

A. Dominguez-Macaya^a, T.E.G. Alvarez-Arenas^b, I. Saenz-Dominguez^c, I. Tena^c, J. Aurrekoetxea^c, A. Iturrospe^a

^a Departamento de Electrónica e Informática, Mondragon Unibertsitatea Loramendi 4, 20500 Mondragon, España

^b Departamento de Sensores y Sistemas Ultrasónicos, CSIC, Serrano 144, 28006, Madrid, España

^c Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea Loramendi 4, 20500 Mondragon, España

Monitorizado de la evolución de la rigidez durante el curado ultravioleta mediante ultrasonidos con acoplamiento por aire

RESUMEN

Historia del artículo:

Recibido 5 de Junio 2019

En la versión revisada 20 de Junio 2019

Aceptado 5 de Julio 2019

Accesible online 18 de Enero de 2021

Palabras clave:

Testeo de materiales

Propiedades mecánicas

ACUS

Curado UV

Caracterización

El proceso de curado ultravioleta (UV) está ganando interés debido a la velocidad del curado, ya que aumenta la producción de los procesos de fabricación. Las altas exigencias mecánicas de los materiales compuestos requieren del aseguramiento de la calidad desde el punto de vista mecánico. La inspección tras el procesado es una operación adicional que aumenta los costes y los tiempos de producción, por lo que el monitorizado de las propiedades mecánicas, más concretamente la evolución de la rigidez durante el proceso de curado, es estratégico para la mayor penetración de los materiales compuestos en sectores dominados por el precio final de la pieza. Monitorizar las propiedades elásticas durante el curado, cuando el contacto entre la pieza y el sensor no es posible, es un reto para procesos rápidos como el curado UV. El presente trabajo demuestra la validez de la técnica de monitorizado de ultrasonidos con acoplamiento por aire (ACUS por sus siglas en inglés) para diferentes condiciones de curado UV. Se han estudiado tres condiciones de curado UV (0,8, 1,6 y 2,4 W/cm²) sobre una resina vinyl éster. Los resultados del ACUS son coherentes con los del sensor de corriente directa con contacto. La principal conclusión es que la evolución de la rigidez con respecto al grado de conversión es similar para las diferentes condiciones estudiadas.

Monitoring the evolution of the stiffness during the ultraviolet cure with air-coupled ultrasonics

ABSTRACT

Keywords:

Material testing

Mechanical properties

ACUS

UV curing

Characterization

The ultraviolet (UV) curing process is gaining interest due to the curing speed, since it increases the production of the manufacturing processes. The high mechanical requirements of composite materials require the assurance of quality from the mechanical point of view. The inspection after processing is an additional operation that increases the costs and production times, so the monitoring of the mechanical properties, more specifically the evolution of the rigidity during the curing process, is strategic for the greater penetration of the composite materials in sectors dominated by the final price of the piece. Monitoring the elastic properties during curing, when contact between the piece and the sensor is not possible, is a challenge for rapid processes such as UV curing. The present work demonstrates the validity of the ultrasonic monitoring technique with air coupling (ACUS) for different UV curing conditions. Three conditions of UV curing (0.8, 1.6 and 2.4 W / cm²) were studied on a vinyl ester resin. The results of the ACUS are consistent with those of the direct current sensor with contact. The main conclusion is that the evolution of the rigidity with respect to the degree of conversion is similar for the different conditions studied.

1 Introducción

El interés de usar la luz ultravioleta (UV) como una tecnología de curado rápido para polímeros está aumentando en varios sectores industriales, tales como recubrimientos [1], odontología [2] o materiales compuestos [3]. Monitorizar el curado durante el procesamiento, en lugar de realizar inspecciones posteriores, permite mejorar la efectividad del proceso y reduce los costos totales [4].

Para realizar esta monitorización de los procesos de curado se han utilizado diversas técnicas de ensayos no destructivos (NDT en inglés). Los NDT más utilizados para monitorizar procesos de curado incluyen [4] los sensores de presión, de corriente directa (DC en inglés), sensores térmicos y transductores ultrasonicos (US). Las técnicas NDT basadas en US son generalmente más complejas de utilizar que las anteriormente mencionadas, ya que requieren de más postprocesado. Sin embargo, la ventaja de los US sobre las otras técnicas que suelen implementarse es la posibilidad de medir las propiedades elásticas del material que se está fabricando, además del espesor [5]. Esto se es debido a que la relación entre las ondas que se propagan por el material y las propiedades del material es conocida [6]. Es por ello que la mayoría de ensayos se han realizado para evaluar las propiedades elásticas de diversos materiales tanto en proceso como fuera de proceso [7] utilizando US.

El uso de los US, sin embargo, ha estado limitado a monitorizar procesos de curado dentro de un molde, que en un caso como el de la pultrusion con curado UV fuera del molde [3] no es posible realizar. Es por ello que para monitorizar los procesos de fabricación más novedosos y complejos otras técnicas como los ultrasonidos con acoplamiento de aire (ACUS en inglés), en vez de usar un gel o contacto directo por presión, han de aplicarse. Los ACUS se han validado para caracterizar las propiedades elásticas [8] e incluso se ha aplicado para monitorizar la evolución de la rigidez de una resina termoestable [9]. Sin embargo, en su aplicación para monitorizar el curado de la resina Lionetto y cia. [9] inciden en la gran dificultad debido a la necesidad de cambiar la configuración del sistema ACUS de manera recurrente para poder realizar medidas correctas. Además, la selección del pico correcto en las diferentes reflexiones de la onda dentro del material es compleja. Es por ello que para realizar medidas en vivo y sin la necesidad de andar cambiando la configuración, un requisito para un proceso de curado tan rápido como el UV, es necesario adaptar las técnicas existentes.

El objetivo de este artículo es evaluar la evolución de las propiedades elásticas de una resina vinyl ester durante el curado UV con ACUS. Estas propiedades se van a evaluar con diferentes potencias de emisión UV para analizar las diferencias en el curado. Además, se ha incluido un sensor de DC en contacto con la pieza para validar las medidas realizadas con los ACUS y compararlas con el grado de conversión (DoC en inglés).

2 Materiales y métodos

2.1 Sistema de medida ACUS

El sistema experimental para medir las propiedades al inicio del proceso de curado y monitorizar las variaciones en las propiedades del material se muestra esquemáticamente en la Figura 1. Dos transductores de banda ancha se colocaron en paralelo entre sí de forma normal con respecto a la superficie de la muestra. Los transductores de US son transductores no enfocados de piezo-composite diseñados y fabricados específicamente para esta aplicación, con un pico central de -35 dB a 600 kHz y un ancho de banda relativo del 66% [10]. Para excitar los transductores, se usó el generador de señal de un PicoScope5000 y el amplificador de potencia Falco WMA-300 para generar un tren de pulsos de 600 kHz y 200 V_{pico-a-pico}. En el lado de recepción, se usó un amplificador de carga Femto HQA-15M-10T, que tiene una ganancia de 10 V/pC, y el osciloscopio PicoScope5000 para registrar las señales.

Se colocó una placa de policarbonato (PC) de 1,9 mm de espesor debajo de la resina para sostenerla durante el estado líquido debido a la similitud en las propiedades acústicas y elásticas.

La resina utilizada en el experimento fue una vinyl ester (VE) fotocurable con UV suministrado por Irurena S.A (IRUVIOL GFR-17 LED). Para curar el polímero, se colocó una fuente de luz UV (Phoseon Fire Flex) con una longitud de onda de 395 nm y 8 W/cm², oblicuamente a la muestra (30 °) debido a la falta de espacio asociada a la presencia de los transductores. A pesar de irradiar de manera oblicua, se ha asumido que la intensidad es homogénea en toda el área de la muestra medida. Con luz UV y el sistema experimental de la figura 1, el curado se realiza de arriba a abajo, por lo tanto, para facilitar un curado homogéneo a lo largo del espesor, se fabricó una muestra delgada: 2 mm. Sin embargo, y solo para una estimación inicial de los parámetros de VE fuera de proceso, se usó una muestra de VE gruesa, 5,92 mm, y PC delgada, 0,1 mm, con la misma configuración de la Figura 1.

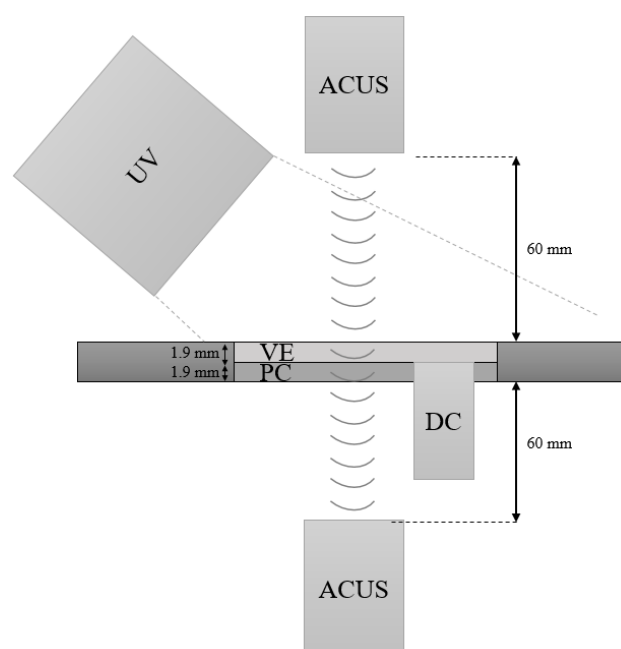


Figura 1. Set-up para monitorizar el curado UV con ACUS.



Para controlar el grado de conversión, se incluyó un sensor DC Optimold (Synthesites Innovative Technologies Ltd.). El sensor de DC se colocó a la misma distancia que el transductor ACUS con respecto a la luz UV para garantizar un grado de conversión igual en el área de medición. Los datos para el DC se registraron usando un programa Optimold. Previamente, se ha demostrado que el sensor DC es eficiente para controlar el grado de conversión de los polímeros en los procesos de curado UV [3].

2.2 Base teórica

Las propiedades acústicas de las ondas de US transmitidas en placas se pueden evaluar con el uso de la espectroscopia ultrasónica resonante [5]. En el caso más simple, una onda plana de US se propaga con un ángulo normal con respecto a la superficie de un material compuesto por una sola capa y rodeado por un fluido no atenuante. En este caso, el coeficiente de transmisión (T_c) de la placa se puede obtener mediante la siguiente expresión [5], que tiene en cuenta las reverberaciones dentro de la placa:

$$T_c = \frac{2Z_f Z_s}{2Z_f Z_s \cos(k_1 d) + i(Z_f^2 + Z_s^2) \sin(k_1 d)} \quad (1)$$

donde Z es la impedancia acústica del fluido, subíndice f , y sólido, subíndice s ; k_1 es el número de onda de la onda longitudinal en el sólido y d es el espesor de la placa.

En este caso las propiedades longitudinales pueden obtenerse como en [5], incluido el espesor de la placa. Para materiales multicapa, como es el caso para el análisis durante el proceso, la ecuación (1) no se puede aplicar. En el caso de un material con N número de capas la continuidad de tensión y deformación entre las capas ha de aplicarse para poder calcular el coeficiente de transmisión. Esto se realiza de manera similar a la proposición de Thomson et al. [11]:

$$\begin{pmatrix} \xi_N \\ \zeta_N \\ \sigma_N \\ \frac{\tau_N}{2G} \end{pmatrix} = \prod_{n=1}^N A_n \begin{pmatrix} \xi_0 \\ \zeta_0 \\ \sigma_0 \\ \frac{\tau_0}{2G} \end{pmatrix} \quad (2)$$

donde A_n es la matriz que define las relaciones los estreses y deformaciones de cada capa n [11], ξ y ζ son los desplazamiento en los límites entre capas, σ y τ son los estreses en la superficie y G el modulo de cizalla.

El coeficiente de transmisión en un sistema multicapa no se puede definir de manera tan sencilla como en la ecuación (1), de modo que no se muestra aquí. Sin embargo, este se puede obtener de la ecuación (2) aplicando las condiciones de contorno y propiedades elasticas de las diferentes capas.

2.3 Relación entre propiedades mecánicas y acústicas

Para los materiales elasticos la relacion entre las propiedades mecánicas, modulo longitudinal elastico L , y las acusticas, velocidad longitudinal c_l , es una relación directa [6]. El modulo longitudinal elastico no atenuado L se define de la siguiente manera:

$$L = \rho c_l^2 \quad (3)$$

donde ρ es la densidad del material.

La densidad del material de la placa también se puede obtener directamente, a partir del del coeficiente de transmisión (T_{min}), que se encuentra entre las resonancias de la placa:

$$T_{min} = \frac{4Z_s^2 Z_f^2}{(Z_s^2 + Z_f^2)^2} \quad (4)$$

Sabiendo que $Z = \rho c_l$ y conociendo la velocidad longitudinal se puede calcular la densidad del material.

3 Resultados

3.1 Caracterización antes el curado

Para analizar la evolución de las propiedades elasticas de la resina VE durante el curado ultravioleta se realizo una simplificacion relativa al espesor de la resina:

La estimación del espesor se realiza a partir de una referencia de la temperatura del aire. Debido a la variación en la temperatura del aire durante el curado, y la dificultad de medirla de manera precisa en todo el area entre los transductores y el VE hay que considerar el cambio de espesor existente debido al curado. Durante el curado el espesor se reduce aproximadamente un 8% desde el espesor inicial hasta el final [12]. El espesor de esta resina al inicio del curado se obtiene a partir del modelo de propagación acustica para materiales multicapa y la contracción total es menor a 0,2 mm, en un material de 2 mm. Por ello, para estimar el espesor de la placa durante el curado se ha utilizado un modelo que relaciona el curado con el espesor para resinas VE [12].

Para analizar las propiedades elasticas durante el curado del VE es han obtenido unas estimaciones iniciales de las propiedades del PC y la resina. Se ha evaluando por un lado solo el PC de 1,9 mm y por otro la resina. Para simplificar la caracterización inicial de la resina se uso una configuración-con una resina más espesa que la del proceso, 5,92 mm, y una placa de PC fina, 0,1 mm. De este modo se pueden aproximar el comportamiento al de una sola capa. Para obtener las propiedades, independientemente de que el modelo sea monocapa o multicapa, se evalua el coeficiente de transmisión y la medida de la fase de la señal en el rango de funcionamiento de los transductores. Estas curvas se comparan con el modelo, monocapa fuera del proceso y multicapa en proceso, como se puede ver en la Figura 2. La estimación inicial realizada se afina a traves de un ajuste estocastico de gradiente descendente (SGD en inglés) [5]. Se puede observar que en la Figura 2 la estimación inicial del TC es aproximada, aunque la fase no tanto. La estimación final, sin embargo, es más precisa que la inicial. Una cosa a tener en cuenta a la hora de estimar las propiedades del PC o VE es el numero de resonancia del sistema, ya que la estimación de las propiedades se podría realizar erroneamente. En la Figura 2 se pueden observar 2 picos de resonancia y un tercero fuera de la zona de medida a la izquierda. Debido a las propiedad repetitiva de las frecuencias de la resonancia en los sistemas monocapa, se puede observar que el pico a 520 kHz es la cuarta resonancia en el espesor. Los resultados de las propiedades acusticas y mecánicas medidas se presentan en la Tabla 1.



Tabla 1. Propiedades del PC y VE sin curar.

Material	Espesor (mm)	Densidad (kg/m ³)	Velocidad longitudinal (m/s)	Modulo longitudinal (GPa)
Policarbonato	1,9	1210	2125	4,11
Resina vinyl ester	5,9 ± 0,2	1124	1572	2,77

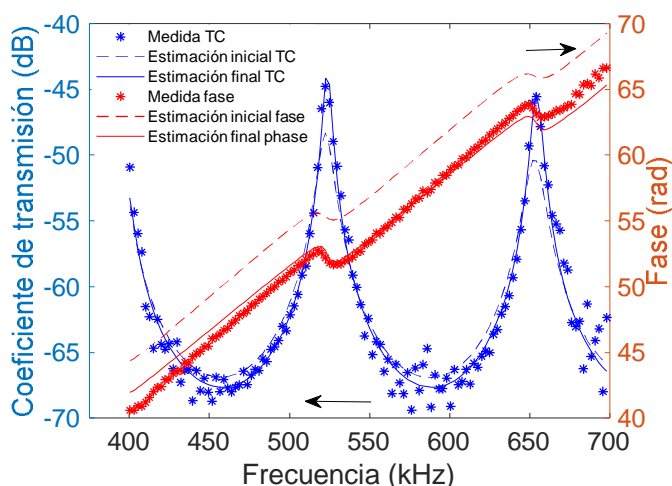
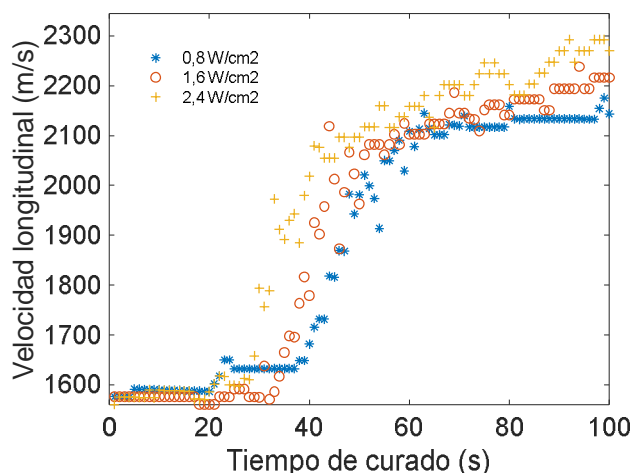


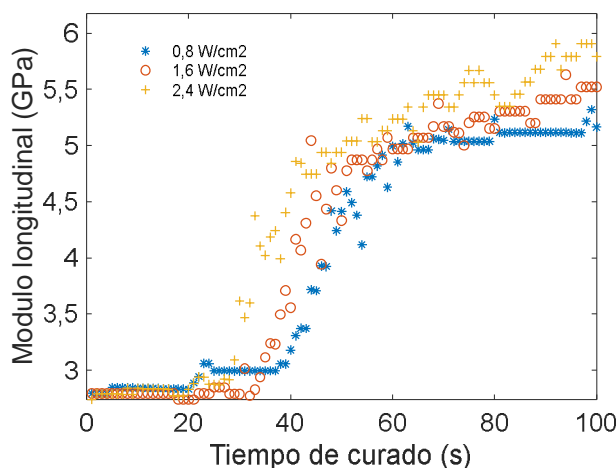
Figura 2. Espectro del coeficiente de transmisión de la placa de vinyl ester (5,9 mm) en el modelo de una capa.

3.2 Caracterización de la resina durante el curado

La evolución del curado de la resina se evaluó para 3 potencias de emisión diferentes (0,8, 1,6 and 2,4 W / cm²) para las placas



(a)



(b)

Figura 3. Evolución de la velocidad longitudinal (a) y modulo longitudinal elastico (b) de la resina durante el curado UV.

Para validar los resultados obtenidos con los US con acoplamiento de aire, estos se compararon con los resultados de un sensor DC pegado a la parte inferior al molde. En la

de un espesor de 2 mm. Los resultados de la evolución de la velocidad longitudinal y el modulo elastico longitudinal para las tres potencias de emisión de muestran en la Figura 3 (a) y (b) respectivamente. Durante los 10 segundos iniciales, cuando aún la luz no se ha encendido, se puede observar que las propiedades se mantienen constantes, además de ser las mismas que las estimadas en la Tabla 1 para la resina.

Se puede observar en la Figura 3 que el momento en el que se empiezan a medir diferencias en el curado está alrededor de los 20-40 segundos, para las diferentes potencias. Cuanto mayor potencia de emisión UV menos tiempo de exposición requiere para alcanzar ese punto de inflexión en el que las propiedades del material varían de manera más significativa. Otra cosa que se observa es que la parte principal del curado se da durante aproximadamente 20 segundos (aproximadamente entre los 20 y los 40 s de curado), tras la cual el material está prácticamente curado. Tras ese tiempo, la mayor parte de la evolución de las propiedades es debido al enfriamiento de la muestra.

Comparando la evolución para las tres potencias de emisión se puede ver que el comportamiento es muy similar entre ellas y que incluso al final de la medición, las propiedades de las que han sido irradiadas a menor potencia es cercano al de las han sido más irradiadas. Esto puede deberse a la temperatura a la que se encuentra la resina durante el curado y al efecto de esta temperatura sobre las propiedades acusto-mecánicas. Es decir, debido al mayor calentamiento de las muestras con una potencia de emisión superior, es posible que las velocidades acusticas medidas sean inferiores a las que tendría este mismo material a una temperatura inferior. Aunque esta desviación en la temperatura de la resina para las diferentes muestras se pudiera corregir añadiendo otro tipo de sensores, el resultado obtenido tras la corrección no proporcionaría información real acerca del estado del material en el proceso. El calor del proceso de curado es considerado como una variable intrínseca del proceso que afecta a las propiedades de la resina.

Figura 4 se muestra la evolución del modulo elastico longitudinal con respecto al grado de conversión a partir del punto de cero entrecruzamiento. En estos ensayos no se



observó una reducción en la rigidez al alcanzar el punto de cero entrecruzamiento aunque si se ha observado en otros casos. Esto se puede deber al set-up utilizado, la distancia entre la luz y la resina, la cantidad de resina curada e incluso la antigüedad de la resina que se cura de manera diferente.

Tal y como se puede observar, la relación entre el grado de conversión y la rigidez es lineal. Se puede observar que la evolución de las propiedades es similar para los tres casos de potencia. También se puede ver, por la cantidad de puntos cerca del 100% del curado, que la evolución del curado es muy rápida en los grados de curado bajos y se ralentiza al final.

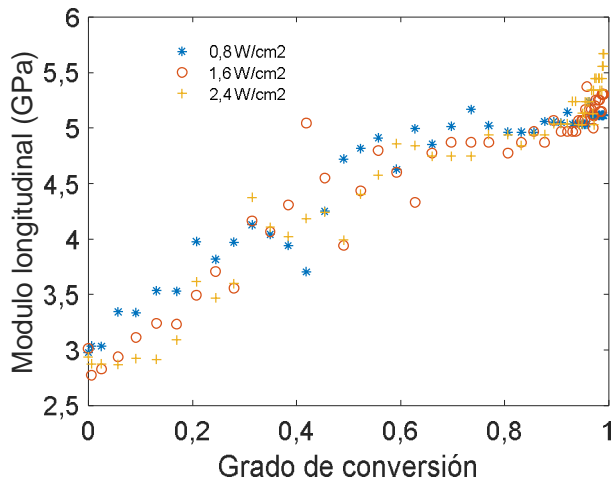


Figura 4. Evolución del módulo longitudinal con respecto al grado de conversión.

4 Conclusiones

En este artículo, la evolución de las propiedades elásticas de una resina vinyl ester ha sido evaluada de manera rápida y sin contacto. Los ultrasonidos con acoplamiento por aire permiten trabajar en entornos en los que el contacto con la pieza a inspeccionar no es posible. El amplio espectro de algunos transductores permiten aplicar técnicas generalmente usadas en ultrasonidos con contacto. Además, se ha demostrado que la velocidad de medida es suficiente para monitorizar la evolución de las propiedades elásticas en un proceso como el curado UV. Finalmente, en la comparativa con un sistema ya conocido como los sensores de corriente directa, se ha podido observar que el grado de conversión y las propiedades elásticas varían de manera lineal.

Este artículo, sin embargo, no se extiende a todas las propiedades elásticas de la resina, ya que no mide las propiedades de cizalla y tampoco se estima el efecto de la viscosidad, para lo que se debería realizar la inspección en ángulos diferentes al normal con respecto a la superficie.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Gobierno Vasco las becas para cursar las tesis doctorales (PRE_2018_2_0009 & PRE_2018_2_0208) y la financiación para el proyecto (IT883-16).

Referencias

- [1] Y.Jiang, S.Y.Zhang, X.L.Zhang, T.Zhang, *Express Polymer Letters* **12**, 7, pág. 628–639 (2018).
<http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.53>
- [2] M.Revilla-león, M.J.Meyers, A.Zandinejad, M.Özcan, *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* **31**, 1, 1–7 (2018).
<http://doi.org/10.1111/jerd.12438>
- [3] I.Tena, M.Sarrionandia, J.Torre, J.Aurrekoetxea, *Composites Part B: Engineering*, **89**, 9–17 (2016).
<http://doi:10.1016/j.compositesb.2015.11.027>
- [4] S.Konstantopoulos, E.Fauster, R.Schledjewski, *Express Polymer Letters* **8**, 823–840 (2014).
<http://doi:10.3144/expresspolymlett.2014.84>
- [5] T.E.G. Álvarez-Arenas, *Ultrasonics* **50**, 2, 104–109 (2010).
<http://doi:10.1016/j.ultras.2009.09.009>
- [6] J.Qiao, A.V.Amirkhazi, K.Schaaf, S.Nemat-Nasser, G.Wu, *Mechanics of Materials* **43**, 10, 598–607 (2011).
<http://doi:10.1016/j.mechmat.2011.06.012>
- [7] D.E.Chimenti, *Ultrasonics* **54**, 7, 1804–1816 (2014).
<http://doi:10.1016/j.ultras.2014.02.006>
- [8] L.Fariñas, Universidad politécnica de Madrid, Tesis Doctoral (2016).
<http://oa.upm.es/43293/>
- [9] F.Lionetto, A.Tarzia, A.Maffezzoli, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **54**, 7, 1437–1443 (2007).
<http://doi:10.1109/TUFFC.2007.404>
- [10] T. E. Gómez Álvarez-Arenas, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **51**, 5, 624–633 (2004).
<http://doi:10.1109/TUFFC.2004.1320834>
- [11] W.T.Thomson, *Journal of Applied Physics* **21**, 2, 89–93 (1950).
<http://doi:10.1063/1.1699629>
- [12] X.Cao, L.J.Lee, *Journal of Applied Polymer Science* **90**, 6, 1486–1496 (2003).
<http://doi:10.1002/app.12649>

