de la sujeción



Aspecto de la cara superior expuesta al ambiente



Detalle de rotura junto al agujero pasante

Figura 4.1.- "Placas de vía" acopiadas en la estación de Fuencarral procedentes de Córdoba

Estas placas acodadas A2 recogidas de la vía, de igual forma que las del tipo defectuoso, se sometieron al proceso de reciclaje descrito en el capítulo anterior, si bien es cierto, que estas placas necesitaron, como fase previa, de una limpieza en profundidad con agua caliente y

cepillado, para eliminar la capa de suciedad superficial. En esta ocasión la inyección de las probetas y placas fue realizada por la empresa ARIES.

El efecto que produce un proceso reiterado de reciclaje sobre la poliamida 6.6 reforzada con un 35% en peso con fibra corta de vidrio ya se analizó en el capítulo anterior, sin embargo, estas placas procedentes de la vía, tras su vida en servicio, traen consigo otra causa de daño añadida; el posible deterioro del material provocado por acciones mecánicas, por la exposición ambiental, y por la introducción de impurezas que no se hayan conseguido eliminar en el proceso de limpieza. Por este motivo, se hizo necesario evaluar las propiedades de este nuevo material reciclado. En este sentido, sólo se llevaron a cabo tres operaciones de reciclaje, acorde con las conclusiones logradas con el material reciclado procedente de placas defectuosas, donde se evidenciaba que a partir del tercer reciclaje la caída de propiedades no era asumible para el uso en vía. Una vez realizado el reciclaje se procede a evaluar la degradación del polímero por medio de técnicas mecánico-físico-térmicas del material compuesto inyectado en probetas normalizadas y en placas acodadas.

4.1.- ENSAYO DEL NÚMERO DE VISCOSIDAD

Se determinó el número de viscosidad de las piezas procedentes de la vía sin reciclar (RV0), tomando muestras representativas en la zona superficial (RV0S), puesto que habían estado expuestas a condiciones adversas por su exposición a los rayos UV [112] y en el interior de las mismas (RV0I). En la Figura 4.2 se representan los porcentajes de caída del número de viscosidad obtenidos en función del número de reciclaje, tomando como valor inicial de referencia el de las placas acodadas sin uso alguno o defectuosas (A2/R0).

Se observa que la viscosidad del material interior de las placas recogidas de vía (RV0I) se mantiene igual que las A2/R0 de las placas que hemos denominado defectuosas y, sin embargo, hay una clara diferencia entre la viscosidad superficial e interior de la placa acodada procedente de la vía, que se situó en torno al 7 %. Esta disminución del número de viscosidad respecto al interior de la pieza se puede deber a la exposición continuada a los rayos UV del sol que al incidir sobre el plástico rompen las cadenas poliméricas. Al disminuir la longitud de las cadenas aumenta su fluidez y por tanto desciende la viscosidad. El efecto de los rayos UV disminuye a medida que se penetra en el material debido a la dificultad que encuentran los rayos UV al atravesar un cuerpo a medida que se incrementa su espesor.

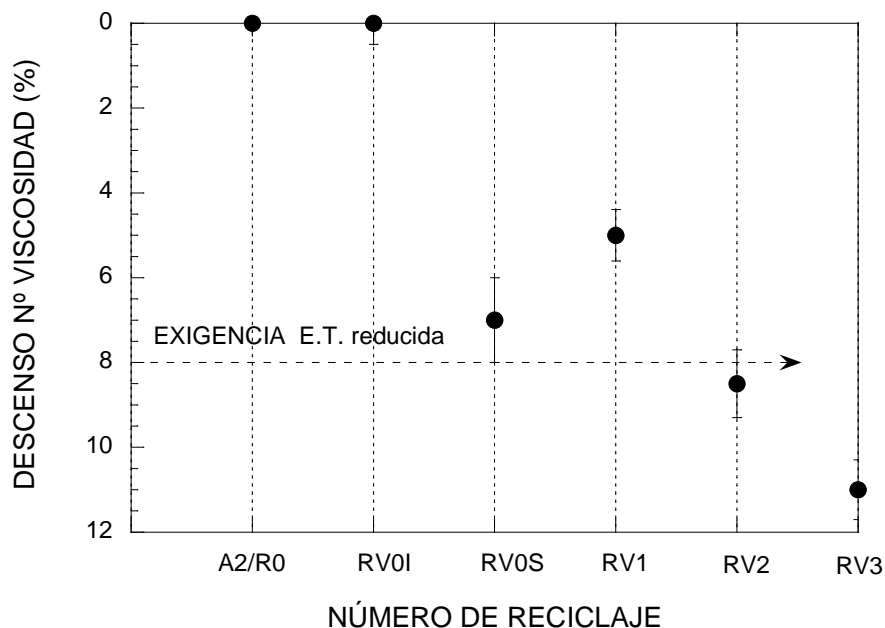


Figura 4.2.- Evolución de la viscosidad en función del número de reciclaje del material reciclado de vía

Asimismo, se aprecia la disminución del número de viscosidad del primer reciclaje (RV1) con respecto al material recogido en vía (RV0I) causado por el proceso de reciclaje, como ya se observó con las placas defectuosas. Sin embargo, esta caída se encuentra entre los valores del número de viscosidad del interior (RV0I) y de la superficie (RV0S) de las placas recogidas ya que el primer reciclaje es mezcla de ambas zonas. Tras el primer reciclaje, la disminución del número de viscosidad fue progresiva, cumpliendo sólo el primer reciclaje la exigencia reducida de la Especificación Técnica.

Si, por otra parte, se comparan estos resultados con los de las placas defectuosas (Figura 4.3), se observa una diferencia notable en el número de viscosidad para el mismo reciclaje si se trata de material defectuoso (D) o de vía (V).

En esta coyuntura, el material reciclado defectuoso ha soportado un triturado y una inyección, mientras que el material reciclado de vía además ha sufrido previamente una exposición ambiental prolongada acompañada por sollicitaciones mecánicas. El proceso de cizalladura y de fusión en la inyección ocasionan un acortamiento en la longitud de las cadenas poliméricas tanto mayor cuanto más elevado sea el grado de deterioro previo del material a conformar. Este hecho se constata por la menor resistencia del material a fluir por el capilar del viscosímetro que define su número de viscosidad.

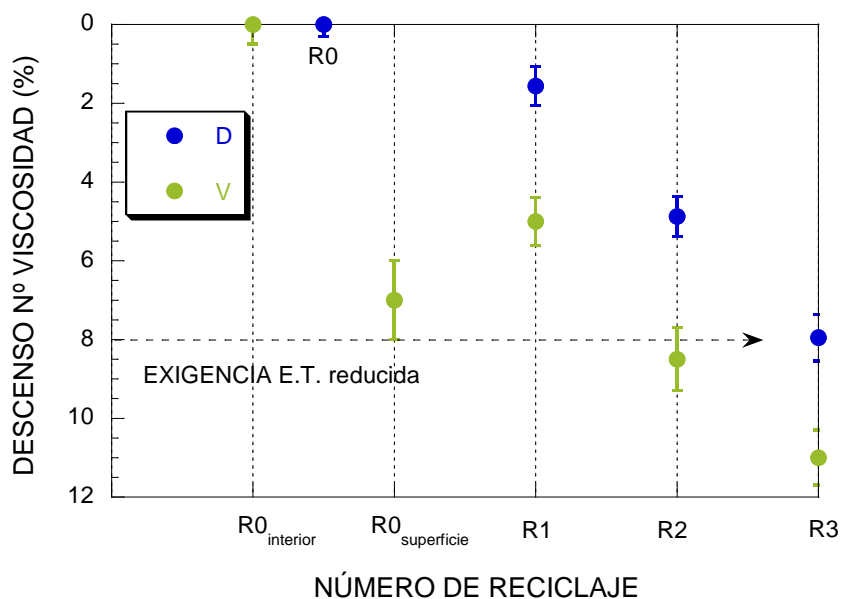


Figura 4.3.- Comparativa del número de viscosidad de las placas defectuosas (D) y de vía (V)

En consonancia con los valores logrados en esta caracterización física del material procedente de vía se puede apuntar que, más de una operación de reciclaje provoca una disminución relevante de la viscosidad cuyo efecto, como ya se observó para el material defectuoso, se refleja directamente en la caída de las propiedades mecánicas, mermando el comportamiento en servicio. En este sentido, el número de viscosidad es un ensayo relativamente sencillo que se puede utilizar como referencia preliminar para indicar el estado de la matriz polimérica. En este caso, la prueba señala que más de un reciclaje para el material procedente de vía no sería adecuado para reutilizarlo de nuevo en vía. Por tanto, a partir de este punto la investigación se centró en estudiar el efecto de un único reciclaje del material procedente de vía y comparar los resultados alcanzados con los del material defectuoso y el considerado como patrón o referencia, específicamente fabricado para tal finalidad a partir de granza virgen (condición R0).

4.2.- CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Como ya se ha observado, la exposición ambiental sufrida en la vía ha provocado el deterioro de la matriz polimérica que se ha traducido en una disminución del número de viscosidad. En este sentido, se ha analizado si este hecho también ha influenciado en las transiciones térmicas más destacables de la matriz. Para la determinación del grado de cristalinidad solamente se utilizó la técnica DSC por simplicidad. Para ello se prepararon unas muestras representativas de la superficie de la placa, en estado seco, y se sometieron a la rampa de temperaturas del DSC. El diagrama obtenido del flujo de calor exotérmico de cristalización en frío y el endotérmico de fusión se observa en la Figura 4.4.

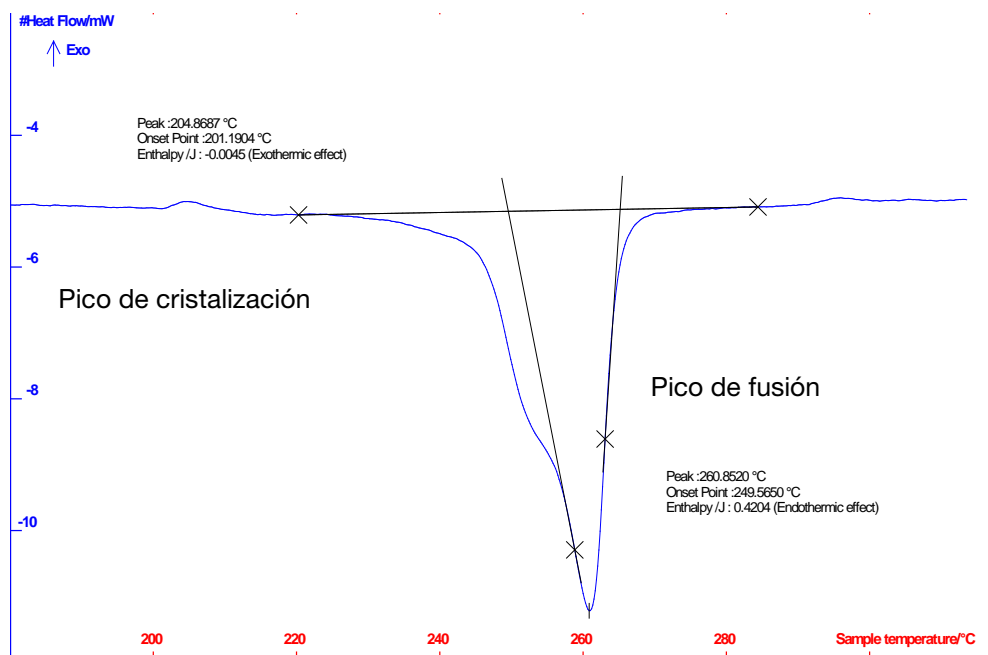


Figura 4.4.- Diagramas DSC de la superficie del material recogido en la vía ROVS

En la Tabla 4.1 se recogen los datos extraídos del análisis de calorimetría para la superficie del material recogido de la vía (ROVS) y, además, se comparan con los correspondientes al material sin reciclar (R0, referencia o patrón) y al material defectuoso reciclado una sola vez (R1D).

Tabla 4.1.- Valores obtenidos de los diagramas DSC

MUESTRA	Δh_f (kJ/kg)	$\Delta h'$ (kJ/kg)	Δh_{cc} (kJ/kg)	T_g (°C)	T_{occ} (°C)	T_{cc} (°C)	T_{of} (°C)	T_f (°C)
R0	90,07	0,82	89,18	67,4	221,4	224,2	250,1	262,1
R1D	85,80	0,27	85,73	65,4	216,1	219,3	248,6	261,8
ROVS	86,24	0,92	85,32	62,5	201,2	204,9	249,56	260,8

Se aprecia que la entalpía de la materia cristalina (Δh_{cc}) de ROVS alcanza un valor similar que R1D, por tanto la disminución del grado de cristalinidad registra el mismo porcentaje que R1D determinado a partir de esta técnica. No obstante, se observa que las temperaturas de inicio y de fin de cristalización (T_{occ} y T_{cc}) son sensiblemente menores, así como la de transición vítrea (T_g). La exposición ambiental y la historia mecánica previa provocan una disminución similar del grado de cristalinidad que un primer proceso de reciclaje y, sin embargo, los efectos del envejecimiento se acentúan más en las transiciones térmicas T_g y T_{cc} .

La Figura 4.5 recoge una comparativa de las temperaturas características obtenidas a través de la técnica DSC de los materiales sin reciclar (R0), reciclado defectuoso (R1D) y de la superficie del recogido en vía (ROVS), en estado seco.

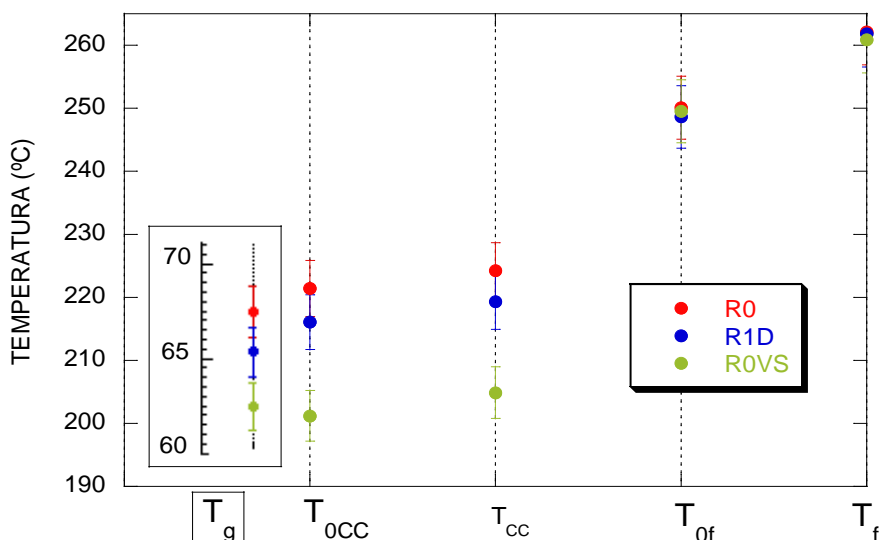


Figura 4.5.- Comparativa de las temperaturas características obtenidas del diagrama DSC

4.3.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA (PROBETAS NORMALIZADAS)

Para establecer una caracterización mecánica del material preliminar se eligió, por simplicidad y representatividad, realizar una caracterización estática por medio de ensayos de tracción y otra dinámica por medio de ensayos de fatiga y de impacto Charpy. De la forma descrita en el apartado 3.1.- de esta Tesis, se procedió a inyectar el material en moldes de probetas normalizadas empleando los parámetros establecidos en el apartado 3.3.-, es decir, una temperatura en boquilla de 300 °C, una presión de inyección de 1800 bar y un tiempo de secado de 48 horas.

La caracterización mecánica se llevó a cabo bajo unas condiciones de temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y al $50 \pm 5\%$ de humedad relativa según marca la normativa de referencia [118]. A lo largo del estudio, los resultados obtenidos con este material (R1V) se han comparado con los hallados con el material de referencia (R0) y el material defectuoso reciclado en una ocasión (R1D).

4.3.1.- ENSAYO DE TRACCIÓN SIMPLE

Los ensayos de tracción se ejecutaron sobre tres probetas por cada condición, en control de posición a una velocidad de 1 mm/min hasta rotura. En la Figura 4.6 se representan unas curvas representativas de tensión - deformación obtenidas, y en la Tabla 4.2 y Figura 4.7 se recogen los parámetros de tracción extraídos de dichas curvas.

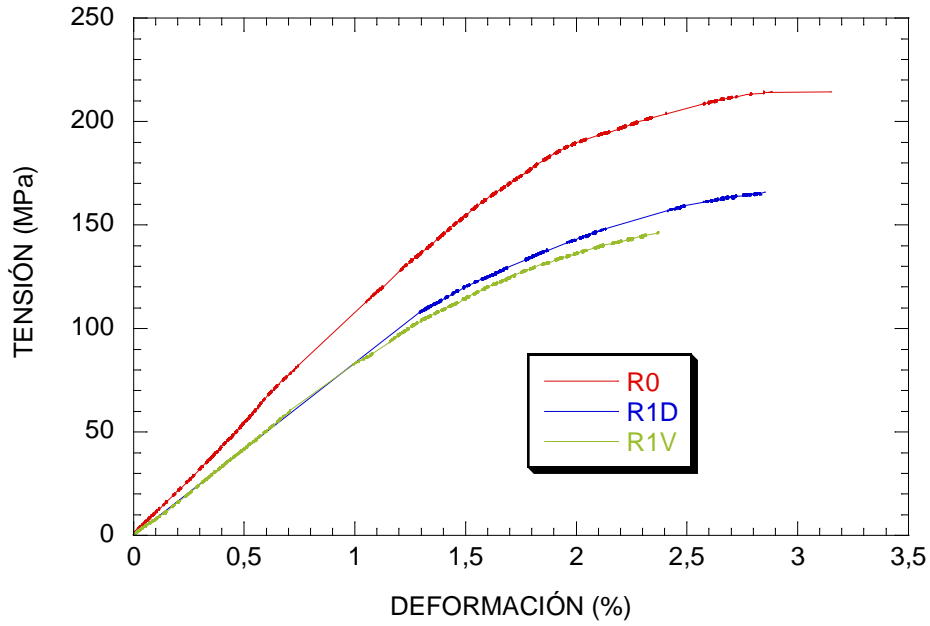


Figura 4.6.- Curvas tipo obtenidas en el ensayo de tracción de las probetas secas

Tabla 4.2.- Parámetros de resistencia a tracción de las probetas en estado seco

Probeta	Módulo de elasticidad, E_c (GPa)	Límite elástico convencional al 0,2 %, $\sigma_{y0,2}$ (MPa)	Resistencia a tracción, σ_R (MPa)	Deformación bajo carga máxima, ϵ_{Fmax} (%)	Energía bajo la curva F- ΔL (J/mm^3)
R0	11,08±0,17	189,6±2,8	214,0±3,2	3,15±0,14	0,006±0,001
R1D	9,86±0,15	132,6±2,0	162,3±2,4	3,10±0,31	0,005±0,001
R1V	8,84±0,13	129,9±1,9	153,7±2,3	2,36±0,14	0,003±0,001

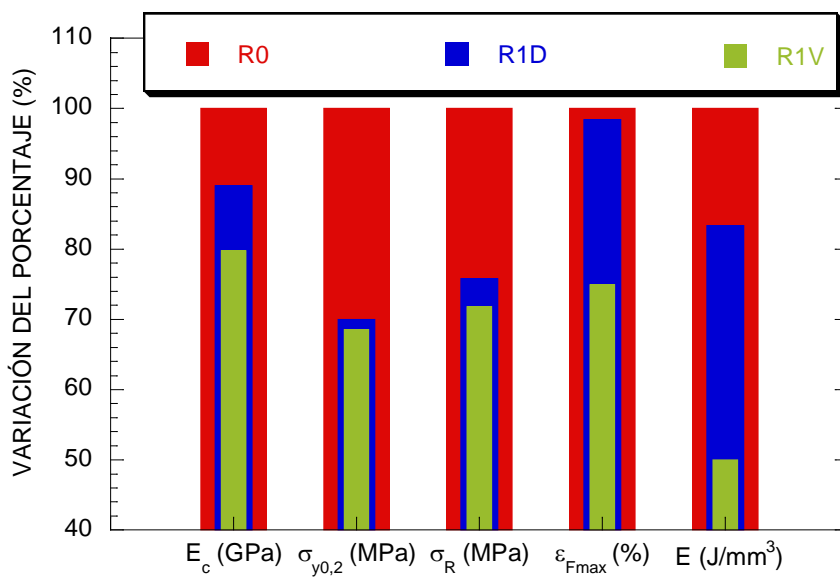


Figura 4.7.- Resumen de los resultados de los valores medios de tracción en porcentajes respecto al patrón

Se observa una disminución de las propiedades en tracción del material reciclado siendo más acusada en el de vía. Si bien la caída se manifiesta en mayor grado en el límite elástico y en la resistencia a tracción. Por otro lado, se puede estimar que del descenso global del 50% de capacidad de absorción de energía registrado, el 17% se debe al proceso de reciclaje (Patrón/Defectuosa) y el 33% restante se asocia al daño ambiental y mecánico (Defectuosa/Vía).

4.3.2.- ENSAYO DE IMPACTO PÉNDULO CHARPY

Una de las principales funciones de las placas acodadas es aminorar los efectos dinámicos del carril hacia la traviesa mediante la amortiguación de los impactos en el sentido horizontal y de las cargas y vibraciones inducidas por el paso de las circulaciones ferroviarias. Además esta capacidad amortiguadora la debe de mantener a diferentes temperaturas de trabajo. Luego para caracterizar su tenacidad se llevó a cabo el ensayo de impacto Charpy a diferentes temperaturas (-80, -20, 6, 20, 30, 50, 80, 120 y 160°C) que se lograron por inmersión de las probetas durante 30 minutos, antes del mismo, en un baño criogénico LAUDA Proline RP 890 para temperaturas inferiores a la ambiente y en la estufa para temperaturas superiores a la ambiente. En este estudio, se realizaron los ensayos sobre todas las condiciones de análisis (R0, RD y RV) dado que no se disponían de resultados previos.

Las probetas se obtuvieron del fuste central de las probetas de tracción a las que se les practicó una entalla tipo V de 2 mm de profundidad y 0,25 mm de radio de curvatura en el fondo de la entalla [123]. En la Figura 3.2 se indica la geometría de las probetas de tipo Charpy.

Se observó que todas las probetas ensayadas, tres por cada condición de material y temperatura, hasta 80°C, independientemente de su procedencia rompieron en dos partes (rotura completa descrita como tipo C según la Norma ISO 179 [127]). Por el contrario, las probetas ensayadas a 120 y 160°C se fracturaron en forma de bisagra (descrita como tipo H que denota la presencia de un ligamento de unión tras la rotura). Los gráficos de la Figura 4.8 muestran las curvas fuerza-flexión para las dos condiciones de temperatura extremas, -80 y 160°C, respectivamente para todos los materiales analizados. La tipología de las curvas fuerza-flexión obtenidas muestran los diferentes modos de fallo acaecidos en las probetas. De las mismas se deduce que a -80°C, las curvas de los tres tipos de muestras presentan un modo de fallo del subgrupo “s” según la Norma ISO 179 [127] (rotura con astillamiento o agrietamiento inestable seguido de astillamiento) mientras que a 160°C, la rotura es del subgrupo “t” según la misma Norma ISO 179 (rotura tenaz o fluencia seguida de agrietamiento estable) para todas ellas.

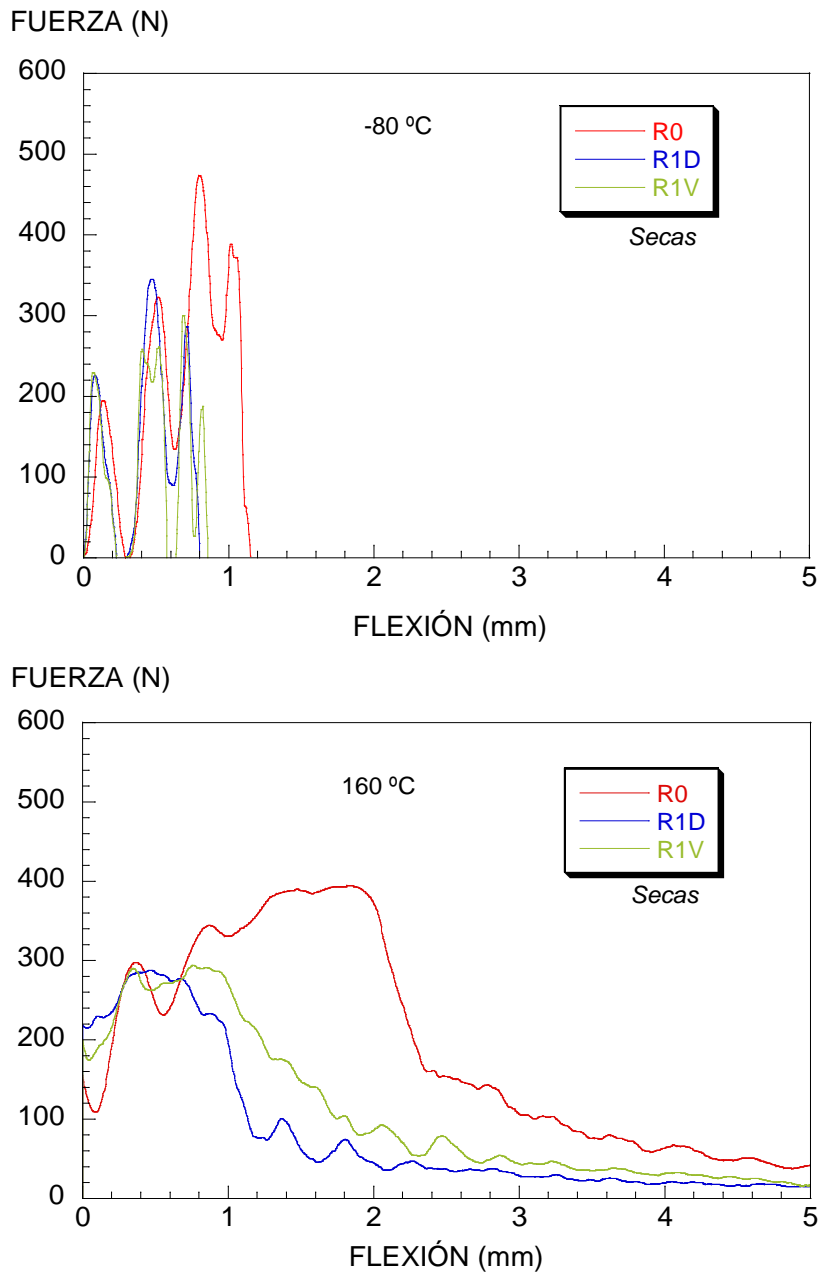


Figura 4.8.- Curvas de impacto Charpy fuerza-flexión a (-80y 160°C)

Por otra parte, en la Figura 4.9 se ha representado la resiliencia al impacto Charpy obtenida para cada tipo de material frente a la temperatura de ensayo ajustando el comportamiento a través de la función de la tangente hiperbólica. Se puede observar que para valores negativos de temperatura la resistencia al impacto se mantiene prácticamente invariable y, sin embargo, ya en valores positivos comienza a crecer de forma acelerada. Se aprecia una menor tenacidad, en todo el rango de temperaturas para el material reciclado con respecto al de referencia en torno al 50% sin observarse una diferencia considerable entre la procedencia del material reciclado.

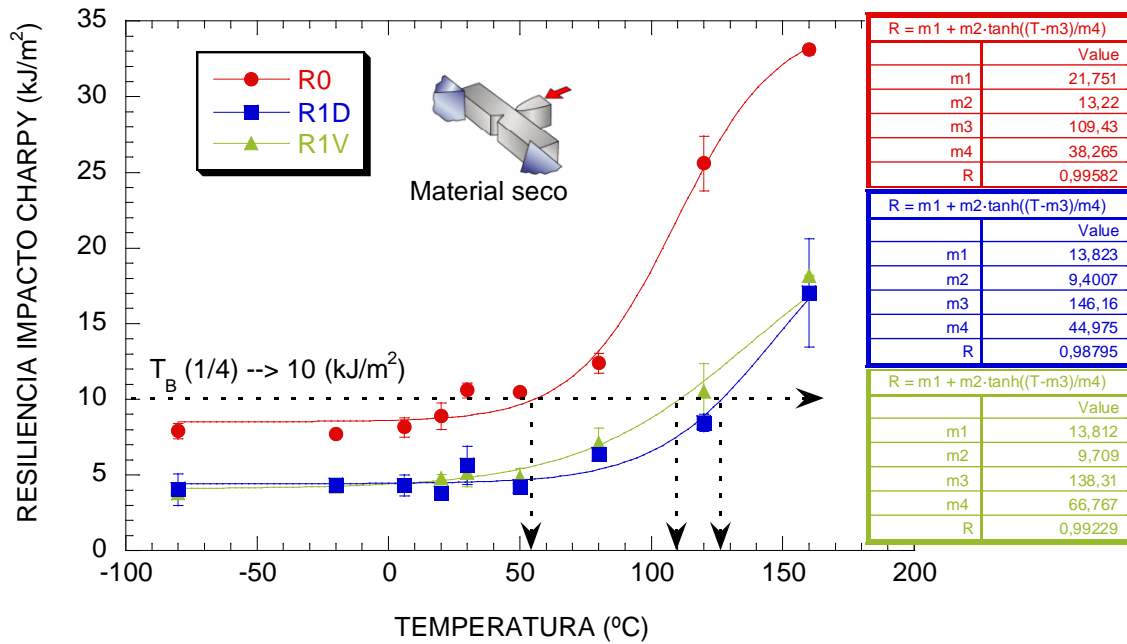


Figura 4.9.- Curvas resiliencia impacto Charpy-Temperatura

En la representación de la resistencia al impacto Charpy frente a la temperatura no se aprecia de forma clara una temperatura de transición entre el comportamiento frágil-dúctil. En este caso, la transición es progresiva de modo que no se puede atribuir un valor concreto. Para ello se consideró el criterio $T_B (1/4)$ [155] que define la temperatura de fragilización como aquella para la cual la resistencia al impacto del material con un fondo de entalla de 0,25 mm de radio es igual a 10 kJ/m². Los valores de $T_B (1/4)$ para el material ensayado se recogen en la Tabla 4.3.

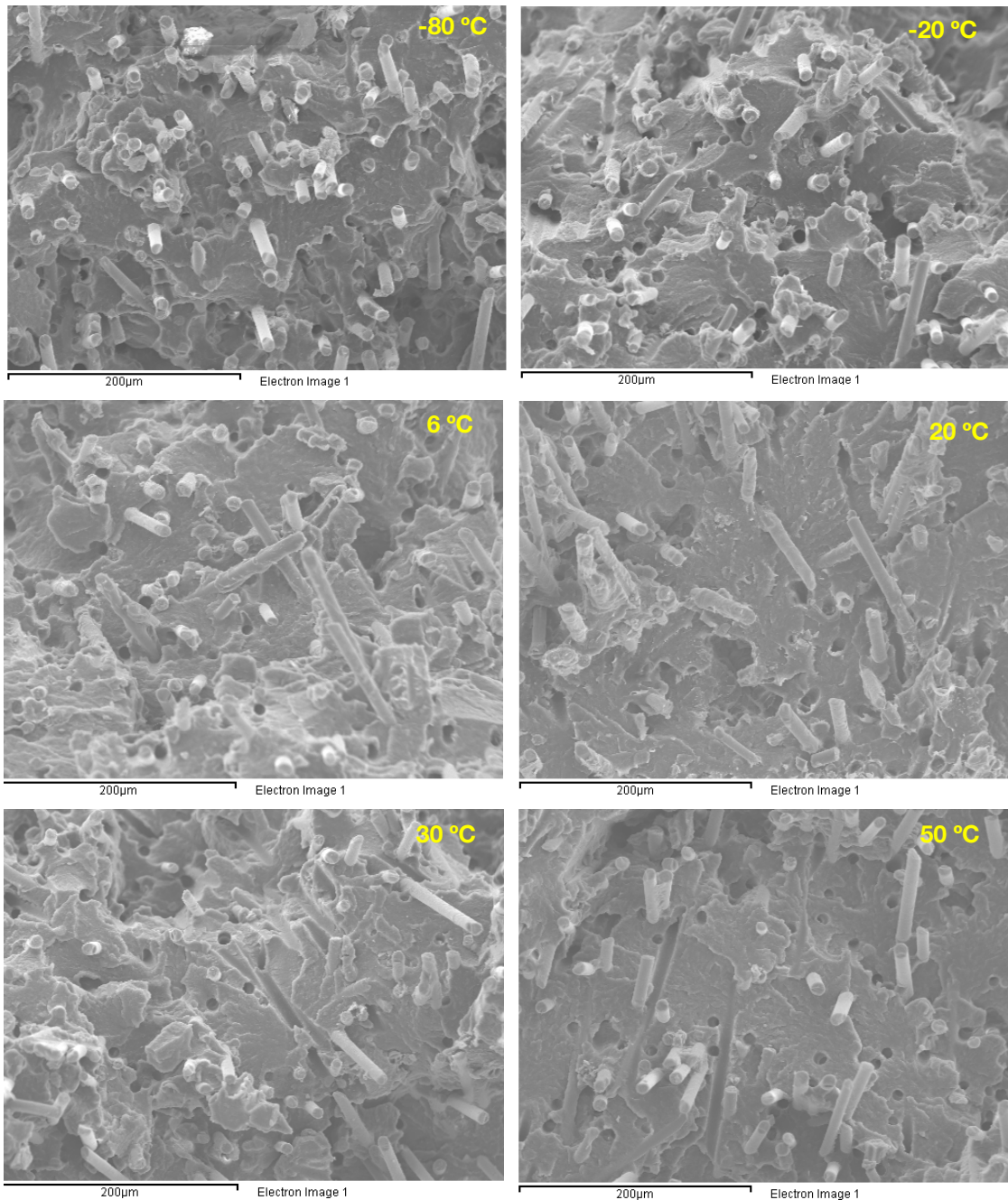
Tabla 4.3.- Temperaturas de transición frágil-dúctil T_B

	R0	R1D	R1V
$T_B (1/4)$	55,1	127,2	110,1

Las observaciones en el MEB de las superficies de fractura de las probetas ensayadas a impacto Charpy revelan una morfología de las superficies de fractura asociada a un mecanismo de rotura frágil hasta los 80°C para todos los materiales ensayados. Si bien, la superficie de fractura del material patrón a 50°C comienza a presentar síntomas de deformación dúctil. A mayor temperatura las superficies de fractura presentan un aspecto de rotura dúctil mostrándose la matriz altamente deformada, como se puede apreciar en las micrografías de la Figura 4.10 tomadas sobre el patrón seco a 300 aumentos. En las macrografías de la Figura 4.11, se pueden observar las superficies de fractura del material de referencia seco a todas las temperaturas ensayadas. A simple vista se aprecian las zonas con alta deformación plástica, debido al comportamiento dúctil, identificadas por un área de tonalidad más oscura. El análisis de las micrografías puede determinar un rango de transición entre el comportamiento dúctil-frágil para el material seco comprendido entre (80-120) °C. Con

esta técnica de observación, no se han encontrado evidencias relevantes que diferencien las superficies de fractura entre los materiales reciclados dependiendo de su procedencia, si bien, en ambos casos las áreas de tonalidad oscura comienzan a aparecer a los 160 °C.

Estos rangos térmicos se sitúan por encima de los valores de la temperatura de transición vítrea definidos para la matriz de poliamida 6.6 variables según su procedencia Patrón, Vía o Defectuosa, evidenciándose el efecto beneficioso que desde el punto de vista de la resistencia térmica ejerce la incorporación de fibra de vidrio.



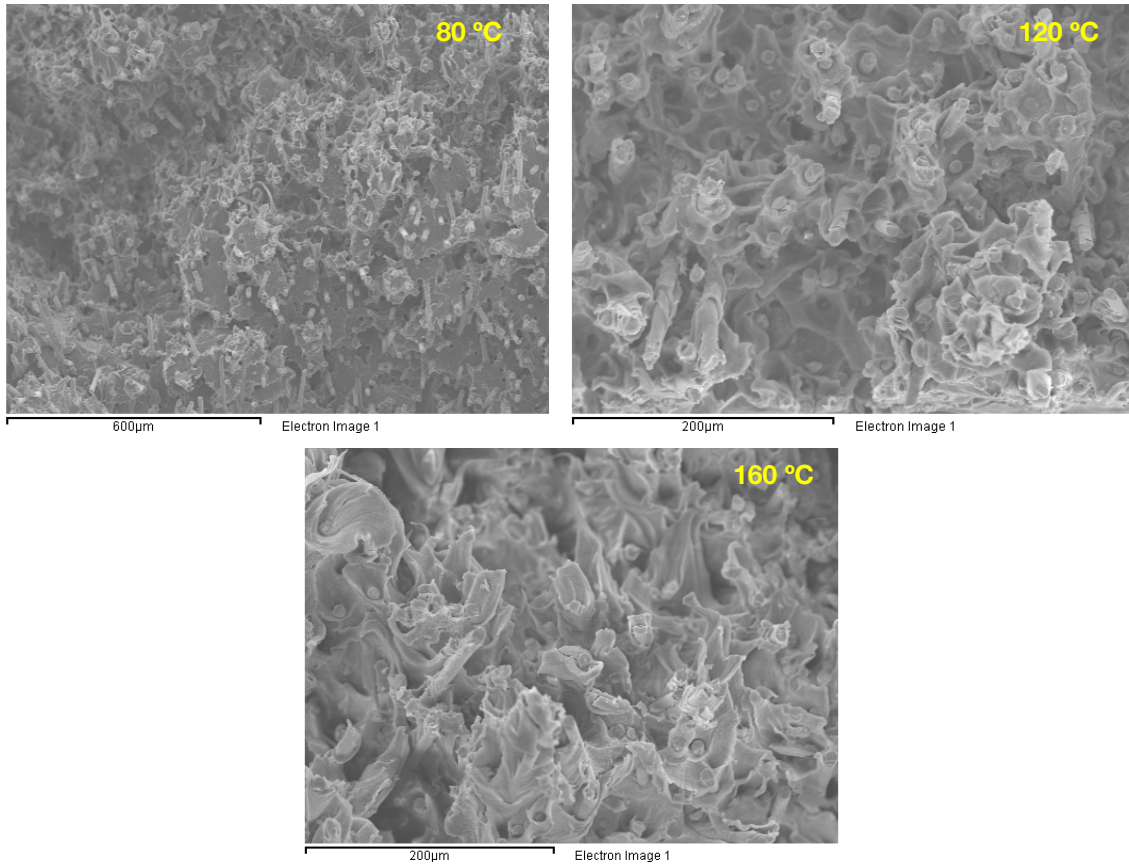


Figura 4.10.- Micrografías del material patrón (R0)

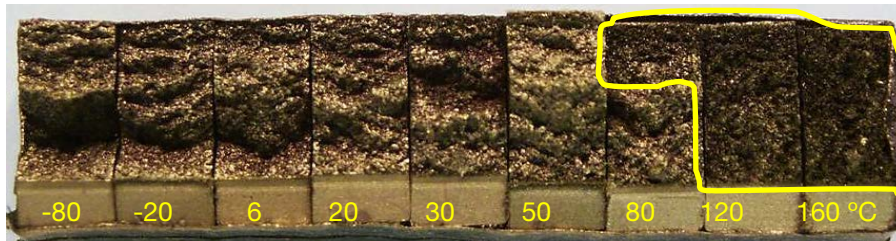


Figura 4.11.- Macrografías de las superficies de fractura del material patrón (R0)

4.3.3.- ENSAYO DE FATIGA LOCATI

Los ensayos se ejecutaron con las probetas en condiciones secas bajo los parámetros recogidos en la Tabla 3.1. La Figura 4.12 muestra las envolventes de las ondas de deformación máxima experimentadas por las probetas, así como las temperaturas registradas con cámara termográfica alcanzadas durante el transcurso del ensayo frente al número de ciclos aplicados.

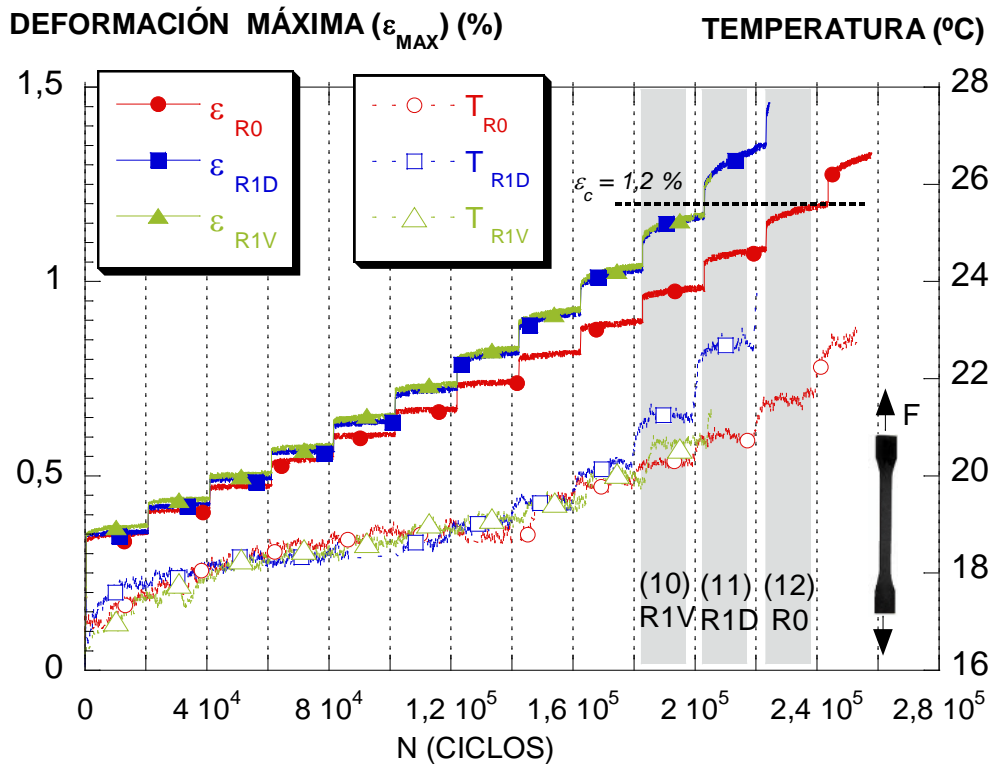


Figura 4.12.- Evolución de la deformación máxima y la temperatura de las probetas

Se observa que la deformación máxima crece lentamente a medida que aumenta el número de ciclos y la carga aplicada en cada escalón. Las evoluciones de las deformaciones de los materiales reciclados se desmarcan de la del material patrón, aumentando progresivamente a medida que transcurre el número de ciclos bajo el mismo estado de exigencia mecánica. Sin embargo, se advierte que a partir de un cierto nivel de esfuerzos la curva de deformación crece de forma acusada, denotada por el crecimiento inestable de la velocidad de deformación medida como se indicó en el apartado 3.3.4.- de esta tesis. Bajo este nivel de esfuerzos, denominado escalón crítico, el material presenta síntomas de inestabilidad, acompañado por un incremento térmico que se asocia a la resistencia a la fatiga del material bajo las condiciones de ensayo establecidas ($\Delta\sigma_e$), manteniendo el criterio en esta Tesis.

En cualquier caso, se detecta que ambas condiciones de reciclaje y el material de referencia o patrón presentan como característica común, una deformación crítica (ε_c) que se establece en un intervalo de $1,21 \pm 0,08\%$. Una vez alcanzado este parámetro, independientemente de la calidad del material y/o del nivel tensional aplicado, desencadena los mecanismos de daño que conducen a la rotura del material, que para el caso del material de vía se produce con el número de ciclos más bajo. La Tabla 4.4 recoge los valores extraídos del ensayo de fatiga acelerada LOCATI. Los resultados muestran que el reciclaje disminuye las propiedades de fatiga y que además, la exposición en vía favorece la caída de las mismas.

Tabla 4.4.- Parámetros de resistencia a la fatiga LOCATI de las probetas

Probeta	ESCALON CRITICO	$F_{m\acute{a}x}$ (kN)	$\Delta\sigma_e$ (MPa)	ϵ_c (%)
R0	12	4,25	93,75	1,17
R1D	11	4,00	87,50	1,30
R1V	10	3,75	81,25	1,15

En la Figura 4.13 se muestran las energías disipadas y almacenadas por unidad de volumen de las probetas durante el ensayo de fatiga acelerada. Se observa cómo las energías acumuladas (E') son un orden de magnitud mayores que las disipadas en forma de calor (E'') para todas las condiciones. Se puede comprobar que el material procedente de la vía muestra la menor capacidad de absorción de energía (E') y las mayores pérdidas de energía de histéresis en cada ciclo por disipación de calor (E'').

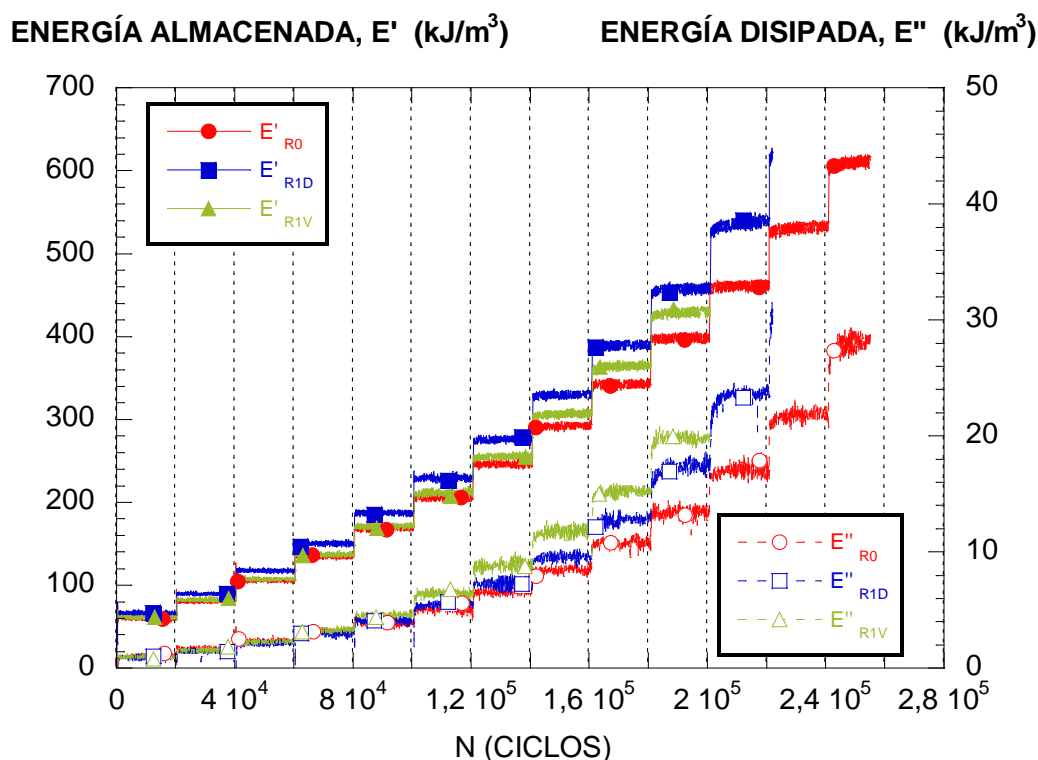


Figura 4.13.- Evolución de las energías almacenadas y disipadas de las probetas

4.4.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA (PLACAS ACODADAS)

Una vez caracterizado el material reciclado procedente de vía con los ensayos físico-mecánicos más representativos con probetas normalizadas, se procedió a llevar a cabo los ensayos mecánicos recogidos en la Especificación Técnica de las placas. Para ello se reinyectaron placas acodadas A2 con material reciclado de vía y, en este caso, a diferencia del

estudio realizado con el material defectuoso, se llevó a cabo la batería completa de ensayos establecidos, habida cuenta del estado de deterioro del material de vía marcado por los resultados de los ensayos anteriores. En esta ocasión las placas fueron reinyectadas por la empresa ARIES Industria Transformadora de Plástico, S.A. De igual forma, los resultados de estos ensayos fueron comparados con los del material inyectado con granza virgen, de referencia, (R0) y con los del material reciclado defectuoso de primer orden (R1D). Los ensayos se llevaron a cabo con el material seco, excepto, para los ensayos de fatiga. En cada ensayo se consideraron tres placas acodadas por condición.

Previamente a ejecutar los ensayos, se comprobó que las cotas de las piezas se ajustaban a las tolerancias marcadas por la Especificación Técnica así como su masa para garantizar además la homogeneidad del lote de piezas fabricado para realizar el estudio.

4.4.1.- RESISTENCIA BAJO CARGA LATERAL (RCL)

Una vez ejecutados los ensayos conforme se establece en el *apartado 3.4.2.1.-* se obtuvieron los resultados que se recogen en la Tabla 4.5 donde se muestra la variación de la Cota A tras el ensayo de resistencia bajo carga lateral. En la Figura 4.14 se muestran el acortamiento y posterior recuperación sufrida por las placas durante uno de los ensayos, por simplicidad y claridad de representación.

Tabla 4.5.- Variación de Cota A en el ensayo RCL

IDENTIFICACIÓN	VARIACIÓN COTA A (mm)
	< 0,20 mm
R0	0,12±0,003
R1D	0,13±0,003
R1V	0,14±0,003

La exigencia establecida en la Especificación Técnica para este ensayo indica que la variación de la Cota A debe ser inferior a 0,20 mm y que no se produzcan fisuras. Se observa que las placas recicladas, en términos generales, sufren mayores acortamientos que la patrón y que éste es mayor en la placa reciclada de vía. Además, al mantener la carga de 85 kN sufren una pequeña fluencia cuyo incremento de desplazamiento aumenta con el reciclaje, como se demuestra en la Tabla 4.6. En lo que respecta a las cotas B y C, se encuentran bajo tolerancia en todas las condiciones ensayadas.

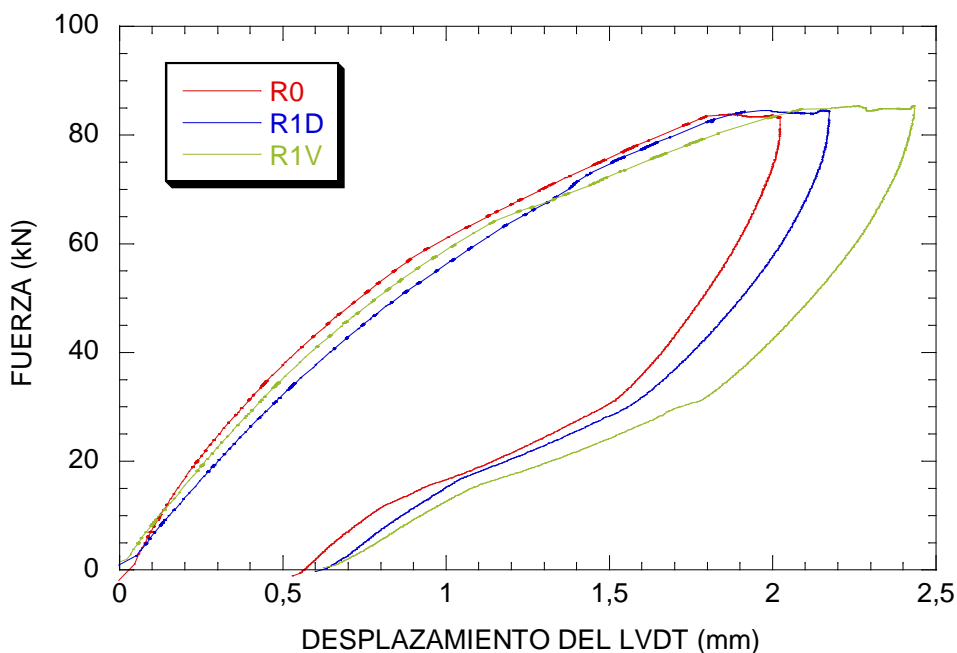


Figura 4.14.- Ensayo de resistencia bajo carga lateral (RCL)

Tabla 4.6- Fluencia mostrada a 85 kN durante 30s en el ensayo RCL

IDENTIFICACIÓN	FLUENCIA a 85 kN (mm)
R0	0,20±0,01
R1D	0,30±0,01
R1V	0,30±0,01

Con respecto de la condición R0, la placa de material reciclado defectuoso bajo carga constante ha sufrido un acortamiento máximo del 10% y la de material de vía un 20%. El material reciclado se deforma más al aplicar la misma carga que el patrón, esto quiere decir que su comportamiento es más flexible. En concreto, el material reciclado de vía es el de menor rigidez, hecho que concuerda con lo obtenido en el ensayo de tracción de las probetas normalizadas.

4.4.2.- RESISTENCIA AL IMPACTO BAJO CARGA LATERAL (RICL)

Este ensayo se realiza bajo las mismas condiciones de fijación que el ensayo RCL y las placas secas. Sin embargo, en este caso se aplica un desplazamiento instantáneo del actuador de la máquina de ensayos de 3 mm de compresión. Las exigencias que establece la Especificación Técnica son las mismas que en el ensayo anterior salvo que la variación de la cota A antes y después del ensayo debe ser inferior a 0,30 mm.

En la Tabla 4.7 se anotan los resultados obtenidos en el ensayo de resistencia al impacto bajo carga lateral. Por otro lado, las cotas B y C de todas las placas ensayadas cumplen con la exigencia.

Tabla 4.7.- Variación de Cota A en el ensayo RICL

IDENTIFICACIÓN	VARIACIÓN COTA A (mm)
	<0,30 mm
R0	0,14±0,006
R1D	0,16±0,003
R1V	0,14±0,005

Las placas acodadas cumplen con lo requerido y además, con valores cercanos a los del patrón. La Figura 4.15 muestra el acortamiento máximo y su recuperación tras la descarga de un ensayo de cada condición experimentado por las placas durante el ensayo RICL. Cabe destacar que la placa R1V presenta una disminución del 8% en la fuerza máxima soportada ante el impacto de 3 mm aplicado. Esta caída en la carga justifica el descenso en la variación de la cota A.

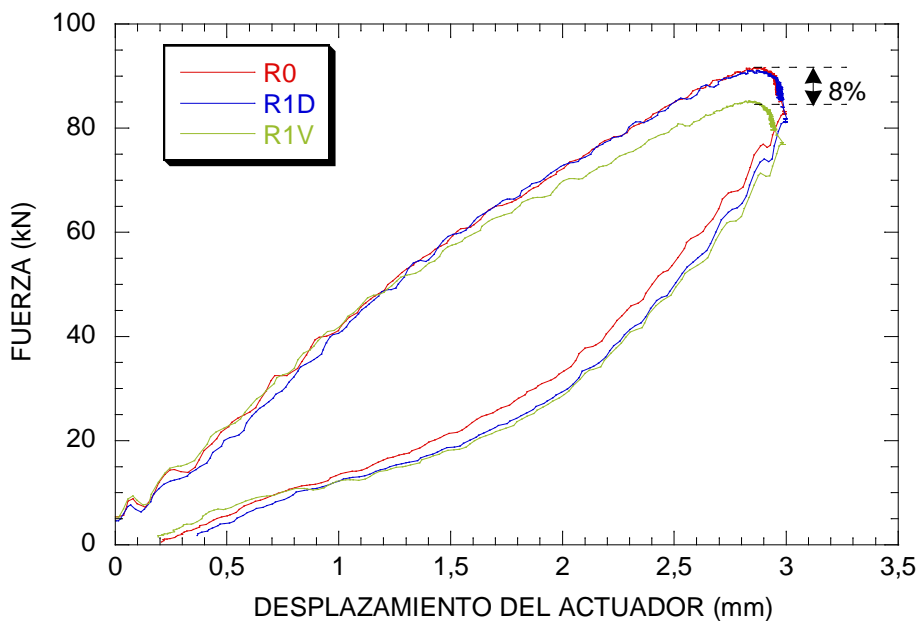


Figura 4.15.- Ensayo de resistencia al impacto bajo carga lateral (RICL)

4.4.3.- RESISTENCIA AL IMPACTO BAJO CARGA LATERAL HASTA LA ROTURA (RICLR)

En la Figura 4.16 se ilustran uno de los resultados gráficos de cada condición, obtenidos en el ensayo de Impacto bajo carga lateral a rotura ejecutado conforme se ha descrito en el apartado 3.4.2.2.-. Se aprecia una diferencia clara de comportamiento del material reciclado

procedente de vía que, aun cumpliendo con las exigencias señaladas en la Especificación Técnica, sus valores críticos son menores que los del patrón y defectuoso. En la Tabla 4.8 se recogen los resultados extraídos de las curvas de ensayo.

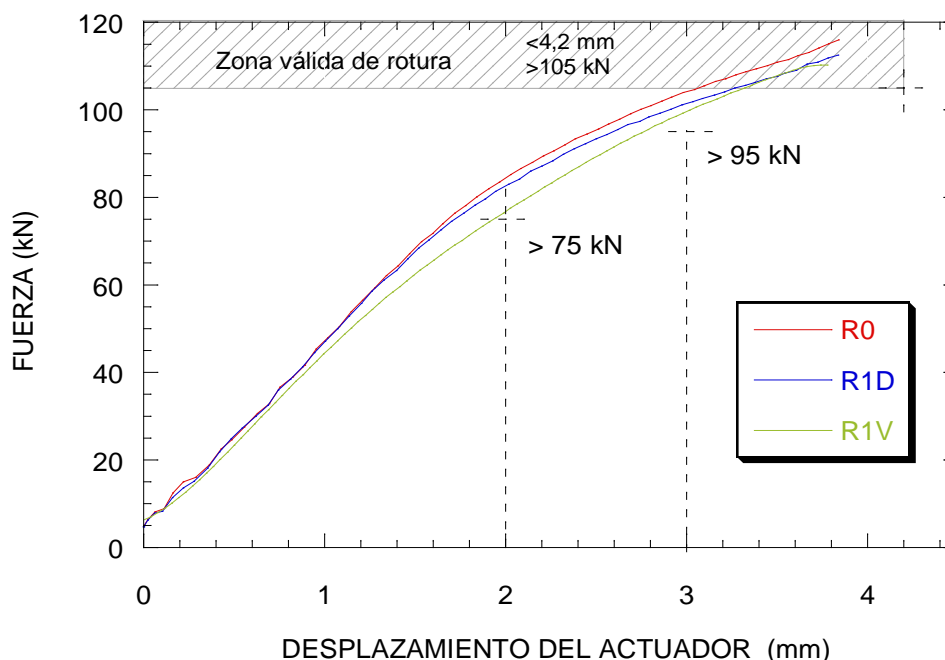


Figura 4.16.- Ensayo de resistencia al impacto (RICLr)

Tabla 4.8.- Resultados del ensayo de resistencia al impacto (RICLr)

IDENTIFICACION	$F_{(2mm)}$ (kN)	$F_{(3mm)}$ (kN)	ΔD_{max} (mm)	F_{max} (kN)	E_{Fmax} (J)
	> 75 kN	> 95 kN	< 4,2 mm	> 105 kN	Sin exigencia
R0	86,2±0,7	105,5±0,8	3,8±0,1	115,9±1,2	281,2±3,2
R1D	85,5±0,6	104,5±0,7	3,9±0,1	114,7±1,3	279,7±4,2
R1V	77,8±0,5	101,5±0,7	3,6±0,1	111,6±1,4	258,2±4,1

4.4.4.- RESISTENCIA A LA FATIGA BAJO CARGA LATERAL (RFCL)

Este ensayo, al contrario que los tres anteriores, se lleva a cabo sobre la placa con una humedad comprendida entre el 1 y el 2 %. La disposición del ensayo en máquina es la misma que en los casos anteriores y la prueba consiste en la aplicación de ondas cuadradas con una variación de la fuerza de compresión comprendida entre una carga máxima de 45 kN y una carga mínima de 5 kN, a la frecuencia de 5 Hz, durante 100.000 ciclos. Las exigencias que establece la Especificación Técnica son que la variación de la Cota A antes y después del ensayo debe ser inferior a 0,80 mm. En la Tabla 4.9 se recogen los resultados estadísticos obtenidos en los nueve ensayos realizados donde se aprecia que la mayor deformación remanente le corresponde a la placa inyectada con el material procedente de la vía. No

obstante, en ningún caso se detectaron síntomas de deterioro de las placas ensayadas y, además, cumplieron con la exigencia de las cotas B yC.

Tabla 4.9.- Variación de Cota A en el ensayo RFCL (placas húmedas)

IDENTIFICACIÓN	VARIACIÓN COTA A (mm)
	<0,80 mm
R0	0,25±0,01
R1D	0,29±0,02
R1V	0,30±0,01

4.4.5.- ENSAYO DE FATIGA LOCATI

Este ensayo no se recoge en la Especificación técnica, no obstante, es muy interesante pues ofrece información adicional al ensayo clásico de fatiga establecido en la Especificación. En este sentido, el ensayo se llevó a cabo sobre una placa R1V con una humedad comprendida entre el 1 y el 2 %, con los mismos parámetros empleados para R0 y R1D descritos en el apartado 3.4.2.3.- del capítulo anterior, y recogidos en la Tabla 3.6. En la Figura 4.17 se comparan las envolventes de las ondas de deformación máxima experimentada por las placas húmedas, así como las temperaturas alcanzadas frente al número de ciclos aplicado respectivamente.

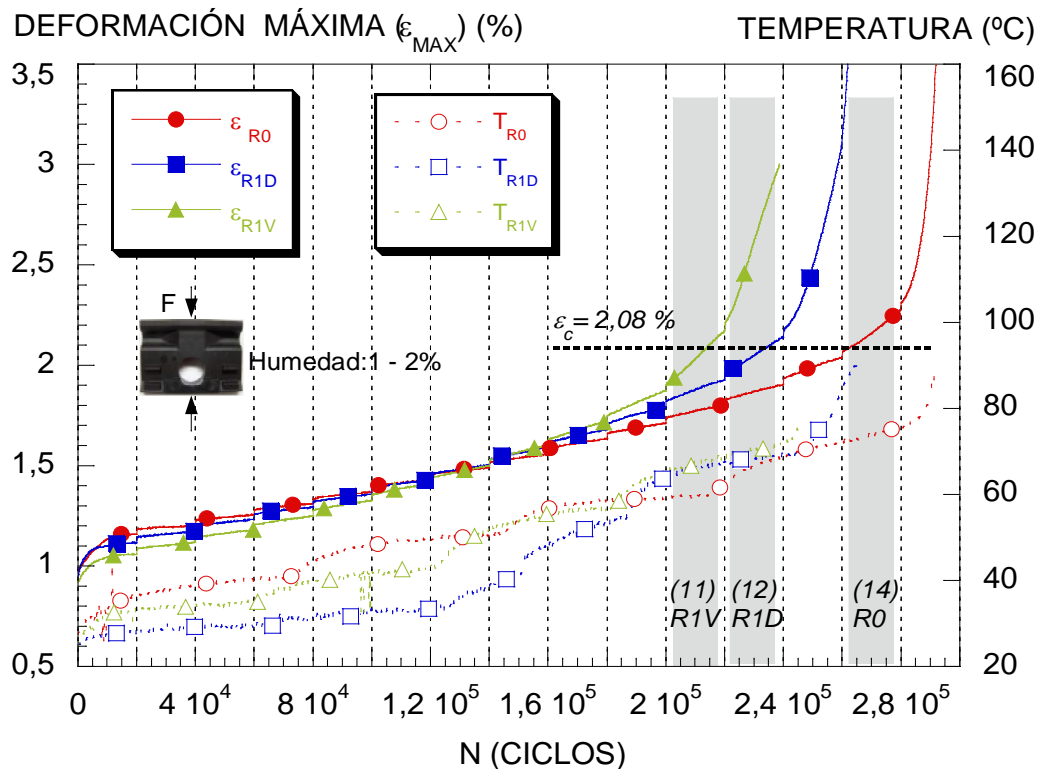


Figura 4.17.- Evolución de la deformación máxima y la temperatura de las placas

La deformación crítica para las placas se establece en un intervalo de $2,08 \pm 0,07\%$, similar al $2,12 \pm 0,05\%$ alcanzado cuando se ensayaron placas recicladas hasta tres veces. En la Tabla 4.10 se recogen los valores logrados en el ensayo de fatiga acelerada LOCATI. Los resultados ratifican que el material reciclado de vía presenta valores más bajos de resistencia a la fatiga. También se observa que los niveles térmicos superan la T_g durante los primeros escalones de carga, sin daños aparentes, haciéndose evidente la beneficiosa acción del refuerzo.

Tabla 4.10.- Parámetros de resistencia a la fatiga LOCATI de la placa con material de vía

Probeta	ESCALON CRITICO	$F_{m\acute{a}x}$ (kN)	$\Delta\sigma_e$ (MPa)	ϵ_c (%)
R0	14	52,0	51,2	2,16
R1D	12	50,0	49,0	2,06
R1V	11	49,0	47,9	2,02

4.5.- CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Este tipo de caracterización adquiere especial relevancia dado que el uso de elementos poliméricos en los sistemas de sujeción de vía de ferrocarril queda impuesto por la necesidad primordial de aislar eléctricamente los carriles en vías modernas, en las que a través de ellos se transmiten corrientes eléctricas que controlan aspectos de seguridad y conducción de señales que gobiernan las circulaciones a través de balizamientos de posición, semáforos o desvíos.

La Especificación Técnica de las placas acodadas recoge un ensayo para evaluar la resistencia eléctrica de la sujeción del carril basado en la Norma UNE-EN 13146-5 [156]. La configuración del ensayo establece el apoyo de la traviesa de hormigón, equipada con dos juegos de sujeción completos apretados con 220 N·m a dos cupones de carril, sobre dos bloques aislados eléctricamente. En esta disposición se conectan los cupones de carril a un suministro eléctrico de 27 V de corriente alterna y se rocía con agua a una temperatura entre 10-20°C, y a un ritmo de 8 l/min por cada inyector durante 2 minutos. Se registra el voltaje y la intensidad durante el rociado y, al menos, durante 3 minutos después de haber cesado el rociado. Se repite el ensayo tres veces dejando no menos de 24 horas entre ellos. El valor de la resistencia eléctrica tras el regado debe ser superar los 5 kΩ. En la Figura 4.18 se muestra un esquema del dispositivo que, una vez montado, se observa en la fotografía de la Figura 4.19. Los resultados se presentan en el gráfico de la Figura 4.20, donde se aprecia que los valores de resistencia eléctrica se mantienen en valores que garantizan su idoneidad.

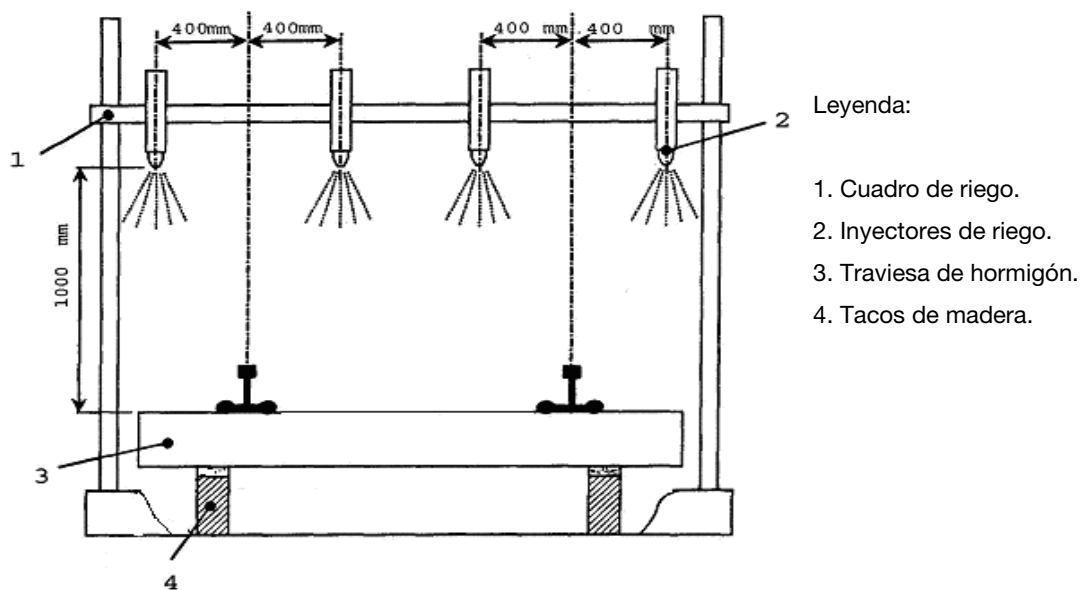
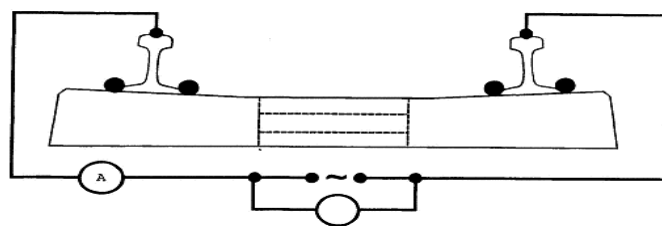


Figura 4.18.- Esquema del dispositivo de aspersión para el ensayo de resistencia eléctrica



Circuito eléctrico



Figura 4.19.- Ensayo de resistencia eléctrica

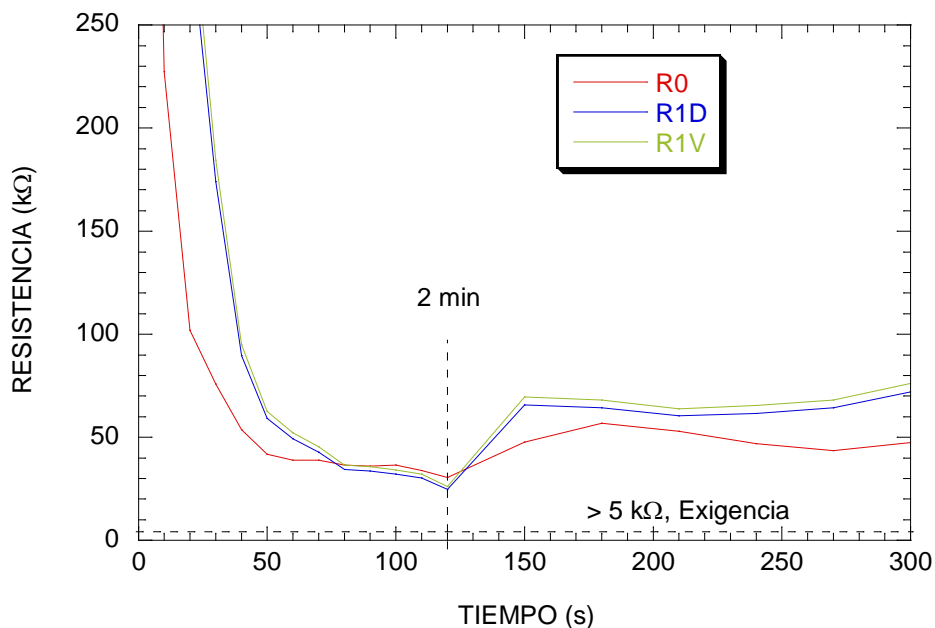


Figura 4.20.- Resistencia eléctrica de las placas acodadas

En esta investigación se ha complementado este ensayo, en el que se ve involucrado el aislamiento de todos los elementos de la sujeción, con otro en el que se mide sólo el aislamiento de la placa acodada.

Para llevar a cabo el ensayo se conectó un medidor de aislamiento (Óhmetro Molher modelo ME103) a los electrodos colocados en la placa acodada y se aplicó una tensión de 500 V de corriente continua, registrándose el valor de la resistencia de la muestra. En la fotografía de la Figura 4.21 se muestra el equipo y las conexiones eléctricas. El resultado de la resistencia fue común en todas las condiciones (R0, R1D y R1V), superior a 10.000 MΩ, valor que garantiza su utilización en condiciones de seguridad desde el punto de vista de su aislamiento eléctrico.

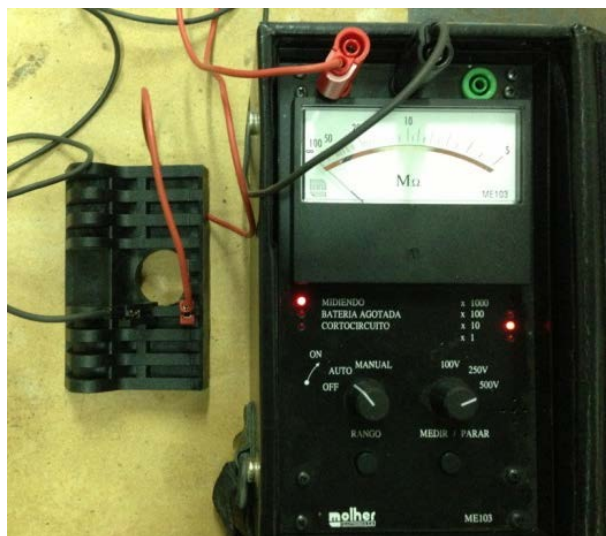


Figura 4.21.- Equipo de medida y conexiones eléctricas sobre la placa acodada

4.6.- CARACTERIZACIÓN DE IMPUREZAS

En la inspección visual de las placas recogidas en la vía después de haber efectuado el lavado exhaustivo y secado correspondiente, antes de proceder al proceso de reciclado, se diferenciaron claramente una capa superficial remanente, de un color marrón-rojizo. En cambio, las placas defectuosas presentaban una superficie negra mate similar a la de la granza de su origen. Para examinar las posibles impurezas de procedencia inorgánica que se incorporarían a la mezcla polimérica al reciclar estas placas, se volatilizó la materia polimérica del material reciclado en la mufla a 625 °C durante 3 horas y se analizó el residuo inorgánico restante (Ver Figura 4.22) por diferentes técnicas para determinar su composición.



Figura 4.22.- Diferentes tonalidades de la parte inorgánica de las muestras extraídas de la mufla

Tras ser extraídas las muestras inorgánicas del horno se observó un oscurecimiento a tono rojizo, fenómeno ya comentado anteriormente debido a la incorporación de óxido de hierro proveniente de partículas de hierro desprendidas del desgaste de las cuchillas del molino utilizado para la trituración. Sin embargo, en este caso para un único reciclado se percibió una tonalidad rojiza más intensa para las placas acodadas recicladas de vía.

A continuación se describen las diferentes técnicas empleadas para establecer las causas o elementos de composición que pueden definir los cambios de tonalidad así como las posibles implicaciones que pueden tener en el comportamiento del material reciclado.

4.6.1.- RAYOS X

La producción artificial de esta radiación se origina en un tubo de rayos X que puede variar dependiendo de la fuente de electrones y puede ser de dos clases: tubos con filamento o tubos con gas [157]. Los sistemas de detección más usuales son las películas fotográficas y los dispositivos de ionización. La emulsión de las películas fotográficas varía dependiendo de la longitud de onda a la cual se quiera exponer. La sensibilidad de la película es determinada por el coeficiente de absorción másico y es restringida a un rango de líneas espectrales. La

desventaja que presentan estas películas es, por su naturaleza granizada, la imposibilidad de un análisis detallado pues no permite una resolución grande.

Las pruebas fueron realizadas en las instalaciones de la empresa Equipos Nucleares S.A. (ENSA). El equipo de rayos X utilizado fue, YXLON MG 452, con los siguientes parámetros:

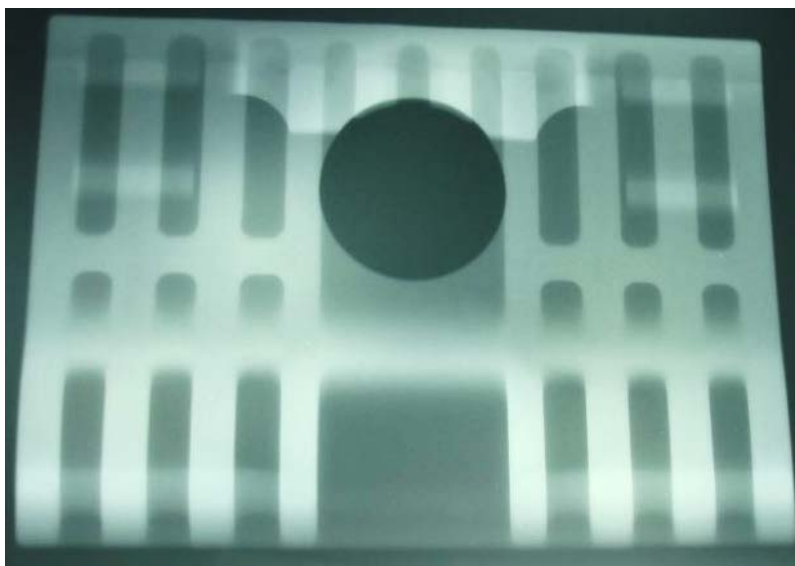
- ◆ Energía: 100 kV
- ◆ Tamaño foco: 5,5 mm
- ◆ Distancia: 1000 mm
- ◆ Tiempo: 3 minutos
- ◆ Película: AGFA D3
- ◆ Pantalla anterior: Pb 0,10 mm
- ◆ Pantalla posterior: Pb 0,20 mm

Esta técnica no destructiva de inspección visual revela la existencia de defectos internos de una pieza. La Figura 4.23 exhibe las radiografías obtenidas en placas acodadas recicladas y los correspondientes niveles de defectos observados.

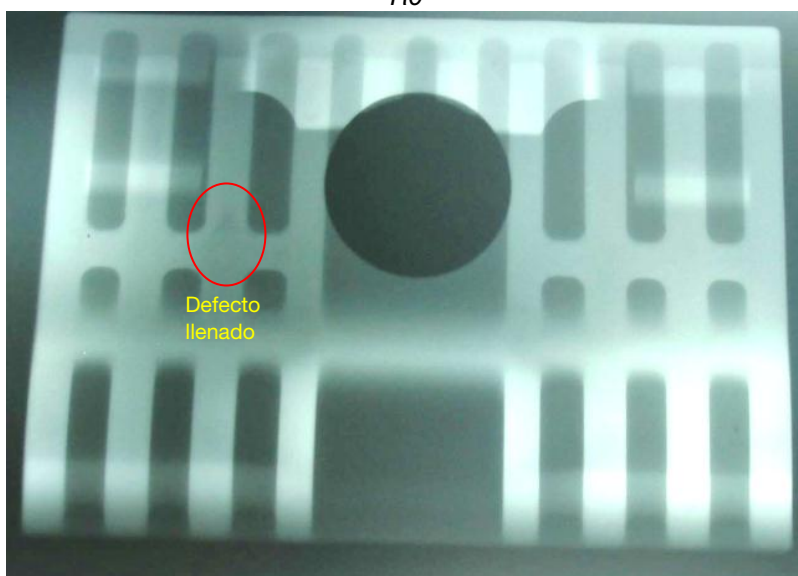
Se aprecia que las placas R0 no presentan anomalías visibles en su interior y, sin embargo, las recicladas, tanto procedentes de material defectuoso como de vía, presentan defectos de llenado en algunas de las intersecciones de los nervios.

Adicionalmente las radiografías de alguna de las placas acodadas de vía revelan estrías internas de decohesión en la línea de soldadura. La línea de soldadura es la zona donde confluyen los dos flujos de llenado de material polimérico fundido inyectados en el molde. Dichos flujos se han producido por el negativo del molde para conformar el orificio pasante destinado a albergar el tornillo de vía, como se muestra en la Figura 4.24. En esta zona de soldadura, en la que el material fundido llega a la más baja temperatura, es donde se produciría una acumulación de impurezas, si existiesen, ya que el flujo de llenado del material fundido las arrastraría hasta esa región final. Es una zona crítica de la placa acodada ya que la soldadura del material polimérico, además de ser la que contacta con el patín del carril, puede llegar a no formarse eficientemente debido al mayor tiempo de enfriamiento de los flujos del material fundido por la refrigeración del molde y a la presencia de impurezas.

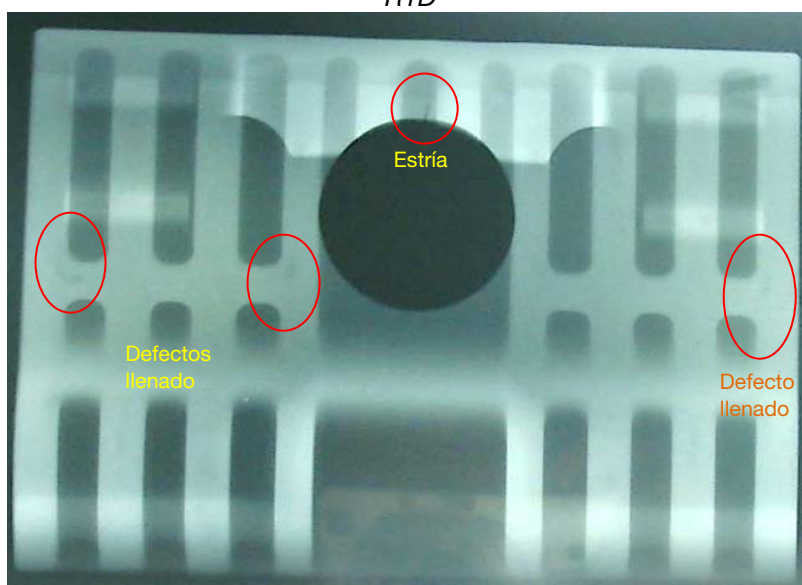
En este sentido, la porosidad observada por el MEB en la zona donde se produce la línea de soldadura y que condiciona la debilidad estructural local, puede quedar manifestada en forma de estría cuando se observa a través de la técnica de rayos X.



R0



R1D



R1V

Figura 4.23.- Radiografías de placas de material patrón y reciclado

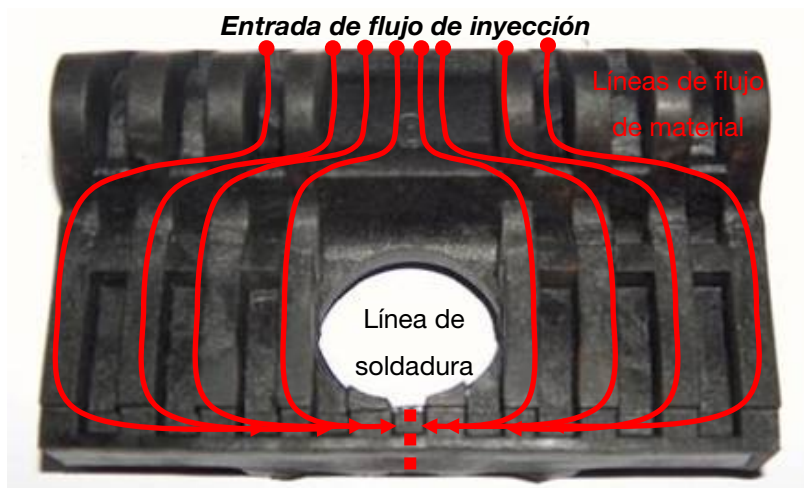


Figura 4.24.- Línea de soldadura de la placa acodada

De acuerdo con lo examinado en las radiografías, las estrías internas se observan claramente y los defectos de llenado se identifican con cambios de tono que se debe a variaciones de densidad dentro de la pieza. Tonos más claros indican menor densidad. Las radiografías, en general, no manifiestan signos de presencia de impurezas. Esto no significa que no existan sino que el tamaño o concentración de las mismas sea menor que la resolución del dispositivo empleado con esta técnica y no puedan ser detectadas.

4.6.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Se realizó un análisis MEB de la superficie y de la línea de soldadura de las placas acodadas recicladas así como de las muestras inorgánicas obtenidas tras el quemado. La aparición de las estrías puede deberse a un deficiente proceso de inyección o a una gran concentración de residuo que impide la correcta unión del material en la línea de soldadura. Para estudiar la microestructura interna de esa zona, se procedió a forzar su rotura mediante un ensayo a flexión en tres puntos para poder observar por MEB la zona más débil donde se localiza la estría (Ver Figura 4.25).

El análisis químico semicuantitativo superficial reveló la presencia de los elementos Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Fe y Zn que forman parte de la composición química de la fibra de vidrio en forma de óxidos y los elementos C y O, que representan la parte orgánica, es decir, la matriz. La variabilidad del porcentaje de los elementos en cada prueba dependió de que en la zona analizada predominase la matriz o la fibra de vidrio. No obstante, el porcentaje en masa de hierro encontrado en el material procedente de vía es 10 veces superior al registrado en el material reciclado procedente de piezas defectuosas.

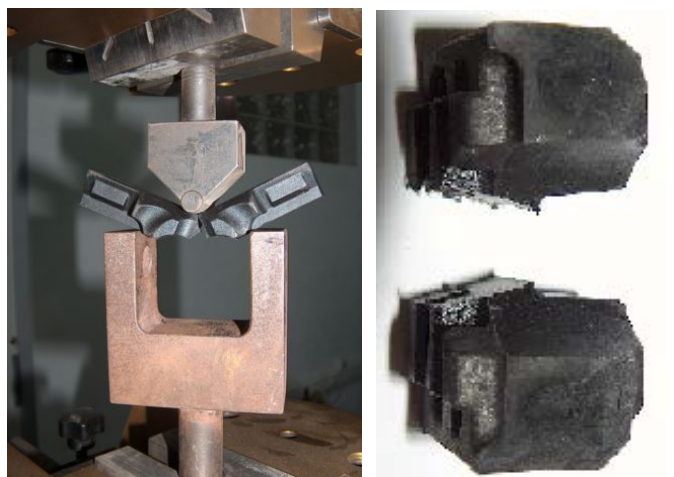


Figura 4.25.- Fractura de la línea de soldadura mediante ensayo de flexión

Al mismo tiempo, las observaciones de la superficie de fractura provocada de la línea de soldadura muestran una gran concentración de poros en el centro de la superficie analizada que pudieran ser originados a partir de la gasificación de partículas orgánicas de muy pequeño tamaño, como se observó que sucedía en probetas normalizadas recicladas. La distribución de estos poros es concéntrica y el tamaño de los mismos va aumentando hacia el interior, Figura 4.26. En comparación, una placa acodada patrón, inyectada con granza pura, muestra el centro de la superficie de la línea de soldadura fracturada diferente, Figura 4.27, apareciendo como potencial defecto faltas de llenado de aspecto irregular y no poros. Adicionalmente se encontraron partículas dispersas de alto contenido en hierro en las placas recicladas, Figura 4.28, cuyo número es mayor en las procedentes de vía.

Por otro lado, el análisis composicional del residuo procedente de la calcinación de las placas en mufla desveló la presencia de hierro en elevadas proporciones para el material reciclado y un aumento muy marcado de su contenido en las piezas procedentes de la vía. Esta determinación es concordante con el aumento de la tonalidad rojiza del residuo obtenido con las placas procedentes de vía como se aprecia en la fotografía de la Figura 4.22.

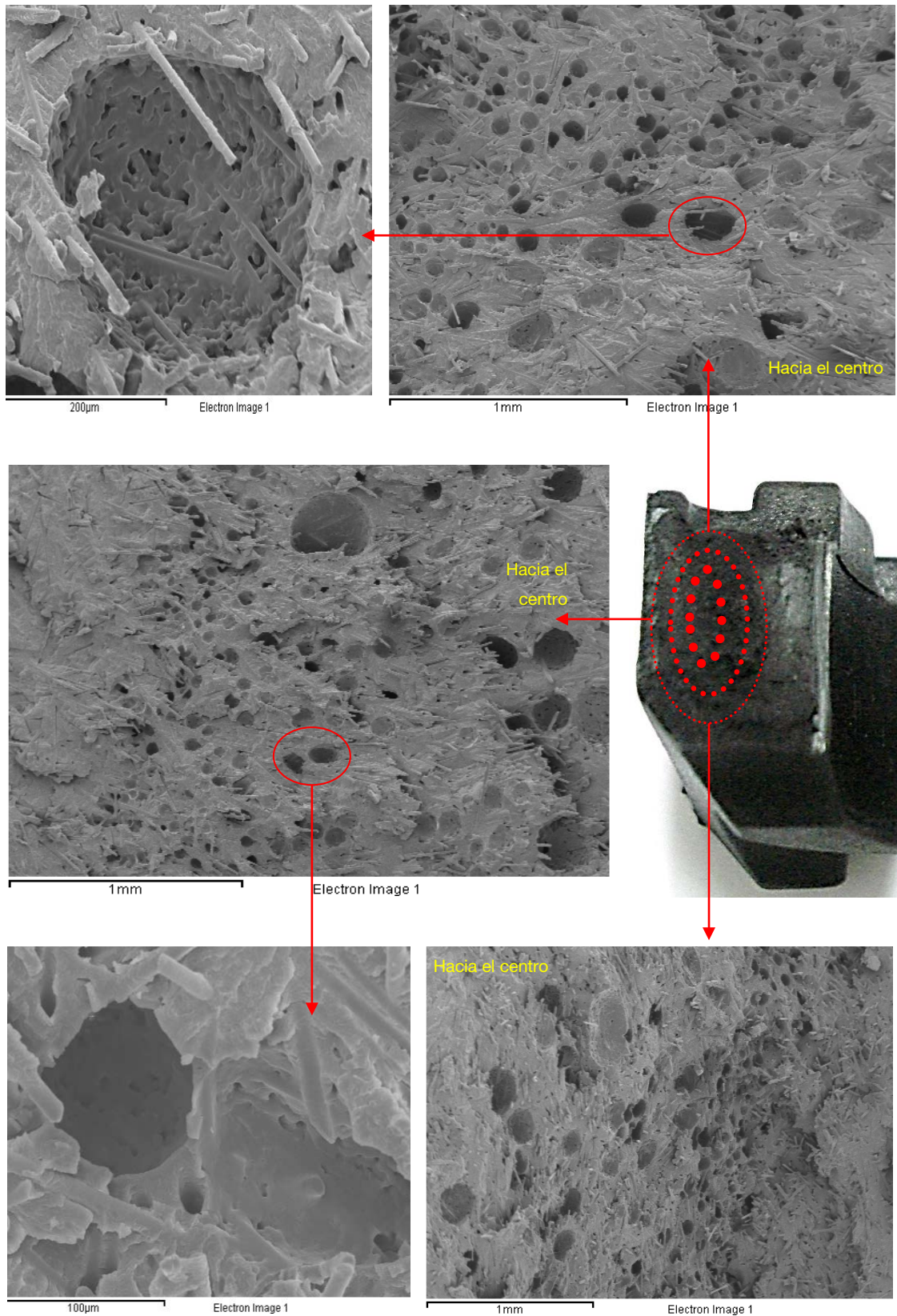


Figura 4.26.- Micrografías de la línea de soldadura de una placa reciclada R1V

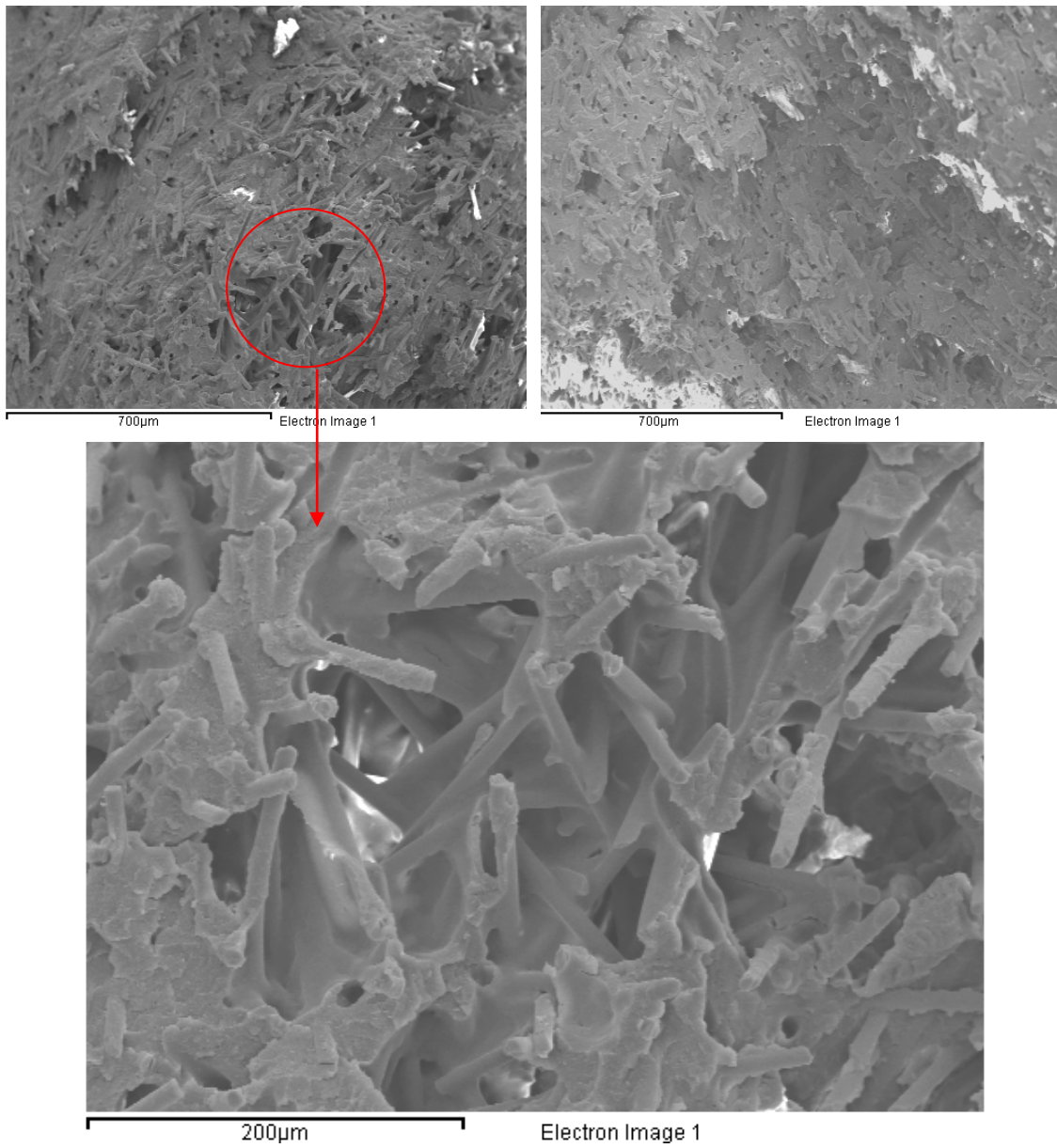


Figura 4.27.- Micrografías de la línea de soldadura de una placa R0

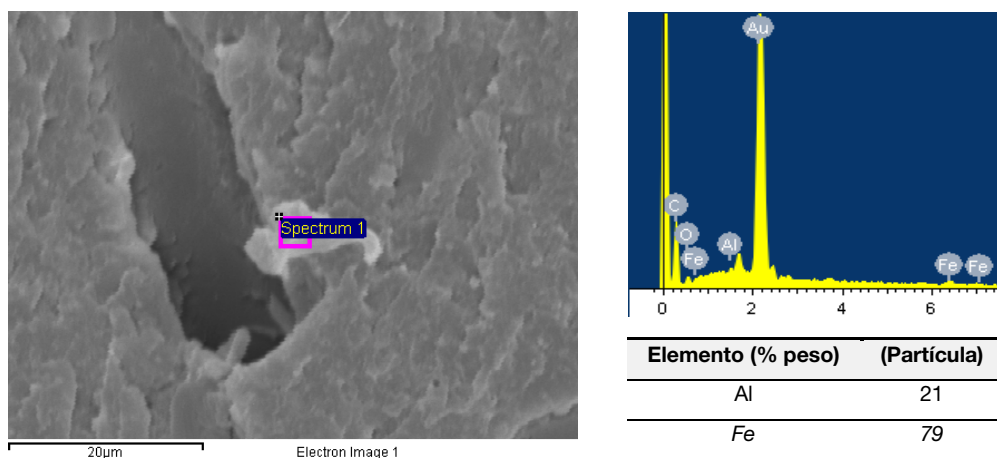


Figura 4.28.- Análisis composicional semicuantitativo de una partícula encontrada en la línea de soldadura de R1V

Todas estas observaciones parecen evidenciar que el elevado contenido de hierro en las placas procedentes de vía, ya sea en su superficie o en la línea de soldadura tras su reciclado, puede ser debido al óxido de hierro procedente del carril no eliminado totalmente en su limpieza al que se le añade el proveniente de fragmentos microscópicos de las cuchillas del molino triturador.

4.6.3.- ESPECTROMETRÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

En general, la espectroscopía de infrarrojos (IR) muestra la relación existente entre la estructura molecular de una sustancia y su absorción específica en el rango IR. La espectroscopía molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas [158]. Trabaja con el rango de energías que coincide con el de los movimientos oscilatorios de los átomos en la red cristalina del material. Por lo tanto los espectros IR reflejan la constitución general del material, lo que permite determinar el tipo de material, e incluso realizar el estudio cuantitativo de fases en una mezcla. Igualmente el método permite estudiar el estado de la cristalinidad de la sustancia, apreciar la imperfección de la estructura cristalina y el grado de ordenación de la estructura.

Esta técnica funciona exclusivamente en materiales cuyos átomos se unen a través de enlaces covalentes. En los espectros infrarrojos se registra el porcentaje de luz transmitida no el de la luz absorbida, por lo que los máximos de absorción aparecen como mínimos en el registro gráfico luego la transmitancia o la absorbancia se registra en la dirección del número de ondas creciente. En muchas partes del espectro, la transmitancia es aproximadamente del 100 % lo que indica que la molécula es transparente a radiaciones de dichas frecuencias. Las fuertes bandas de absorción corresponden a las vibraciones de tensión y de deformación de los enlaces. Las bandas pueden no ser picos agudos porque los niveles de energía vibracionales llevan asociados un cierto número de niveles rotacionales que ensanchan las bandas [145]. El equipo utilizado en este estudio fue un espectrofotómetro IR de transformada de Fourier FT-IR, con bancada, NICOLET NEXUS y microscopio, Nicolet, Continuum XL, aportado por el Servicio de Caracterización de Materiales (SERCAMAT) de la Universidad de Cantabria.

Los datos adquiridos indican que la impureza introducida en el material reciclado es de procedencia férrica. En principio, este residuo férrico se encuentra en forma metálica como Fe, tanto si la fuente fuera el molino de cuchillas o el carril de vía. Sin embargo, en condiciones ambientales bajo el aire, la lluvia o temperaturas altas se oxida. Se conocen 16 óxidos diferentes del hierro. Los estados de oxidación más comunes son (+2) y (+3) luego los óxidos de hierro más conocidos son el óxido de hierro (II), FeO, el óxido de hierro (III), Fe₂O₃, y el óxido mixto Fe₃O₄. Por tanto, en este caso, se tuvo en cuenta como patrón infrarrojo de referencia de impureza de hierro una mezcla de los óxidos anteriores. Asimismo, se introdujo el patrón infrarrojo de referencia de la fibra de vidrio de material virgen. Los espectros de infrarrojos

obtenidos se reflejan en la Figura 4.29 y se aprecia que todas las condiciones de reciclado coinciden con el espectro del patrón de referencia de la fibra de vidrio. No obstante, si se visualiza el detalle de una zona específica del espectro, mostrada en la Figura 4.30, alrededor de los 1500 cm^{-1} los espectros presentan unos picos, más destacados en las fibras del material de vía y menos en las fibras del material defectuoso, y no reflejados en el espectro patrón de la fibra de vidrio. Estos picos se encuentran en una banda característica asociada al espectro patrón de la mezcla de óxidos de Fe . Esta evidencia nos aclara aún más la existencia de impurezas de óxidos de hierro en nuestro material reciclado y además su mayor concentración en el material reciclado de vía.

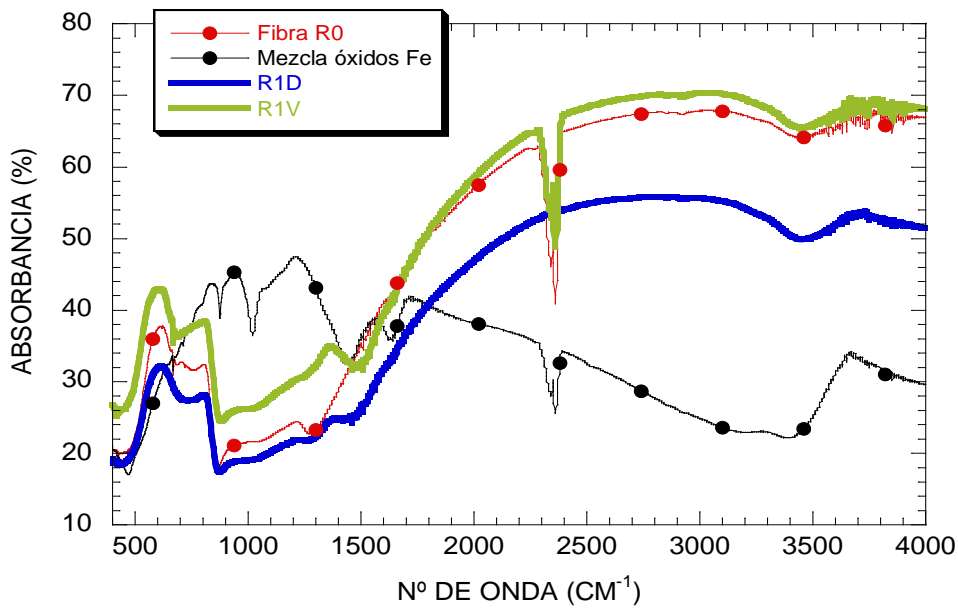


Figura 4.29.- Espectros de infrarrojos del material reciclado

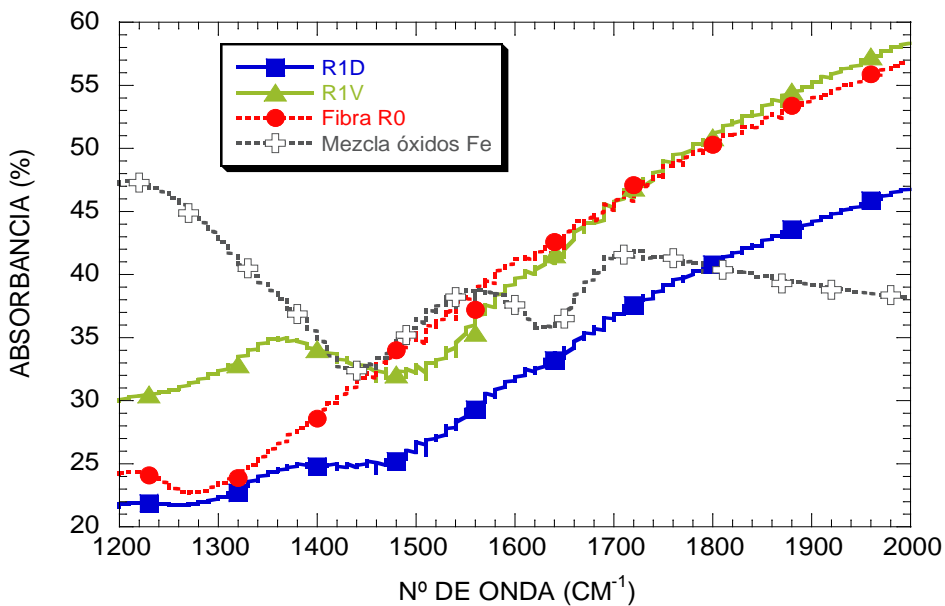


Figura 4.30.- Detalle de la zona asociada al contenido de óxidos de hierro

4.6.4.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Teniendo en cuenta sólo la fibra de vidrio aislada del material reciclado y una muestra de fibra de vidrio de material sin reciclar, se realizó un análisis de difracción por rayos X. La Figura 4.31 presenta los difractogramas obtenidos.

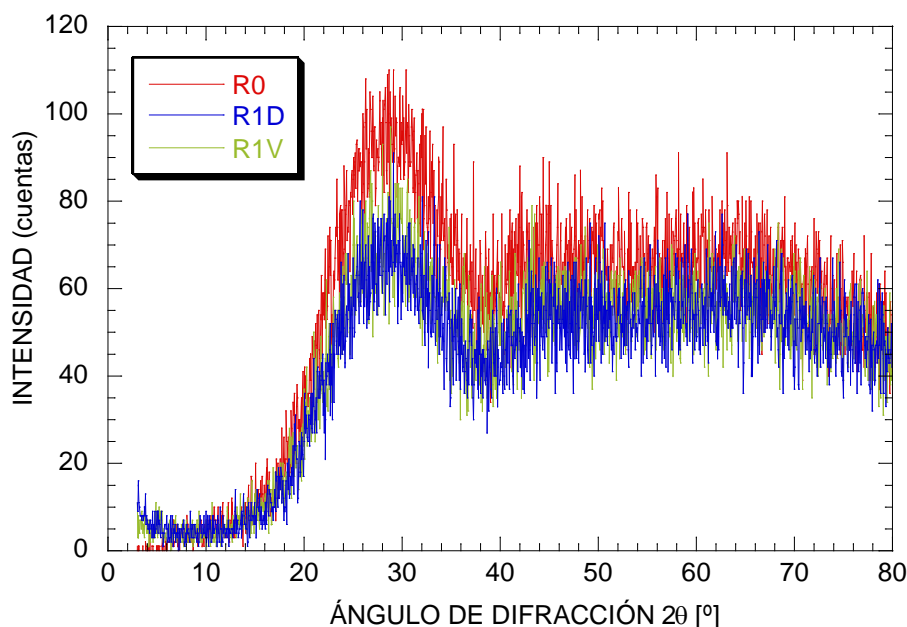


Figura 4.31.- Difractogramas de las fibras de vidrio de material reciclado y sin reciclar

La diferencia entre los difractogramas radica en la disminución de la intensidad del pico principal de las curvas de material reciclado. La caída del material reciclado de vía es casi del 12 % y la del defectuoso se encuentra en torno al 17 %. Este pico principal se corresponde con el ángulo de difracción de la sílice que es el componente mayoritario de la fibra de vidrio. La pérdida de intensidad del pico de la sílice puede denotar la incorporación de otro u otros componentes a la composición de la fibra de vidrio. Al aumentar el número de componentes en la estructura, el valor del porcentaje en peso del resto de los constituyentes disminuye, como se aprecia en los difractogramas, aunque éstos no proporcionen datos cuantitativos.

Del análisis de los resultados obtenidos con estas técnicas se deduce que en la inyección de las placas acodadas recicladas existe presencia de impurezas de origen férrico. Estas partículas residuales en las placas acodadas recicladas defectuosas proceden del desgaste de las cuchillas del molino triturador. Por otro lado, las partículas férricas en las placas acodadas recicladas de vía se encuentran en mayor concentración ya que además de tener su origen en el desgaste de las cuchillas del molino triturador también proceden de los productos de oxidación del carril, elemento que está en contacto con las placas acodadas en vía. Este óxido queda incrustado en la superficie de las placas acodadas de vía y al reciclarlas pasan a formar parte del volumen de las impurezas presentes en la placa acodada final.

Asimismo, la coloración observada de las fibras puede acentuarse en el proceso de conformado por inyección puesto que se alcanzan temperaturas cercanas a los 300°C. Bajo estas condiciones las impurezas de hierro pueden oxidarse. Para las fibras de vidrio, estas impurezas de óxidos de hierro actúan sólo como colorante que proporciona un color residual rojizo [159] y pueden producir un posible aumento de la conductividad térmica de la fibra sin que este aspecto influya negativamente en las propiedades mecánicas [160]. El óxido de hierro no es higroscópico, pero puede llegar a absorber agua en forma de grupos hidroxilo (- Fe - OH) [66]. Esta pseudo-higroscopicidad de los compuestos de hierro podría alterar el comportamiento global del refuerzo del material compuesto de la placa acodada, además de actuar como inclusiones que aportan discontinuidades o heterogeneidades en el material.

Con el objeto de acortar diferencias de comportamiento entre las piezas recicladas defectuosas y las de vía con respecto de las piezas de material patrón, se decidió probar con situaciones intermedias que incorporasen mezclas constituidas a partir de diferentes dosificaciones de material de vía y defectuoso con material de granza pura. En el siguiente apartado se describe el estudio realizado considerando los ensayos mecánicos más exigentes recogidos en la Especificación Técnica de las placas acodadas que pueden condicionar la puesta en vía de las placas reinyectadas.

4.7.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA (PLACAS ACODADAS CON SUSTITUCIÓN PARCIAL)

La caracterización realizada sobre las placas acodadas reinyectadas con diferentes dosificaciones, en masa, de material puro y recuperado comprendió la determinación de las propiedades exigidas en la Especificación Técnica de las placas que condicionaron su comportamiento mecánico. Las dosificaciones se llevaron a cabo con un 25, 50 y 75%, en masa, con material virgen, y se identificaron como 25G, 50G y 75G, respectivamente, dando un total de seis combinaciones posibles, como se indica en la Tabla 4.11.

Los resultados de los ensayos fueron comparados con otras tres condiciones: material inyectado con granza virgen de referencia (R0) y con los del material cien por cien reciclado defectuoso y de vía de primer orden (R1D) y (R1V). En este apartado se realizaron los ensayos de resistencia bajo carga lateral (RCL), resistencia al impacto bajo carga lateral (RICL), resistencia al impacto bajo carga lateral hasta rotura (RICLr) y resistencia a la fatiga bajo carga lateral (RFCL) descritos convenientemente a lo largo de esta tesis. Los ensayos se llevaron a cabo con el material seco, excepto, para el ensayo de fatiga que se realizó con un grado de humedad entre el 1 y el 2%.

Tabla 4.11.- Identificación de las placas acodadas con sustituciones parciales de granza virgen

Identificación	Descripción	Nº placas inyectadas
R1D25G	R1D con un 25% de granza virgen	38
R1D50G	R1D con un 50% de granza virgen	36
R1D75G	R1D con un 75% de granza virgen	34
R1V25G	R1V con un 25% de granza virgen	25
R1V50G	R1V con un 50% de granza virgen	17
R1V75G	R1V con un 75% de granza virgen	19

4.7.1.- DETERMINACIÓN DE LA MASA Y DE LA DENSIDAD

La Especificación Técnica de las placas acodadas recoge los ensayos de control ponderal y de densidad como un índice de control de la calidad de las piezas inyectadas. Se decidió realizar estas pruebas por si surgía alguna incidencia al inyectar material virgen con material reciclado. La Especificación admite una desviación de $\pm 1,5\%$ sobre el valor medio de la masa y una desviación de la densidad de $1,40 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$. En la Figura 4.32 se muestran los valores de masa registrados y en la Figura 4.33 los de densidad. Todas las piezas inyectadas se encuentran dentro de la tolerancia exigida.

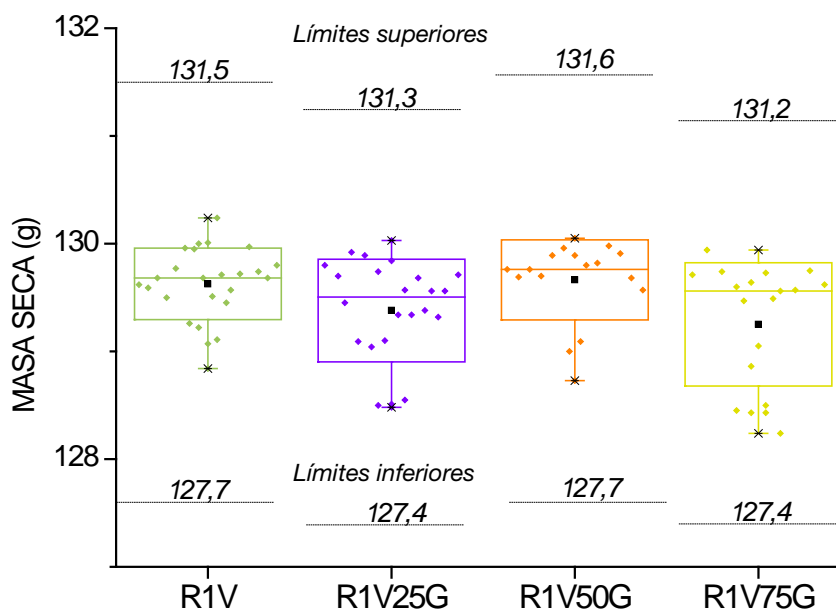


Figura 4.32.- Determinación de la masa de las placas acodadas

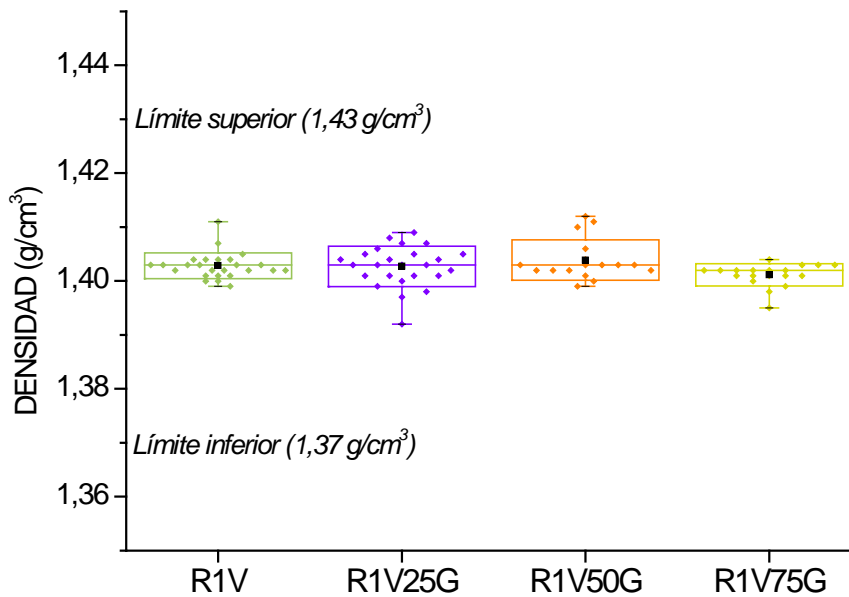


Figura 4.33.- Determinación de la densidad de las placas acodadas

4.7.2.- RESISTENCIA BAJO CARGA LATERAL (RCL)

En el ensayo de Resistencia bajo Carga Lateral (RCL) se obtuvieron las variaciones de la Cota A que se visualizan en la Tabla 4.12. Por otra parte, en la Figura 4.34 se muestra el acortamiento y la recuperación registrada por las placas durante el ensayo. Todas cumplen con lo exigido en la Especificación Técnica y, además, se observa que las placas recicladas con sustitución de granza virgen sufren menor acortamiento bajo carga y presentan menor deformación remanente tras el ensayo, tanto menor cuanto mayor sea el grado de sustitución. En la Tabla 4.13 se observa una mayor resistencia a la fluencia bajo carga constante con la sustitución de granza virgen.

Tabla 4.12.- Variación de Cota A en el ensayo RCL con sustituciones

IDENTIFICACIÓN	VARIACIÓN COTA A (mm)
	< 0,20 mm
R0	0,12±0,003
R1D	0,13±0,003
R1D25G	0,13±0,005
R1D50G	0,12±0,004
R1D75G	0,12±0,005
R1V	0,14±0,003
R1V25G	0,14±0,004
R1V50G	0,13±0,004
R1V75G	0,13±0,004

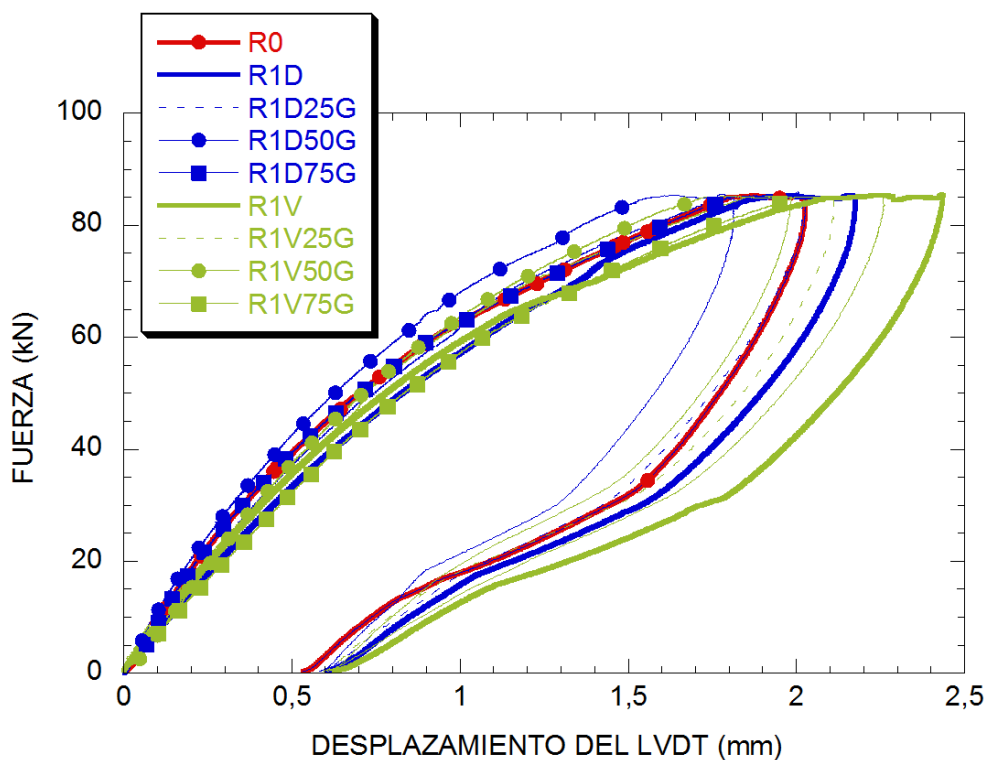


Figura 4.34.- Ensayo de resistencia bajo carga lateral (RCL) con sustituciones

Tabla 4.13.- Fluencia mostrada a 85 kN durante 30s en el ensayo RCL con sustituciones

IDENTIFICACIÓN	FLUENCIA (mm)
R0	0,20±0,01
R1D	0,30±0,01
R1D25G	0,20±0,009
R1D50G	0,20±0,01
R1D75G	0,20±0,01
R1V	0,30±0,01
R1V25G	0,20±0,02
R1V50G	0,30±0,01
R1V75G	0,30±0,02

4.7.3.- RESISTENCIA AL IMPACTO BAJO CARGA LATERAL (RICL)

En lo que respecta a la resistencia al impacto bajo carga lateral, en la Tabla 4.14 se anotan los resultados obtenidos observándose que las placas acodadas cumplen con lo requerido. La Figura 4.35 muestra el acortamiento máximo y su recuperación tras la descarga de un ensayo de cada condición experimentado por las placas durante el ensayo RICL. Se aprecia en la misma figura, la mejora experimentada por las piezas de vía al introducir grana virgen en su

composición con respecto al 8 % de diferencia que presenta de fuerza máxima alcanzada entre R0 y R1V.

Tabla 4.14.- Variación de Cota A en el ensayo RICL con sustituciones

IDENTIFICACIÓN	VARIACIÓN COTA A (mm)
	<0,30 mm
R0	0,14±0,006
R1D	0,16±0,003
R1D25G	0,16±0,005
R1D50G	0,15±0,004
R1D75G	0,15±0,004
R1V	0,16±0,005
R1V25G	0,16±0,005
R1V50G	0,15±0,006
R1V75G	0,15±0,006

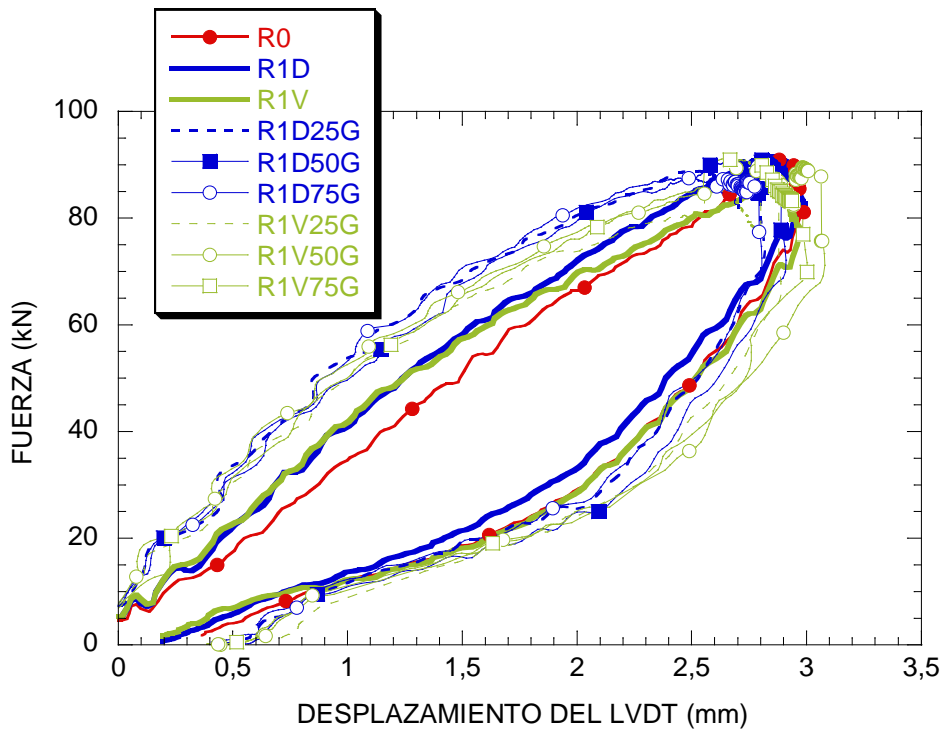


Figura 4.35.- Ensayo de resistencia al impacto bajo carga lateral (RICL) con sustituciones

4.7.4.- RESISTENCIA AL IMPACTO BAJO CARGA LATERAL HASTA LA ROTURA (RICLr)

Las placas con diferentes dosificaciones presentan una Resistencia al Impacto bajo Carga Lateral hasta la rotura (RICLr) similar a la patrón a medida que aumenta la cantidad de la

granza virgen como se puede observar en la gráfica de la Figura 4.36. En la Tabla 4.15 se recogen los resultados extraídos de las curvas de ensayo.

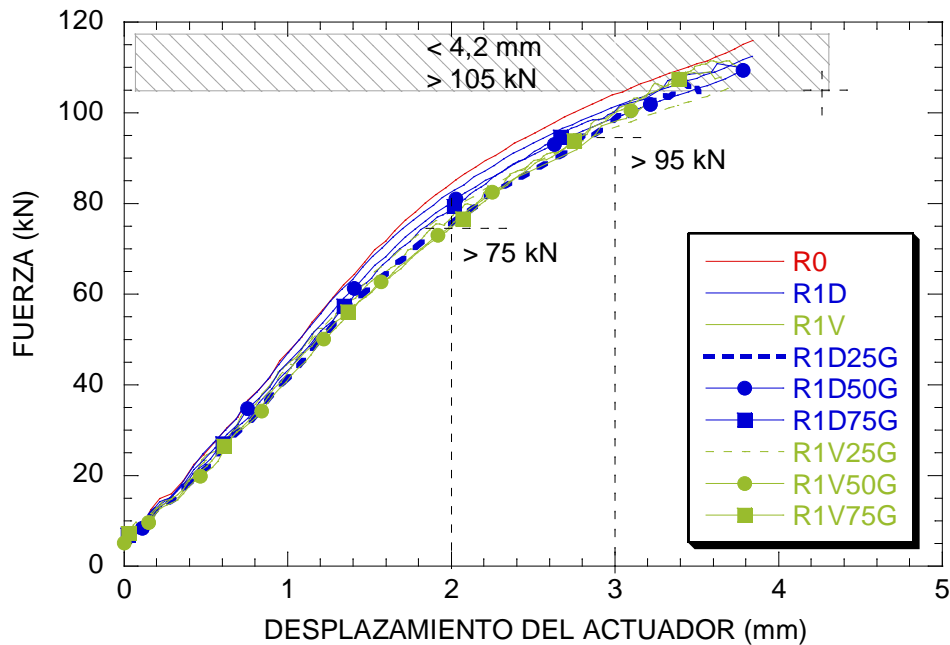


Figura 4.36.- Ensayo de resistencia al impacto (RICLr) con sustituciones

Tabla 4.15.- Resultados del ensayo de resistencia al impacto (RICLr) con sustituciones

IDENTIFICACION	$F_{(2mm)}$ (kN)	$F_{(3mm)}$ (kN)	ΔD_{max} (mm)	F_{max} (kN)	E_{Fmax} (J)
	> 75 kN	> 95 kN	< 4,2 mm	> 105 kN	Sin exigencia
R0	84,4±0,7	104,5±0,8	3,8±0,1	115,9±1,2	281,2±3,2
R1D	84,3±0,6	103,5±0,7	3,9±0,1	114,7±1,3	279,7±4,2
R1D25G	84,1±0,7	102,7±0,8	3,8±0,1	113,5±1,4	278,2±3,3
R1D50G	84,1±0,5	103,0±0,6	3,8±0,3	114,5±1,2	279,2±4,2
R175G	84,3±0,5	103,3±0,7	3,9±0,2	114,5±1,5	279,3±3,5
R1V	77,0±0,5	100,5±0,7	3,6±0,1	111,6±1,4	258,2±4,1
R1V25G	78,0±0,7	100,8±0,8	3,6±0,1	107,3±1,2	257,0±3,8
R1V50G	78,5±0,7	102,5±0,9	3,7±0,2	112,0±1,2	270,2±3,1
R1V75G	79,7±0,7	103,2±0,8	3,7±0,3	113,5±1,3	273,4±3,6

4.7.5.- RESISTENCIA A LA FATIGA BAJO CARGA LATERAL (RFCL)

La variación de la Cota A de las placas húmedas con diferentes dosificaciones después de las cargas dinámicas se recoge en la Tabla 4.16 observándose una tendencia de mejora en cuanto a capacidad de recuperación, determinada a partir de la cota A, con mayores dosificaciones de granza virgen.

Tabla 4.16.- Variación de Cota A en el ensayo RFCL (placas húmedas) con sustituciones

IDENTIFICACIÓN	VARIACIÓN COTA A (mm)
	<0,80 mm
R0	0,25±0,01
R1D	0,29±0,02
R1D25G	0,29±0,01
R1D50G	0,27±0,03
R1D75G	0,26±0,01
R1V	0,30±0,01
R1V25G	0,30±0,02
R1V50G	0,28±0,02
R1V75G	0,27±0,03

Como resumen general en la Figura 4.37 se muestra una comparativa de las variaciones medias de la cota A que presentan las placas acodadas con diferentes dosificaciones ensayadas a resistencia bajo carga lateral, al impacto y a fatiga bajo carga lateral. Como ya se mencionó en cada apartado correspondiente, todas ellas cumplen con las exigencias establecidas en la Especificación Técnica pero, no obstante, se observa una disminución de la variación de la cota A, es decir, mayor capacidad de recuperación tras los diferentes esfuerzos aplicados, con el aumento del contenido de la granza virgen acercándose o incluso igualando el valor alcanzado por la placa de referencia.

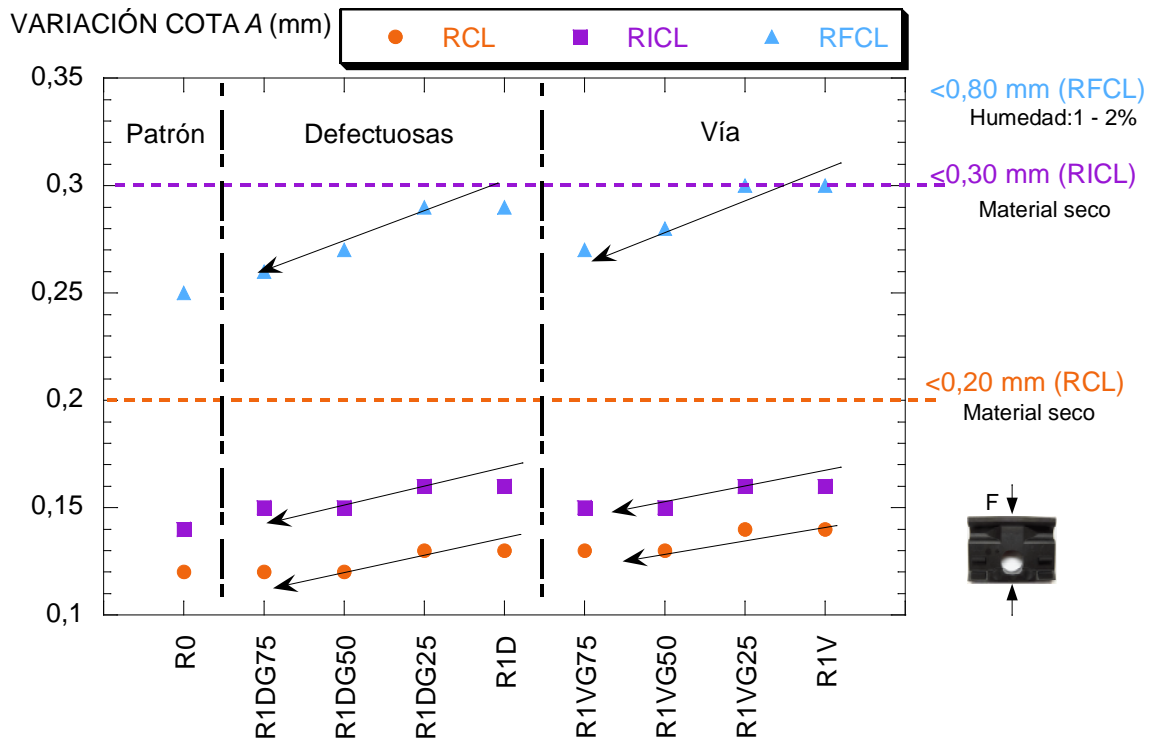


Figura 4.37.- Comparativa de la variación de la cota A en los ensayos recogidos en la Especificación

4.7.6.- CARACTERIZACIÓN DE IMPUREZAS

Paralelamente a la realización de los ensayos mecánicos, se volatilizó la materia polimérica del material reciclado mezclado en la mufla a 625 °C durante 3 horas y se analizó la parte inorgánica restante, al igual que se llevó a cabo con el material cien por cien reciclado. En la Figura 4.38 se puede observar como el oscurecimiento de la fibra en tonos rojizos, debido a la incorporación de óxido de hierro, es más notorio en las placas acodadas recicladas de vía con menor porcentaje de sustitución con material virgen y cómo va desapareciendo a medida que se incrementa la dosificación de granza virgen.

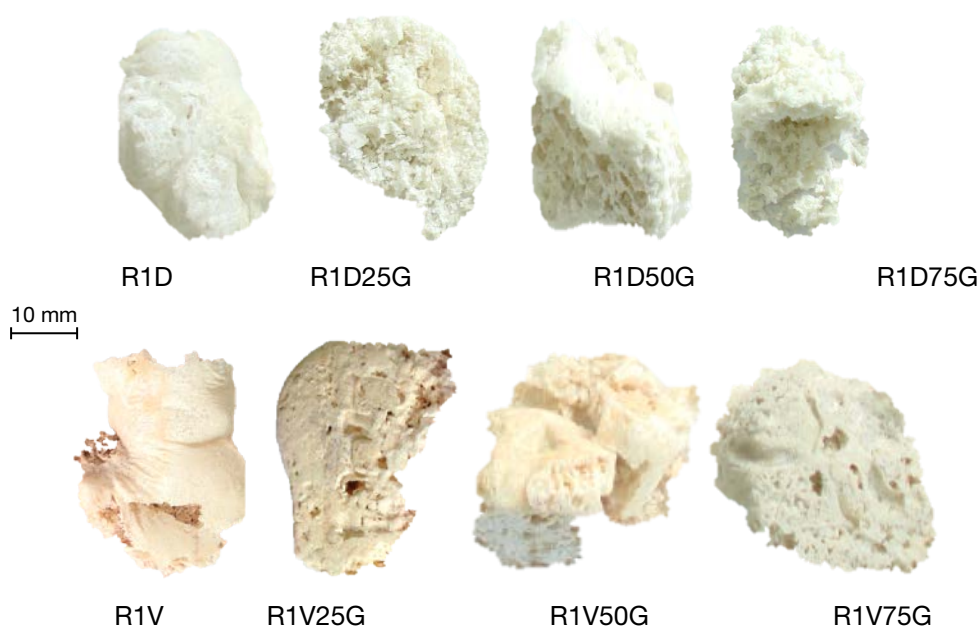
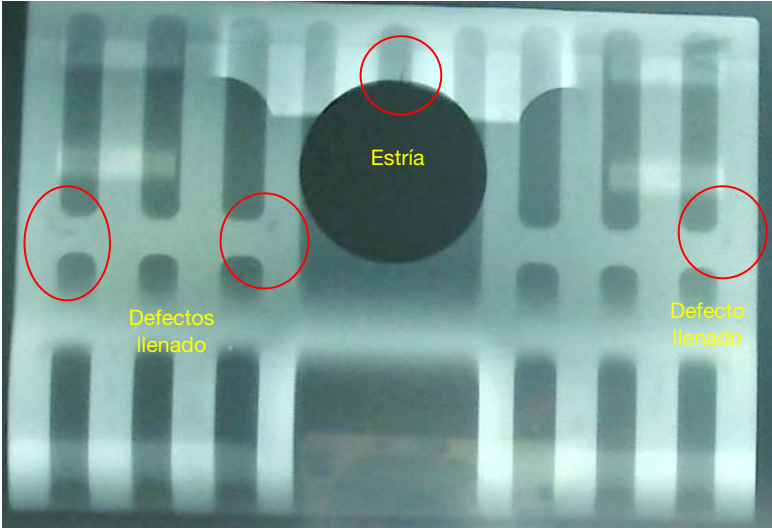
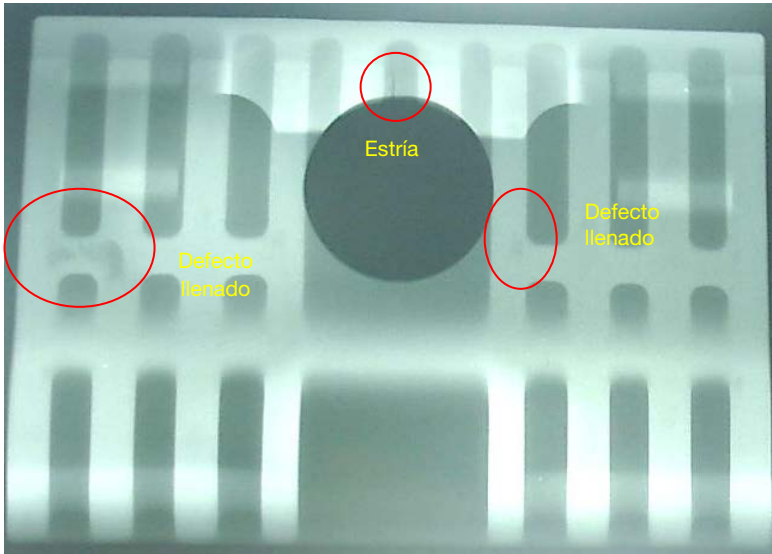


Figura 4.38.- Parte inorgánica de las muestras con sustitución extraídas de la mufla

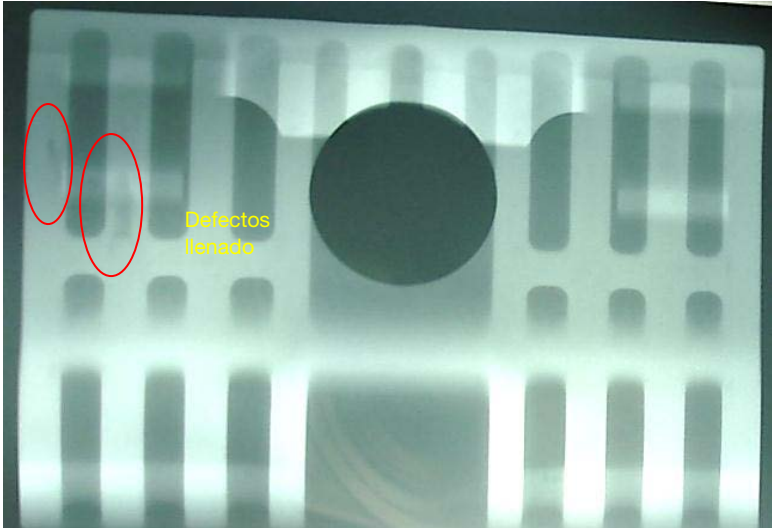
Por otro lado, se llevó a cabo el análisis radiológico solamente en las placas de vía con sustituciones por haber presentado estrías y mayores defectos de llenado en las intersecciones de los nervios. Las radiografías de la Figura 4.39 muestran que estas imperfecciones, tienden a desaparecer a medida que aumenta el porcentaje de material virgen en la placa.



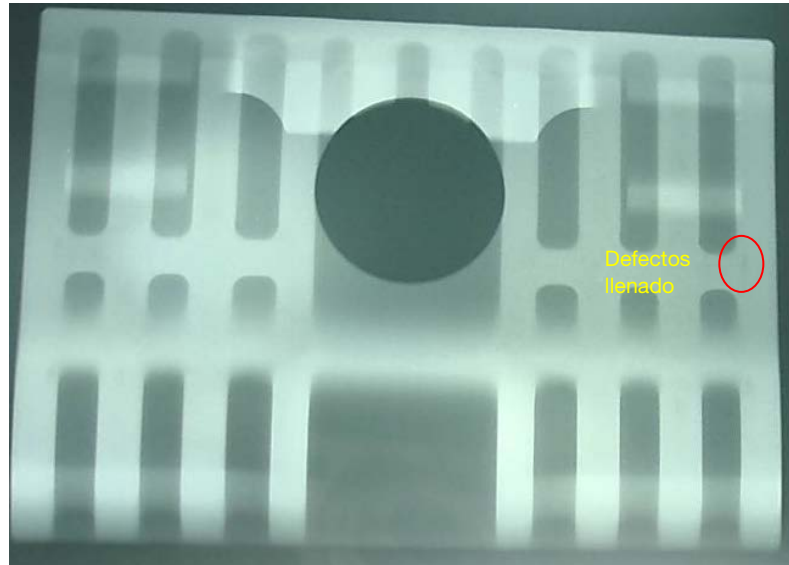
1V0G



1V25G



1V50G



1V75G

Figura 4 39.- Radiografías de placas de material reciclado de vía con sustituciones

CAPÍTULO 5 PREDICCIÓN DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD DE LA PA 6.6 RECICLADA REFORZADA CON FV CORTA

La importancia de la interfase fibra–matriz en la transmisión de esfuerzos de la matriz a la fibra ya ha quedado plasmada en los capítulos anteriores de la presente tesis. Conociendo las propiedades de la interfase se puede determinar la distribución de esfuerzos y deformaciones de un polímero reforzado en función del tipo, de la morfología, de la distribución y de la fracción volumétrica de las fibras así como de las propiedades elásticas de las fibras y de la matriz. No obstante, este cálculo no es trivial y viene acompañado de una cierta complejidad que hace necesario utilizar fórmulas determinadas empíricamente y modelos matemáticos. Por tanto, la formulación y la modelización analítica es una herramienta útil para predecir y comprender el comportamiento de los materiales compuestos en función de las características de sus constituyentes [161].

5.1.- DESCRIPCIÓN DE LOS MODELOS CLÁSICOS

En lo referente a un material compuesto moldeado por inyección, un modelo matemático adecuado puede ser suficientemente eficaz para predecir las propiedades, tales como el módulo de elasticidad, la resistencia, la conductividad térmica o los coeficientes de expansión térmica. Hay que tener en consideración que la morfología de la fibra, longitud y orientación en el material compuesto, se ve afectada por el flujo reológico y los esfuerzos de cizalla que tienen lugar durante el proceso de inyección, y que causan atrición de las longitudes de fibra, característica que debe ser tenida en cuenta en el desarrollo de un modelo matemático.

Asimismo, hay que tener en consideración que los modelos se definen acorde con el tipo de refuerzo incorporado. Así por ejemplo, en los modelos para los laminados unidireccionales o en disposición aleatoria con fibras largas se puede ignorar los efectos asociados a los extremos de fibra, excepto en los procesos de fractura, no pudiendo hacerlo en el caso de trabajar con fibras cortas.

Las hipótesis fundamentales en que se basan los análisis micromecánicos son generales e idealistas así consideran que, para un laminado unidireccional con fibra larga, el material de las fibras es homogéneo, isótropo, con un comportamiento elástico-lineal hasta rotura y regularmente espaciadas y alineadas dentro de la matriz. Por otro lado, suponen que el material de la matriz es homogéneo, isótropo y también presenta un comportamiento elástico-lineal hasta rotura. Y además, que existe una adherencia perfecta en la interfase fibra-matriz y libre de tensiones residuales generadas por el proceso de curado.

Una teoría analítica ampliamente utilizada para pronosticar las propiedades a esfuerzos de tracción de compuestos con fibra larga es la *Regla de las mezclas*. Esta teoría relaciona el módulo de elasticidad (E) con la fracción volumétrica (V : fracción másica/densidad) de las fases constituyentes, fibra (f) y matriz (m). Estos compuestos de fibra larga presentan un comportamiento marcadamente anisótropo, luego a partir de la regla de las mezclas se pueden obtener dos módulos de elasticidad distintos en función de la dirección de aplicación del esfuerzo: en la dirección de sus fibras se determina el módulo de elasticidad longitudinal (E_1) indicado con la expresión (5.1) y perpendicular a la dirección de sus fibras, el módulo de elasticidad transversal (E_2) según expresión (5.2).

$$E_1 = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m \quad (5.1)$$

$$E_2 = \frac{E_f \cdot E_m}{\sigma_f \cdot V_f + \sigma_m \cdot V_m} \quad (5.2)$$

Cabe resaltar que la teoría de la Regla de las mezclas considera que las fibras son unidireccionales, orientadas en la dirección del esfuerzo, y continuas. Además, asume una unión interfacial perfecta y un comportamiento del material perfectamente elástico-lineal, presentando la condición de isodeformación. Teniendo en cuenta este último concepto, es decir, que el material compuesto, la fibra y en la matriz presenten igual deformación, la ecuación de la Regla de las mezclas se puede expresar en función de las tensiones, como se muestra con la expresión (5.3).

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m \cdot V_m \quad (5.3)$$

En este sentido, la Regla de las mezclas considera que las fibras continuas están uniformemente tensionadas a lo largo de toda su longitud, y que las fibras fallan antes que la matriz cuando la tensión media en la fibra alcanza su resistencia a tracción. Sin embargo, en el caso de fibras cortas no existe una distribución uniforme de tensiones.

En lo referente a los materiales reforzados con fibras cortas se emplean otras teorías basadas en la Regla de las mezclas introduciendo un parámetro que depende de la geometría de las fibras. Estas teorías son modificaciones de la teoría de la Regla de las mezclas clásica para adaptarse a los materiales compuestos reforzados con fibra corta teniendo en cuenta que la eficiencia del refuerzo de fibra corta es menor que el de las fibras largas. Como se ha puntualizado con anterioridad, la tensión generada en un material compuesto sometido a esfuerzos de tracción se transfiere de la matriz a la fibra a través de tensiones de cizallamiento en la interfase. El nivel de tensión transferido depende, entre otros, de la calidad de la unión fibra–matriz y de la orientación de la fibra. Estos conceptos, que la teoría de la Regla de las mezclas clásica no tiene en cuenta, se introducen en estas teorías mediante la definición de factores que hacen mención a la eficiencia de refuerzo, en función de su longitud y orientación.

Una de estas teorías es la Regla de las mezclas modificada, expresión (5.4), que tiene en cuenta la orientación de las fibras incorporando un factor de orientación (C_0) y los efectos que provoca que la longitud (L) de la fibra sea corta introduciendo un término que relaciona la longitud media de la fibras en el compuesto y su longitud crítica ($1-(L_c/2L_{media})$) [152].

$$\sigma_{cu} = \sigma_f \cdot V_f \left(1 - \frac{L_c}{2 \cdot L_{media}} \right) \cdot C_0 + \sigma_m \cdot V_m \quad (5.4)$$

Estas teorías modificadas son empleadas en conocidos modelos micromecánicos como el modelo de Cox conocido en la literatura como *shear-lag theory* [75]. Este modelo asume para su desarrollo un comportamiento elástico–lineal de la matriz, un alineamiento de las fibras y propone que la tensión máxima transferida a la fibra por cortadura en la interfase está limitada a la diferencia entre la deformación real en un punto de la interfase, a una distancia x del extremo de la fibra, y la deformación hipotética que se observaría si no hubiera fibras. La formulación de este modelo viene dada por la expresión (5.5) refiriéndose al módulo elástico longitudinal del compuesto y por la expresión (5.6) en lo relativo a la tensión de cortadura en la interfase.

$$E_1 = \eta \cdot E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad (5.5)$$

$$\tau = \frac{r \cdot E_f \cdot e \cdot \beta}{2} \left[\frac{\sinh[\beta(0.5L - x)]}{\cosh(0.5\beta L)} \right] \quad (5.6)$$

Donde r representa el radio de las fibras, e la deformación de la matriz si no hubiera refuerzo, x la distancia desde el extremo de la fibra, L la longitud de las fibras y η es el parámetro *shear lag* que tiene en cuenta el efecto de la longitud de la fibra sobre el módulo del compuesto. Este parámetro se puede determinar mediante la expresión (5.7).

$$\eta = 1 - \frac{\tanh(0.5\beta L)}{\beta \cdot L \cdot \frac{1}{2}} \quad (5.7)$$

Siendo β un parámetro que se asocia con la longitud crítica de transferencia ($L_c/2 \cong 1/\beta$) [162] y se calcula a partir de la expresión (5.8).

$$\beta = \left(\frac{2 \cdot G_m}{E_f \cdot r^2 \cdot \ln\left(\frac{R}{r}\right)} \right)^{0.5} \quad (5.8)$$

Donde G_m es el módulo de la matriz a cortadura y $2R$ es el espaciado entre fibras.

Aunque la ecuación de Cox se referencia con frecuencia en la literatura de materiales reforzados con fibra corta, su exactitud en la predicción de la transferencia de esfuerzos y energía en materiales con problemas de asimetría fibra/matriz no es adecuada. En este sentido, Nairn [163] propone una optimización del parámetro *shear lag* (η) que se basa en considerar las ecuaciones de elasticidad para los estados tensionales asimétricos en materiales transversalmente isótropos. Las capacidades de este tipo de análisis se extendieron para tener en cuenta una interface imperfecta en el material compuesto, para ello se incorporó un nuevo parámetro (D_s) que hace referencia a la interfase. Este parámetro mejorado queda definido según la expresión (5.9) donde G_f y G_m son los módulos a cortadura de la fibra y de la matriz respectivamente y χ es una constante de corrección.

$$\eta = \left[\frac{2}{r^2 E_f E_m} \left[\frac{E_f V_f + E_m V_m}{\frac{V_m}{4G_f} + \frac{1}{2G_m} \left[\frac{1}{V_m} \ln\left(\frac{1}{V_f + \chi}\right) - 1 - \frac{V_m}{2} \right] + \frac{1}{r D_s}} \right] \right]^{0.5} \quad (5.9)$$

Otro modelo es el modelo de Kelly-Tyson [94] que considera asimismo, la alineación de las fibras con el esfuerzo y el comportamiento elástico-lineal de las fibras. Por otro lado, asume

que la matriz se comporta como un plástico rígido. El modelo de Kelly–Tyson es más simplista que el de Cox porque supone la tensión de cortadura interfacial igual en todos los puntos al límite elástico por cortadura de la matriz (τ_y). El modelo Kelly–Tyson también sugiere que la tensión última de las fibras (σ_f) dentro del material compuesto es proporcional a la relación de aspecto de la fibra (Longitud/Diámetro) y al esfuerzo cortante en la interfase fibra–matriz (τ), de acuerdo con $\sigma_f = 2 \cdot \tau \cdot (L/D)$. Asimismo considera que la tensión en las fibras varía linealmente con la distancia al extremo de la fibra, x , y que es simétrica con respecto $x = L/2$. Luego la tensión en la fibra es nula en los extremos de la fibra ($x = 0$ y $x = L$). En este sentido, al suponer que todas las fibras se alinean en la dirección de carga, la expresión analítica propuesta en el modelo no se puede integrar para obtener un factor que represente la distribución de la orientación de las fibras.

Por su parte, Bowyer y Bader [1] y [164] extendieron el concepto original de Kelly-Tyson para modelar la curva de tensión–deformación del material compuesto antes de su rotura introduciendo un factor numérico referente a la orientación de las fibras (η_0). La base de su demostración fue que para cualquier valor de deformación del compuesto (ε_c) existe una longitud crítica de la fibra ($L_c = \sigma_f \cdot D / 2 \cdot \tau$). Para fibras más cortas que L_c lleva asociado una tensión promedio igual a $L \cdot \tau / D$ y, por el contrario, para longitudes mayores la tensión sería igual a $E_f \cdot \varepsilon_c \cdot (1 - (E_f \cdot \varepsilon_c \cdot D / 4 \cdot L \cdot \tau))$. Luego la tensión del material compuesto a cualquier nivel de deformación, expresada por Bowyer y Bader, viene representada por la expresión (5.10) donde D es el diámetro promedio de las fibras.

$$\sigma_c = \eta_0 \left(\sum_i i \left[\frac{\tau \cdot L_i \cdot V_i}{D} \right] + \sum_j j \left[E_f \cdot \varepsilon_c \cdot V_j \left(1 - \frac{E_f \cdot \varepsilon_c \cdot D}{4 \cdot \tau \cdot L_j} \right) \right] \right) + (1 - V_f) \cdot E_m \cdot \varepsilon_c \quad (5.10)$$

Por otro lado, el modelo de Halpin-Tsai [161] considera para el cálculo del módulo transversal del compuesto (E_2), expresión (5.11), la relación entre los módulos de elasticidad de la fibra y de la matriz (E_f/E_m) en lugar de su suma. Además tiene en cuenta el refuerzo considerando el volumen ponderado de la fibra (V_f) y un parámetro geométrico (ξ) que depende de la forma, de la relación de aspecto, de la disposición y del empaquetamiento de las fibras como de las condiciones de carga.

$$E_2 = \frac{E_m (1 + \xi \cdot \eta \cdot V_f)}{(1 - \eta \cdot V_f)} \quad \text{siendo } \eta = \left(\frac{E_f}{E_m} - 1 \right) / \left(\frac{E_f}{E_m} + \xi \right) \quad (5.11)$$

Otro modelo expuesto por Fukuda y Chou [165], modelo de la Zona de daño Crítico tiene en cuenta, en su formulación, la función de distribución de la orientación y de la longitud de las fibras a lo largo del material compuesto. El trabajo de estos autores adopta un enfoque probabilístico para examinar los efectos de la longitud de la fibra y la distribución de la

orientación sobre la resistencia de los materiales compuestos de fibra corta. Es una teoría general que ha sido formulada en términos de longitud de la fibra y de la función de distribución de orientación, así como de las propiedades geométricas y físicas del material compuesto. El resultado obtenido se presenta en forma de una Regla de las mezclas modificada y se ha aplicado para analizar varios casos especiales de distribuciones de la fibra: compuestos de fibra corta unidireccionales con longitud de fibra uniforme, compuestos de fibra corta unidireccionales con distribución de longitud de fibra, compuestos de fibra corta orientada al azar con longitud de fibra uniforme y materiales compuestos de fibra corta parcialmente alineados con el esfuerzo con longitud de fibra uniforme.

De una forma más simplista, Templeton [152] verificó la eficacia de predicción de la Regla de las mezclas modificada para el cálculo de la resistencia a la tracción axial de compuestos moldeados por inyección reforzados con fibra de vidrio corta, introduciendo un nuevo factor (B) que tiene en consideración la eficiencia de unión interfacial. Quedando la Regla de las mezclas modificada según la expresión (5.12).

$$\sigma_{cu} = \left[\sigma_f \cdot V_f \left(1 - \frac{L_c}{2 \cdot L_{media}} \right) \cdot C_0 + \sigma_m \cdot V_m \right] \cdot B \quad (5.12)$$

Esta ecuación predice la resistencia, dentro del 2% de error, para todas las poliamidas y politereftalatos de butileno (PBT). El valor de la eficiencia de adhesión (B) para la poliamida y el PBT reforzados con fibras de vidrio corta es 1,0 puesto que se considera una unión interfacial buena y los resultados experimentales obtenidos indican que el porcentaje de diferencia entre la tensión experimental y la calculada por la expresión analítica es alrededor del 1,3 %. Una revisión crítica del modelo matemático, realizada por este autor, revela que tanto la fracción volumétrica (V_f) como la orientación (C_0) de las fibras juegan un papel más predominante en el control de la resistencia que los otros parámetros. Por el simple aumento de la fracción volumétrica de las fibras, la resistencia del material compuesto mejora. Además, resalta la importancia de estudiar los parámetros que controlan la orientación de la fibra.

Si bien los modelos analíticos estudiados de la literatura tienen en consideración los efectos asociados a la fibra como la desorientación y el acortamiento durante el proceso de inyección así como la eficacia del agente adherente en la interfase fibra-matriz, no reflejan el efecto de una posible degradación de la matriz y su influencia en el comportamiento del material compuesto. A lo largo de los capítulos anteriores de la tesis se ha observado que la matriz sufre un deterioro en el proceso de reinyección reflejado por la disminución de dos propiedades características como son el número de viscosidad y la temperatura de transición vítrea debido a la rotura y consiguiente acortamiento de las cadenas poliméricas. Esta merma de propiedades se ve incrementada con el número de procesos de reciclaje al igual que la

atracción y desorientación de las fibras y, adicionalmente, en el caso particular de la matriz, la exposición ambiental a los rayos UV que acentúa la caída de prestaciones del material compuesto.

5.2.- ADAPTACIÓN DEL MODELO DE TEMPLETON PARA MATERIAL RECICLADO

Siguiendo este criterio, esta tesis plantea un modelo para predecir el módulo de elasticidad de la poliamida reforzada con fibra corta de vidrio reciclada (E_{CR}), en estado seco, en función del número de inyecciones (i) y teniendo en cuenta la componente térmica (T), en el caso de condiciones dinámicas cíclicas, basado en el modelo analítico simplificado presentado por Templeton. En este sentido, el modelo analítico planteado propone la incorporación de tres nuevos coeficientes (C_{η} , C_{Tg} y C_{din}); los dos primeros consideran la degradación sufrida por la matriz, para ajustar con mayor fiabilidad el comportamiento del material compuesto a medida que se recicla y el tercero, C_{din} como caso particular, contempla el efecto que la temperatura puede ejercer en el material compuesto cuando solicitaciones mecánicas de fatiga son aplicadas sobre el mismo. Estos condicionantes se indican en la expresión (5.13), donde se introducen dichos coeficientes en la ecuación del cálculo de la resistencia mecánica del material compuesto reciclado (σ_{CR}).

$$\sigma_{CR(i)} = \left[\sigma_f \cdot V_f \cdot \left(\frac{C_{Li} + C_{\beta i}}{2} \right) + \sigma_m \cdot V_m \cdot \left(\frac{C_{i\tau} + C_{Tgi}}{2} \right) \right] \cdot B \cdot C_{din} \quad (5.13)$$

Por otro lado, el módulo de elasticidad puede ser considerado como una de las propiedades mecánicas más importantes de los materiales para la ingeniería de diseño. En este sentido, la Sociedad Americana para Ensayos de Materiales (ASTM) ha elaborado una Norma D671-90 [166] en la que desarrolla un método que mide la capacidad de un material plástico a resistir el deterioro mecánico frente a cargas cíclicas, y en la que ha definido el fallo a fatiga como la variación de amplitud de tensión constante que ocasiona una reducción del 30% del módulo de elasticidad aparente respecto al valor que poseía al comienzo del ensayo. Teniendo en cuenta la existencia de normativa que establece límites al parámetro del módulo de elasticidad para garantizar la vida operacional del material, se optó por el ajuste del modelo de Templeton en términos de módulos de elasticidad. Entonces a partir de la anterior expresión (5.13), considerando condiciones de isodeformación en el tramo elástico-lineal, se puede obtener el módulo de elasticidad ($E_{CR(i)}$), de acuerdo a la expresión (5.14).

$$E_{CR(i)} = \left[E_f \cdot V_f \cdot \left(\frac{C_{Li} + C_{\beta i}}{2} \right) + E_m \cdot V_m \cdot \left(\frac{C_{iF} + C_{Tgi}}{2} \right) \right] \cdot B \cdot C_{din} \quad (5.14)$$

donde C_L y C_β son los factores debidos al acortamiento de la fibra y a la desorientación de la fibra, respectivamente.

El factor C_η hace referencia a la influencia del número de viscosidad de la matriz sobre la resistencia del material compuesto bajo condiciones de servicio y se determina calculando la relación del número de viscosidad de cada condición de reciclaje con respecto al de referencia.

El factor C_{Tg} se relaciona con la pérdida de propiedades de la matriz al superar la temperatura de transición vítrea cuando es sometido a condiciones dinámicas cíclicas que incrementan su nivel térmico y se determina, al igual que el factor C_η , relacionando los valores obtenidos en cada reciclaje con el de referencia.

El factor C_{din} se corresponde con el efecto provocado por el aumento de la temperatura del material compuesto durante condiciones dinámicas cíclicas. Este factor va a depender del número de inyecciones y de la temperatura del material.

El coeficiente de eficiencia B se asocia con la eficacia de la unión interfacial fibra-matriz.

Con el fin de predecir el módulo de elasticidad de la poliamida reforzada con fibra corta de vidrio reciclada con el modelo planteado en la tesis se hace necesario llevar a cabo una validación puesto que se han simplificado, en gran medida, las funciones de distribución clásicas de la literatura lo que puede condicionar la precisión del modelo. La validación del modelo planteado se realizó mediante la comparación de los parámetros mecánicos experimentales con los valores teóricos predichos por el modelo.

En este sentido, el análisis de la modificación del modelo de predicción planteada se llevó a cabo teniendo en consideración hasta los niveles de reciclado del material planteados en los estudios de esta tesis.

En cuanto a los parámetros de entrada al modelo, se tomó el valor del módulo de elasticidad de las fibras de vidrio de tipo E ($E_r = 72,5$ GPa) [68]. Por otro lado, el módulo de elasticidad de la poliamida 6.6 sin reforzar en estado seco (3,5 GPa) se obtuvo de las hojas técnicas de los mismos fabricantes (DUPONT, DSM y BASF [88]) de la poliamida 6.6 reforzada utilizada por los suministradores e inyectores de las piezas (ARIES y CEBUTOR) con las que se ha realizado la investigación.

La fracción volumétrica de fibra (V_f) se calcula por la ecuación (5.15) y la de la matriz, por lo tanto será $V_m = 1 - V_f$.

$$V_f = \frac{W_f / \rho_f}{W_f / \rho_f + W_m / \rho_m} \quad (5.15)$$

donde:

W_f y W_m : son las fracciones máxicas de la fibra (65%) y de la matriz (35%) respectivamente, como valores nominales.

ρ_f y ρ_m : son las densidades de la fibra (2,6 g/cm³) [68] y de la matriz (1,1 g/cm³) [88] respectivamente.

El factor de longitud (C_L) tiene en cuenta el efecto negativo que sobre las propiedades mecánicas del material compuesto, produce el acortamiento de la longitud de las fibras de vidrio por la acción de la molienda en cada reciclado. Analizando las longitudes medias de las fibras estudiadas anteriormente, se apreciaba como descendían los valores con el número de reciclajes. En la Tabla 5.1 se recogen los factores de longitud determinados a partir de las longitudes medias de las fibras en cada reciclaje. Por otro lado, en la Figura 5.1 se han representado los factores de longitud y se ha determinado una curva de ajuste logarítmica para calcular la tendencia de variación de este factor con el proceso de reciclaje.

Tabla 5.1.- Factores de longitud

Nº reciclados	Nº inyecciones (nº reciclados+1)	l_{media} (µm)	$C_L = l_{Ri} / l_{LR0}$ (factor de longitud)	Caída (%)
R0	1	211	$C_{LR0} = 1$	-
R1	2	199	$C_{LR1} = 0,94$	5,7
R2	3	183	$C_{LR2} = 0,87$	13,3
R3	4	147	$C_{LR3} = 0,70$	30,3

El factor debido a la inclinación de las fibras (C_β) se obtuvo a través del valor medio de la distribución de ángulos de las fibras del apartado anterior. Este es un factor negativo para el material compuesto que al igual que el factor de longitud afecta sólo a la fibra. En la Tabla 5.2 se muestran los factores debidos a la desorientación de la fibra y en la Figura 5.2 la curva ajuste logarítmica de la evolución del mismo con el proceso de reciclaje.

Tabla 5.2.- Factores debido a la desorientación

Nº reciclados	Nº inyecciones (nº reciclados+1)	β_{media} (°)	$C_{\beta} = \beta_{Ri}/\beta_{R0}$ (factor de orientación)	Caída (%)
R0	1	83	$C_{\beta_{R0}} = 1$	-
R1	2	76	$C_{\beta_{R1}} = 0,92$	8,4
R2	3	73	$C_{\beta_{R2}} = 0,88$	12,0
R3	4	63	$C_{\beta_{R3}} = 0,76$	20,1

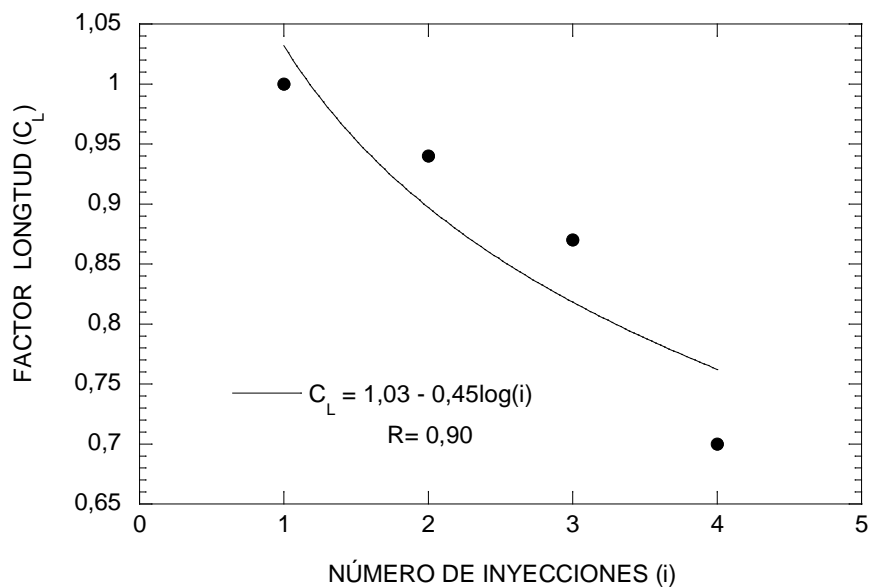


Figura 5.1.- Curva ajuste de tendencia del factor de longitud

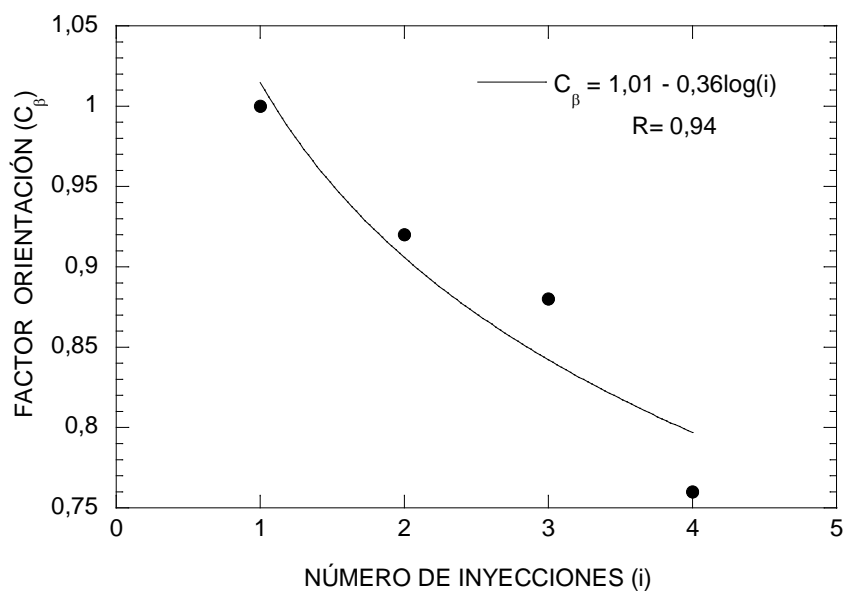


Figura 5.2.- Curva ajuste de tendencia del factor debido a la desorientación

Los factores de viscosidad (C_η) y de temperatura (C_{Tg}) se determinan relacionando los valores medios del número de viscosidad y de la temperatura de transición vítrea obtenidos en los sucesivos reciclajes con respecto al valor del material sin reciclar. Aprovechando que en el caso del número de viscosidad, se dispone de los valores para diez reciclajes, la curva ajuste tendrá una mayor precisión. En la gráfica de la Figura 5.3 se muestra el ajuste tipo tangente hiperbólica después de haber normalizado el descenso del número de viscosidad con respecto al de referencia. Asimismo en la Tabla 5.3 se recogen los valores correspondientes a los factores de temperatura y en la Figura 5.4 la curva ajuste de su tendencia.

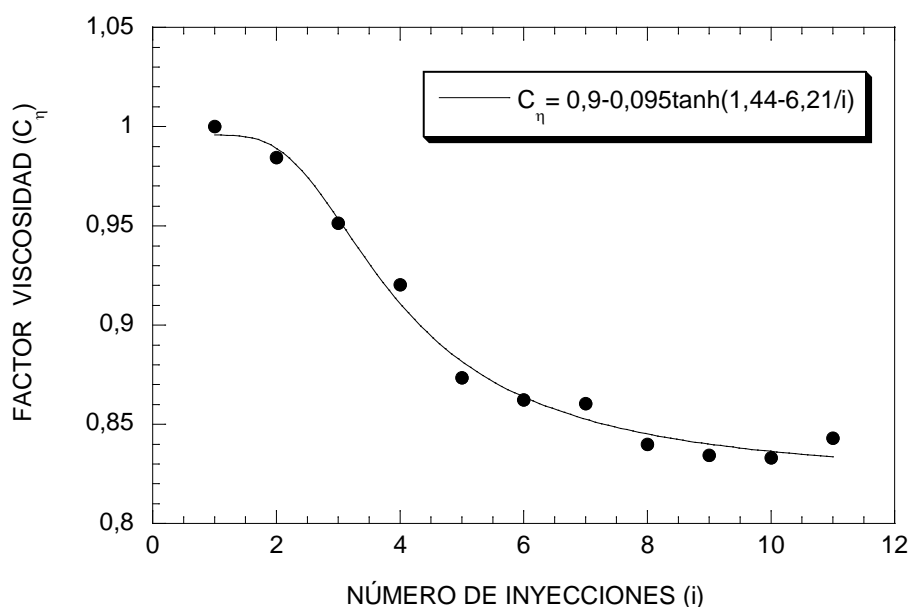


Figura 5.3.- Curva ajuste de tendencia del factor de viscosidad

Tabla 5.3.- Factores de temperatura

Nº reciclados	Nº inyecciones (nº reciclados+1)	T _g (°)	$C_{T_n} = T_{nRi} / T_{nR0}$ (factor de temperatura)	Caída (%)
R0	1	67,4	$C_{TgR0} = 1$	-
R1	2	65,5	$C_{TgR1} = 0,97$	2,8
R2	3	63,8	$C_{TgR2} = 0,95$	5,3
R3	4	60,2	$C_{TgR3} = 0,89$	10,7

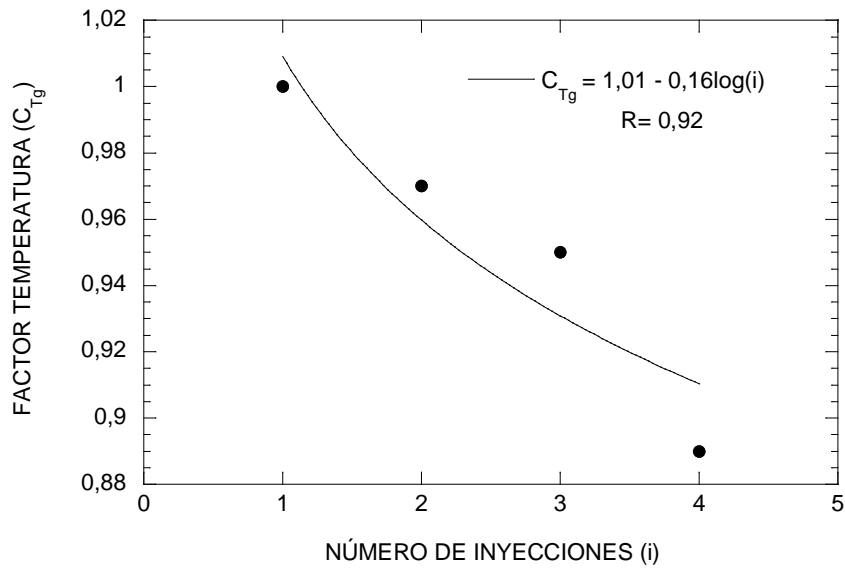


Figura 5.4.- Curva ajuste de tendencia del factor de temperatura

5.2.1.- RÉGIMEN ESTÁTICO

En este caso, el coeficiente que hace alusión a estados tensionales variables en el tiempo (C_{din}) no se tuvo en cuenta en el cálculo del módulo de elasticidad igualándolo a la unidad. La determinación del coeficiente de eficiencia (B) se llevó a cabo como indica la expresión (5.16) comparando los valores medios de los módulos de elasticidad experimentales del compuesto obtenidos en el ensayo de resistencia bajo carga lateral (RCL) sobre las placas acodadas secas para cada condición de reciclado ($E_{CRexp(i)}$) con los módulos teóricos ($E_{CR(i)}$) obtenidos a partir de la expresión (5.14) en la se han introducido los valores nominales, considerados constantes, referidos a las propiedades de la fibra y la matriz que se muestran en la Tabla 5.4 para los tres procesos de reciclaje. Los valores calculados del coeficiente de eficiencia se muestran en la Tabla 5.5.

$$E_{CRexp(i)} = E_{CR(i)} \rightarrow E_{CRexp(i)} = \left[E_f \cdot V_f \cdot \left(\frac{C_{Li} + C_{\beta i}}{2} \right) + E_m \cdot V_m \cdot \left(\frac{C_{i\varphi} + C_{Tgi}}{2} \right) \right] \cdot B \quad (5.16)$$

$$E_{CRexp(i)} = m_i \cdot B \quad \text{donde } m_i = \left[E_f \cdot V_f \cdot \left(\frac{C_{Li} + C_{\beta i}}{2} \right) + E_m \cdot V_m \cdot \left(\frac{C_{i\varphi} + C_{Tgi}}{2} \right) \right]$$

Tabla 5.4.- Parámetros constantes de la fibra (f) y de la matriz (m) en estado seco

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
E_f (GPa)	72,50	E_m (GPa)	3,50
V_f	0,22	V_m	0,78

Tabla 5.5.- Determinación del coeficiente de eficiencia (B)

Nº Inyecciones	$E_{CR(i)}$ (GPa)	(m)	B_i	$\bar{B} = \sum B_i/n$
1	11,00	16,94	0,65	0,65±0,03
2	9,88	15,18	0,65	
3	9,68	14,11	0,69	
4	8,31	13,32	0,62	

Una vez calculadas las expresiones que marcan la tendencia de variación de los factores que condicionan la pérdida de propiedades de la fibra y de la matriz en función del número de inyecciones, se incorporaron al modelo de predicción obteniéndose la expresión (5.17).

$$E_{CR(i)} = \left[\begin{aligned} &72,5 \cdot 0,19 \cdot \frac{(1,03 - 0,45 \log i) + (1,01 - 0,36 \log i)}{2} + \\ &3,5 \cdot 0,81 \cdot \frac{(0,9 - 0,095 \tanh(1,44 - 6,21/i)) + (1,01 - 0,16 \log i)}{2} \end{aligned} \right] \cdot 0,65 \quad (5.17)$$

En este sentido, en la Figura 5.5 se han representado los valores experimentales del módulo de elasticidad obtenido, en condiciones estáticas a compresión para las tres condiciones de reciclaje planteadas en el ensayo de resistencia bajo carga lateral con las placas acodadas. En el mismo gráfico se ha dibujado la curva teórica analítica predictiva del módulo de elasticidad del compuesto obtenida. Se puede observar cómo el modelo de regresión de la curva predictiva se ajusta a los datos experimentales con un alto coeficiente de correlación.

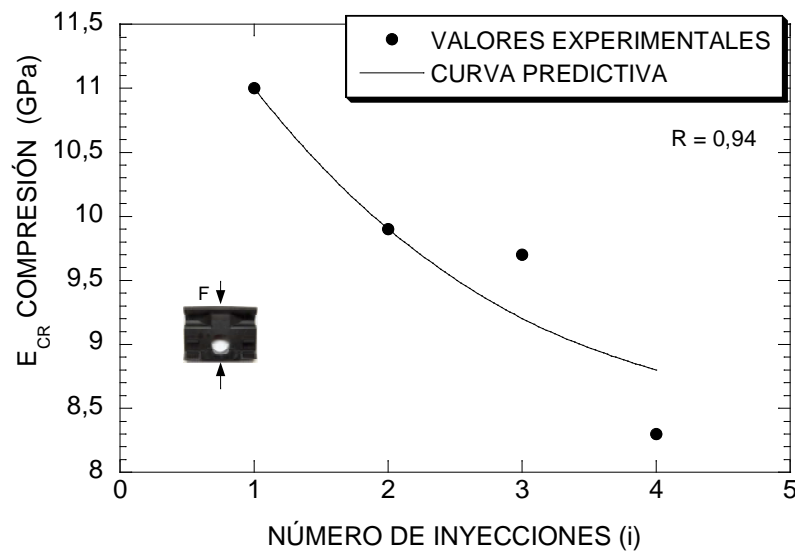


Figura 5.5.- Ajuste de curva predictiva y datos experimentales en régimen estático bajo cargas de compresión bajo condiciones secas

Al representar el modelo predictivo del módulo de elasticidad con los datos experimentales del módulo de elasticidad determinado en el ensayo a tracción de las probetas recicladas hasta en diez ocasiones, se observa también un buen ajuste. Para generalizar el modelo no se ha tenido en cuenta el cambio de geometría y sentido de la sollicitación, siendo el comportamiento de las placas acodadas, objeto de estudio, cargas de compresión y el de las probetas cargas de tracción en régimen estático. En el gráfico de la Figura 5.6 se representan los datos experimentales del módulo de elasticidad a tracción obtenidos con las probetas y el modelo predictivo del módulo de elasticidad extrapolando para los diez reciclajes llevados a cabo, observándose también un alto coeficiente de relación.

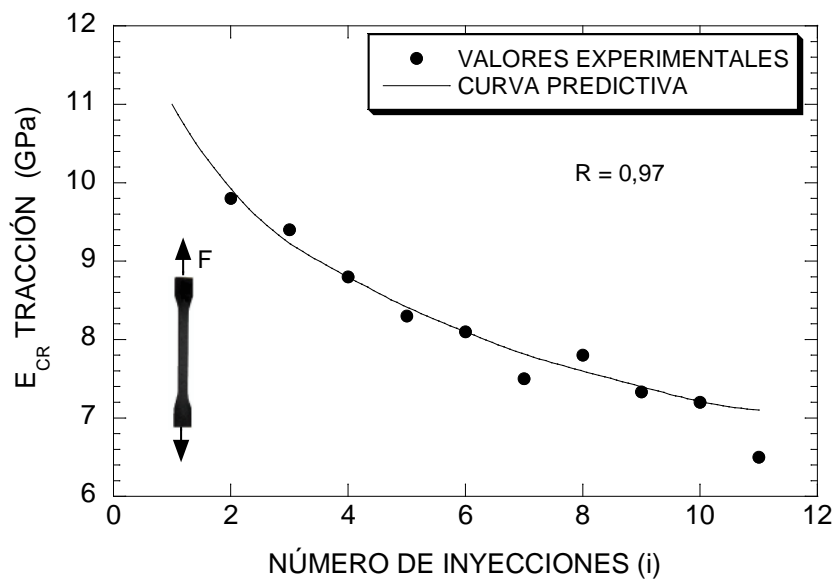


Figura 5.6.- Ajuste de curva predictiva y datos experimental en régimen estático bajo cargas de tracción bajo condiciones secas

Si por otro lado, se grafica la curva predictiva sin considerar el factor que hacen referencia al deterioro de la matriz polimérica con el reciclaje, es decir, factor de viscosidad ($C_{\eta} = 1$), y se compara con la curva predictiva calculada que tiene en cuenta los efectos sobre la matriz, se observa que este último ajuste se aproxima levemente más a los valores experimentales, como se muestra en la Figura 5.7. Luego se comprueba que la degradación de la matriz, representada por la caída de la viscosidad, influye de un modo liviano en el cálculo del módulo del compuesto en régimen estático.

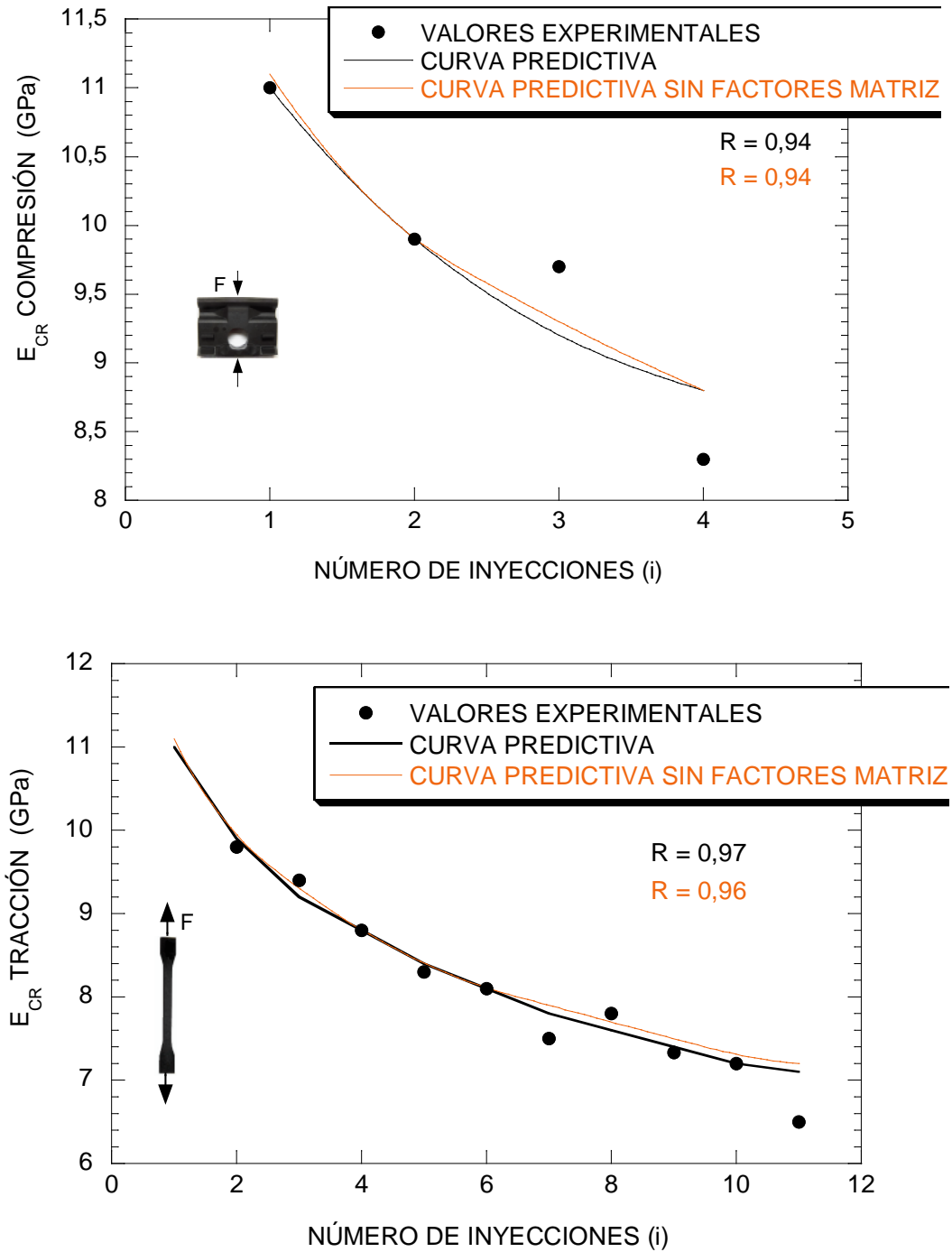


Figura 5.7.- Curvas predictivas sin considerar los factores que afectan a la matriz

5.2.2.- RÉGIMEN DINÁMICO

De igual forma el módulo de elasticidad (E_{CRdin}) bajo cargas dinámicas cíclicas se ve afectado con el número de reciclajes (i) y, además en este caso, se añade el fenómeno cíclico de fatiga que provoca un aumento de la temperatura del material (T). Por tanto, para la determinación

del módulo de elasticidad dinámico se tuvieron en cuenta todos los factores descritos anteriormente, según la expresión (5.14).

$$E_{CRdin(i,T)} = \left[E_f \cdot V_f \cdot \left(\frac{C_{Li} + C_{\beta i}}{2} \right) + E_m \cdot V_m \cdot \left(\frac{C_{i\varepsilon} + C_{Tgi}}{2} \right) \right] \cdot B \cdot C_{din} \quad (5.18)$$

Por otro lado, hay que tener en consideración que el material reciclado en probeta se ensayó dinámicamente a fatiga con material seco, sin embargo, el material reciclado en placa acodada se ensayó con material húmedo según establecía la Especificación Técnica. En este sentido, los coeficientes utilizados que afectan a la matriz se han obtenido mediante valores de viscosidad y temperatura de transición vítrea de la matriz en estado seco, luego en este caso, sólo se pudo predecir el módulo de elasticidad dinámico para material seco. En la Figura 5.8 se puede observar la evolución del módulo de elasticidad dinámico bajo esfuerzos alternos de tracción para las probetas normalizadas, con los reciclajes y los ciclos de fatiga, relativos a los tipos de fallo identificados como fallo térmico y, además, el reciclaje R7 que se encuentra donde se generan ya bajos niveles de calentamiento, en las proximidades de la transición entre fallo térmico y fallo mecánico.

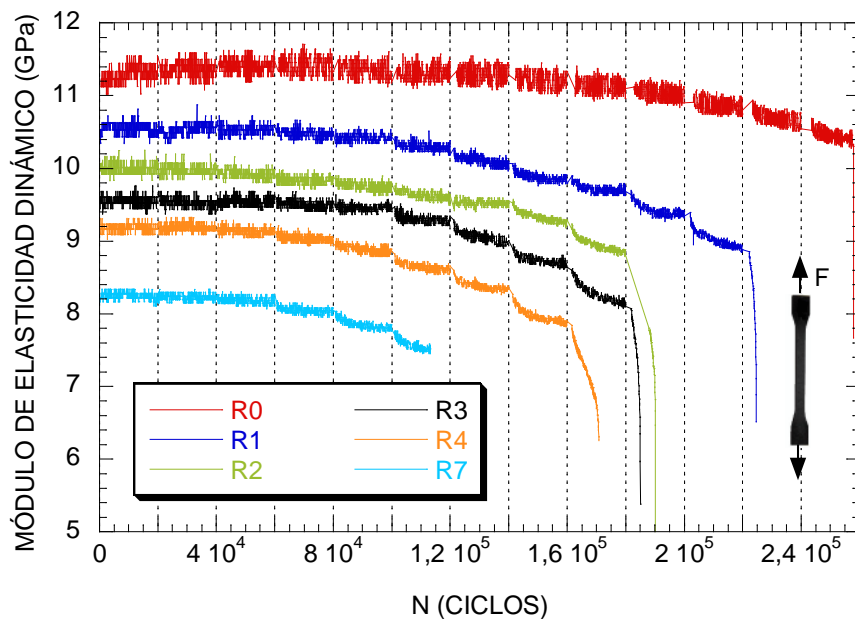


Figura 5.8.- Variación del módulo de elasticidad dinámico a esfuerzos de tracción (E_{CRdin})

Por otro lado, para llevar a cabo el desarrollo del modelo dinámico se consideraron inicialmente tres condiciones de reciclaje R0, R1 y R3. A continuación se enfrentaron los módulos de elasticidad dinámicos frente a la evolución de la temperatura durante el ensayo de fatiga, obteniéndose la gráficas de la Figura 5.9 para cada condición de reciclaje.

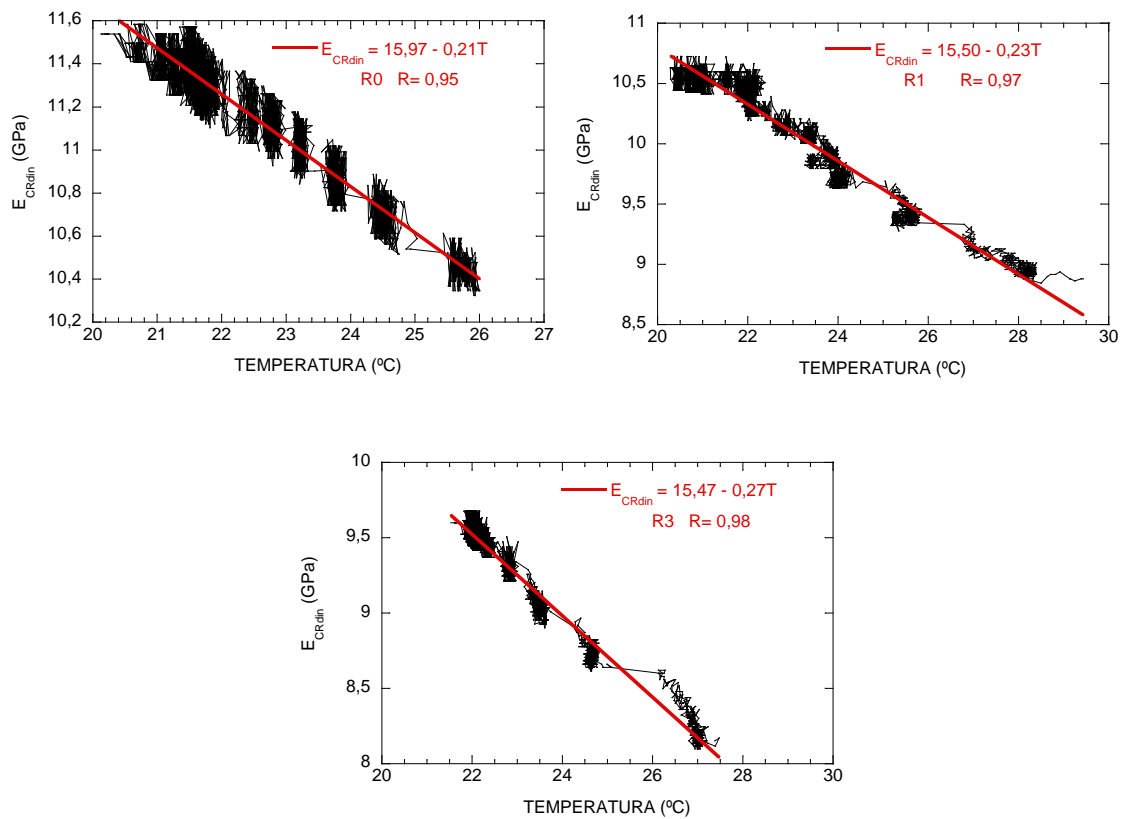


Figura 5.9.- Curvas ajuste del módulo de elasticidad dinámico frente a la temperatura

Los resultados gráficos obtenidos se aproximaron con una regresión lineal. A continuación, se calculó la media de las ordenadas en el origen, que se estableció en 15,65, y, posteriormente, se decidió mantener este valor medio como el término constante en todos los ajustes, recalculando de nuevo el valor de la pendiente de la recta para ese valor. En las gráficas de la Figura 5.10 se muestran las regresiones recalculadas, con los nuevos valores de pendiente para cada reciclaje los cuales, a su vez, fueron aproximados por un ajuste logarítmico (Ver Figura 5.11).

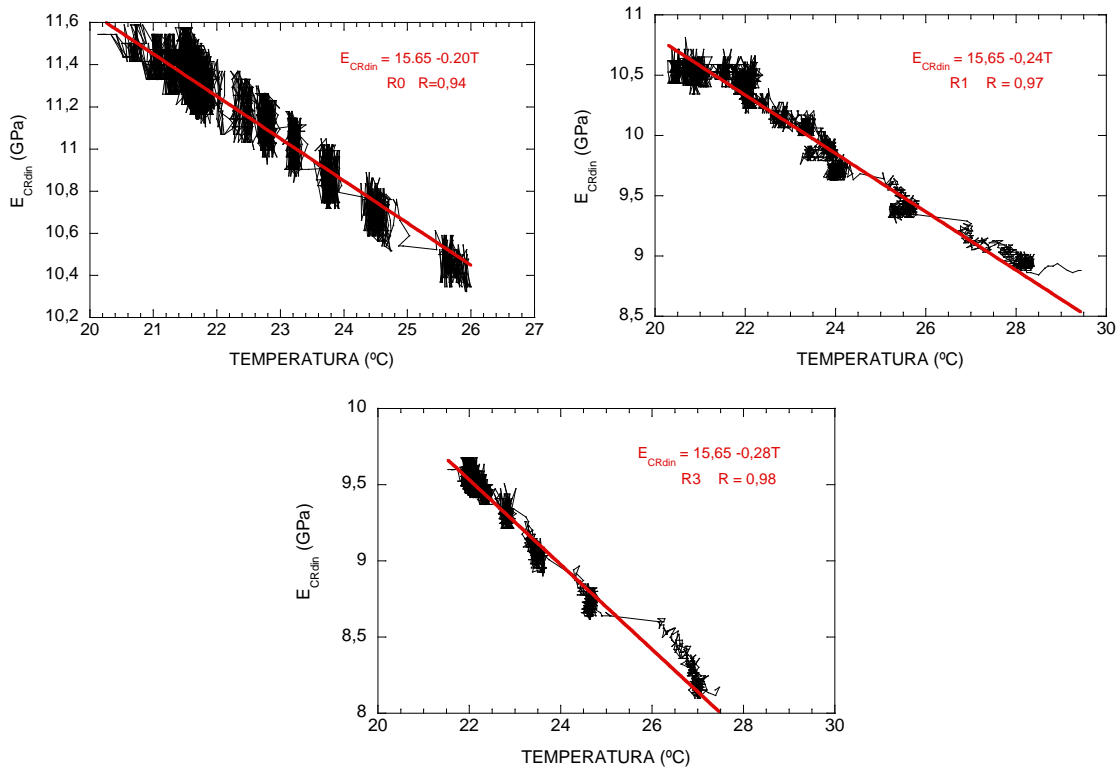


Figura 5.10.- Curvas reajustadas del módulo de elasticidad frente a la temperatura

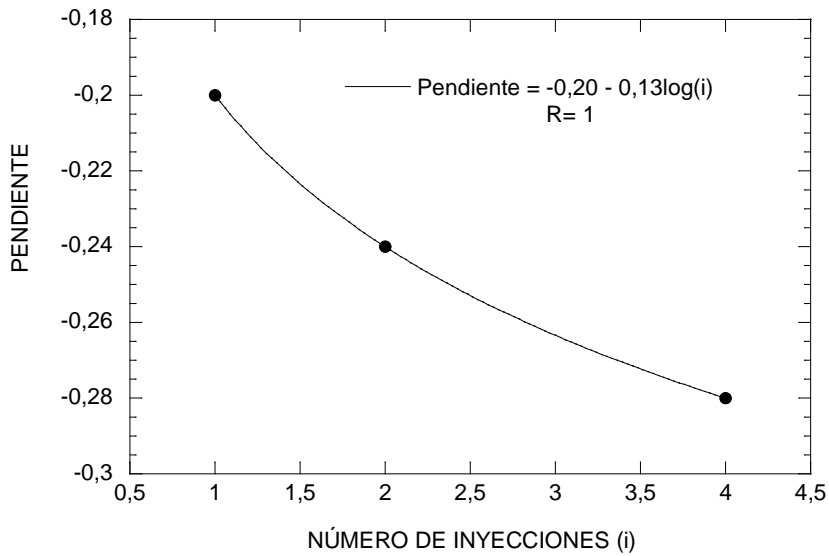


Figura 5.11.- Ajuste de las pendientes de las regresiones módulo elasticidad - temperatura

Realizadas estas operaciones se obtuvo una expresión (5.19) que relaciona el valor del módulo de elasticidad dinámico a tracción con el número de inyecciones (i) y la temperatura (T). En la gráfica de la Figura 5.12 se muestra el valor del módulo de elasticidad dinámico a tracción en función del número de inyecciones y de la temperatura del material.

$$E_{CRdin} = 15,65 - (0,20 + 0,13 \cdot \log i) \cdot T \quad (5.19)$$

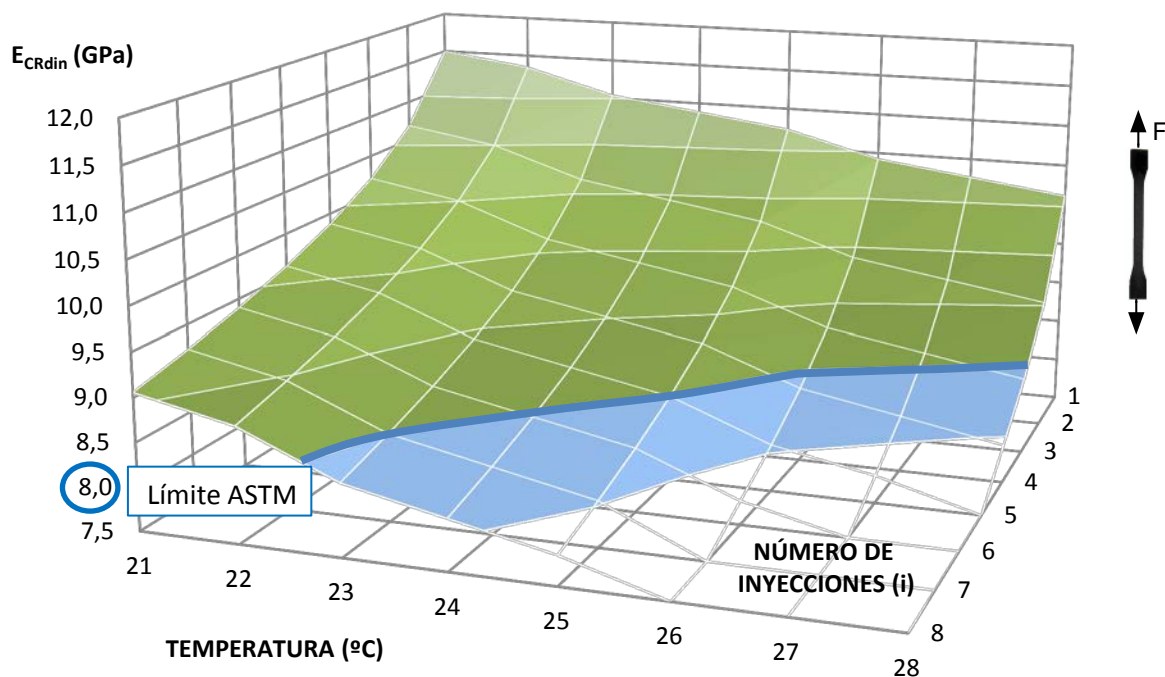


Figura 5.12.- Módulo de elasticidad dinámica a esfuerzos de tracción para el material seco

Por otro lado, para el cálculo del coeficiente dinámico (C_{din}) se extrajeron de la curva predictiva del módulo de elasticidad estático para $E_{CR(i)}$ (Figura 5.6) los valores del módulo para las condiciones de reciclaje R0, R1 y R3 a temperatura ambiente (Ver Tabla 5.6) y de las curvas reajustadas del módulo de elasticidad dinámico (Figura 5.10) diferentes valores del módulo de elasticidad para cada reciclaje a varias temperaturas (Ver Tabla 5.7).

Tabla 5.6.- Valores teóricos $E_{CR(i)}$ para cada reciclaje a temperatura ambiente

$E_{CR(i)}$ (GPa) $T_{ambiente}$		
R0	R1	R3
11,00	9,80	8,80

Tabla 5.7.- Valores experimentales de $E_{CRdin(i)}$ a diferentes temperaturas para R0, R1 y R3

TEMPERATURA (°C)	$E_{CRdin(i,T)}$ (GPa)		
	R0	R1	R3
21	11,45	10,63	9,81
22	11,25	10,39	9,53
23	11,05	10,15	9,25
24	10,85	9,91	8,97
25	10,65	9,67	8,69
26	10,45	9,43	8,42
27	10,25	9,19	8,14
28	10,05	8,95	-

En este sentido, se ha considerado una relación entre ambos módulos (C_{din} , según la expresión (5.20)), estableciendo la normalización del dinámico a partir del valor de referencia del módulo estático, considerado uniforme en todo el rango de temperaturas donde se evalúa el comportamiento en fatiga.

$$E_{CRdin(i,T)} = E_{CR(i)} \cdot C_{din(i,T)} \rightarrow C_{din(i,T)} = \frac{E_{CRdin(i,T)}}{E_{CR(i)}} \quad (5.20)$$

Los valores alcanzados por C_{din} en función de la temperatura y el reciclaje se recogen en la Tabla 5.8. En la posterior representación, mostrada en la Figura 5.13, se observa la evolución de C_{din} con la temperatura. Los resultados gráficos obtenidos, en este perfil, se aproximaron con una regresión lineal.

Tabla 5.8.- Valores de C_{din} en función de la temperatura y el número de inyecciones

TEMPERATURA (°C)	$C_{din(i,T)}$		
	R0	R1	R3
21,00	1,04	1,08	1,12
22,00	1,02	1,06	1,09
23,00	1,00	1,04	1,06
24,00	0,99	1,01	1,03
25,00	0,97	0,99	1,00
26,00	0,95	0,96	0,97
27,00	0,93	0,94	0,93
28,00	0,91	0,91	-

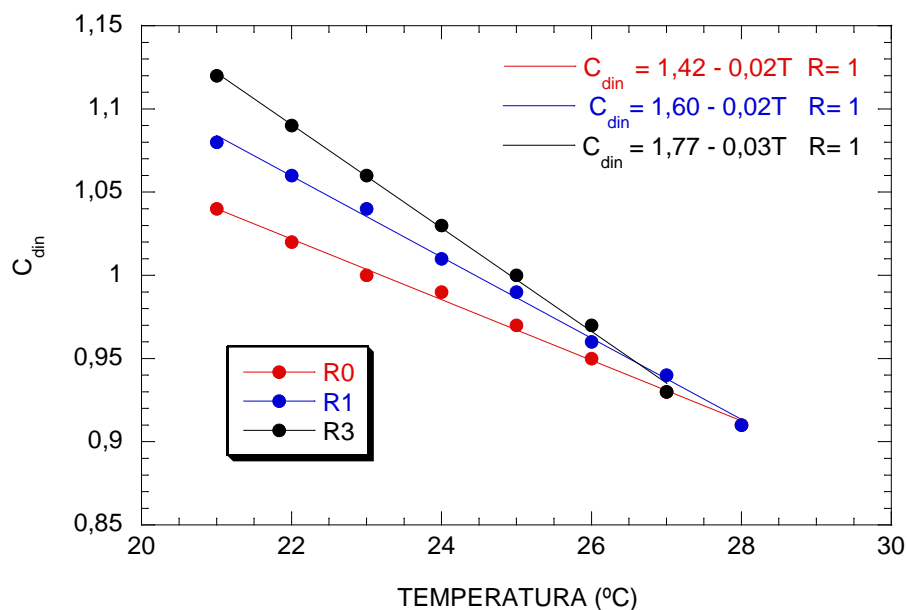


Figura 5.13.-Evolución del C_{din} con la temperatura para cada reciclaje

A continuación, se representaron las ordenadas en el origen y los valores de la pendiente de los ajustes del C_{din} con la temperatura de cada reciclaje por separado, determinando, a su vez, los ajustes lineales de cada término (Ver Figura 5.14). De esta forma, se incluye en el análisis el efecto del número de reciclaje o de inyecciones.

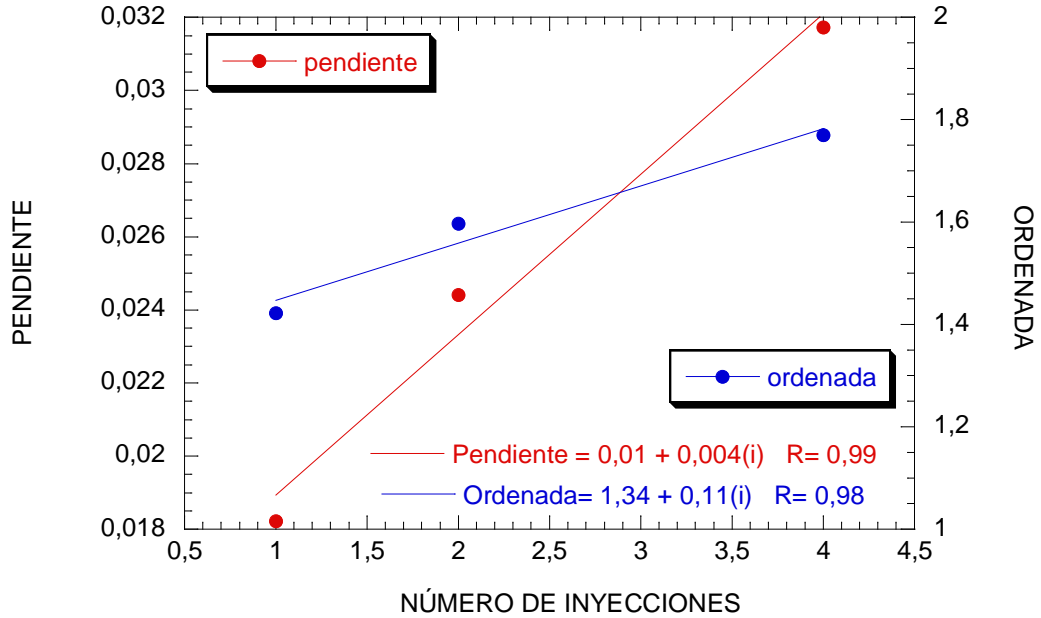


Figura 5.14.- Ajuste de las pendientes y ordenadas de los perfiles de C_{din} con la temperatura

El coeficiente C_{din} queda entonces definido según la expresión (5.21) teniendo en cuenta un ajuste lineal que considera como términos de la ordenada en el origen y la pendiente aquellos obtenidos a partir de los ajustados en la Figura 5.14.

$$C_{din} = 1,33 + 0,12(i) - [0,01 - 0,004 \cdot (i)]T \quad (5.21)$$

Una vez determinada la función del coeficiente C_{din} , utilizando los valores experimentales obtenidos en los ensayos, se recalcula el valor del módulo de elasticidad dinámico a esfuerzos de tracción (E_{CRdin}) utilizando el modelo desarrollado en la expresión (5.18) y representado en la expresión (5.22). Los valores del módulo de elasticidad dinámico (E_{CRdin}) determinados mediante el modelo se recogen en la Tabla 5.9.

$$E_{CRdin(i)} = \left\{ \left[\frac{72,5 \cdot 0,19 \cdot \frac{(1,03 - 0,45 \log i) + (1,01 - 0,36 \log i)}{2} + 3,5 \cdot 0,81 \cdot \frac{(0,9 - 0,095 \tanh(1,44 - 6,21/i)) + (1,01 - 0,16 \log i)}{2}}{2} \right] \cdot 0,65 \right\} \cdot [1,33 + 0,12(i) - [0,01 - 0,004 \cdot (i)]T] \quad (5.22)$$

Tabla 5.9.- Valores de E_{CRdin} calculados mediante el modelo

TEMPERATURA (°C)	$E_{CRdin(T)}$ (GPa)		
	R0	R1	R3
21	11,56	10,56	9,67
22	11,35	10,33	9,39
23	11,14	10,10	9,11
24	10,93	9,87	8,83
25	10,73	9,64	8,55
26	10,52	9,41	8,27
27	10,31	9,18	7,99
28	10,10	8,95	-

En la Figura 5.15 se han representado los valores del módulo de elasticidad dinámico obtenidos en los ensayos experimentales (Exp) de las condiciones R0, R1 y R3, utilizadas para llevar a cabo el modelo predictivo, y las curvas predictivas del módulo determinadas mediante el modelo (Teo). Se puede comprobar un buen ajuste de las curvas predictivas a los valores experimentales.

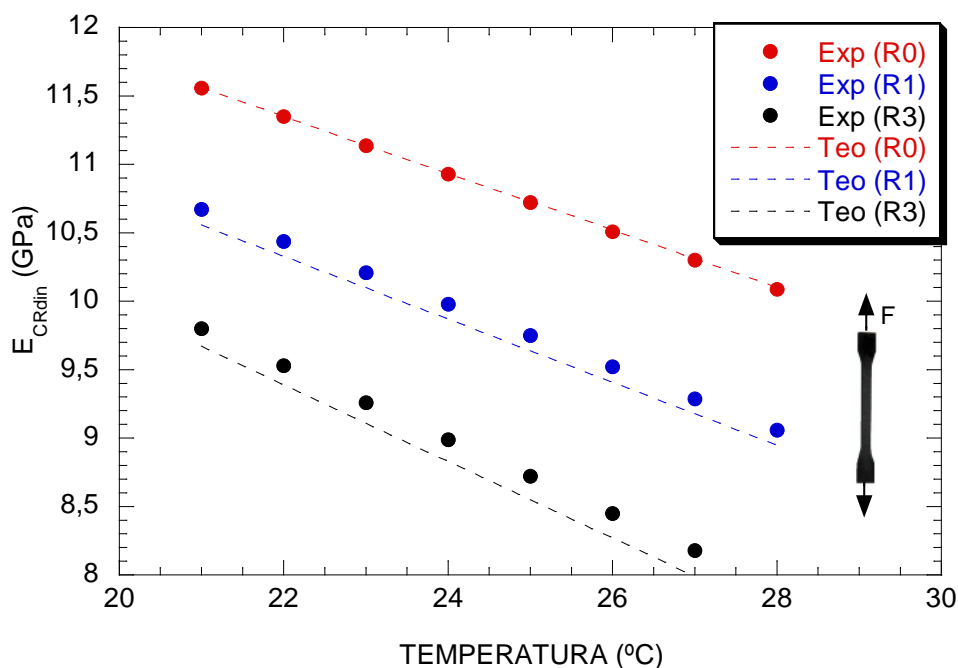


Figura 5.15.- Comparativa datos experimentales y datos teóricos obtenidos a través del modelo del E_{CRdin}

Una vez verificado el modelo con los valores utilizados en su desarrollo, se continuó a validar el modelo predictivo con el resto de condiciones de reciclaje salvo las R5 y R6 que no se pudieron utilizar puesto que por problemas de software se perdieron los datos de la evolución de la temperatura.

El primer paso para la validación del modelo predictivo es obtener los valores experimentales de las condiciones de reciclaje a analizar. Al igual que se llevó a cabo con R0, R1 y R3, se enfrentaron las evoluciones del módulo dinámico y de la temperatura durante la fatiga (Ver Figura 5.16) y, se extrajeron los datos experimentales recogidos en la Tabla 5.10.

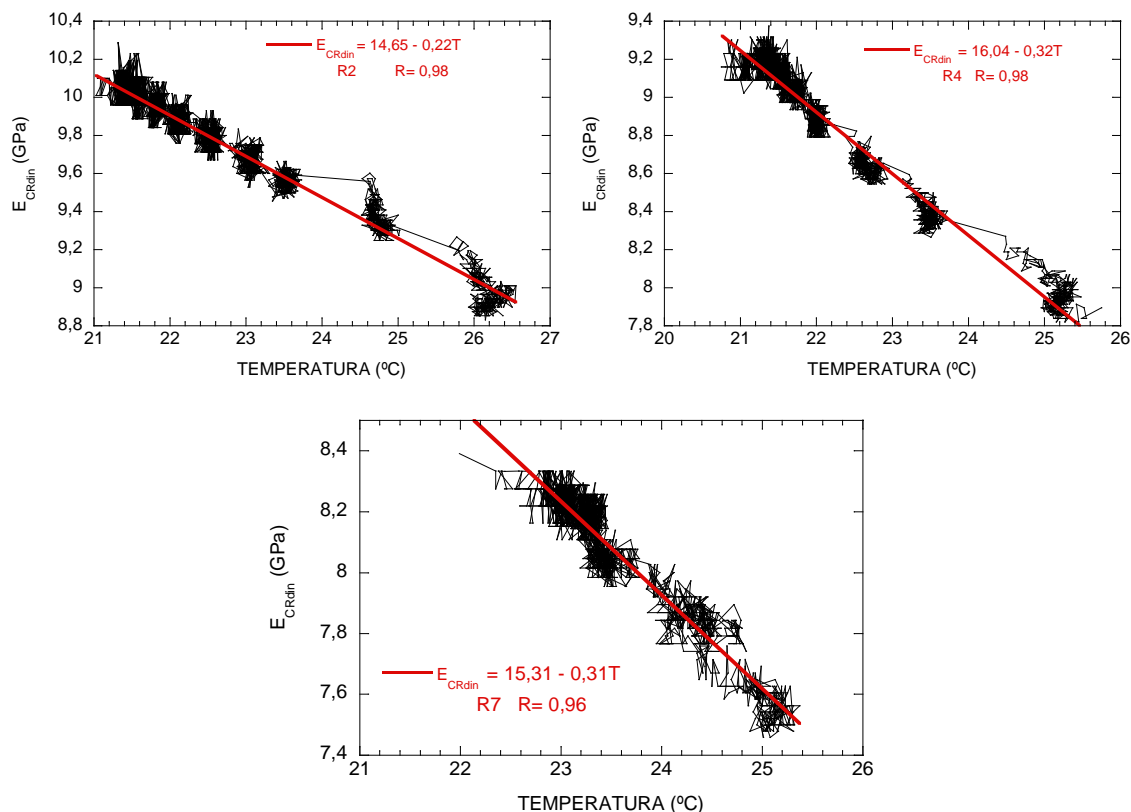


Figura 5.16.- Curvas ajuste del módulo de elasticidad dinámico frente a la temperatura

Tabla 5.10.- Valores experimentales de $E_{CRdin(i,T)}$ a diferentes temperaturas para R2, R4 y R7

TEMPERATURA (°C)	$E_{CRdin(i,T)}$ (GPa)		
	R2	R4	R7
21,00	10,12	9,25	-
22,00	9,91	8,92	8,54
23,00	9,69	8,60	8,23
24,00	9,47	8,28	7,93
25,00	9,26	7,95	7,62
26,00	9,04	-	-

Los valores del módulo de elasticidad dinámico (E_{CRdin}) determinados mediante el modelo para los reciclajes R2, R4 y R7 se recogen en la Tabla 5.11.

Por último, en la Figura 5.17 se han representado los valores del módulo de elasticidad dinámico experimental (Exp) de todas las condiciones de reciclaje con fallo térmico en fatiga y sus correspondientes curvas predictivas del modelo (Teo).

Tabla 5.11.- Valores de E_{CRdin} calculados mediante el modelo para R2, R4 y R7

TEMPERATURA (°C)	$E_{CRdin(i,T)}$ (GPa)		
	R2	R4	R7
21,00	10,08	9,51	-
22,00	9,82	9,20	8,74
23,00	9,57	8,90	8,36
24,00	9,31	8,59	7,99
25,00	9,06	8,29	7,61
26,00	8,80	-	-

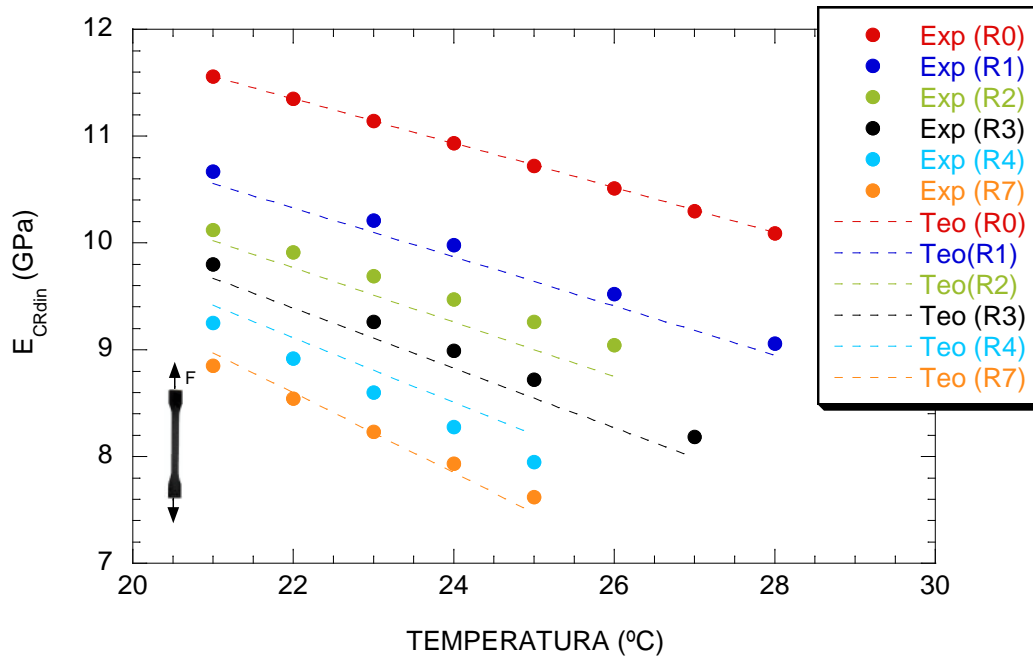


Figura 5.17.- Valores experimentales y pronosticados de E_{CRdin}

Se puede observar que los valores teóricos calculados se aproximan de forma satisfactoria a los valores experimentales quedando validado el modelo desarrollado para predecir el módulo de elasticidad dinámico a esfuerzos de tracción para material seco y en condiciones de fallo térmico.

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

6.1.- CONCLUSIONES

Las conclusiones presentadas en este capítulo suponen el fruto de una reflexión acerca del análisis de los resultados experimentales logrados a lo largo de esta Tesis con relación al posible grado de reciclado y reutilización del material objeto de estudio. Considerando que este material procedente de las placas acodadas de sujeción de ferrocarril de alta velocidad, inyectadas con poliamida 6.6 reforzada con un 35% en peso con fibra corta de vidrio sin comprometer su integridad, debe de garantizar su funcionalidad tras su trituración y reinyección sucesiva.

6.1.1.- DESDE UN PUNTO DE VISTA CIENTÍFICO

1. La caracterización físico-mecánica sobre las probetas normalizadas recicladas reiteradamente hasta 10 veces con material seco establece una caída importante de las propiedades mecánicas del material compuesto (Figura 6.1) apreciándose un cambio de tendencia en el intervalo de R5 – R6, donde el ratio de pérdida se suaviza. No obstante, la existencia de una exigencia técnica que restringe el descenso del número de viscosidad de la matriz de poliamida hasta un 10% con respecto a la granza, junto con la caída lineal de la resistencia a fatiga, sugiere establecer a partir del tercer reciclaje una limitación de reprocesado ya que a partir de él, las prestaciones mecánicas del material compuesto pueden verse notablemente comprometidas.

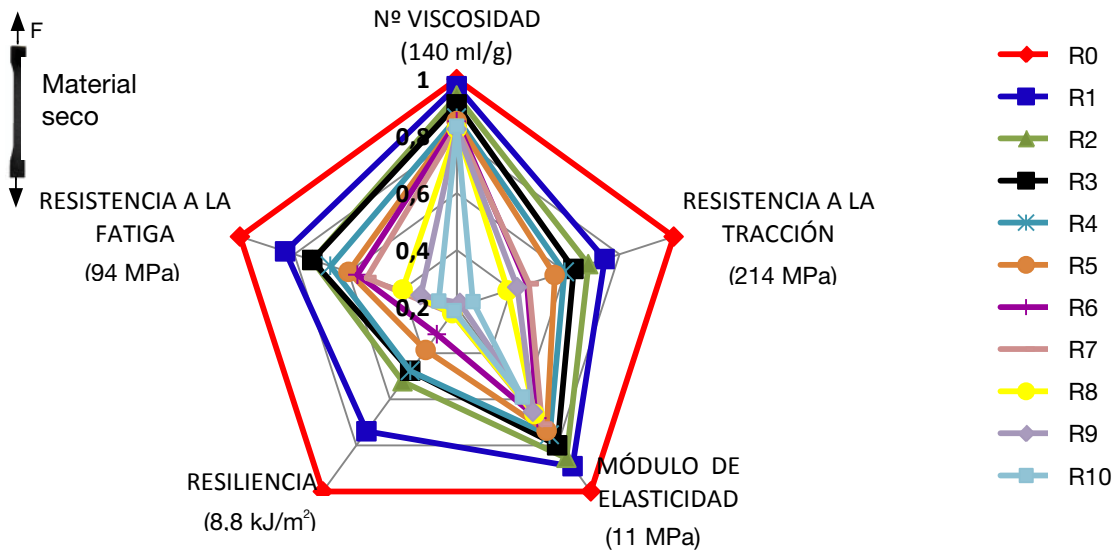


Figura 6.1.- Disminución de propiedades del material compuesto con el reciclaje respecto del valor normalizado a la condición R0

2. Los resultados obtenidos hasta el tercer reciclaje de la caracterización mecánica de las placas acodadas en los ensayos estáticos (Figura 6.2) y de impacto (Figura 6.3), muestran diferencias admisibles entre ellos. Sin embargo, la prueba LOCATI de fatiga (Figura 6.4) ha demostrado que aquellos esfuerzos que generan un nivel térmico del material que alcanza y supera el valor de la temperatura de transición vítrea de la matriz, establecen grandes diferencias de comportamiento mecánico entre los reciclajes de placas acodadas considerados. Así, se ha medido una disminución de la resistencia a la fatiga, $\Delta\sigma_e$, hasta del 13 % entre la placa acodada correspondiente a la condición de referencia (R0) y la relativa a la condición del tercer reciclaje (R3), debiéndose limitar el empleo de placas acodadas recicladas para aquellas condiciones de esfuerzos cíclicos que promueven un aumento importante de la temperatura del material.

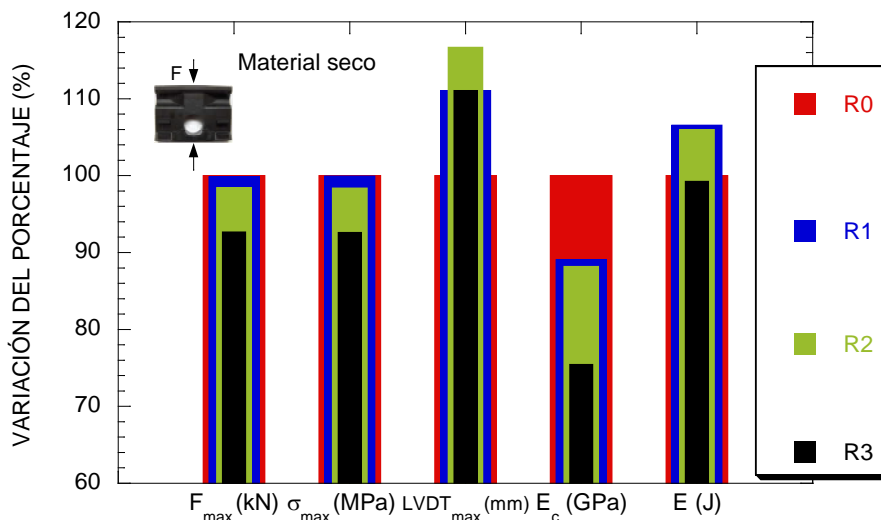


Figura 6.2.- Comparativa de resultados del ensayo RCL del material reciclado en placa acodada

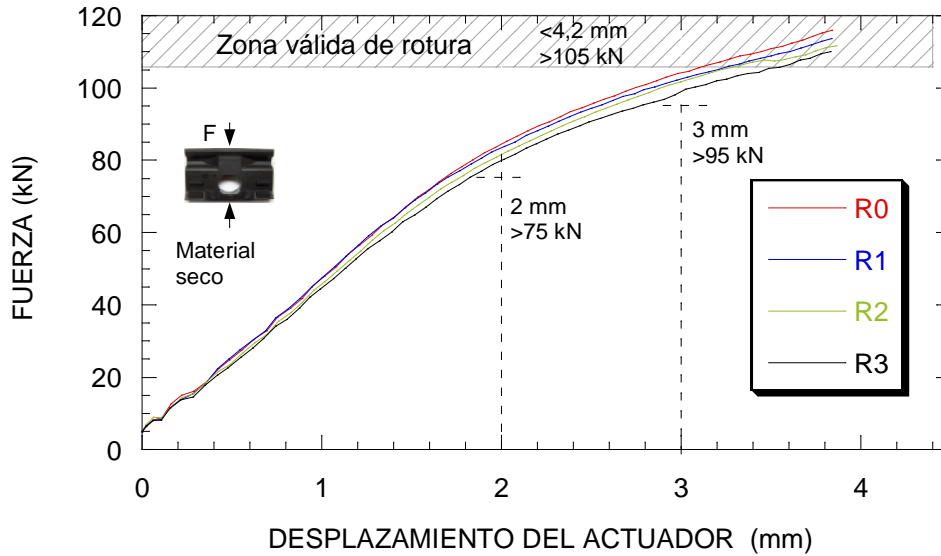


Figura 6.3.- Comparativa de resultados del ensayo RICLR del material reciclado en placa

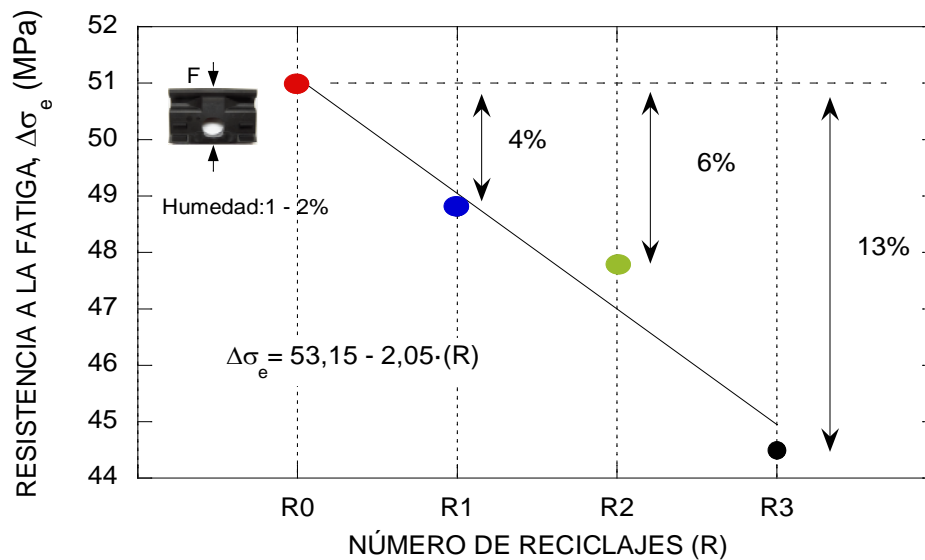


Figura 6.4.- Variación de la resistencia a fatiga LOCATI de las placas en función del número de reciclajes

3. En cuanto a los parámetros físicos y microestructurales que pueden justificar la pérdida de las propiedades del material reciclado, tanto en probeta como en placa acodada, hasta su tercera reiteración, y analizados sobre los micro-constituyentes del material compuesto inyectado en placa acodada se observó que:

- a. El número de viscosidad de la matriz de poliamida desciende con el reprocesado, cumpliéndose con la exigencia de la Especificación Técnica de las placas acodadas hasta un tercer reciclaje como se indicó en la conclusión 1. La disminución de este parámetro supone una reducción en la resistencia mecánica del material compuesto como consecuencia de rupturas de cadenas moleculares de la poliamida, producida por fuerzas de cizalla que tienen lugar

durante el proceso de inyección, fenómeno éste tanto más acusado cuanto mayor sea el número de reciclajes realizados.

- b. Las entalpías de la materia cristalina del polímero (Δh_f y Δh_{cc}) (Tabla 6.1) van disminuyendo lo que redundará en una reducción del grado de cristalinidad promedio en cada reciclaje del 3%, y denotado por el descenso experimentado por la fase polimórfica α . Por otro lado, las temperaturas de inicio (T_{occ}) y de fin (T_{cc}) de cristalización disminuyen con el número de reciclajes, así como la del inicio de fusión (T_{of}), lo que indica un leve pero progresivo deterioro del polímero.
- c. La temperatura de transición vítrea (T_g) de la matriz (Tabla 6.1), parámetro que limita el empleo del material de las sujeciones en condiciones de seguridad, disminuye progresivamente con el número de reciclajes, con la consiguiente reducción de capacidad de resistencia térmica.

Tabla 6.1.- Parámetros térmicos obtenidos de los diagramas DSC en muestras recicladas hasta tres veces

MUESTRA	Δh_f (kJ/kg)	$\Delta h'$ (kJ/kg)	Δh_{cc} (kJ/kg)	T_g (°C)	T_{occ} (°C)	T_{cc} (°C)	T_{of} (°C)	T_f (°C)
R0	90,07	0,82	89,18	67,4	221,4	224,2	250,1	262,1
R1	85,80	0,27	85,73	65,4	216,1	219,3	248,6	261,8
R2	84,59	1,50	82,50	63,8	214,0	216,3	248,9	262,1
R3	82,39	1,30	80,70	60,2	209,6	212,1	247,7	261,4

- d. En cuanto al refuerzo, el contenido de fibra de vidrio se reduce sensiblemente a medida que se recicla la pieza como consecuencia de la molienda, si bien, su valor se encuentra dentro del intervalo de permisividad establecido por la Especificación Técnica (35±2) %.
- e. Las fibras de vidrio procedentes de placas acodadas defectuosas calcinadas muestran oscurecimiento a un tono rojizo creciente con el número de reciclajes debido a la incorporación de partículas de hierro a partir del primer reciclaje que a 625 °C, temperatura a la que se realiza la calcinación, se oxidan y tiñen el vidrio de las fibras al integrarse en su composición, haciéndose su presencia más acusada conforme se analizan muestras con mayor número de reciclajes. Estas partículas proceden del desgaste y/o rotura de las cuchillas de acero del molino empleado para triturar la abrasiva poliamida reforzada con fibra corta de vidrio, y que se han incorporado al material compuesto en el proceso de reinyección. No obstante, este efecto es inocuo y el material no se ve afectado por ello.

- f. Debido al proceso del reciclaje, la fibra de vidrio sufre una importante atrición y reduce su longitud promedio original (en torno a 211 μm , Figura 6.5). Éste es un parámetro geométrico esencial para mantener la eficacia de refuerzo, sobre todo si la interfase entre la matriz y la fibra se daña por el efecto del triturado. Se ha determinado que el efecto de realizar hasta tres reciclajes (R3) supone una reducción del 30 % de la longitud promedio de la fibra original. En general, la rotura de fibras genera la formación de un mayor número de extremos de fibras más cortas que, además de estar desprovistas de agente adherente, generan mayor número de discontinuidades y potenciales nucleaciones de defectos en el material compuesto reciclado.

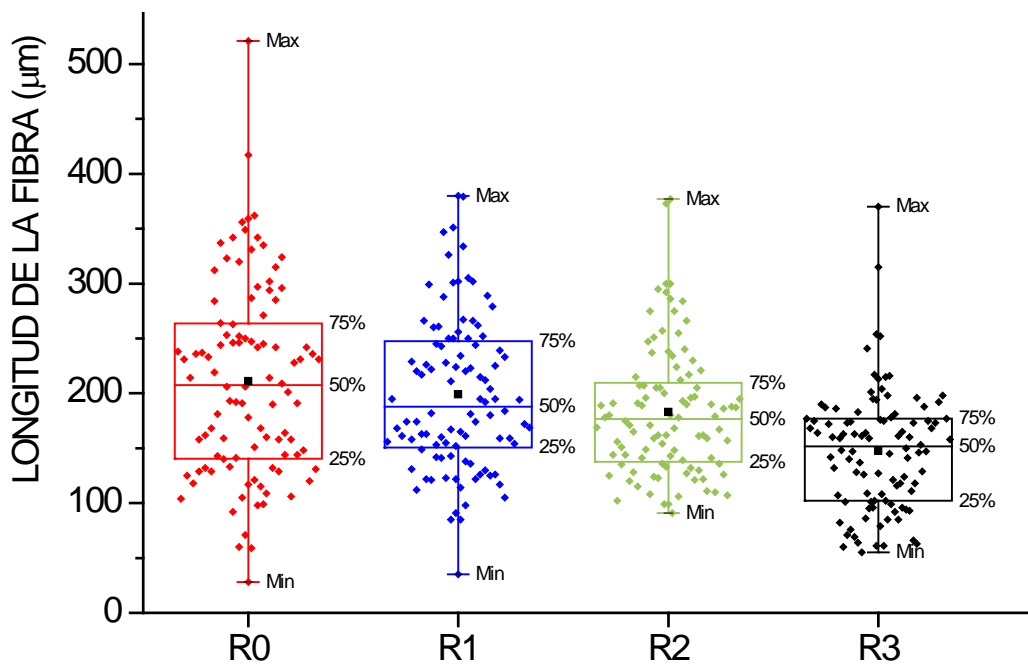


Figura 6.5.- Distribución de la longitud de la fibra de vidrio

- g. La orientación de las fibras (β) es un parámetro esencial que, al igual que la longitud de fibra, determina una óptima transferencia de carga fibra-matriz y resistencia mecánica. La desorientación en la re-inyección va aumentando con el número de reciclajes (Figura 6.6), como consecuencia, no sólo por el acortamiento de la fibra que produce una relación (diámetro/longitud) cada vez mayor, sino también por la disminución de la viscosidad medida que favorece el fenómeno.

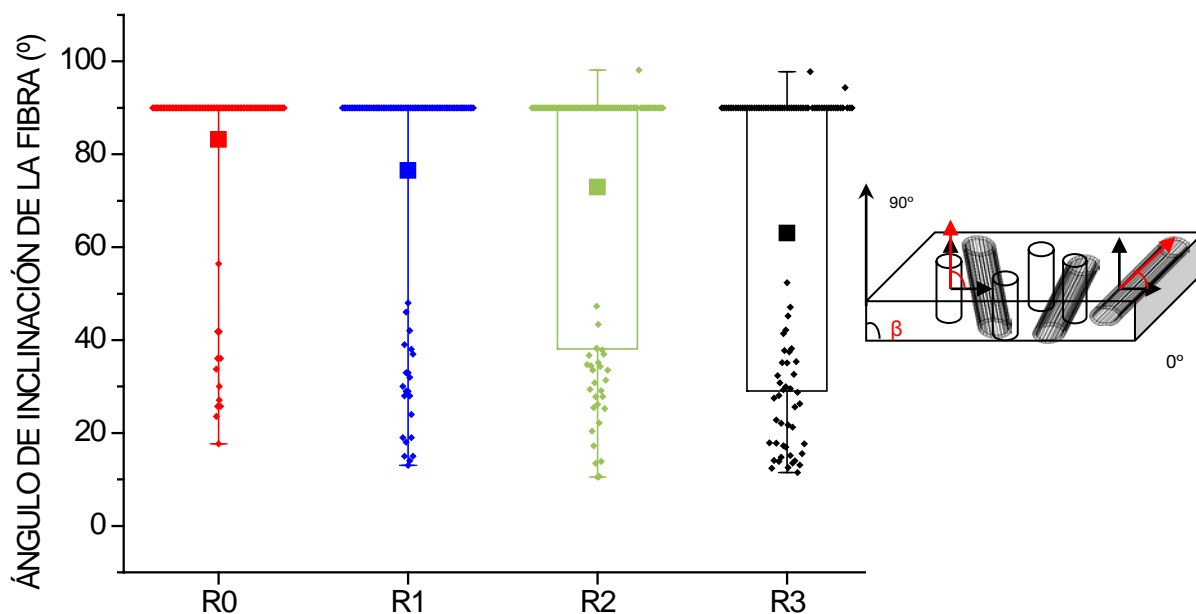


Figura 6.6.- Inclinación de las fibras en función del grado de reciclaje

- Se puede advertir que los resultados alcanzados en el cálculo de la resistencia a la fatiga LOCATI de las placas acodadas mostrando su disminución con el proceso de reciclaje, son coherentes con los obtenidos en el análisis físico mediante el número de viscosidad y el análisis térmico, usando la técnica DSC, para la determinación de la temperatura de transición vítrea. En la Figura 6.7 se puede observar la interrelación de estas tres variables. Por lo tanto, si la componente de la temperatura de transición vítrea disminuye con el proceso de reciclaje, supuesto un correcto proceso de reinyección y compactación del material, el fallo por fatiga térmica será dominante, ya que esta temperatura crítica se puede alcanzar con menor número de ciclos [167]. Luego es posible establecer una relación entre la temperatura de transición vítrea y la resistencia a la fatiga, de manera que si disminuye la temperatura de transición vítrea, aquélla también, al igual que la vida útil del componente.

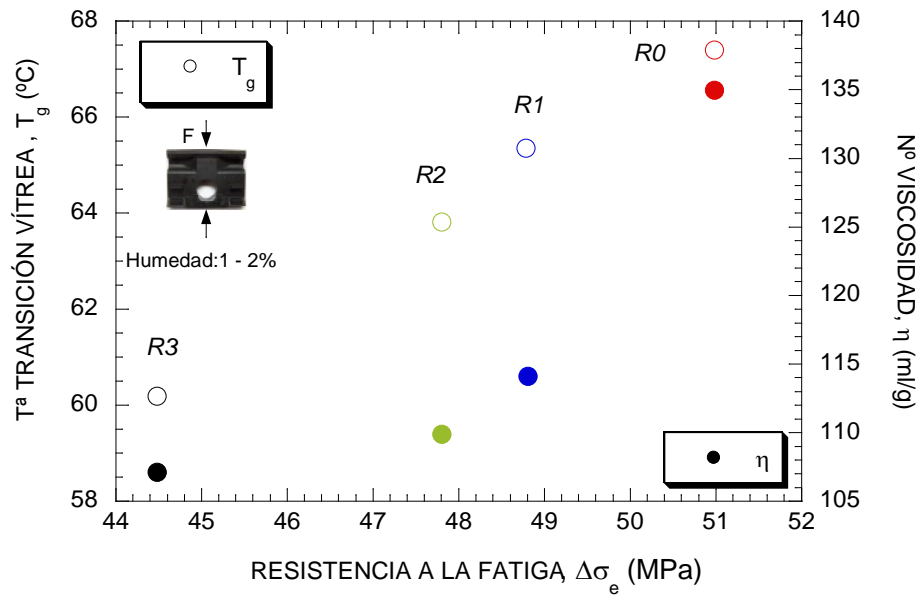


Figura 6.7.-Relación de la resistencia a la fatiga con la temperatura de transición vítrea y el número de viscosidad

5. Por otra parte, el comportamiento del material procedente de la vía, que acusa una historia térmico-ambiental y mecánica previa, desechado en servicio tras varios años de funcionamiento, señala que realizar más de un reciclaje no sería adecuado para reutilizarlo de nuevo en vía. Esta afirmación se encuentra en consonancia con los valores obtenidos en la caracterización física del número de viscosidad del material procedente de vía (V) (Figura 6.8) donde se aprecia que, más de una operación de reciclaje provoca una disminución relevante de la viscosidad que la deja fuera de Especificación cuyo efecto, como ya se observó para el material defectuoso (D), se refleja directamente en la caída de las propiedades mecánicas, mermando el comportamiento en servicio. Es de destacar el efecto nocivo de los Rayos UV que sobre la superficie del material ejercen tras su prolongada exposición después de años de servicio, denotado por el valor R0VS del gráfico de la Figura 6.8.

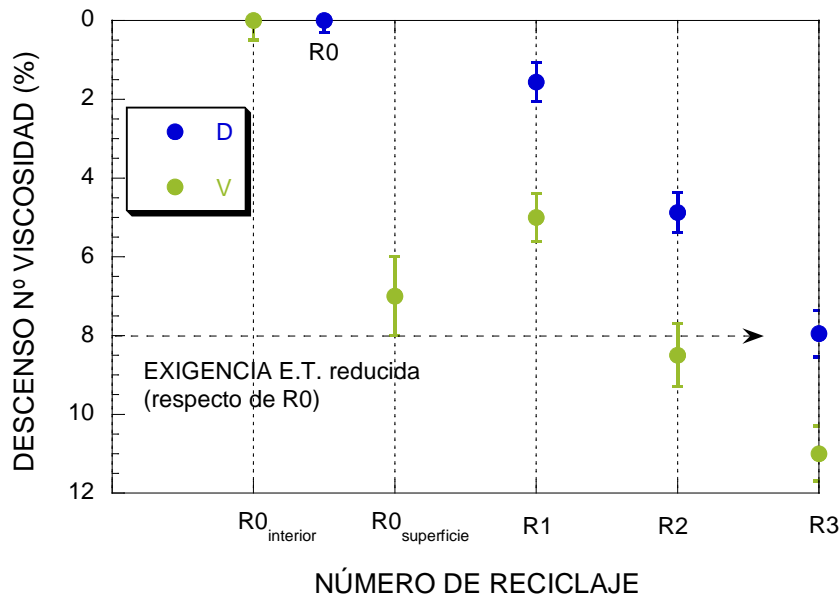


Figura 6.8.- Comparativa del número de viscosidad de las placas defectuosas (D) y de vía (V)

- La exposición ambiental y la historia mecánica previa provocan una disminución similar del grado de cristalinidad que un primer proceso de reciclaje medido en placas defectuosas (D) y, sin embargo, los efectos del envejecimiento se acentúan más en las transiciones térmicas de temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de cristalización (T_{cc}) (Figura 6.9).

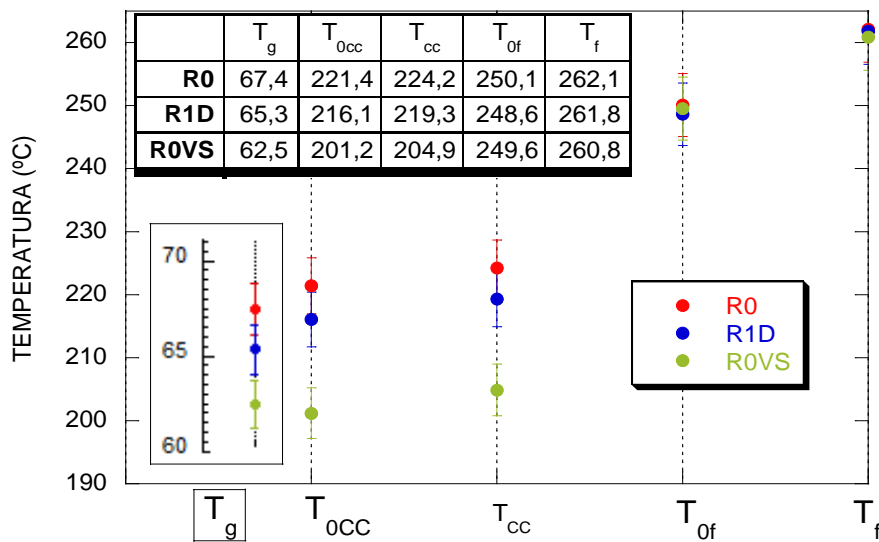


Figura 6.9.- Comparativa de las temperaturas características obtenidas del diagrama DSC

- Los ensayos mecánicos de tracción realizados sobre probetas de material seco muestran con respecto del material patrón una importante caída de la resistencia, cercana al 24 % para el material reciclado defectuoso y del 28 % para el de vía (Figura 6.10). Bajo cargas cíclicas, que deberían generar incrementos térmicos, el material reciclado muestra una disminución de su resistencia a la fatiga (Figura 6.11), medida a través del método LOCATI

en tracción sobre material seco, del 6,6 % para el material reciclado defectuoso y del 13 % para el de vía. No obstante, durante el ensayo de fatiga acelerada no se ha alcanzado la temperatura de transición vítrea en ningún caso, luego la rotura se ha producido por fallo mecánico, determinándose que el material en cualquiera de las condiciones contempladas, Referencia o Patrón, Reciclado Defectuoso o de Vía admite bajo cargas cíclicas una deformación máxima bajo la que se alcanzan las condiciones críticas de rotura del $1,2 \pm 0,1$ %.

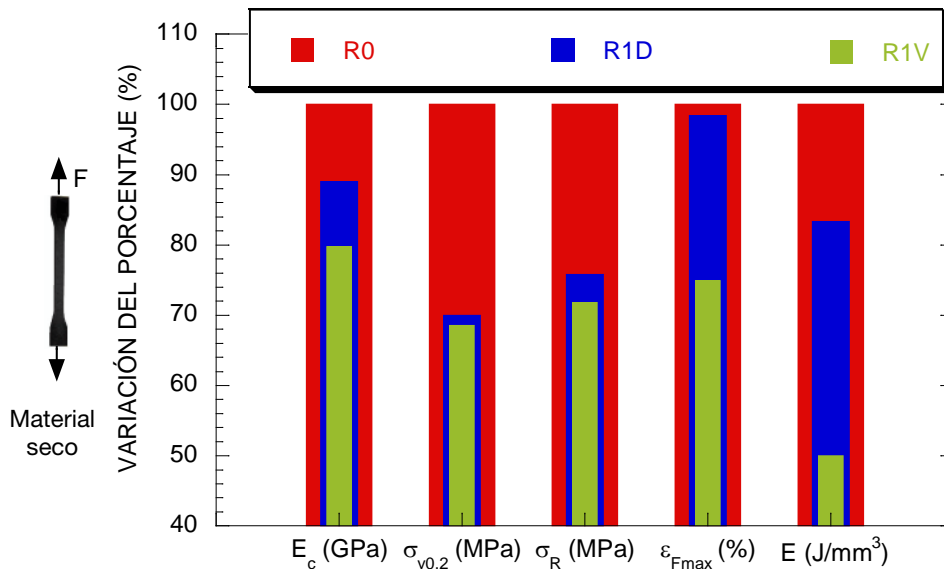


Figura 6.10.- Comparativa de los parámetros de tracción respecto al patrón (R0)

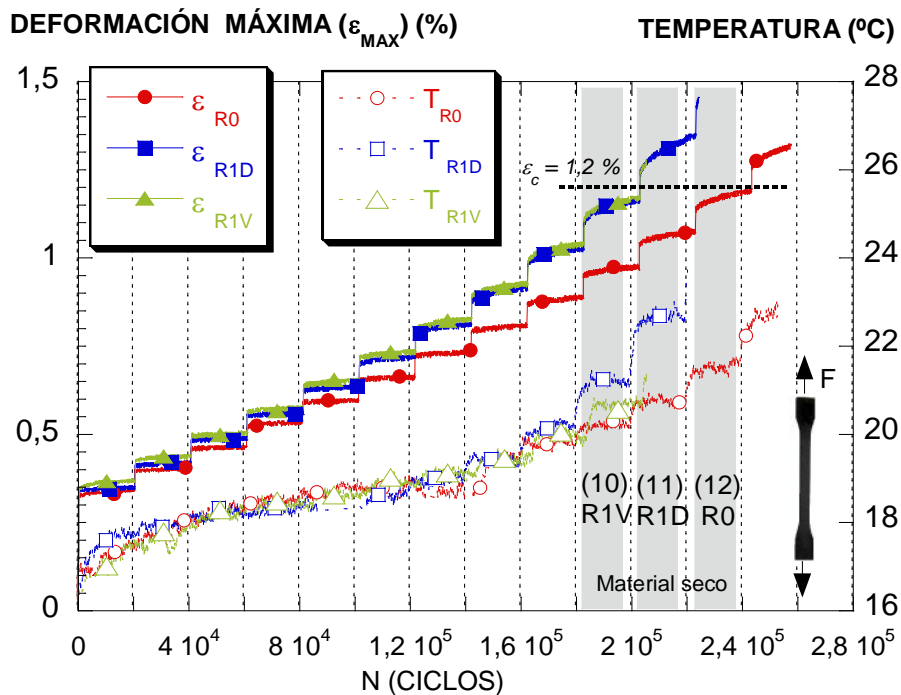


Figura 6.11.- Evolución de la deformación máxima y la temperatura durante el ensayo de fatiga LOCATI a tracción

8. En la representación de la resistencia al impacto Charpy frente a la temperatura (Figura 6.12) se han obtenido importantes diferencias en la temperatura de transición entre el comportamiento frágil-dúctil, definida mediante el criterio T_B (1/4) [155], de aproximadamente 55°C para el material de referencia, 127°C para el defectuoso y 110°C para el de vía. Estos valores fueron refrendados con las observaciones específicas realizadas con el MEB de las superficies de fractura de las probetas ensayadas.

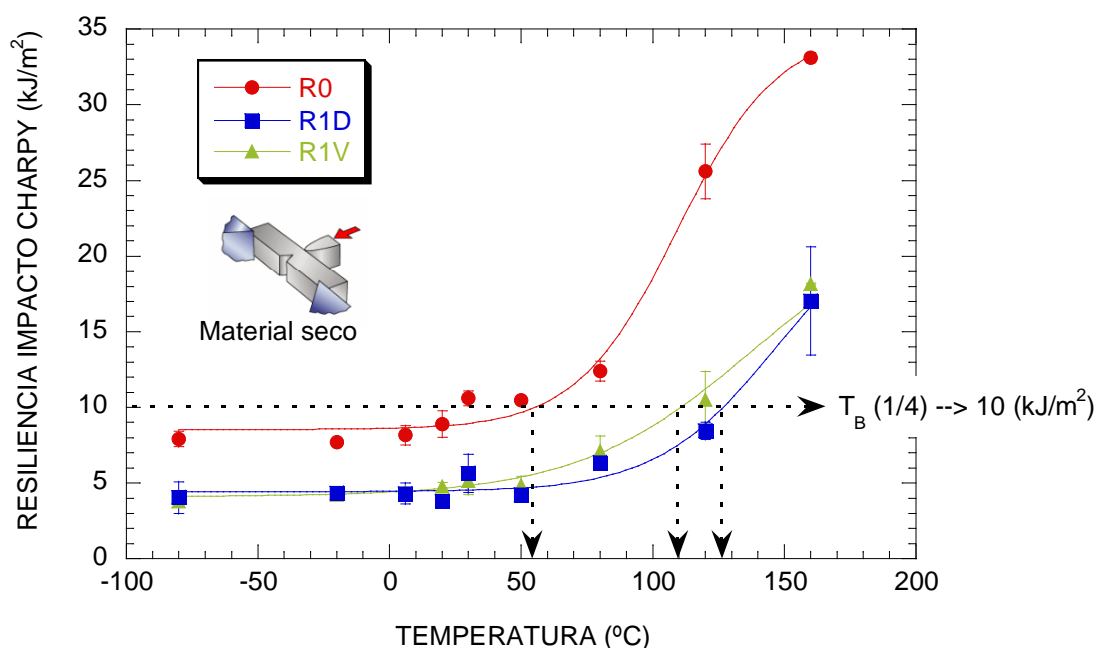


Figura 6.12.- Curvas resiliencia impacto Charpy-Temperatura

9. Los ensayos mecánicos de compresión realizados sobre placas acodadas recicladas en una ocasión con material procedente tanto de Vía como Defectuoso recogidos en la Especificación Técnica muestran que cumplen con lo especificado holgadamente (Figura 6.13). Bajo cargas cíclicas los resultados muestran una disminución de la resistencia a fatiga, medida a través del método LOCATI en compresión sobre material con una humedad en equilibrio comprendida entre el 1 y 2 %, según Especificación, (Figura 6.14), del 4 % para el material reciclado defectuoso y del 6,4 % para el de vía. En este caso, sí se han alcanzado las temperaturas de transición vítrea en todas las condiciones, por tanto la rotura se ha producido de forma combinada por fallo térmico y mecánico. Se ha determinado que para el material en placa, independientemente de su calidad (Patrón, Defectuoso o Vía), la máxima deformación admitida bajo la que se alcanzan las condiciones críticas es del $2,1 \pm 0,1$ %.

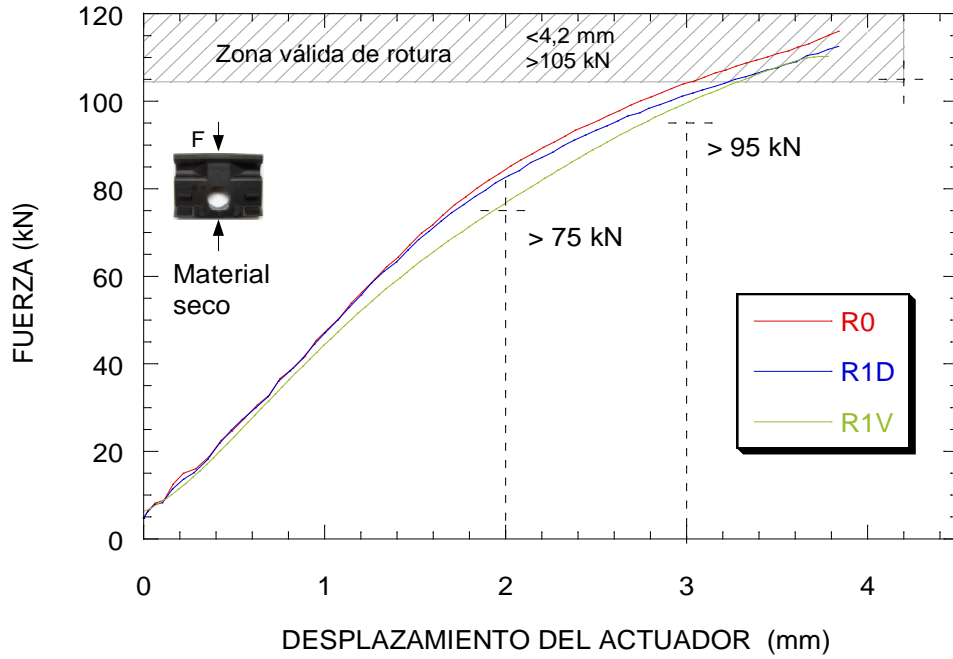


Figura 6.13.- Comparativa de los resultados del ensayo de resistencia al impacto (RICLR) de las placas

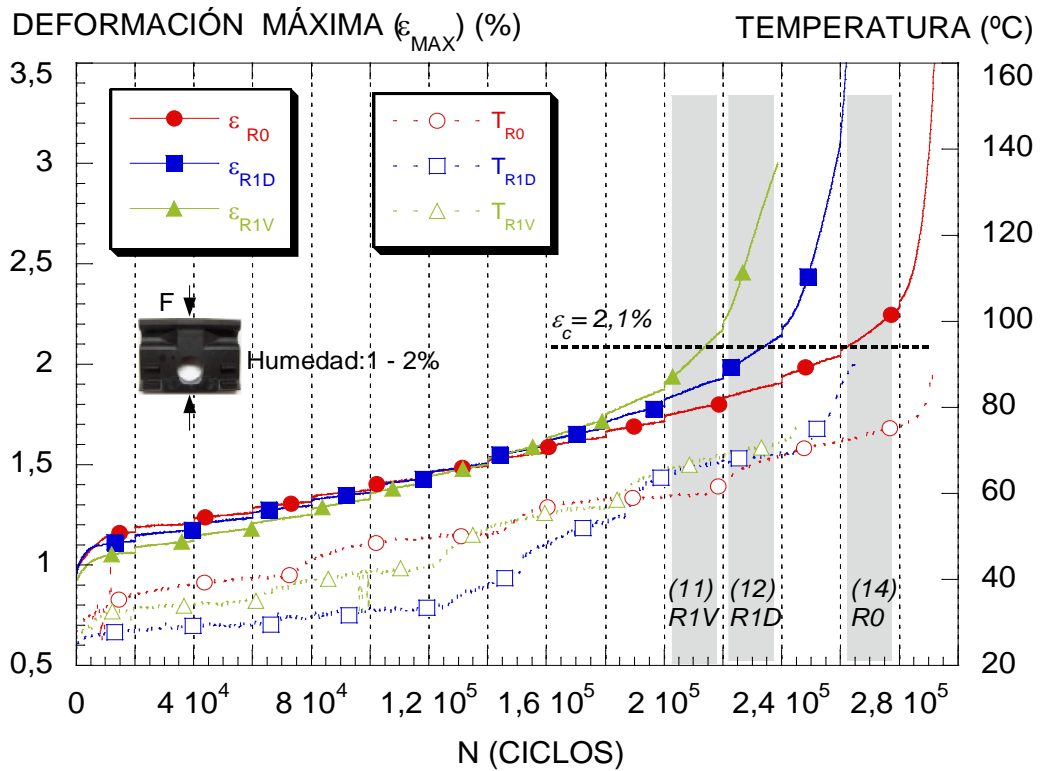


Figura 6.14.- Evolución de la deformación máxima y la temperatura durante el ensayo de fatiga LOCATI a compresión

10. La caracterización eléctrica realizada conforme a la Especificación Técnica de ADIF que simula condiciones atmosféricas adversas sobre las placas acodadas inyectadas con material reciclado procedente de vía y piezas defectuosas mostró que los valores

registrados garantizan su idoneidad y utilización en condiciones de seguridad desde el punto de vista de su aislamiento eléctrico (Figura 6.15).

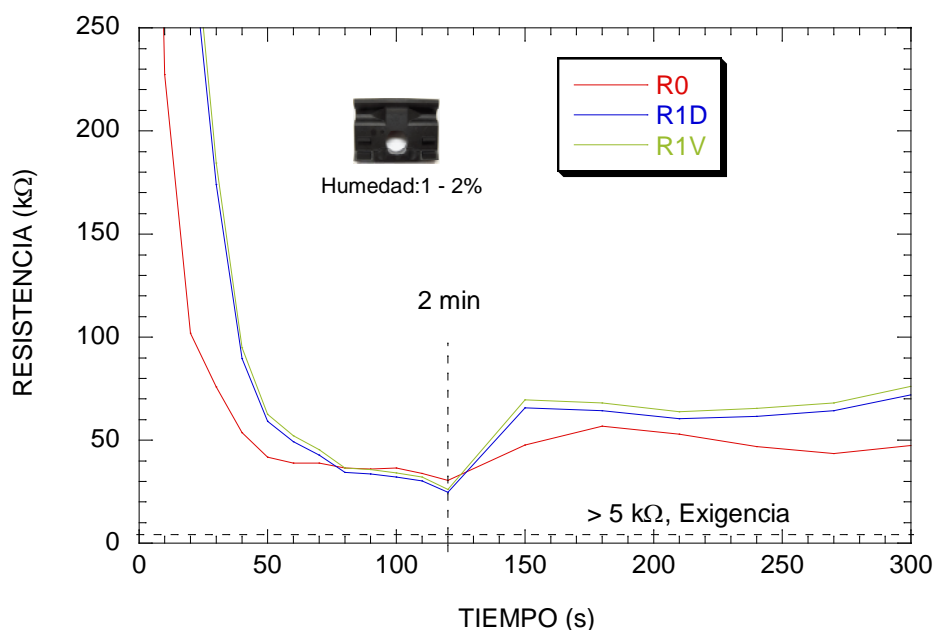


Figura 6.15.- Resistencia eléctrica de las placas acodadas

11. El conjunto de las técnicas experimentales utilizadas deja constancia de la presencia de impurezas aisladas de hierro en el material reciclado. Estas partículas residuales en las placas acodadas recicladas defectuosas proceden del desgaste de las cuchillas del molino triturador. Por otro lado, las partículas férricas en las placas acodadas recicladas de vía se encuentran en mayor concentración ya que, además de tener su origen en el desgaste de las cuchillas del molino triturador, también proceden de los productos de oxidación del carril expuesto a la intemperie, elemento que está en contacto con las placas acodadas en vía. Este óxido queda incrustado en la superficie de las placas acodadas de vía y al reciclarlas pasan a formar parte del volumen de las impurezas presentes en la placa acodada final. El óxido de hierro no es estrictamente higroscópico, pero puede llegar a absorber agua en forma de grupos hidroxilo (- Fe - OH) [66]. Esta pseudo-higroscopicidad de los compuestos de hierro podría alterar el comportamiento global del refuerzo del material compuesto de la placa acodada, además de actuar como inclusiones que aportan discontinuidades o heterogeneidades en el mismo. Para las fibras de vidrio, estas impurezas proporcionan una tonalidad residual (roja) y pueden producir un posible aumento de la conductividad térmica de la fibra sin que esta peculiaridad influya negativamente en sus aspectos mecánicos.
12. La porosidad observada por el MEB en la zona de la placa donde se produce la línea de soldadura de material frío y que condiciona la debilidad estructural local, se manifiesta en forma de estría cuando se observa macroscópicamente a través de la técnica radiográfica

(Ver Figura 6.16. Estos defectos son ocasionados por la presencia de impurezas que dificultan el flujo del material en la reinyección, hecho verificado por el fabricante de las placas durante su fase de fabricación, y actúan debilitando la estructura de la placa acodada.

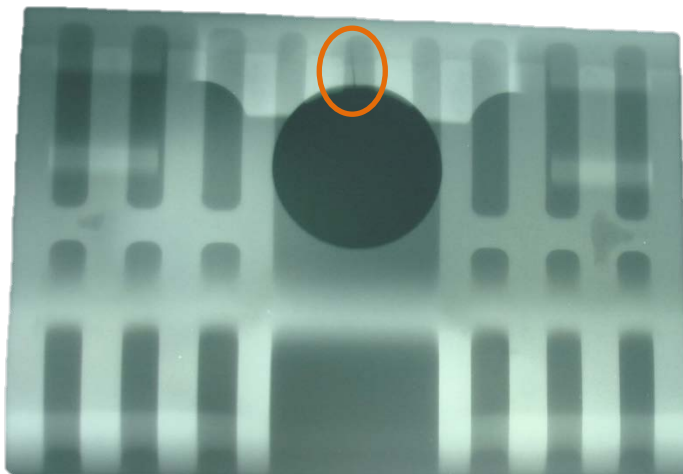


Figura 6.16.- Radiografía de una placa acodada con estría en la línea de soldadura debido a la porosidad

13. Las sustituciones parciales, que incorporan mezclas constituidas a partir de diferentes dosificaciones de material de vía y defectuoso con material de granza pura, mejoran los parámetros mecánicos medidos en los ensayos establecidos en la Especificación Técnica de las placas acodadas (Figura 6.17 y Figura 6.18). En estas condiciones se minimiza la presencia de impurezas y, por tanto, el de estrías en la zona de soldadura de las placas acodadas.

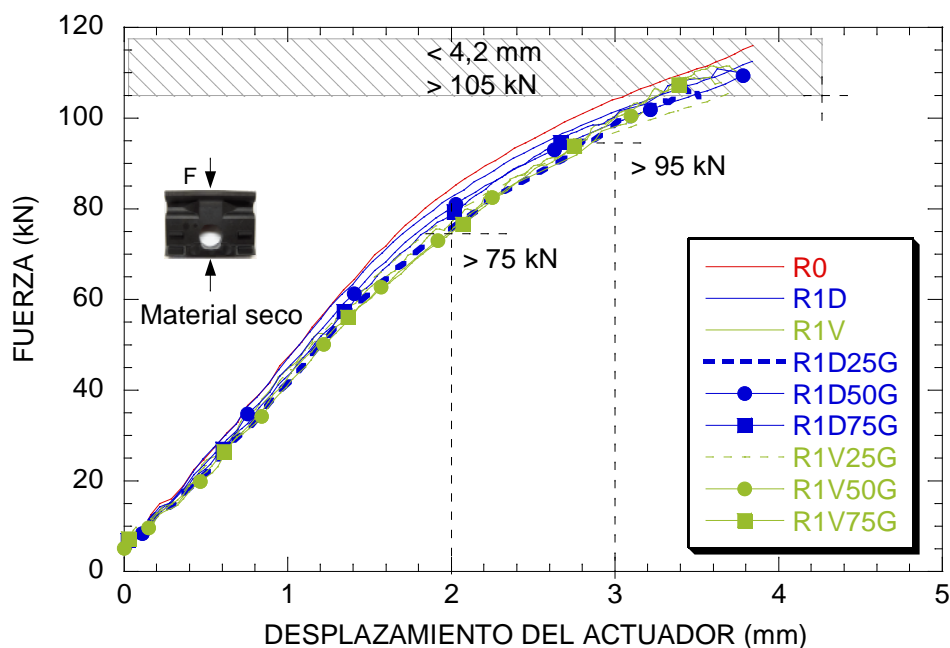


Figura 6.17.- Ensayo de resistencia al impacto (RICLr) de placas con sustituciones

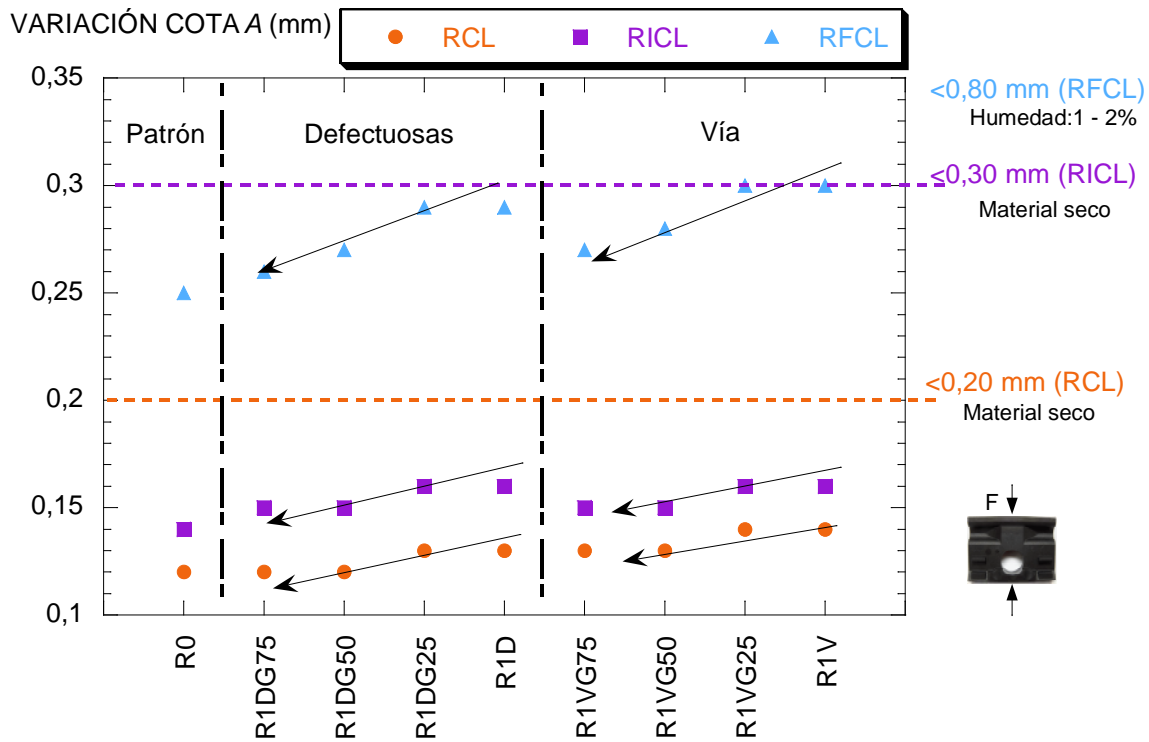
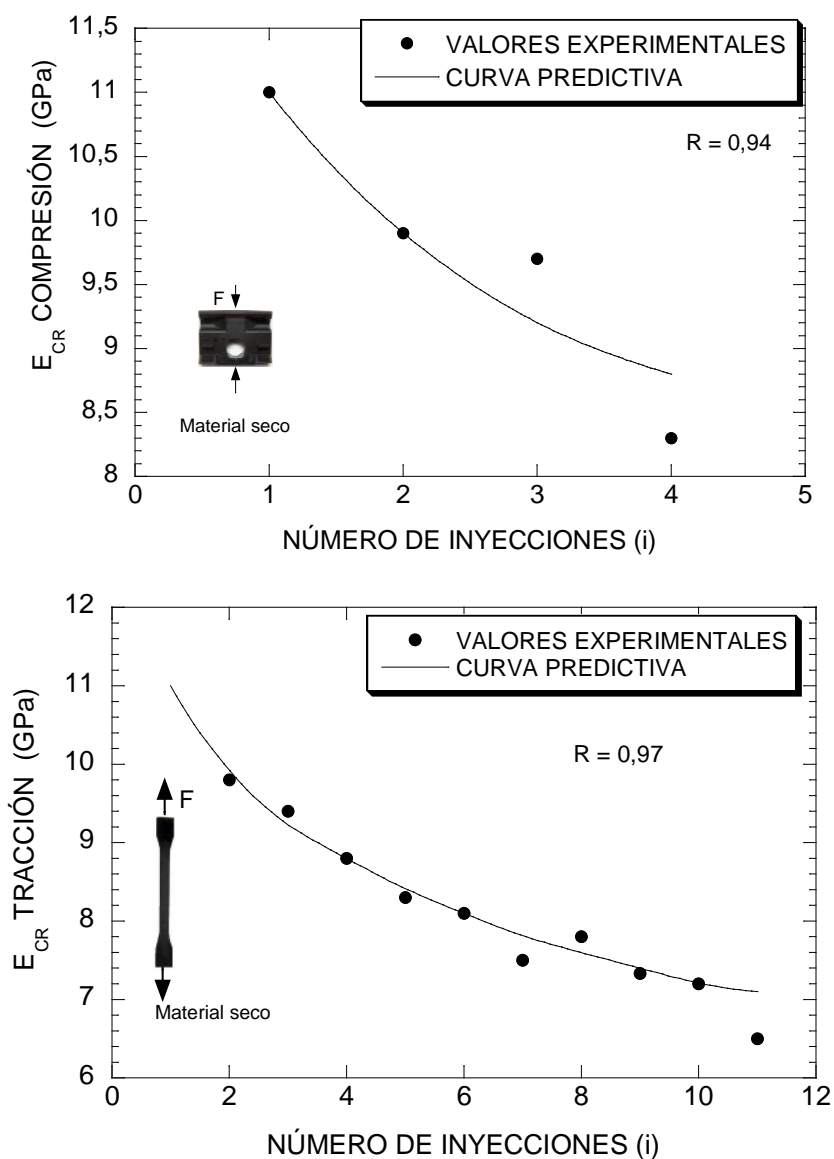


Figura 6.18.- Comparativa de la variación de la cota A en los ensayos recogidos en la Especificación de las placas

14. Se ha determinado un modelo que predice el módulo de elasticidad del material compuesto reciclado, E_{CR} , parámetro que establece los condicionantes de su comportamiento mecánico general, en régimen estático y dinámico, con un alto coeficiente de aproximación a los valores reales experimentales. Las expresiones calculadas se encuentran dependientes del número de inyección, en el caso de condiciones estáticas (Figura 6.19), y del número de inyección y de la temperatura superficial, en caso de condiciones dinámicas de fatiga (Figura 6.20).

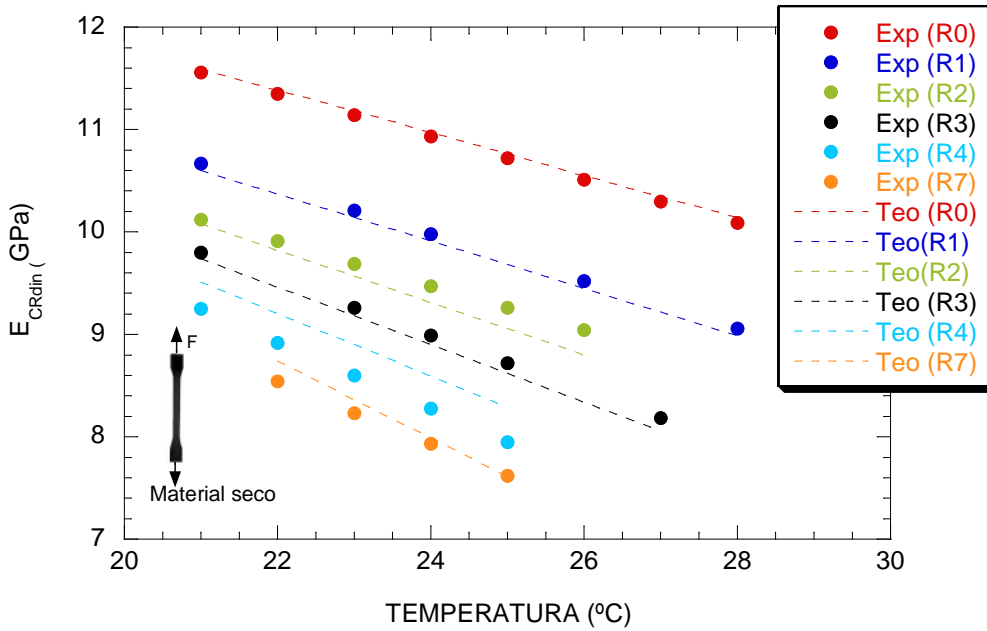
El modelo analítico estudiado tiene en consideración los efectos asociados a la fibra como su desorientación y acortamiento durante el proceso de reinyección así como la eficacia del agente adherente en la interfase fibra – matriz, ya evaluado por otros autores [152], [75]- [165]. En esta tesis el modelo desarrollado contempla además, como novedad, el efecto de la degradación de la matriz polimérica y su influencia en el comportamiento del material compuesto mediante la variación del número de viscosidad y la variación de la temperatura superficial del material. Asimismo se ha obtenido la relación entre los módulos de elasticidad estático y dinámico mediante la introducción de un coeficiente dinámico dependiente del número de inyecciones (i) y de la temperatura (T) (C_{din}). No obstante, se ha establecido que el factor de acortamiento de la longitud de la fibra, es el parámetro más variable y, por lo tanto, el que mayor efecto ejerce sobre la pérdida de capacidad resistente del material compuesto reciclado.



$$E_{CR(i)} = \left[E_f \cdot V_f \cdot \left(\frac{C_{Li} + C_{\beta i}}{2} \right) + E_m \cdot V_m \cdot \left(\frac{C_{iF} + C_{Tgi}}{2} \right) \right] \cdot B$$

$$E_{CR(i)} = \left[\frac{72,5 \cdot 0,19 \cdot \frac{(1,03 - 0,45 \log i) + (1,01 - 0,36 \log i)}{2} + 3,5 \cdot 0,81 \cdot \frac{(0,9 - 0,095 \tanh(1,44 - 6,21/i)) + (1,01 - 0,16 \log i)}{2}}{2} \right] \cdot 0,65$$

Figura 6.19.- Expresión predictiva del módulo de elasticidad en régimen estático para material seco



$$E_{CRdin(i,T)} = \left[E_f \cdot V_f \cdot \left(\frac{C_{Li} + C_{\beta i}}{2} \right) + E_m \cdot V_m \cdot \left(\frac{C_{i^c} + C_{Tgi}}{2} \right) \right] \cdot B \cdot C_{din}$$

$$E_{CRdin(i)} = \left\{ \left[\frac{72,5 \cdot 0,19 \cdot \frac{(1,03 - 0,45 \log i) + (1,01 - 0,36 \log i)}{2} + 3,5 \cdot 0,81 \cdot \frac{(0,9 - 0,095 \tanh(1,44 - 6,21/i)) + (1,01 - 0,16 \log i)}{2}}{1,33 + 0,12(i) - [0,01 - 0,004 \cdot (i)] T} \right] \cdot 0,65 \right\}$$

Figura 6.20.- Expresión predictiva del módulo de elasticidad en régimen dinámico a esfuerzos de tracción para material seco

6.1.2.- DESDE UN PUNTO DE VISTA TECNOLÓGICO/INDUSTRIAL

Por tanto, el “nuevo material” obtenido procedente del reprocesado de las placas acodadas necesita unos parámetros óptimos de inyección levemente diferentes para poder obtener placas cuyo comportamiento verifique los protocolos de control establecidos por la Especificación Técnica. Se ha observado que bajo condiciones de trabajo para las cuales el material es sometido a esfuerzos que no favorecen importantes aumentos térmicos, el empleo de placas acodadas recicladas hasta en tres ocasiones con material procedente de placas denominadas defectuosas (sobrantes y mazarotas del moldeo y, en cantidad minoritaria, piezas que no superan controles de calidad), sería viable. En este sentido, se puede apuntar que las placas acodadas inyectadas con material retirado de la vía, por diversas causas ajenas a su funcionalidad (renovaciones, descarrilamientos, etc.), se puede reutilizar para la misma

aplicación a la que había sido destinado en origen, una única vez. El daño ambiental y mecánico sufrido en servicio genera un descenso de resistencia mecánica acusada incompatible con los niveles de seguridad que estas piezas de alta responsabilidad deben ofrecer. Otra causa de debilidad añadida es la que aportan las impurezas de origen férrico procedentes del desgaste de las cuchillas del molino triturador y de los carriles de la vía. Si estas partículas no se eliminan durante el proceso de lavado se acumulan principalmente en la línea de soldadura del material, actuando como concentradores de tensiones que debilitan aún más esta zona crítica de la pieza. Otro punto a considerar que afecta directamente a la línea de soldadura, es la precaución de eliminar las pequeñas partículas de polvo de poliamida que generan huecos o poros localizados en la misma. Además los aditivos que en origen se incorporan al material como antioxidantes para prevenir su degradación a alta temperatura durante la inyección, no son añadidos en este proceso de reciclado por lo que su reprocesado incrementa el deterioro. Sin embargo, estos condicionantes perjudiciales se minimizan realizando sustituciones parciales con material virgen mejorando notoriamente sus propiedades.

En el *Capítulo 1*, en el apartado de la justificación del trabajo se expuso un cálculo aproximado del ahorro económico, en materia prima, que supondría la recuperación de las placas acodadas de sujeción para la reutilización de las mismas por kilómetro, si fuera posible recuperar el 100% de las placas. Este ahorro económico ascendería a la considerable cantidad de aproximadamente 5.000 euros. Sin embargo, también hay que tener en consideración que la recuperación del material de vía para ser reciclado supondría una serie de operaciones generales como el desmontaje de las placas acodadas de la traviesa, el transporte de las mismas al centro de reciclaje, la limpieza y el secado, la trituración y, por último, el transporte a la industria inyectora transformadora del plástico. Si se compara con el sistema actual de retirada de material usado en vía, se entiende que las acciones de desmontaje de las placas acodadas y el transporte, bien a una zona de acopio para su almacenaje o directamente a un vertedero, no se imputarían a la recuperación del material, lo mismo que el transporte a la industria de transformación pues sería el mismo que recorriera la materia prima si la comprasen virgen, si bien el transporte depende de la distancia que haya de recorrer. Luego las operaciones adicionales atribuidas al proceso de recuperación serían las de limpieza, secado y su posterior, trituración. En este sentido, un valor orientativo del coste de reciclar el plástico lo aporta una empresa catalana que confirma un precio de venta de 1,5 euros el kilogramo de material polimérico reciclado, precio en el que se incluye la recogida, el transporte a la planta de reciclado y la trituración. Teniendo en consideración ese valor aproximado de venta de 1,5 euros/kg de material reciclado, el coste de la materia prima para la fabricación de las placas acodadas A2 por kilómetro ascendería a 2.500 euros, que equivaldría casi a la mitad del coste con materia virgen.

No obstante, el carácter ingenieril de este material y su elevado coste deben de ser tomados en consideración para ser recuperado y reciclado de tal modo que, a pesar de sus pérdidas de prestaciones a medida que aumenta el grado de reciclado, pueda ser empleado en aplicaciones que no requieran soportar altos esfuerzos dinámicos ni elevadas temperaturas que pudieran comprometer la integridad del componente que constituya. La utilización del material reciclado dependerá del grado de exigencia definido por las especificaciones del producto final moldeado por inyección y la comprobación correspondiente.

6.1.3.- RESUMEN DE ACTIVIDADES Y RESULTADOS

En el esbozo que se presenta a continuación se resume de forma esquemática todas las actividades llevadas a cabo en esta tesis y los resultados alcanzados.

OBJETIVO

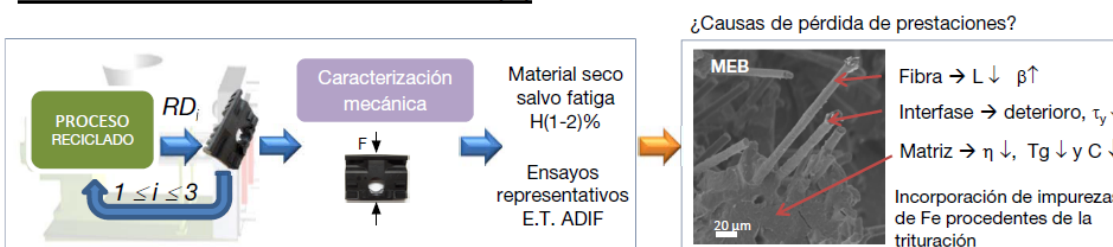


Rechazo → Material reciclado de forma reiterada



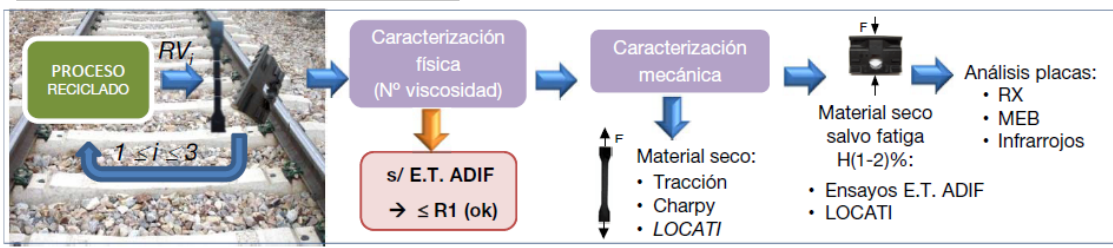
s/ E.T. ADIF, viscosidad → ≤ R3 (ok)

Rechazo → "PLACAS DEFECTUOSAS" (D)



s/ E.T. ADIF → ≤ RD3 (ok)

Renovación → "PLACAS DE VÍA" (V)



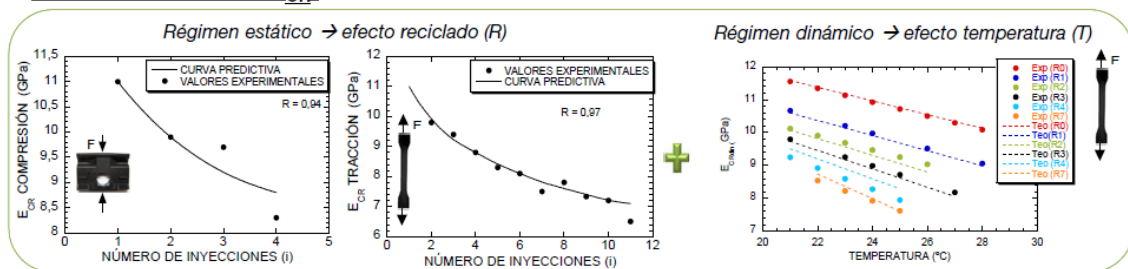
s/ E.T. ADIF ≤ RV1 (ok)
Impurezas de Fe del carril + envejecimiento UV

Reinyección (D) y (V) + % granza virgen (G)



Modelo predictivo (E_{CR})

Material (RD) seco:



6.2.- TRABAJO FUTURO

Las líneas de continuación de este trabajo de investigación se han estructurado, asimismo, desde dos puntos de vista.

6.2.1.- DESDE UN PUNTO DE VISTA CIENTÍFICO

Las técnicas de microscopía electrónica u óptica, utilizadas en la elaboración de esta tesis, permiten ver imágenes en dos dimensiones de la superficie o de secciones delgadas de la muestra. Sin embargo, en la mayoría de los casos no pueden obtenerse conclusiones en cuanto a la estructura tridimensional original de los objetos a partir de información en dos dimensiones. Si bien se podría alcanzar información tridimensional de la estructura, realizando secciones delgadas del material que pudieran visualizarse en el microscopio óptico para después interpolar la información bidimensional en un modelo estructural en tres dimensiones. Sin embargo, esta metodología es complicada y laboriosa, pudiendo verse alterada la propia estructura de la pieza por las técnicas de preparación. Por otro lado, un sistema de rayos X convencional (radiografía) produce proyecciones en dos dimensiones de la estructura tridimensional completa del objeto, pero en una única proyección bidimensional. Esta limitación de la radiografía puede ser superada por la tomografía axial computarizada (TAC) de rayos X, que se basa en una serie de proyecciones radiográficas tomadas a diferentes ángulos que son procesadas por algoritmos, permitiendo la reconstrucción de la estructura interna de la muestra observada y su posterior análisis de forma no destructiva. Esta técnica no requiere, además, preparación de muestra o fijación química.

Uno de los estudios propuestos para continuar y completar la línea de investigación de esta tesis es un análisis más detallado de la estructura interna de la poliamida reciclada, esto es, de la distribución y orientación de la fibra, distribución de la porosidad e impurezas, mediante esta técnica de tomografía. La reciente adquisición de un microtomógrafo de rayos X de sobremesa Skyscan 1172 de Bruker que permite alcanzar una resolución de 5 μm , correspondientes a un tamaño de voxel (elemento de volumen) de $1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3$, por parte de LADICIM, hace posible llevar a cabo este análisis. Un avance del estudio se puede apreciar en la microtomografías de la Figura 6.21 y Figura 6.22 de unas muestras de probetas de tracción de las condiciones R1 y R10, respectivamente.

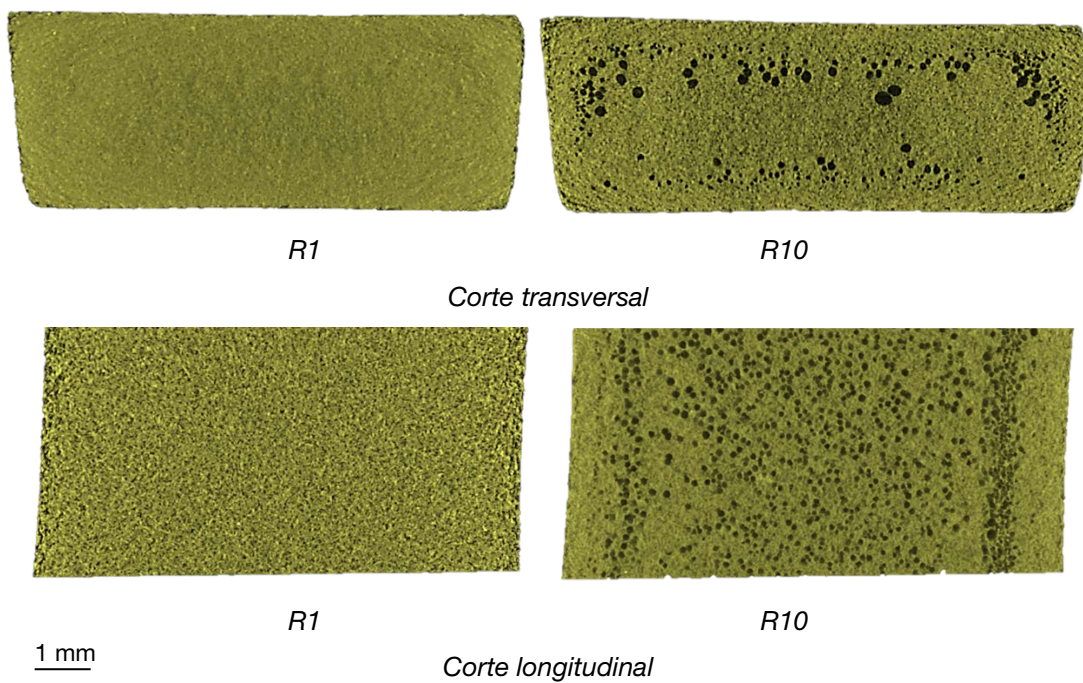
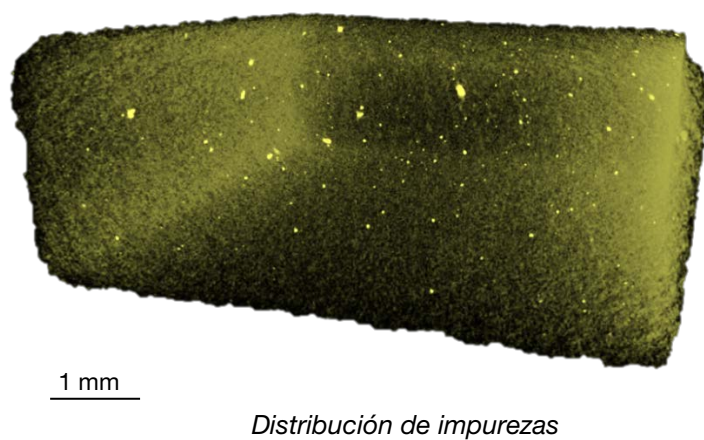
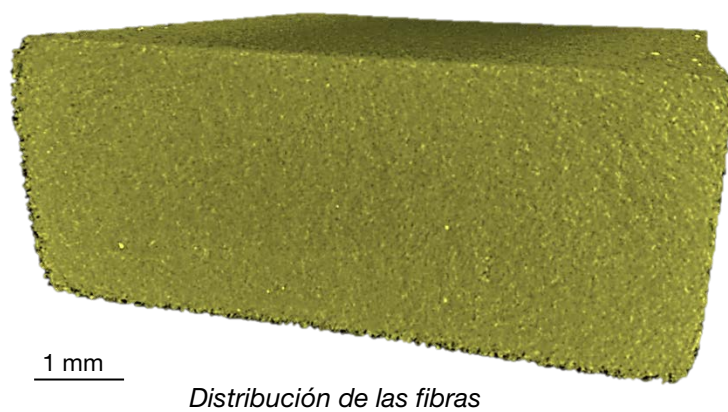
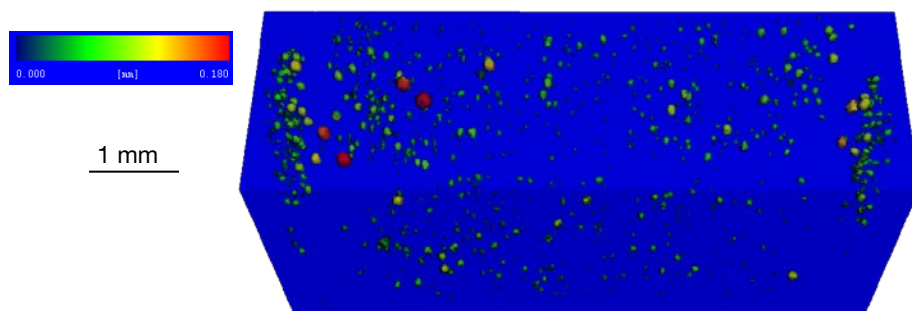


Figura 6.21.- Imágenes obtenidas mediante micro-CT de una sección de probeta normalizada de tracción del primer (R1) y décimo reciclaje (R10)





Distribución de poros por tamaño

Figura 6.22.- Imágenes obtenidas mediante micro-CT de una sección de probeta normalizada de tracción del décimo reciclaje (R10)

Otra propuesta sería realizar el estudio de la poliamida reciclada añadiendo diferentes dosificaciones de granza virgen con un mayor porcentaje en peso de fibra corta de vidrio que la que se ha utilizado en esta investigación, es decir mayor del 35%, para intentar compensar la pérdida de eficacia del refuerzo. Paralelamente, se podría llevar a cabo el mismo estudio pero esta vez, añadiendo agentes antioxidantes u otros aditivos que compensasen o evitasen la disminución del número de viscosidad y la pérdida del agente adherente. En este caso, sería necesario conocer la viabilidad desde un punto de vista económico puesto que son estos agentes, los que encarece el precio de la materia prima.

Otro proyecto podría ir encaminado a un estudio más ambicioso de la predicción del módulo de elasticidad mediante la adaptación del modelo de Templeton desarrollado en esta Tesis. El análisis llevado a cabo abarca la predicción de la poliamida reciclada en estado seco, sin embargo, sería ventajoso conocer los valores del módulo de elasticidad de la poliamida reciclada con una humedad relativa en equilibrio entre 1-2 % puesto que las placas se colocan en vía con ese rango de humedad.

6.2.2.- DESDE UN PUNTO DE VISTA TECNOLÓGICO/INDUSTRIAL

Como ya se detalló en el *Capítulo 2* de la presente tesis, existe otro constituyente de la sujeción elástica VM que está conformado con poliamida 6.6 reforzada con un 35% en peso de fibra corta de vidrio. Este elemento es la vaina embebida en el hormigón del sistema de anclaje que garantiza el mantenimiento del par de apriete del sistema de sujeción durante su vida útil. Si bien este inserto no aportaría la materia prima reciclada recuperada de la vía al encontrarse encajado en la traviesa, pero si se podría realizar el estudio de su reinyección con el material reciclado procedente de las placas acodadas siguiendo las directrices establecidas en la Especificación Técnica correspondiente [168].

Por otro lado, en la sujeción del carril a la traviesa existe otro elemento denominado placa elástica de asiento, ya descrita también en el *Capítulo 2*, inyectada con un material

termoplástico elastómero. La materia prima de este tipo de caucho se encuentra alrededor de los 6 euros/kg, un precio que justifica por sí mismo la necesidad del reciclado del mismo. El estudio llevado a cabo en esta tesis puede servir de base para establecer las pautas del proceso de reciclaje de la placa elástica de asiento.

Durante el trazado de la vía férrea se hayan otros elementos fabricados con materiales poliméricos como son tapas de registro, canaletas para cableado, señalizaciones o sistemas para superficies de vía en pasos a nivel (Figura 6.23). Además de ser susceptibles de ser reciclados cuando finaliza su vida en servicio, el material reciclado procedente de las placas acodadas puede ser destinado a la fabricación de estos elementos al tratarse de piezas con menos exigencias mecánicas.



Figura 6.23.- Superficie polimérica de vía en un paso a nivel

CAPÍTULO 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. H. Bowyer and M. G. Bader, "On the re-inforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibres," *Journal of Materials Science*, vol. 7, no. 11, pp. 1315-1321, 1972.
- [2] Gobierno de Mendoza. Dirección general de escuelas. (2005) Noticias tecnológicas. Historia del plástico. Portal educativo. [Online]. <http://weblog.mendoza.edu.ar/contenidos/archives/007293.html>
- [3] PlasticEurope, "Usos de los plásticos," Asociación de productores de materiales plásticos, Bruselas, 2012. [Online]. <http://www.plasticseurope.es>
- [4] Mikell P. Groover, *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas.*: Pearson Prentice Hall, 1997.
- [5] Quiminet, "Acrlonitrilo Butadieno Estireno (ABS): Descripción, propiedades y aplicaciones," *Quiminet*, 2006.
- [6] B. Seymour Raimond and et al., *Introducción a la química de los polímeros.*: Reverté, 1995.
- [7] Isaac Asimov, *Asimov's Biographical Encyclopedia of Science and Technology*, 2nd ed.: Doubleday and Co., 1982.
- [8] E. Águeda, *Elementos metálicos y sintéticos. Transporte y mantenimiento de vehículos. Carricería*, 5th ed.: Paraninfo, ciclos formativos, 2009.
- [9] The British Plastics Federation. (2012) A History of Plastics. Plastipedia. [Online]. http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Plastics_History/Default.aspx
- [10] PlasticEurope, "Plastics – the Facts 2013. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data," Asociación de productores de materiales plásticos, Bruselas, 2013.
- [11] Subdirección General de Estudios, Análisis y Planes de Actuación., "INFORME ANUAL 2012," MINISTERIO DE INDUSTRIA, ENERGÍA Y TURISMO, 2013.
- [12] ANAIP, "La industria de los plásticos en España: séptima en consumo, novena en producción," Asociación española de industriales de plásticos, 2010. [Online]. <http://www.anaip.es/>
- [13] Instituto del Tercer Mundo. (2000) Magia y perversidad del plástico. [Online]. <http://www.henciclopedia.org.uy/autores/Laguiadelmundo/Plastico.htm>
- [14] BBC. (2004) Desechos plásticos inundan la Tierra. [Online]. <http://news.bbc.co.uk>
- [15] Mundonoticias. (2010) Localizada una enorme mancha de desechos plásticos en el Atlántico Norte. [Online]. <http://www.mundonoticiashoy.com>
- [16] E. Sanz, "Viaje a la isla de la basura," *Muy Interesante*, 2009.
- [17] UNED. (2003) Gestión y tratamiento de los Residuos Urbanos. Biblioteca de Ingeniería.

- Exposición virtual. III Semana de la ciencia. [Online].
<http://www.uned.es/biblioteca/rsu/pagina1.htm>
- [18] AIMPLAS. (2011) La Jornada sobre Reciclado Mecánico de Residuos Plásticos y Caucho reúne a diversas entidades del sector. Gestores de residuos. [Online].
<http://gestoresderesiduos.org/>.
- [19] C. González and L. A. Expósito, "El problema de los residuos plásticos," *Ingeniería química*, no. 339, pp. 141-151, 1997.
- [20] C. González and L. A. Expósito, "Qué hacer con los Residuos plásticos. Diferentes alternativas para resolver el problema.," *Ingeniería química*, no. 339, pp. 211-219, 1999.
- [21] PlasticEurope, "Los plásticos son demasiado valiosos para desperdiciarlos. Recuperación, reciclado y aprovechamiento de los recursos," Asociación de productores de materiales plásticos, Bruselas, 2010.
- [22] ISO 15270. Plásticos - Directrices para la recuperación y reciclado de residuos plásticos, 2008.
- [23] AENOR, UNE-EN 15343. Plásticos. Plásticos reciclados. Trazabilidad y evaluación de conformidad del reciclado de plásticos y contenido en reciclado, 2008.
- [24] AENOR, UNE 53972. Plásticos. Polipropileno (PP) reciclado. Características y clasificación, 2008.
- [25] AENOR, UNE 53978. Plásticos. Materiales de polietileno (PE) reciclado. Características y clasificación, 2008.
- [26] AENOR, UNE-EN 15342. Plásticos. Plásticos reciclados. Caracterización de reciclados de poliestireno (PS), 2008.
- [27] AENOR, UNE-EN 15344. Plásticos. Plásticos reciclados. Caracterización de reciclados de polietileno (PE), 2008.
- [28] AENOR, UNE-EN 15345. Plásticos. Plásticos reciclados. Caracterización de reciclados de polipropileno (PP), 2008.
- [29] AENOR, UNE-EN 15346. Plásticos. Plásticos reciclados. Caracterización de reciclados de poli(cloruro de vinilo) (PVC), 2008.
- [30] AENOR, UNE-EN 15348. Plásticos. Plásticos reciclados. Caracterización de reciclados de poli(tereftalato de etileno) (PET), 2008.
- [31] AENOR, UNE-EN 15347. Plásticos. Plásticos reciclados. Caracterización de residuos plásticos, 2008.
- [32] AENOR, UNE 53979. Plásticos. Poli(cloruro de vinilo) (PVC) reciclado. Características y métodos de ensayo, 2001.
- [33] ISO 472. Plásticos. Vocabulario, 2001.
- [34] RENFE, *Nociones básicas ferroviarias*, Segunda ed., Escuela Técnica Profesional, Ed. España: Marcombo, 2008.

- [35] Alberto Keim and Lisandro Chlaula, *Trazado y estructura de la vía.*, Cátedra de Transportes Guiados. Facultad de Ingeniería, Ed. Argentina: Universidad Nacional de La Plata, 2011.
- [36] Bennett Brook Railway. (2012) Western Australian Light Railway Preservation Association. [Online]. <http://www.bbr.org.au/index.html>
- [37] F. Oliveros Rives, A. López Pita, and M. Megia Puente, *Tratado de ferrocarriles I. Vía.* Madrid: Rueda, 1977.
- [38] Plataforma Internauta de Amigos del Ferrocarril. (2013) Ferropedia. [Online]. <http://www.ferropedia.es/wiki/Carril>
- [39] Bayer , Baydur®, and Bayflex®, "Poliuretanos para el Diseño y la funcionalidad," *InForm.*, 2005.
- [40] D. Álvarez Mántaras and P. Luque Rodríguez, *Ingeniería e infraestructura de los transportes: Ferrocarriles.* Oviedo: Servicio de publicaciones. Universidad de Oviedo., 2003.
- [41] B. Adrover Grimalt, *La implementación de la vía en placa en líneas con balasto en explotación comercial.* Barcelona, España: Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Infraestructura del Transport i del Territori, 2008, Tesis doctoral. Director: López Pita, Andrés.
- [42] A. Hernando, "La vía en placa," *FCMAF (Federación Castellano Manchega de Amigos del Ferrocarril)*, 2005.
- [43] Plásticos Mondragón, "Componentes de la vía. Tecnología del sistema de sujeción empleado en alta velocidad y en líneas españolas dotadas de traviesa de hormigón monobloque," Valencia, 2005.
- [44] J. Alias and A. Valdes, *La vía de ferrocarril.* Madrid: BELLISCO, 1990.
- [45] Manchester Model Railway Society. (2012) [Online]. <http://www.mmrs.org.uk/index.htm>
- [46] Railtech International S.A., "Rail Welding and Track Machinery, Rail Fastening and Electrification Systems," 2012.
- [47] Pandrol track systemes. (2012) [Online]. <http://www.pandrol.com>
- [48] ADIF, Especificación Técnica para el suministro de Clips Elásticos para sujeción de Carril. E.T. 03.360.564.1., 1981.
- [49] ADIF, Especificación Técnica de Placas Acodadas Ligeras de Sujeción. Mantenimiento de infraestructura Renfe. E.T. 03.360.578.3, 1998.
- [50] AENOR, ISO 1043-1:2011. Plásticos. Símbolos y abreviaturas. Parte 1: Polímeros de base y sus características especiales. Comité: AEN/CTN 53 - PLÁSTICOS Y CAUCHO, 2012.
- [51] W. H. Carothers, "Patente," Número: 2130947 and 2130948, 1936.
- [52] J. A. Casado, *Comportamiento en fatiga de poliamidas reforzadas con fibras de vidrio corta.* Santander: Tesis doctoral, Universidad de Cantabria, 2001.

- [53] E. H. Andrews, *Testing of polymers*, no. IV, p. 237, 1969.
- [54] B. Gnauck and P. Fründt, *Iniciación a la química de los plásticos*. Barcelona, 1991.
- [55] Naturplas. (2012) Centro Virtual de Desarrollo de Compósitos Biodegradáveis. Materiales naturales. [Online]. <http://cvnaturplas.dnsalias.com/materials-naturales>
- [56] J. J. Sánchez Mora, *Comportamiento térmico y mecánico del Poli(etilén tereftalato) (PET) modificado con resinas poliméricas basadas en bisfenol-A*. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, 2003.
- [57] Xiaohui Liu, Qiuju Wu, and Lars A. Berglund, "Polymorphism in polyamide 66/clay nanocomposites," *Polymer*, vol. 43, pp. 4967–4972, 2002.
- [58] R. Sengupta and et al, "Electron beam irradiated polyamide-6,6 films—I: characterization by wide angle X-ray scattering and infrared spectroscopy," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 72, pp. 625–633, 2005.
- [59] Shaul M. Aharoni, *N-Nylons: Their síntesis, Structure and Properties*. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd, 1997.
- [60] J. A. Brydson, *Plastics Materials.*, 7th ed. Cambridge: Butterworth-Heinemann Ltd. University Press, 2000.
- [61] S. M. Aharoni, *N-Nylons: their Synthesis, Structure and Properties*. Chichester: Wiley & Sons, 1997.
- [62] I. A. Carrascal Vaquero, *Optimización y análisis de comportamiento de sistemas de sujeción para vías de ferrocarril de alta velocidad española*. Santander: Tesis doctoral. Univesidad de Cantabria, 2006.
- [63] R. L. Mott, *Diseño de elementos de máquinas.*: Pearson Educación, 2006.
- [64] Entidad Técnica Profesional Especializada en Plásticos y Medio Ambiente (PLASTIVIDA), "Degradación de los Materiales Plásticos," Centro de Información Técnica, Argentina, Boletín Técnico Informativo N° 21, 2006.
- [65] M. San andrés, R. Chéroles, and et al., "Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados," Madrid, 2010.
- [66] Derek Hull, *Materiales compuestos.*: Reverté, 2003.
- [67] D. Zimbrón Ortiz, *El Laboratorio de Materiales Cerámicos.*: IDEAZ, 2009.
- [68] G. Lubin, *Handbook of composites.*: Van Nostrand Reinhold, 1983.
- [69] J. M. Fernández Navarro, *El vidrio*, CSIC. Instituto de Cerámica y Vidrio, Ed. Madrid, 1985.
- [70] J. Watson and N. Raghupathi, *Glass Fibers. Composites*. Ohoi: Engineered Materials Handbook. ASM International, 1987, vol. 1.
- [71] E. Plueddema, "Mechanism of adhesion through silane coupling agents," *Composite Materials*, vol. 6, pp. 217-284, 1974.

- [72] M. Zubitur. (2012) Materiales Compuestos de Matriz Orgánica: Interfase y Arquitectura. OpenCourseWare.
- [73] YassineMrabe, Creative Commons License. (2012) Nylon Molecular Structure. About.com. [Online]. <http://www.about.com/>
- [74] P. P. Oldyrev and V. M. Parfeev, *Polymer Mechanics.*, 1974.
- [75] H. L. Cox, "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials ," *Br J Appl Phys*, vol. 3, pp. 72–79, 1952.
- [76] R. J. Crawford, *Plastics engineering*. Belfast: Butterworth Heinemann, 1998.
- [77] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites*. Michigan: CRC Press, 2008.
- [78] William D. Callister, *Materials Science and Engineering*, 7th ed.: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [79] J. Mandell, F. McGarry, and et al., "Some effects of matrix and interface properties on the fatigue of short fiber-reinforced thermoplastics," *Polymer Composites*, vol. 4, pp. 32-9, 1983.
- [80] D. Leach and D. Moore, "Failure and fracture of short glass fibre-reinforced nylon composites," *Composites*, vol. 16, no. 2, 1985.
- [81] P. Beardmore and S. Rabinowitz, *Journal of Materials and Science*, vol. 7, p. 720, 1972.
- [82] N. Sato, S. Sato , and T. Kurauchi, "Fracture Mechanism of Short Glass Fiber Reinforced Polyamide Thermoplastics," *Proceedings of the 4th International Conference on Composites Materials*, vol. 2, 1982.
- [83] R. Lang , J. Manson, and Hertzberg, "Mechanisms of fatigue fracture in short glass fibre-reinforced polymers ," *Journal of Materials Science*, vol. 22, pp. 4015-4030, 1987.
- [84] V. Karbhari, B. Parks, and Dolgopolski, *Journal of Materials and Science*, vol. 8, p. 220, 1989.
- [85] J. J. Horst and J. L. Spoormaker, "Fatigue fracture mechanism and fractography of short-glassfibre-reinforced polyamide 6," *J. Material Science*, vol. 32, no. 3641–51, 1997.
- [86] J. Horst, *Influence of fibre orientation on fatigue of short glassfibre reinforced Polyamide*, Delft University Press, Ed. Holanda: Tesis doctoral, 1997.
- [87] T. L. Anderson, *Fracture mechanics. Fundamentals and applications*, 3rd ed. New York: CRC Press. Taylor and Francis, 2005.
- [88] CAMPUS. (2013) CAMPUS plastics. [Online]. <http://www.campusplastics.com/>
- [89] P. A. Eriksson, A. C. Albertsson, and et al., "Prediction of Mechanical Properties of Recycled Fiberglass Reinforced Polyamide 6.6," *Polymer Composites*, vol. 17, no. 6, pp. 830-839, December 1996.
- [90] P. A. Eriksson, A. C. Albertsson, and et al., "Reprocessing of Fiberglass Reinforced Polyamide 6.6: influence on short term properties," *Polymer composites*, vol. 17, no. 6, pp. 823-829, December 1996.

- [91] F. P. La Mantia, D. Curto, and R. Scaffaro, "Recycling of dry and wet polyamide 6," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, no. 8, 21, pp. 1899-1903, November 2002.
- [92] A. G. Pedroso, L. H.I. Meia, and et al., "Properties that characterize the propagation of cracks of recycled glass fiber reinforced polyamide 6," *Polymer Testing*, vol. 18, pp. 211-215, 1999.
- [93] A. Bernasconi, D. Rossin, and C. Armani, "Analysis of the effect of mechanical recycling upon tensile strength of a short glass fibre reinforced polyamide 6.6," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 74, pp. 627-641, October 2006.
- [94] A. Kelly and W. R. Tyson, "Tensile properties of fibre-reinforced metals copper/tungsten and copper/molybdenum," *J. Mech. Phys. Sol.*, vol. 13, pp. 989-91, 1965.
- [95] R. Bailey, "Society of Plastics Engineers SPE ANTEC Tech. Papers," vol. 36, p. 1339, 1990.
- [96] V. B. Gupta, R. K. Mittal, and P. K. Sharma, *Polymer Composite*, vol. 10, no. 16, 1989.
- [97] Shao-Yun Fu and L. Bernd, "Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers," *Composites Science and Technology*, vol. 56, pp. 1179-1190, 1996.
- [98] M. L. Shiao, S. V. Nair, P. D. Garret, and R. E. Pollard, "Effect of glass-fibre reinforcement and annealing on microstructure and mechanical behaviour of nylon 6.6. Part II: Mechanical behaviour," *Journal of Materials Science*, vol. 29, no. 1739-52, 1994.
- [99] P. A. Eriksson, K. Eriksson, A. C. Albertsson, and A. E. Manson, "Characterization of recycled glass fiber reinforced polyamide 6.6," in *Annual Technical Conference—ANTEC'94, Conference Proceedings*, 1994, pp. 2918-21.
- [100] M.L. MasPOCH, H.E. Ferrando, and J.I. Velasco, "Characterisation of filled and recycled PA6," in *Macromolecular Symposia*, vol. 194, Terrassa, Spain, 2003, pp. 295-303.
- [101] J. L. Thomason, "Micromechanical parameters from macromechanical measurements on glass reinforced polyamide 6,6," *Composites Science and Technology*, vol. 61, no. 14, pp. 2007-16, 2001.
- [102] A. Bernasconi, P Davoli, and et al., "Effect of reprocessing on the fatigue strength of a fibreglass reinforced polyamide," *Composites: Part A*, vol. 38, pp. 710-718, 2007.
- [103] J. J. Horst and J. L. Spoomaker, "Mechanism of fatigue in short glass fiber reinforced polyamide 6," *Polym Eng Sci*, vol. 36, no. 2718-26, 1996.
- [104] Y. Zhou and P. K. Mallick, "Fatigue Performance of an Injection-Molded Short E-Glass Fiber-Reinforced polyamide 6.6. I.Effects of orientation, holes, and weld line," *Polymer Composites*, vol. 27, pp. 230-237, 2006.
- [105] A. Bernasconi, P. Davoli, and et al., "Effect of fibre orientation on the fatigue behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide-6," *International Journal of Fatigue*, vol. 27, pp. 199-208, 2007.
- [106] V. D. Azzi and S. W. Tsai, "Anisotropic strength of composites," *Experimental Mechanics*,

- vol. 5, pp. 283–8, 1965.
- [107] E. Kuram et al., "Investigating the effects of recycling number and injection parameters on the mechanical properties of glass-fibre reinforced nylon 6 using Taguchi method," *Materials and Design*, vol. 49, pp. 139-150, 2013.
- [108] P. A. Eriksson, P. Boydell, and et al., "Effect of Thermal-Oxidative Aging on Mechanical, Chemical, and Thermal Properties of Recycled Polyamide 6.6," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 65, pp. 1619-1630, January 1997.
- [109] P. A. Eriksson, A. C. Albertsson, and et al., "Durability of in-plant recycled glass fiber reinforced polyamide 6.6," *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, no. 2, pp. 348-356, February 1998.
- [110] P. A. Eriksson, P. Boydell, and et al., "Durability Study of Recycled Glass-Fiber-Reinforced Polyamide 6.6 in a Service-Related Environment," *John Wiley and Sons, Inc. J Appl Polym Sci*, vol. 65, pp. 1631-1641, January 1997.
- [111] M. Gröning and M. Hakkarainen, "Headspace solid-phase microextraction with gas chromatography/mass spectrometry reveals a correlation between the degradation product pattern and changes in the mechanical properties during the thermooxidation of in-plant recycled polyamide 6.6.," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, pp. 3396-3407, March 2002.
- [112] M. C. Evora et al., "Thermal analysis of ionizing radiation effects on recycled polyamide 6," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 67, pp. 327-333, 2002.
- [113] W. Nunes dos Santos, J. A. Marcondes, and et al., "Effect of recycling on the thermal properties of polymers," *Polymer Testing*, vol. 26, pp. 216-221, October 2006.
- [114] P. A. Eriksson, A. C. Albertsson, and et al., "Influence of impurities on mechanical properties of recycled glass fiber reinforced polyamide 6.6," *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, no. 5, May 1998.
- [115] DUPONT, "Engineering Polymers. Moulding manual for DuPont Minlon® and Zytel® resins TRZ 30-Part-I, Processing data for Minlon® and Zytel® resins TRZ 30-Part-II," 2013.
- [116] AENOR, UNE-EN ISO 294-1. Plásticos. Moldeo por inyección de probetas de materiales termoplásticos. Parte 1: Principios generales y moldeo de probetas de usos múltiples y de barras., 1999.
- [117] AENOR, UNE-EN ISO 294-3. Plásticos. Moldeo por inyección de probetas de materiales termoplásticos. Parte 3: Placas de pequeño tamaño., 2003.
- [118] AENOR, UNE-EN ISO 1874-2. Plásticos. Materiales de poliamida (PA) para moldeo y extrusión. Parte 2: Preparación de las probetas y determinación de propiedades., 2007.
- [119] AENOR, UNE-EN ISO 3167. Plásticos. Probetas de usos múltiples., 2003.
- [120] AENOR, UNE-EN ISO 11403-1. Plásticos. Obtención y presentación de datos múltiples comparables. Parte 1: Propiedades mecánicas. , 2003.

- [121] DSM. (2013) Recommendations for injection molding. Akulon® S223-HG7. [Online]. http://www.dsm.com/en_US/html/dep/home_dep.htm
- [122] AENOR, UNE-EN ISO 527-4. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 4: Condiciones de ensayo para plásticos compuestos isotrópicos y ortotrópicos reforzados con fibras, 1997.
- [123] AENOR, UNE-EN ISO 179-1. Plásticos. Determinación de las propiedades al impacto Charpy. Parte 1: Ensayo de impacto no instrumentado, 2001.
- [124] AENOR, UNE-EN ISO 307. Determinación del número de viscosidad, 1998.
- [125] ISO 3105. Glass capillary kinematic viscometers. Specifications and operating instructions, 1994.
- [126] Y. Ortega, "Prueba de impacto: ensayo Charpy," *Revista mexicana de física E 52 (1)*, vol. 52, no. 1, pp. 51-57, 2006.
- [127] AENOR, UNE-EN ISO 179-2. Plásticos. Determinación de las propiedades frente al impacto Charpy. Parte 2: Ensayo de impacto instrumentado, 2000.
- [128] S. Fakirov and N. Avramova, "Influence of thermal treatment, molecular weight and orientation on the mechanical properties of polyamide," *Polymeric Act.*, vol. 33, no. 4, pp. 271 – 275, 1981.
- [129] B. Gantillon , R. Spitz, and T. F. McKenna, "The Solid State Postcondensation of PET ," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 289, no. 1, pp. 88 – 105, 2003.
- [130] S. Diego, J. A. Casado, and et al., "Efecto del secado en el comportamiento de la poliamida reforzada con fibra de vidrio," *Anales de mecánica de la fractura*, vol. I, no. 25, pp. 287-292, 2008.
- [131] J.E. Crespo, F. Parres, and et al., "Study of rheological, thermal, and mechanical behavior of reprocessed Polyamide 6," *Polymer Engineering and Science*, vol. 53, no. 4, pp. 679-688, 2013.
- [132] K. Su, J. Lin, and C. Lin, "Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 192-193, pp. 532-538, 2007.
- [133] L. Locati, *La Fatica dei Materiali Metallici*. Milano: Ulrico Hoepli, 1950.
- [134] L. Locati, "Programmed Fatigue Test, Variable Amplitude Rotat," *Metallurgia Italiana*, vol. 44, no. 4, pp. 135-144, 1952.
- [135] A. Wöhler, "Wöhler's experiments on the strength of metals," *Engineering*, vol. 4, pp. 160-161, 1867.
- [136] AENOR, UNE-EN 14587-1. Aplicaciones ferroviarias. Vía. Soldeo de carriles a tope por chispa. Parte 1: Carriles nuevos de grado R220, R260, R260Mn y R350HT en una instalación fija., 2008.
- [137] I. A. Carrascal, J. A. Casado, and et al., "Estimación de las condiciones críticas en fatiga de un compuesto de poliamida y fibra de vidrio por medio de un ensayo de fatiga

- acelerada (LOCATI) a partir de la medida del daño neto," *Anales de mecánica de la fractura*, vol. II, no. 27, pp. 637-642, 2010.
- [138] J. L. Arana and J. J. González, *Mecánica de fractura*. Bilbao: Servicio editorial del País Vasco, 2002.
- [139] K. B. Broberg, "Critical review of some theories in fracture mechanics," *Int. J. Fracture*, vol. 4, no. 1, pp. 11-18, 1968.
- [140] K. B. Broberg, "On stable crack growth," *J. Mechanics Phys. Solids*, vol. 23, no. 3, pp. 215-237, 1975.
- [141] ASTM International, ASTM Standard D5045-99 (2007) e1. Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials, 2004, DOI: 10.1520/D5045-99R07E01. www.astm.org.
- [142] ASTM International, ASTM Standard E399 - 12e3. Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{Ic} of Metallic Materials, 2012, DOI: 10.1520/E0399. www.astm.org.
- [143] J. A. Casado, F. Gutiérrez-Solana, J. A. Polanco, and I. A. Carrascal, "The assessment of fatigue damage on short-fiber-glass reinforced polyamides (PA) through the surface roughness evolution," *Polymer Composites*, vol. 27, no. 4, pp. 349 - 359, 2006.
- [144] J. Karger-Kocsis and K. Friedrich, "Fatigue Resistance of Rubber Toughened Short Glass Fibre-Reinforced Polyamide-6 Composites," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 1, pp. 126-135, 1988.
- [145] R. Balart Gimeno, J. Lopez Martinez, and et al., *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2003.
- [146] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction," *Addison-Wesley. Reading, MA*, pp. 284-285, 321, 1978.
- [147] Y.P. Khanna, "Rheological mechanism and overview of nucleated crystallization kinetics," *Macromolecules*, vol. 26, no. 14, pp. 3639-3643, 1993.
- [148] T.D. Fornes and D. R. Paul, "Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites," *Polymer*, vol. 44, no. 13, pp. 3945-3961, 2003.
- [149] AENOR, UNE-EN ISO 1172. Determinación del contenido en vidrio textil y en carga mineral, 1999.
- [150] J. L. Thomason, "Structure-property relationships in glass reinforced polyamide, Part 2: the effects of average fiber diameter and diameter distribution," *Polymer Composites*, vol. 28, pp. 331-343, 2007.
- [151] F. Ramsteiner and R. Theysohn, *Composites*, no. 10, p. 111, 1979.
- [152] P. A. Templeton, "Strength Predictions of injection molding compounds," *Journal of Reinforced plastics and composites*, vol. 9, 1990.
- [153] M. Vincent and J. F. Agassani, "A Study of Glass Fiber Orientation in Flows of Polymer Composites," *Materials Science Monographs*, vol. 21, pp. 241-248, 1982, Proceedings of

- the UUPAC International Symposium on Interrelations Between Processing, Structure and Properties of Polymeric Materials.
- [154] F. Blanco, "Materiales compuestos de fibra corta. Tensiones y deformaciones," Escuela de Minas de Oviedo, Oviedo, Material didáctico de Grado en Ingeniería de Recursos Mineros y Energéticos 2005.
- [155] W. Fred and J. R. Billmeyer, *Ciencia de los polímeros*.: Editorial Reverté, 2004.
- [156] AENOR, UNE-EN 13146-5. Aplicaciones ferroviarias. Vía. Métodos de ensayo de los sistemas de fijación. Parte 5: Determinación de la resistencia eléctrica, 2012.
- [157] Chamorro Héctor Mora, *Manual de radioscopia*. Alicante: Club Universitario, 2008.
- [158] R. T. Conley, *Espectroscopia infrarroja*. Madrid: Alhambra, 1979.
- [159] S. J. Schneider, *Ceramics and glasses, Engineered materials handbook*.: ASTM International. Handbook Committee, 1987, vol. 4, ISBN 0-87170-282-7, SAN 204-7586.
- [160] E. H. Ratcliffe, "Thermal Conductivities of glass between -150 and 100 °C," *Glass Technol.*, vol. 4, no. 4, 1963.
- [161] R. F. Gibson, *Principles of composite material mechanics*, 3rd ed. New York: CRC Press. Taylor&Francis Group, 2012.
- [162] El. M. Asloun, M. Nardin, and J. Schultz, "Stress transfer in single-fibre composites: Effect of adhesion, elastic modulus of fibre and matrix, and polymer chain mobility," *Journal of materials science*, vol. 24, pp. 1835-1844, 1989.
- [163] J. A. Nairn, "On the use of shear-lag methods for analysis of stress transfer in unidirectional composites," *Mechanical Materials*, vol. 26, pp. 63-80, 1997.
- [164] M. G. Bader and W. H. Bowyer , "An improved method of production for high strength fibre-reinforced thermoplastics," *Composites* , vol. 4, pp. 150-6, 1973.
- [165] H. Fukuda and T. W. Chou, "A probabilistic theory of the strength of short-fibre composites with variable fibre length and orientation," *Journal of Materials Science* , vol. 17, no. 4, pp. 1003-1011, 1982.
- [166] ASTM International, ASTM Standard D671-90. Standard test method for flexural fatigue of plastics by constant - amplitude- of - force, 1990.
- [167] S. K. De and J. R. White, *Short fibre-polymer composites*. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 1996.
- [168] ADIF, Especificación Técnica de la vaina antigiro extraíble y tirafondo AV-1. 1ª edición. E.T. 03.360.573.4, 2009.