

Tesista: Guillermo Ghione
Ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Córdoba.

Título al que aspira: Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Estudio del proceso de difusión de agua y su efecto sobre las propiedades finales en materiales compuestos”

Director de tesis: Dra. Vera Álvarez
Co-director de Tesis: Dra. Analía Vázquez

Lugar de Trabajo: INTEMA, División Materiales Compuestos de Matriz Polimérica, Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 28 de junio de 2013

Jurados: Dra. Silvia Goyanes (Universidad Nacional del Sur)
Dr. Marcos Actis (Universidad Nacional de La Plata)
Dra. Alicia Fraga (Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata)

Resumen de Tesis:

En esta tesis se estudió el efecto del agua a diferentes temperaturas sobre las propiedades de materiales compuestos de matriz polimérica (epoxi-anhídrido) y fibras (de vidrio) utilizados en la fabricación de tubulares de ERFV (epoxi reforzada con fibra de vidrio) y se analizó la factibilidad de incorporar arcillas para mitigar el daño que sufren estos materiales a causa del agua. Las temperaturas de ensayo se seleccionaron de acuerdo a las temperaturas comunmente utilizadas en los pozos de inyección y extracción de petróleo, tanto en condiciones normales de servicio (65 °C) como en sollicitaciones extremas (hasta 93.3 °C) y se tuvieron en cuenta los tipos de fallas más frecuentes observadas en los tubulares en servicio, de las cuales la infomación en bibliografía es muy escasa.

Para ello, se sintetizaron y caracterizaron placas de matrices y materiales compuestos. La resina epoxi utilizada como matriz fue del tipo DGEBA y el endurecedor un anhídrido (metil tetrahidroftálico). Como refuerzo se utilizaron fibras de vidrio de tipo E en forma de roving. Con el objetivo de modificar la formulación de partida, se incorporaron diferentes arcillas comerciales de tipo montmorillonita (originales y orgánicamente modificadas). Se prepararon placas de matriz epoxi y de materiales compuestos (matriz epoxi reforzada con 72% en peso de fibra de vidrio, valor promedio de los tubulares comerciales), en ambos casos solos y modificados con 5% en peso (valor óptimo de resultados previos hallados en la bibliografía) de cada una de las arcillas.

Se detallaron los ensayos de inmersión en agua así como las ecuaciones utilizadas para modelar el comportamiento .

Se describió la obtención de los tubos, incluyendo las variables de procesamiento por *filament winding*, la caracterización y los ensayos de largo plazo realizados a los mismos.

Se caracterizaron las placas obtenidas antes de realizar los ensayos de inmersión a las distintas temperaturas (65, 80 y 95 °C). Estos estudios incluyeron la determinación

del tiempo de gel, la cinética de curado de los sistemas mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la temperatura de transición vítrea (Tg) mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis dinámico-mecánico (DMA) y las propiedades mecánicas (ensayos de flexión en tres puntos) y dinámico-mecánicas (DMA). Se analizó el efecto del agregado tanto de fibras como de arcillas sobre las diferentes propiedades estudiadas. Para determinar la composición real (contenido de matriz, arcilla y fibras) de cada uno de los sistemas estudiados se realizaron ensayos de termogravimetría (TGA) y calcinación. La dispersión de la arcilla dentro de la matriz se determinó mediante Difracción de Rayos X (DRX) y se analizaron las superficies de fractura mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Por otra parte, se obtuvieron tubulares producidos en planta (Tubhies S/A.); los mismos se caracterizaron determinando el espesor de pared reforzada, el contenido de fibras, la Tg y las propiedades mecánicas iniciales (propiedades comunmente determinadas para la validación de un tubular antes de su venta) y se pudo ver que todos los parámetros estudiados eran adecuados para someter a los tubulares a los ensayos de largo plazo.

Se realizaron ensayos de inmersión de los diferentes materiales estudiados (matrices y compuestos; con y sin arcillas) a una temperatura de 65 °C, que es la temperatura de uso de los tubulares de ERFV en servicio. Las muestras estuvieron inmersas en agua a 65 °C por un período de 64 días debido a que, a dicho tiempo, se pudo observar un plateau en la curva de aumento de peso. Luego de la inmersión, las muestras se ensayaron primero en húmedo y luego en seco; para evaluar si el efecto del agua sobre las propiedades (mecánicas y térmicas) era reversible. A partir de todos los ensayos realizados, se pudo concluir que una temperatura de ensayo de 65 °C no es crítica para estos sistemas (en el tiempo de inmersión evaluado), lo cual era esperable, ya que los tubulares están fabricados con esa materia prima y los mismos están certificados y garantizados para el uso en esas condiciones por un período de 20 años, pero cabe aclararse que los fabricantes de tubulares, tanto en Argentina como en el mundo, sólo realizan el ensayo de regresión para certificar los tubulares, y no tienen estudios del efecto del agua sobre las propiedades en el tiempo.

De todos los sistemas evaluados a 65 °C se seleccionaron 2 sistemas de arcillas para realizar los ensayos de inmersión a 80 °C y 95 °C, ambas temperaturas comienzan a ser críticas para las tuberías de ERFV en servicio. Las arcillas seleccionadas fueron la C 30 B y C 20 A debido a que las mismas mostraron ciertas ventajas en cuanto al mezclado respecto al resto de las arcillas y además no mostraron efectos adversos con el agregado de las mismas (por ejemplo dos de las arcillas no seleccionadas modificaron el tiempo de reacción del sistema). El período de inmersión de las muestras a 80 °C fue 261 días y a 95 °C de 136 días. Al igual que en los ensayos a 65 °C las muestras se ensayaron primero en húmedo y luego en seco. El análisis de los resultados se dividió en matrices (solas y con arcillas) y compuestos con fibra (con y sin arcilla), debido a los diferentes efectos encontrados en ambos casos. No se observó un efecto favorable con el agregado de arcillas a la matriz; contrariamente, en los compuestos con fibra las arcillas mostraron un efecto favorable post inmersión, ya que las propiedades mecánicas fueron menos afectadas y se vio un retraso en la degradación. El compuesto sin arcilla a partir de los 100 días de ensayo a 80 °C de inmersión comienza a decaer la curva de cambio de peso mostrando una evidente degradación, mientras que los compuestos con arcilla continúan ganando peso hasta finalizar el ensayo. En la inmersión a 95 °C, si bien todos los compuestos comienzan a perder peso, los compuestos con arcilla muestran un retraso respecto al compuesto sin arcillas.

Se llevaron a cabo ensayos a largo plazo a 65 ° C a tubos de distintos espesores por un período de tiempo cercano a 5000 h. Se midieron las propiedades luego del ensayo y no se vieron efectos adversos en el material mas allá de la falla evidenciada. Del análisis de falla se pudo ver que la misma se propaga por la interface fibra-matriz.

Por último, se realizó un ensayo de inmersión a 95 ° C de probetas extraídas de tubos y se compararon con los resultados obtenidos en las probetas unidireccionales. Del análisis de los resultados se pudo evidenciar que las probetas extraídas de tubos disminuyeron sus propiedades a un ritmo menor que en las probetas de fibra unidireccional. Esto se atribuyó principalmente a las distintas técnicas de procesamiento y a la configuración de cada material, siendo desfavorecidas las placas con fibra unidireccional

A partir de todos los estudios realizados, se pudo concluir que el agua ataca principalmente la interface matriz -fibra.

Las arcillas utilizadas como modificadores de la formulación de la mezcla epoxi-anhidrido produjeron una reducción del detrimento de la interfase fibra matriz por efecto del agua a altas temperaturas. Este resultado podría abrir una nueva puerta en la utilización de estos materiales (epoxi-anhidrido/fibras/arcillas) en la fabricación tubulares con un tiempo de vida en servicio prolongado para operaciones a temperaturas no convencionales, por encima de 65 °C, no obstante como se menciona en trabajos futuros hay que realizar mas estudios para confirmarlo.