

RECUBRIMIENTO PROTECTOR FLOTANTE, CONTRA LA CORROSIÓN ACIDA EN RECIPIENTES DE PRESIÓN DE FIBRA DE VIDRIO

Elaskar Omar^{a,b}, Aguirre Luis^{a,b}, García Jorge^b

^a*Departamento de Planificación y Proyectos, Centro de Investigaciones Aplicadas, Instituto Universitario Aeronáutico, Argentina, AV.Fuerza Aérea 6500, Córdoba, oelaskar@iua.edu.ar, www.iua.edu.ar*

^b*Departamento de Aeronáutica, Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, Av. V.Sarfield 1601, Córdoba, aeroing@arnet.com.ar, www.efn.uncor.edu*

Palabras Clave: cilindros, fibra de vidrio, corrosión ácida, protección, patente.

RESUMEN:

El presente trabajo muestra el resultado final y transferible (patente de invención) obtenido de una investigación realizada sobre cilindros de presión reforzados circunferencialmente con fibras de vidrio y que mejora sustancialmente la seguridad de utilización de los mismos, como los instalados en automotores con GNC o en aeronaves y cohetes por su menor peso respecto a los puramente metálicos.

Cuando estos recipientes son presurizados, se puede observar un agrietamiento circunferencial en la resina, que deja expuesta a las fibras a los agentes ácidos que puedan encontrarse en el ambiente. Bajo esta situación el cilindro se encuentra en condiciones de alto riesgo de explosión. Para ello, se propone un recubrimiento superficial por sobre el material compuesto, que protege a las fibras de vidrio de la corrosión ácida bajo tensión y las aísla del ambiente.

El estudio del comportamiento mecánico de un cilindro con PRFV por un lado, el análisis de su recubrimiento protector adherido al cilindro como lo que actualmente se aplica, y finalmente la propuesta de un recubrimiento protector flotante, ya han sido estudiados y analizados previamente, demostrando una mejora en el comportamiento con esta última solución

Por ello, y a partir de las últimas simulaciones numéricas realizadas en base a la nueva solución adoptada para dichos recubrimientos protectores, se propuso la solución tecnológica de recubrimiento aquí presentada. El mismo se caracteriza por la posibilidad que tiene de deslizarse o “flotar” por sobre el PRFV que protege, y de esa manera deformarse en un área mayor sin alcanzar altas deformaciones concentradas, que puedan ocasionar roturas después de varios ciclos.

Con la información recabada se concluyó en un “Recubrimiento Protector Flotante” sobre el cilindro, cuya característica funcional se origina en el proceso de aplicación del mismo, que previo a aplicar el recubrimiento, se requiere esparcir una capa de cera del tipo desmoldante, como las utilizadas en laminación de compuestos. Esta nueva propuesta fue presentada como una solicitud de Patente de Invención ante INPI.

1. INTRODUCCIÓN

Es normal que un cilindro de material compuesto, como ser PRFV (Plástico Reforzado con Fibra de Vidrio) al presurizarse se expanda y aparezcan pequeñas grietas en la resina, debido a la rotura de la resina o su desprendimiento sobre la fibra, por los que las grietas son paralelas a éstas últimas, y sin que éstas se corten, fenómeno que no afecta de manera importante en la resistencia mecánica requerida por el cilindro.

Pero la aparición de estas grietas permite la penetración de los agentes corrosivos al interior del PRFV. Así algunas fibras de vidrio quedan expuestas al ataque ácido (Corrosión Ácida Bajo Tensión), y estando además ellas bajo cargas de tracción elevada, se aumenta la posibilidad de falla del PRFV en el cilindro.

En el caso de que el cilindro disponga de un recubrimiento protector, además de resistir químicamente al ácido, éste debiera ser capaz de soportar la deformación localizada por encima de la grieta, que tiende a abrirse y de esta forma evitar la penetración de agentes corrosivos.

Se han realizado ya estudios del mecanismo de agrietamiento en un cilindro de PRFV (Elaskar, O. ENIEF 2007) y se analizó luego su recubrimiento protector, mediante modelos numéricos por el Método de Elementos Finitos (FEM) concluyéndose del alto riesgo que implica un recubrimiento pegado o adherido al PRFV (Elaskar, O. ICAIM2008). Por ello se propuso un recubrimiento con capacidad de desplazarse (o flotar) sobre la grieta el cual fue analizado numéricamente y demostrando un mejor comportamiento ante las deformaciones, cuando la apertura de la grieta se presenta sucesivamente (Elaskar, O. ICAIM2010).

El presente trabajo presenta entonces la idea de una capa o película protectora “flotante o deslizante”, que se aplica a tubos y cilindros sometidos a presión interna, que son fabricados de metal o plástico y reforzados externamente con Plástico Reforzado con Fibra de Vidrio.

De tal forma que esta protección que recubre al tubo o cilindro externamente, resiste la deformación del cilindro o tubo cuando se expande por presión interna, debido a que puede deslizarse por sobre la superficie del material que protege, estirándose moderadamente y no deformándose localizadamente sobre la apertura de grieta, como en el caso de recubrimientos adheridos al material que protege.

Esta protección es requerida debido a que la fibra de vidrio tensionada puede ser corroída en contacto con ácidos si no es aislada del medio ambiente. Aplicaciones típicas pasibles de utilizar este tipo de protección son los cilindros de Gas Natural Comprimido para transporte automotor y también en tuberías de conducción de gases y líquidos a presión reforzados externamente con Plástico Reforzado con Fibra de Vidrio (Drasie, D.).

2. EL PORBLEMA DE CORROSIÓN EN LA FIBRA DE VIDRIO:

2.1. Antecedentes :

En los años 90, se desarrollaron cilindros de GNC “tipo 3” de liner Aluminio reforzado con PRFV, tecnológicamente superiores a los disponibles en el mercado. Desafortunadamente en esa época, las normas obviaron las implicaciones de la “corrosión ácida bajo tensión”, sobre el PRFV (Sharples, J. Bouchard, P. e ISO-11439). Luego sucedieron algunos accidentes y explosiones cuyas causas eran desconocidas en aquel momento, ni existían antecedentes concretos del problema a nivel mundial.

Surgieron así varias líneas de investigaciones que concluyeron que la resistencia estructural era la adecuada y solamente la causa se origina si existiera un daño estructural o defecto previo de gran magnitud en los cilindros(Int.Journal of Press.Vessel). Pesquisas

posteriores concluyeron que las fibras de vidrio, eran corroídas rápidamente por agentes ácidos, especialmente bajo estados tensionales elevados, tal es la situación en estos recipientes al ser cargados con gas a presión (Colom, F., Pere, P.).

El fenómeno que se observó del ataque del ácido, se produce sobre las fibras de vidrio, y no en la matriz de resina que las recubre, que solo se agrieta por efectos de la deformación. De esta manera la presión interna expande al cilindro y también a la matriz de resina que en algunos lugares se agrieta interlaminarmente, sin que por esto se reduzca la resistencia mecánica del cilindro, pero quedando las fibras de vidrio expuestas directamente al contacto con agentes externos. (Argentoil S.A).

2.2. Ejemplos de agrietamientos en el PRFV:

En la Figura 1, se muestra un vehículo con dos tubos de GNC rusos del Tipo 2. Se observó en ellos (Figura 2) el agrietamiento entre los aros de PRFV, sin que ello perjudicara el normal funcionamiento y pudieran superar en varias oportunidades las pruebas hidráulicas exigidas por normas.



Figura 1: Cilindros de GNC Tipo 2 (acero PRFV) montados en un vehículo.



Figura 2: Grietas observadas en cilindros de GNC Tipo 2, en condiciones normales

2.3. Ejemplos de ataque ácido al PRFV:

Durante la etapa de certificación de estos cilindros, se pudo observar (Figura 3), que después de atacarlo con ácido, varios aros de fibra de vidrio son cortados en forma transversal.

Debido a que en los cilindros del Tipo 2, el liner de metal también resiste estructuralmente, es

que este tipo de cilindro puede superar el requisito mínimo del 85% de la presión de reventamiento una vez atacada las fibras con ácido. Esta situación no se presenta en los recipientes del Tipo 3 con PRFV, en que la resistencia estructural está a cargo exclusivo del material compuesto (CSA Int.). En la Figura 4, puede observarse el corte característico de forma abrupta en las fibras de vidrio, en una muestra de PRFV atacada con ácido.

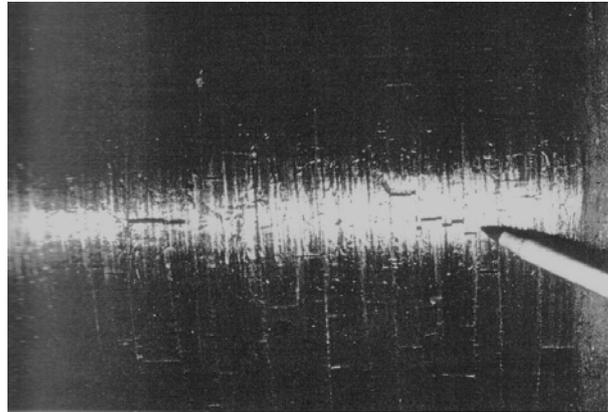


Figura 3: Fibras de vidrio de cilindro ruso, corroidas por ácido

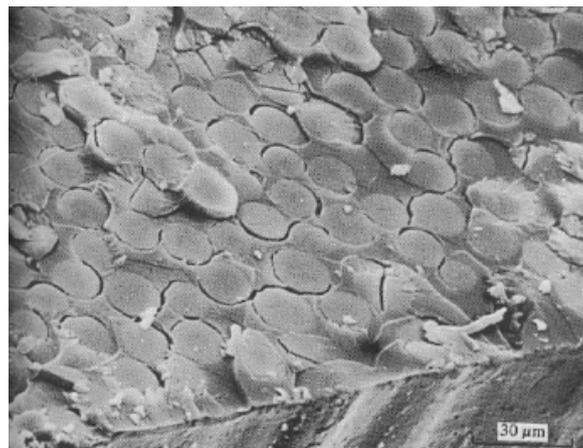


Figura 4: Fibras de vidrio cortadas por Corrosión ácida. (Archivo Univ. Navarra)

Bajo estas condiciones es que se propuso aplicar una capa protectora “flotante” al PRFV para evitar este ataque ácido.

3. PROTECCIONES APLICADAS ACTUALMENTE

Previa a la exigencia por parte de las normas para homologar cilindros de GNC, normalmente no se aplicaba ninguna protección a los mismos.

Cuando posteriormente fue identificado el problema de corrosión ácida bajo tensión, la normativa incluyó entre sus exigencias la superación de ensayos que simulaban el ataque ácido. De esta manera los fabricantes de cilindros de PRFV, recubrían con alguna pintura protectora resistente a los ácidos a fin de superar exitosamente el ensayo

Se observa en la Figura 5, se muestran dos soluciones utilizadas con recubrimientos poliuretánicos resistentes a ácidos, de los cuales el segundo si bien supera las exigencias del ensayo a los ácidos, no está permitido por no ser transparente.



Figura 5: Recubrimientos poliuretánicos resistente a ácidos

Bajo este estado de situación surge la propuesta de mejora presentada aquí, ya que si el recubrimiento presenta una adherencia importante, el riesgo de rotura del mismo es alto, debido a la gran deformación concentrada que presenta pos sobre la apertura de las grietas en la resina, tal fue estudiado en trabajos previos, como se muestra en el Figura 6, que indica el alto grado tensional que causa la apertura de grieta en la capa protectora (ABAQUS/std). En esta condición se procuro proponer una idea de recubrimiento flotante, que analizado numéricamente dio mejores resultados y que se plasmó en una idea patentable, tal se describe en el presente trabajo.

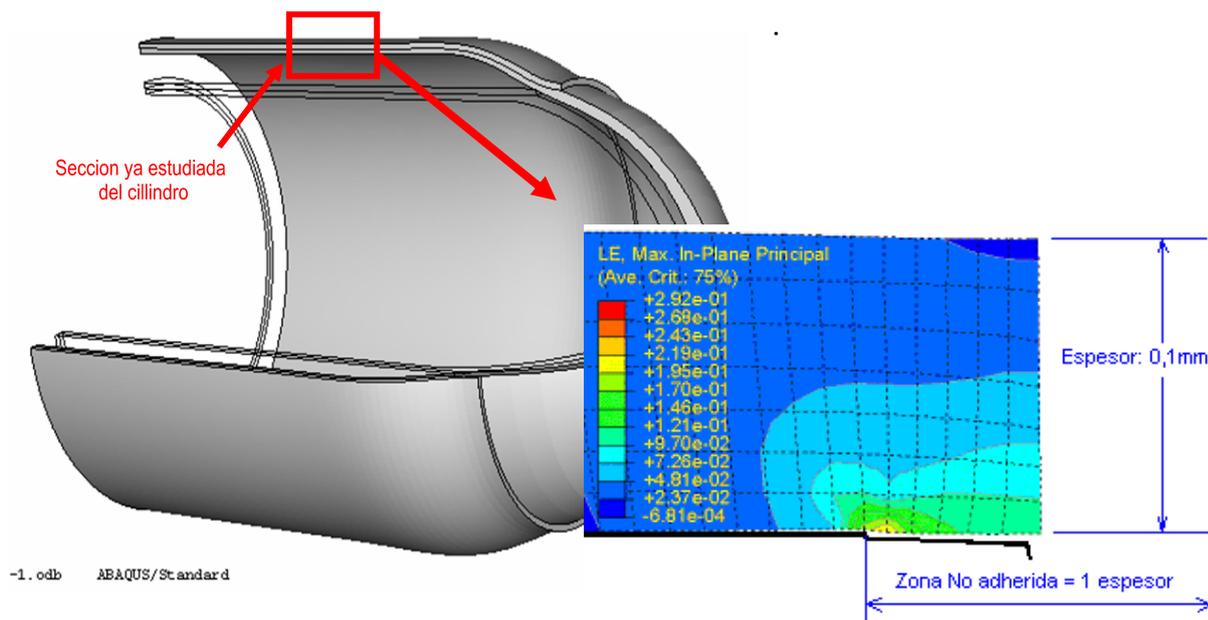


Figura 6: Zona analizada de un cilindro de GNC y análisis numérico del recubrimiento protector.

4. IDEA PATENTADA

Se presenta a continuación la descripción de la Solicitud de Patente Nro.: 2009010472 presentada al INPI el 07/12/09 (INPI, Sol.Pat.), como resultado final del proyecto de investigación subsidiado por la Secretaria de Ciencia y Tecnología de la Provincia de Córdoba.

4.a. OBJETO DE LA INVENCION:

La finalidad perseguida por esta invención es mejorar el nivel de seguridad en los cilindros de GNC y tubos de presión reforzados con PRFV, al proteger a las fibras de vidrio de la Corrosión Ácida Bajo Tensión, mediante un recubrimiento protector con capacidad de deslizarse sobre la superficie del tubo y sin romperse, cuando éste último se expande al presurizarse, evitando que ingresen agentes corrosivos a través de grietas en la matriz de resina del PRFV.

4.b. DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se aclara que las letras adoptadas para identificar cada elemento, son coincidentes en todas las figuras, e indican lo siguiente:

- A. Tubo a reforzar
- B. Refuerzo bobinado de PRFV
- C. Fibras de Vidrio circunferenciales (dibujadas aumentadas intensionalmente)
- D. Matriz de Resina
- E. Recubrimiento protector adherido
- F. Ambiente ácido
- G. Apertura de la grieta al expandirse el tubo
- H. Presión interior
- I. Riesgo de romper en ese lugar
- J. Deformación concentrada en el recubrimiento
- K. Recubrimiento protector deslizante
- L. Deformación distribuída en el recubrimiento
- M. Película antiadherente

En base a los riesgos de rotura de la fibra de vidrio por corrosión ácida que pueden ocurrir en elementos como los mostrados en la Figura 7, al entrar en contacto las fibras de vidrio (C) al medio externo (F), cuyo ambiente puede contener sustancias ácidas, es que se propone describir la forma de aplicación y funcionamiento de un recubrimiento flotante (K) portector del PRFV (B).

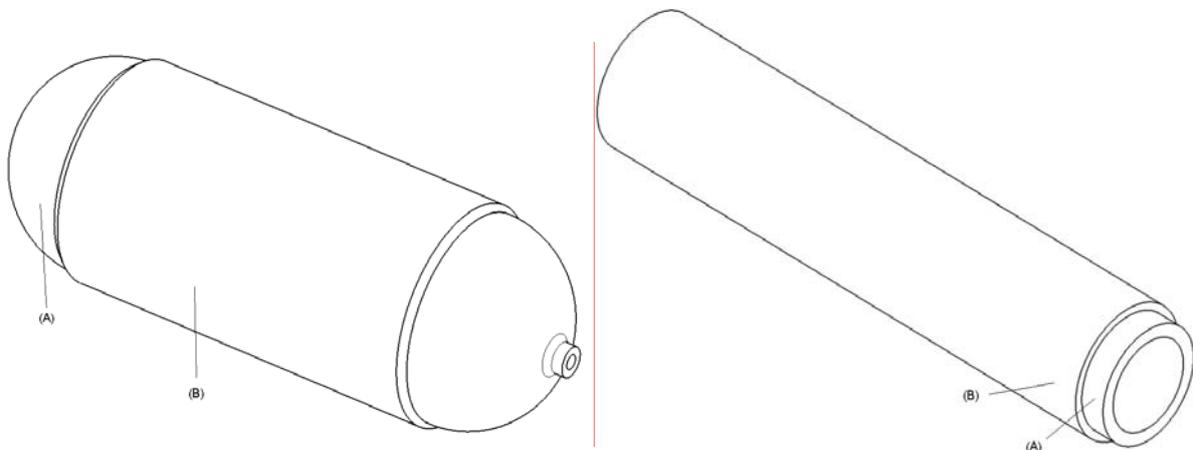


Fig. 7: Recipiente y tubo reforzado con PRFV

La consitutción típica de un “tubo reforzado con PRFV” que contiene o transporta

sustancias a elevada presión (H), consta del “tubo interior” (A), que puede ser de un material que evite pérdidas de presión interna (por ejemplo metal o plástico).

Por fuera del tubo se aplica el PRFV (B) que actúa como refuerzo a las tensiones circunferenciales, ya que las fibras de vidrio (C) están orientadas exclusivamente en esa dirección en este tipo de elementos (Figura 7). Se aclara que el PRFV (B) está consituído por fibras de vidrio (C) que son las responsables de resistir mayoritariamente los esfuerzos, y que ellas están inmersas en una matriz de resina plástica (D) cuya función es adherirse a la fibras (C) y mantenerlas unidas como un único material, el PRFV (B), tal se aprecia a las fibras de vidrio (C) en forma aumentada en la Figura 8.

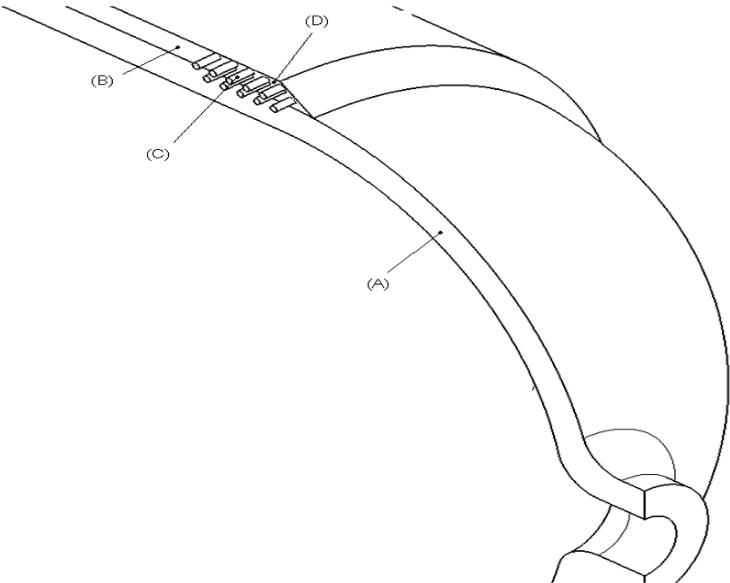


Fig.8: Identificación de los componentes en un cilindro con PRFV

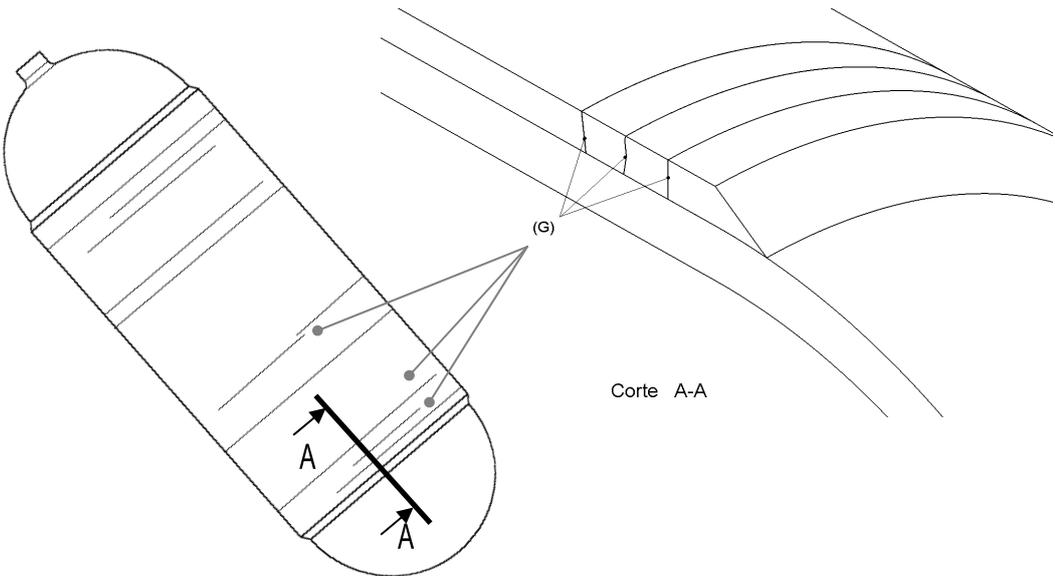


Fig. 9: Orientación de las grietas en función del bobinado

De manera que las deformaciones longitudinales en estos elementos, son resistidas

mayoritariamente por el “tubo interior” (A), ya que el PRFV (B) en dicha dirección no tiene resistencia apreciable, debido a que la fibra de vidrio (C) no están orientadas en esa dirección y solo la resina (D) soporta la deformación (X) en dicha dirección, y que normalmente termina por despegar a las fibra de vidrio (C) de la resina, propagandose una grieta circunferencial (G) en la resina, como se indica en la Figura 9, y que no afecta la resistencia estructural del tubo, pues no se cortan las fibras de vidrio (C), pero permite que éstas últimas entren en contacto con el medio ambiente corrosivo (F) como muestra la Figura 10.

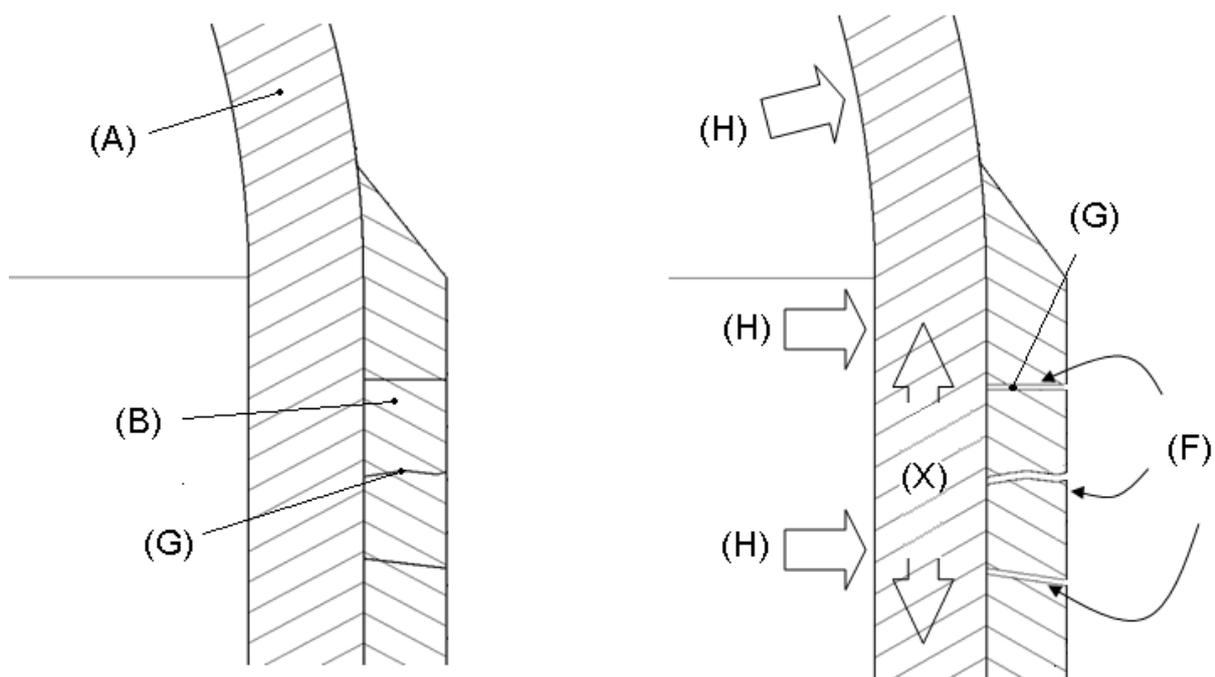


Fig.10: Descripción del proceso de apertura de grietas en la resina

La solución actualmente empleada (Figura 11), consiste en utilizar una pintura protectora (E) resistente a los ácidos, para evitar este ataque corrosivo del medio ambiente (F), y que se aplica sobre el PRFV (B), adhiriéndose a la superficie fuertemente una vez secada. Pero cuando el tubo se expande por presión interior (H), se deforma también longitudinalmente (X), y provoca que las grietas (G) en el PRFV se abran y justo por encima de la apertura de esa grieta, la capa de pintura se deforma localizadamente y de manera importante (J) y con riesgos de fallar (R), de forma similar al agrietamiento producido en la misma resina (D).

Actualmente los fabricantes realizan ensayos de resistencia a los ácidos en estos elementos, pero en estos casos la pintura (E) es de reciente aplicación. En cambio si la pintura (E) tiene un tiempo importante de uso, resecamiento y cualquier otro daño acumulado, el riesgo a rotura (R) se incrementa sobre una apertura de grieta (G).

Como solución a esta situación riesgosa, en la Figura 12, se ha propuesto que el recubrimiento protector (K) pueda desplazarse sobre el PRFV (B), cuando el tubo se expande y la deformación longitudinal (X) que produce la apertura de las grietas (G) en el PRFV (B). De esta forma se evita una deformación elevada en la capa protectora flotante (K) que podrá resistir sin inconveniente esta exigencia.

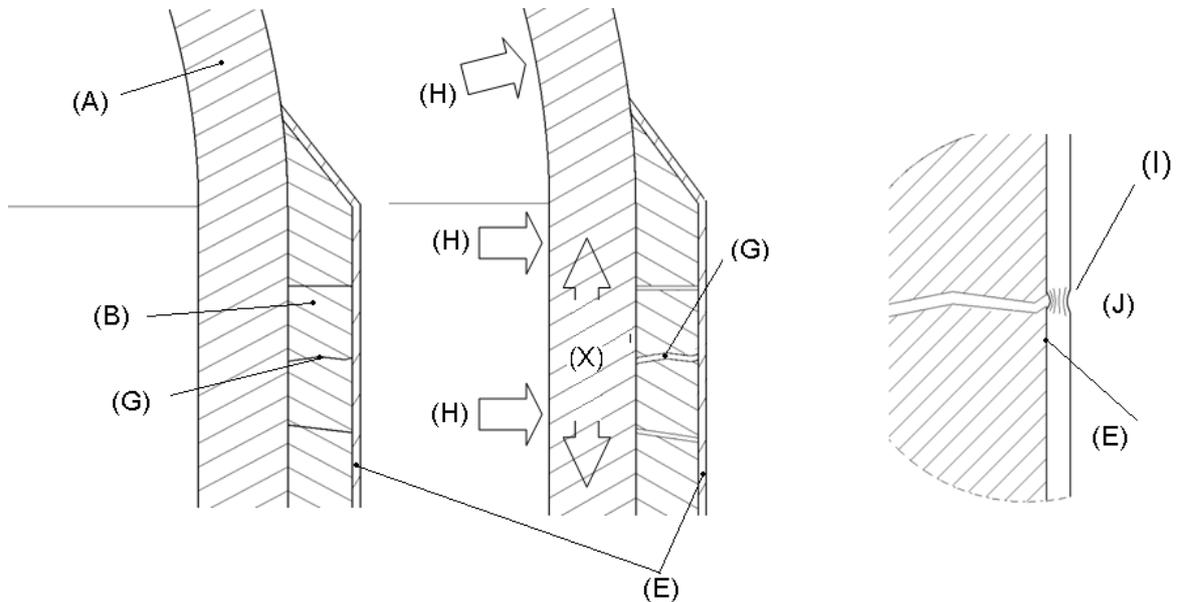


Fig.11: Recubrimiento adherido al PRFV

Para lograr que esta capa protectora pueda flotar o deslizarse (K) sobre el PRFV (B), es necesario aplicar una película antiadherente de desmoldante (M) o cualquier otro producto antiadherente sobre el PRFV (B) previo a aplicar la pintura protectora (K). De esta forma se permite que ante una elongación (X) del cilindro o tubo, las grietas (G) se abren en el PRFV, pero al contrario que lo mostrado en la Figura 11, el recubrimiento portector flotante (K) se desliza y por ello se deforma sobre un sector mayor (L) que si se compara al recubrimiento adherido (J), que lo hace exclusivamente por sobre la apertura de gireta (G). Así los riesgos de rotura se minimizan incluso si la pintura protectora (K) tuviera menor elasticidad debido a envejecimiento, resecaimiento u otro daño acumulado.

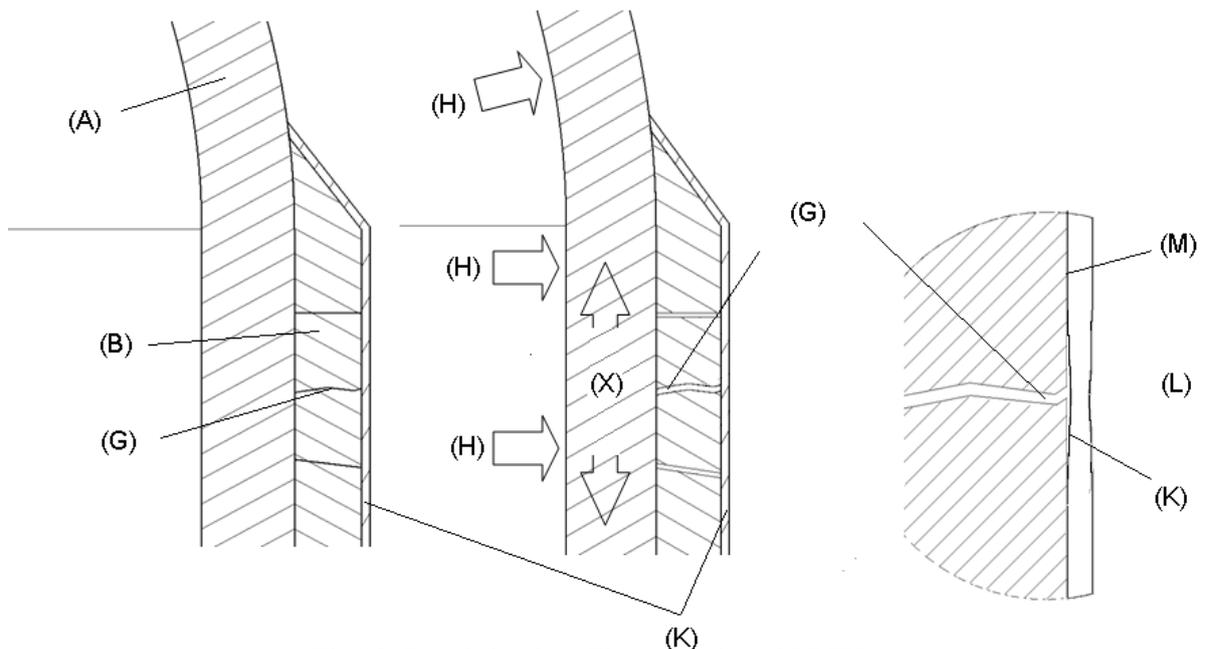


Fig.12: Recubrimiento Flotante sobre el PRFV

5. CONCLUSIONES:

De los resultados de los estudios experimentales, y numéricos del cilindro realizados previamente, se pudo determinar la conveniencia de utilizar una protección resistente a los ácidos capaz de deslizarse por sobre la superficie del PRFV:

De esta manera se propuso la solución descrita en este trabajo concluyéndose en las tres siguientes reivindicaciones que genera esta idea patentada:

1ro) **Recubrimiento flotante de protección contra ácidos**, aplicado a recipientes de presión y cilindros de GNC reforzados externamente con PRFV, que se caracteriza por su elasticidad y por no adherirse fuertemente a la superficie externa del PRFV, debido a su baja capacidad de adhesión a la resina o debido a la aplicación previa de una capa de un agente antiadherente, logrando este recubrimiento protector, la capacidad de deslizarse por sobre la superficie del PRFV ante deformaciones grandes en este último, en especial en las zonas de las grietas en la resina cuando se abren por la presurización interna del cilindro o recipiente, evitando así que el recubrimiento se deforme concentradamente sobre la apertura de grietas y se rompa, e impidiendo de esta manera que las fibras de vidrio tensionadas queden expuestas al ambiente que puede contener ácidos que la ataquen.

2do) **Recubrimiento flotante de protección contra ácidos**, aplicado a caños, conductos y tubos reforzados con PRFV, y que se caracteriza por las mismas condiciones de aplicación y funcionamiento indicadas en 1ro.

3ro) **Recubrimiento flotante de protección contra ácidos**, aplicado a todo tipo de elemento estructural que externamente posea PRFV, y que se caracteriza por las mismas condiciones de aplicación y funcionamiento indicadas en 1ro.

6. REFERENCIAS:

- ABAQUS/Standard User's Manual v5.4. Hibbit, Karlson & Sorensen, Inc. 1994.
- Argentoil.S.A, "Informe de ensayo de resistencia a los ácidos según ISO-11439", 2004.
- Colom F., Pere P. "Caracterización microestructural mecánica de HDPE/fibras".1998.
- CSA International. "Basic requirements for compressed natural gas vehicles fuel containers".
- Darsie, D. "Los Plásticos Reforzados con Fibras de Vidrio". Ed. Americalee.1980. Buenos Aires.
- Elaskar, O., Aguirre, L. ENIEF 2007, "Análisis FEM en recipientes de presión de materiales compuestos", Córdoba, 2007.
- Elaskar, O., Aguirre, L. I CAIM2008, "Estudio numérico y experimental del comportamiento de grietas del material compuesto en rec.presión". Bahía Blanca. 2008.
- Elaskar, O., Aguirre, L.. I CAIM2010, "Estudio Numérico del Comportamiento de la Protección Flotante en Cilindros de Presión Reforzados con Fibra de Vidrio". San Juan. 2010.
- INPI, Solicitud de Patente de Invención Nro. 2009010472, a nombre de Omar Dario Elaskar. Buenos Aires 07 Diciembre 2009.
- International Standard, ISO-11439 "Gas cylinders- High pressure cylinders for the on-board storage of natural gas...", First Edition, 2000.
- Int.Journal of Pressure Vessels and Piping, Ainsworth, N°64, ISSN 0308-0161, 1995.
- NGV Coalition, Ohio, 2000.
- Sharples, J., Bouchard, P, "Assessment of crack opening area for leak rates".., in Specialist meeting on leak before break in vessels. Lyon, France. 1995.