



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**CARACTERIZACIÓN MECÁNICA BAJO  
FATIGA BIAXIAL: TENSIÓN-TORSIÓN DE LA  
MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO  
UTILIZADA EN CELDAS DE COMBUSTIBLE**

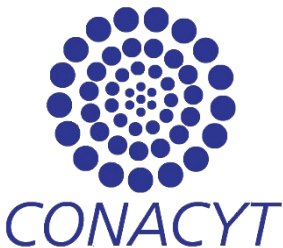
**TESIS**



**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN  
CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA**

**PRESENTA:**

**M.C. LUIS MIGUEL TORRES DUARTE**



**ASESOR:**

**DR. GONZALO MARIANO DOMÍNGUEZ ALMARAZ**

**TRABAJO APOYADO POR EL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y  
TECNOLOGÍA (CONACYT)**

**MORELIA, MICH., SEPTIEMBRE DE 2020**

## **Dedicatorias**

Me gustaría dedicar este trabajo principalmente a Dios, por haberme permitido haber llegado hasta este momento tan importante de mi vida y de mi formación profesional.

Dedico este trabajo a mis padres, Miguel y Lorenza, que gracias a ellos he llegado hasta aquí y me he convertido en lo que hoy soy. Indudablemente es un orgullo ser su hijo.

También dedico este trabajo a mis hermanos, Cruz Noé, Juan Manuel, Andrea Berenice y Elfega de Jesús, que siempre me han apoyado como buenos hermanos.

Una dedicación especial a mi esposa Mayra Carina y a mi hija Keily Aylin, que llenan de alegría y felicidad mi vida y que son mi inspiración para salir adelante.

## **Agradecimientos**

Ante todo, me gustaría agradecerle a mi asesor el Dr. Gonzalo Mariano Domínguez Almaraz, por darme la oportunidad de trabajar con él en mi investigación doctoral, que gracias a su apoyo y sabios consejos pude obtener una investigación de calidad, quien siempre tuvo tiempo para atender mis dudas. Sin duda alguna admiro mucho su pasión y dedicación por la investigación.

También me gustaría agradecerles a los miembros de mi comité de sinodales; Al Dr. Juan Felipe Soriano Peña, Dra. Lada Domratcheva Lvova, Dra. Nelly Flores Ramírez y Dra. Alicia Aguilar Corona, que gracias a la interacción con ellos en los seminarios pude proveerme de su conocimiento y experiencia, que fue de gran ayuda para mejorar la calidad de mi trabajo.

Agradezco mucho el apoyo económico que me brindó el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), que gracias a la beca que me otorgó pude finalizar mi investigación doctoral sin complicaciones económicas.

Estoy muy agradecido con el Posgrado de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, le agradezco por permitirme finalizar mis estudios de posgrado dentro de sus programas educativos.

Agradezco profundamente a mi esposa Mayra Carina, quien me ha dado su amor, apoyo y me alienta a salir adelante y que gracias a eso el desafío de mi investigación doctoral se hizo más sencillo. También agradezco a toda mi familia, en especial a mi papá Miguel y mi mamá Lorenza; que siempre me estuvieron motivando para salir adelante en mis estudios y que me han apoyado siempre a lo largo de mi vida.

También quisiera agradecer a mis compañeros del posgrado y amigos en general, que de alguna manera me apoyaron para terminar mi trabajo doctoral. Un agradecimiento especial a mi primo Cristian Jesús, gran apoyo en ciertos temas de mi investigación.

## **Resumen**

En el presente trabajo se desarrolló un dispositivo capaz de llevar a cabo pruebas de fatiga biaxial : tensión-torsión en membranas poliméricas Nafion, el cual se nombró como BTTM (Biaxial Tensión and Torsión Machine). Las membranas Nafion tienen múltiples aplicaciones, una de las más destacadas es que sirven como electrolito (se usan como membrana de intercambio protónico) en las celdas de combustible (Celdas de combustible de Membranas de intercambio protónico, PEMFC) para la generación de electricidad de forma limpia. Estas membranas al estar en funcionamiento dentro de una celda de combustible se encuentran bajo diferentes efectos de tensión y torsión, que pueden ser generados por las vibraciones o por el inflamamiento y desinflamamiento de la misma membrana al absorber agua (el agua se genera como resultado del proceso de reducción entre los protones del hidrogeno y el oxígeno). Someter a este tipo de ensayos este material, fue de suma importancia para establecer tiempos de vida útil de la membrana al someterla a pruebas de fatiga biaxial: tensión – torsión y utilizarlos como referencia para la predicción de la vida útil de la membrana al ser utilizada como electrolito en celdas de combustible.

El BTTM cuenta con la capacidad de inducir tensión y torsión en las membranas, así como controlar diferentes parámetros ambientales tales como la temperatura y la humedad relativa (RH). Se realizaron pruebas con temperatura y humedad relativa ambiente (22-25 °C y 50-55% RH, respectivamente) a una membrana Nafion 115 (espesor de 127  $\mu\text{m}$ ) utilizando diferentes condiciones de carga de 30 MPa hasta 60 MPa y un ángulo de torsión constante de 50° (25° para cada lado desde un punto central de referencia); los resultados obtenidos indicaron que las membranas sometidas a tensiones de 60 MPa tienen una vida útil aproximada de 176000 ciclos; mientras que las membranas sometidas a tensiones de 40 MPa su tiempo de vida útil aumenta en un 500% (más de 900000 ciclos) en comparación con la primera carga, indicando que la fractura de las membranas se debe en mayor parte a la tensión inicial inducida.

Se sometieron a pruebas de fatiga biaxial: tensión-torsión (FBTT) membranas de Nafion con diferentes espesores, tales como; Nafion 1110 (espesor de 254  $\mu\text{m}$ ), Nafion 212 (50.8  $\mu\text{m}$ ) y se utilizó nuevamente el Nafion 115 (127  $\mu\text{m}$ ). Ensayos adicionales en estas membranas fueron realizados con variaciones de temperatura y humedad (diferentes a las condiciones ambientales de los ensayos previos), simulando las condiciones de operación de estas membranas al estar en funcionamiento en una celda de combustible. Los resultados mostraron nuevamente que la tensión inicial predomina en la resistencia de la membrana, el espesor fue otro factor muy importante ya que las pruebas en las membranas de Nafion 212 (50.8  $\mu\text{m}$ ) se fracturaron en un tiempo muy corto en comparación con las de mayor espesor. La temperatura y la humedad también representaron un papel muy importante ya que al comparar los resultados obtenidos en el Nafion 115 (aplicando variaciones de temperatura y humedad relativa) con los obtenidos a condiciones ambientales, se observó que la resistencia en FBTT de la membrana disminuía en un 13 % en los ensayos sometidos a 50 °C, 70 % RH y tensiones de 60 MPa. Por otro lado, al aumentar la temperatura y disminuir la humedad relativa (70 °C y 40 % RH) con una tensión inicial de 50 MPa, se encontró una disminución del 19 % de la resistencia en fatiga biaxial: tensión-torsión en comparación con las pruebas realizadas a condiciones ambientales (con 50 MPa de tensión).

Las pruebas al Nafion 1110 solo se realizaron con la configuración más crítica realizada (70 °C, 40 % RH y 60 MPa), debido al mayor espesor en esta membrana la resistencia a la fatiga biaxial: tensión-torsión fue alta, superando más de 100 horas en FBTT sin sufrir fractura alguna.

**Palabras clave:** Fatiga biaxial: tensión-torsión, dispositivo de pruebas, membranas Nafion, control de parámetros ambientales, interface de control.

## Abstract

In the present work, a device capable to carry out fatigue tests under biaxial modality: tension and torsion, was developed. The tests were performed in Nafion polymeric membranes, the device was called BTTM (Biaxial tension and torsion machine). The Nafion membrane has many industrial applications, one of the most prominent is that can be used as an electrolyte (used as a proton exchange membrane) in fuel cells for the production of clean energy (proton exchange membranes fuel cells). These membranes being in operation within a fuel cell and they are under different effects of tension and torsion, which can be generated by vibrations, or by swelling and shrinkage of the membrane itself when it absorbs water (water is generated as a result of the reduction process between the protons of hydrogen and oxygen).

The tests performed for this material were important to establish useful lifetimes of the membrane when is subjected to testing of biaxial fatigue: tension and torsion, and thus the results can be used as an important factor in predicting the fatigue life of the membrane when used as an electrolyte in fuel cells.

The BTTM has the capacity to induce tension and torsion in the membrane, as well as control different environmental parameters such as temperature and relative humidity (RH). Tests were performed with ambient temperature and relative humidity (22-25 ° C and 50-55% RH, respectively) on a Nafion 115 membrane (thickness of 127  $\mu\text{m}$ ) using different loading conditions from 30 MPa to 60 MPa and a constant torsion angle 50 ° (25 ° for each side from a central point of reference). The results obtained indicated that the membranes subjected to 60 MPa stress have a useful life of approximately 176000 cycles; while membranes subjected to stresses of 40 MPa, their fatigue life increases by 500% (more than 900,000 cycles) compared to those subjected to 60 MPa, indicating that the membrane fracture is largely due to the induced initial stress.

Tests of biaxial fatigue: tension and torsion (BFTT), were performed in different thicknesses of Nafion membranes, such as; Nafion 1110 (thickness of 254  $\mu\text{m}$ ), Nafion 212 (thickness of 50.8  $\mu\text{m}$ ) and it was used again the Nafion 115 (thickness of 127  $\mu\text{m}$ ). The new tests on these

membranes were carried out with variations in temperature and humidity (different from the environmental conditions in the previous tests), resembling the operation conditions of these membranes when are operating in a fuel cell. The results showed again that the initial tension predominates in the strength of the membrane, the thickness was another very important factor since the tests on the membranes of Nafion 212 (50.8  $\mu\text{m}$ ) were fractured in a very short time compared to membranes with a greater thickness. Temperature and humidity also played a very important role, this was observed when comparing the results obtained in Nafion 115 (with variations in temperature and relative humidity) with those obtained at environmental conditions, the membrane endurance in biaxial fatigue: tension and torsion was observed to decrease by 13 % in tests at 50 °C, 70 % RH and tension of 60 MPa, Or by increasing the temperature and decreasing the relative humidity (70 °C and 40 % RH) at an initial tension of 50 MPa, a 19 % decrease in endurance to BFTT was observed compared to the tests carried out under environmental conditions (with 50 MPa of tension).

The tests on the Nafion 1110 were only carried out in a configuration that was the most critical (70 ° C, 40% RH and 60 MPa), due to the greater thickness of this membrane, the resistance in biaxial fatigue: tension and torsion was high, exceeding more than 100 hours in BFTT without suffer any fracture.

## Contenido

<b>Dedicatorias</b> .....	<b>I</b>
<b>Agradecimientos</b> .....	<b>II</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>III</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>V</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de Tablas</b> .....	<b>XII</b>
<b>Glosario</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Nomenclatura</b> .....	<b>XIV</b>
<b>1 Introducción</b> .....	<b>15</b>
1.1 Celdas de combustible .....	16
1.1.1 Tipos de celdas de combustible.....	18
1.1.2 Historia de la pila de combustible .....	19
1.2 Antecedentes .....	24
1.3 Planteamiento del problema.....	27
1.4 Hipótesis .....	28
1.5 Objetivo principal .....	29
1.5.1 Objetivos específicos .....	29
1.6 Justificación .....	30
1.7 Metodología .....	31
<b>2 Construcción de dispositivo de pruebas para ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión en membranas</b> .....	<b>33</b>
2.1 Diseño de cámara para controlar temperatura y humedad.....	34
2.2 Componentes para llevar a cabo fatiga biaxial: tensión torsión .....	35
2.3 Componentes generales usados en el dispositivo de pruebas biaxial: tensión-torsión	37
2.3.1 Soportes de motores de torsión.....	37
2.3.2 Sujetadores de membrana.....	38
2.3.3 Rodamiento para desplazamiento lineal.....	39
2.3.4 Calentadores térmicos.....	40
2.3.5 Humidificador ultrasónico .....	41
2.3.6 Sensor de temperatura y humedad.....	41
2.3.7 Ventilador de 5 V .....	43

2.4	Diseño final de cámara para mantener temperatura y humedad con incorporación de los elementos internos usados para los ensayos .....	43
2.5	Costo de elementos usados en la construcción del BTTM .....	45
2.6	Circuito eléctrico y programación del Dispositivo de Pruebas Biaxiales tensión-torsión .....	46
2.6.1	Circuito eléctrico completo del control del BTTM .....	48
2.6.2	Circuito esquemático del control de BTTM .....	49
2.6.3	Programación del BTTM .....	50
2.6.4	Interface DIPTOR .....	53
<b>3</b>	<b>Calibración y pruebas de rendimiento del BTTM .....</b>	<b>57</b>
3.1	Calibración del motor 28BYJ-48 .....	60
3.2	Calibración del Motor NEMA 23 para imposición de tensión en la membrana....	65
3.2.1	Calibración con sensor de desplazamiento inductivo .....	65
3.2.2	Simulación por elemento finito de la membrana Nafion 115 .....	67
<b>4</b>	<b>Ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión utilizando el dispositivo construido .....</b>	<b>75</b>
4.1	Ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión en membranas Nafion 115 en condiciones ambientales .....	75
4.1.1	Criterios usados para las pruebas de fatiga biaxial del Nafion 115 en condiciones ambientales .....	78
4.1.2	Visualización de probetas en el microscopio electrónico de barrido .....	80
4.1.3	Comportamiento de la grieta en el Nafion 115 al ser sometida a ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión .....	83
4.2	Ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión del Nafion con diferentes espesores (50.4, 127 y 254 $\mu\text{m}$ ) manipulando parámetros ambientales .....	95
<b>5</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>103</b>
5.1	Trabajos futuros .....	105
<b>6</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>106</b>
<b>7</b>	<b>Apéndices .....</b>	<b>112</b>
7.1	Apéndice A.-Código completo de la programación en Arduino del BTTM .....	113
7.2	Apéndice B.- Código en Visual estudio de la programación de la interface DIPTOR 124	
7.3	Apéndice C. - Artículos Publicados en revistas indexadas y JCR .....	136
7.4	Apéndice D.- Participación en congresos internacionales .....	164
7.5	Apéndice E.- Factura de compra de membranas de Nafion .....	179

## Lista de Figuras

Figura 1. 1.- Número de patentes registradas sobre celdas de combustible desde 1990 hasta 2005. ....	16
Figura 1. 2.- Representación esquemática de una celda de combustible con un electrolito conductor de protones.....	18
Figura 1. 3.- Estructura molecular del Nafion®. Los valores de los coeficientes “x”, “y” y “z” varían según el fabricante.....	25
Figura 1. 4.- Diagrama de metodología a seguir en la investigación doctoral. ....	32
Figura 2. 1.- a) Dimensiones generales de la cámara para el control de parámetros, b) vista isométrica del aspecto final de la caja de acrílico. ....	35
Figura 2. 2.- Motor NEMA 23 utilizado para generar tensión en la membrana.....	36
Figura 2. 3.- Motor de pasos 28BYJ-48 y circuito integrado. ....	37
Figura 2. 4.- Placas que soportan los motores de torsión. a) placa fija, b) placa móvil. ....	38
Figura 2. 5.- Sujetadores de membranas. a) vista superior, b) vista lateral y c) vista isométrica. ....	38
Figura 2. 6.- Sujetador fabricado en material ABS. ....	39
Figura 2. 7.- Rodamiento. a) vista frontal, b) vista isométrica. ....	39
Figura 2. 8.- Husillo ACME (rosca trapezoidal) con tuerca de ajuste.....	40
Figura 2. 9.- Calentadores utilizados para el incremento de la temperatura en el interior de la cámara de acrílico. ....	40
Figura 2. 10.- Humidificador ultrasónico para generación de humedad. ....	41
Figura 2. 11.- Sensor DHT21 utilizado para la lectura de la temperatura y humedad. ....	42
Figura 2. 12.- Ventilador de 5 V utilizado para flujo de humedad.....	43
Figura 2. 13.- Ensamble final de los elementos electro-mecánicos usados en el interior de la cámara.....	44
Figura 2. 14.- Circuito para control de motores 28BYJ-48 con Arduino.....	47
Figura 2. 15.- Diagrama de conexión del driver DRV8825 para control de motor NEMA 23. ....	47
Figura 2. 16.- Circuito eléctrico general (didáctico) del dispositivo. ....	48
Figura 2. 17.- Circuito esquemático del dispositivo del pruebas.....	49
Figura 2. 18.- Diagrama de flujo mostrando la lógica de programación usada en el BTTM en modo de operación y lectura de parámetros. ....	50
Figura 2. 19.- Diagrama de flujo que muestra la lógica de programación usada en el BTTM para el movimiento de oscilación del motor de pasos (28BYJ-48).....	51
Figura 2. 20.- Diagrama de flujo que muestra la lógica de programación usada in el BTTM; movimiento individual (28BYJ-48), tensión en la membrana (NEMA 23) y control de parámetros ambientales. ....	52
Figura 2. 21.- Ventana principal de la interface gráfica "DIPTOR". ....	54
Figura 2. 22.- Pantalla principal de DIPTOR con todas sus herramientas activadas. ....	55
Figura 2. 23.- Proceso de lectura de parámetros (temperatura y humedad). ....	56

Figura 3. 1.- Vista superior de la cámara y los componentes internos del BTTM. ....	57
Figura 3. 2.- Vista superior de todo el conjunto de elementos que conforman al BTTM. ...	58
Figura 3. 3.- Vista frontal de todo el conjunto de elementos que conforman el BTTM. ....	59
Figura 3. 4.- Dibujo esquemático del movimiento cinemático del motor de torsión (ejemplo de oscilación de 25° en ambos lados).....	60
Figura 3. 5.- Sensor de desplazamiento inductivo para calibración de desplazamientos lineales del motor NEMA 23.....	66
Figura 3. 6.- Colocación del sensor inductivo para medir los desplazamientos generados por el motor NEMA 23.....	66
Figura 3. 7.- Dimensiones principales de la probeta de Nafion. ....	68
Figura 3. 8.- Modelo 3D construido en ANSYS Workbench.....	69
Figura 3. 9.- Mallado final del modelo 3D de la membrana generado en el Software ANSYS workbench. ....	70
Figura 3. 10.- Condiciones de frontera usadas en la solución del modelo 3D. ....	71
Figura 3. 11.- Desplazamiento aplicados al modelo 3D de la membrana al dar un paso del motor NEMA 23.....	72
Figura 3. 12.- Esfuerzo generado en la membrana al aplicar 22 $\mu\text{m}$ de desplazamiento. ....	73
Figura 3. 13.- Desplazamiento aplicado al modelo 3D de la membrana al aplicar 5 pasos del motor NEMA 23.....	74
Figura 3. 14.- Esfuerzos generados en la membrana al aplicar 110 $\mu\text{m}$ de desplazamiento.74	
Figura 4. 1.- Dimensiones de la probeta de Nafion, b) apariencia física del Nafion.....	76
Figura 4. 2.- Esquema mostrando la zona de incidencia de torsión en la membrana.....	77
Figura 4. 3.- Vista superior de la probeta de Nafion montada en BTTM.....	77
Figura 4. 4.- Resultados de resistencia a la fatiga del Nafion 115, bajo cargas biaxiales: tensión – torsión. ....	80
Figura 4. 5.- Vista por microscopia electrónica de barrido de una probeta con fractura en un extremo. ....	81
Figura 4. 6.- Longitud promedio de la grieta ubicada a un extremo de la probeta.....	82
Figura 4. 7.- Vista por microscopia electrónica de barrido de una probeta con fractura en el centro. ....	82
Figura 4. 8.- Modos de intensidad de esfuerzos. ....	83
Figura 4. 9.- a) Iniciación y propagación de la grieta en el Nafion 115 (dimensión hasta el inicio de la bifurcación), b) Detalles de la bifurcación en la propagación de la grieta. ....	84
Figura 4. 10.- Tipo de falla en función de $K_I/K_{II}$ vs ductilidad del material $\tau_c/\sigma_c$ . ....	85
Figura 4. 11.- Representación gráfica de una tira con una agrieta, utilizada para la obtención de del factor de intensidad de esfuerzos en modo I.....	87
Figura 4. 12.- Una tira con grietas en los bordes sometida a un esfuerzo cortante uniforme en las caras de grietas o un par de fuerzas puntuales Q en el borde, esquema utilizado para el cálculo del factor de intensidad de esfuerzos en modo II.....	87
Figura 4. 13.- Modelo 3D de la membrana con una de grieta de 5 mm. ....	88

Figura 4. 14.- Modelo de la membrana en posición de torsión con un ángulo aproximado de 25° .....	89
Figura 4. 15.- Toma de muestras de valores para el cálculo de Q con un tamaño de grieta de 1 mm. ....	89
Figura 4. 16.- Toma de muestras de valores para el cálculo de P con un tamaño de grieta de 1 mm. ....	90
Figura 4. 17.- Toma de muestras de valores para el cálculo de Q con un tamaño de grieta de 3 mm. ....	90
Figura 4. 18.- Toma de muestras de valores para el cálculo de P con un tamaño de grieta de 3 mm. ....	91
Figura 4. 19.- Toma de muestras de valores para el cálculo de Q con un tamaño de grieta de 6 mm. ....	91
Figura 4. 20.- Toma de muestras de valores para el cálculo de P con un tamaño de grieta de 6 mm. ....	92
Figura 4. 21.- Evolución de KI (línea azul) y KII (línea naranja) a lo largo de la propagación de la grieta. ....	94
Figura 4. 22.- Propagación de la grieta a lo largo de la probeta de Nafion 115 y bifurcación en el camino de la grieta, al valor de propagación $a = 5.5$ mm. ....	95
Figura 4. 23.- Apariencia del Nafion 1110, 115 y 212. ....	96
Figura 4. 24.- Desplazamientos aplicados a membrana Nafion 1110 (254 $\mu\text{m}$ de espesor). ....	96
Figura 4. 25.- Esfuerzo en la membrana Nafion 1110 al aplicar 110 $\mu\text{m}$ de desplazamiento en el eje Z. ....	97
Figura 4. 26.- Desplazamientos aplicados a membrana Nafion 212 (50.4 $\mu\text{m}$ de espesor). ....	97
Figura 4. 27.- Esfuerzo en la membrana Nafion 212 al aplicar 110 $\mu\text{m}$ de desplazamiento en el eje Z. ....	98
Figura 4. 28.- Probeta de Nafion 212 fracturada .....	101
Figura 4. 29.- Probeta de Nafion 115 fracturada (con variación de parámetros ambientales) .....	102

## **Lista de Tablas**

Tabla 1. 1.- Tipos de celdas de combustibles más comunes y sus usos. ....	19
Tabla 1. 2.- Avances tecnológicos sobre la celda de combustible en el siglo XIX. ....	21
Tabla 1. 3.- Avances tecnológicos sobre las celdas de combustible en el siglo XX y XXI. ....	22
Tabla 2. 1.- Principales características del motor NEMA 23. ....	35
Tabla 2. 2.- Características de sensor DHT21. ....	42
Tabla 2. 3.- Listado general de los elementos mecatrónicas dentro de la cámara del BTTM. ....	44
Tabla 2. 4.- Costo y fuente de elementos usados en el BTTM. ....	45
Tabla 3. 1.- Pasos por grado de desde 5 hasta 30 grados. ....	61
Tabla 3. 2.- Valores obtenidos de frecuencias y tiempos que tarda el motor 28BYJ-48 en dar una revolución a diferentes velocidades. ....	62
Tabla 3. 3.- Datos de frecuencias y periodos a diferentes velocidades y ángulos. ....	64
Tabla 3. 4.- Valores obtenidos usando el sensor inductivo para la lectura de desplazamientos en diferentes pasos del motor NEMA 23. ....	67
Tabla 3. 5.- Parámetros utilizados en la simulación numérica para calibración del motor NEMA 23. ....	70
Tabla 3. 6.- Propiedades mecánicas del material Nafion usadas para la simulación numérica. ....	71
Tabla 4. 1.- Principales características físico-mecánicas del Nafion 115. ....	76
Tabla 4. 2.- Resultado de ensayos al Nafion 115 con 3 diferentes variaciones de tensión inicial. ....	79
Tabla 4. 3.- Valores de P y KI a lo largo de la propagación de la grieta. ....	92
Tabla 4. 4.- Valores numéricos de Q y KII a lo largo de la propagación de la grieta. ....	93
Tabla 4. 5.- Programación de ensayos en diferentes espesores de membrana Nafion y diferentes condiciones de carga. ....	99
Tabla 4. 6.- Resultados obtenidos en FBTT en la membrana Nafion 212 usando variaciones de temperatura y RH. ....	99
Tabla 4. 7.- Resultados obtenidos en FBTT de la membrana Nafion 115 usando diferentes condiciones de parámetros ambientales ....	100
Tabla 4. 8.- Resultado en FBTT de la membrana Nafion 1110. ....	100

## Glosario

FBTT	Fatiga Biaxial: Tensión – Torsión
BTTM	Máquina de ensayos de fatiga biaxial: tensión - torsión
PEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico
PEM	Membrana de intercambio protónico
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico
MCFC	Celda de combustible de carbonato fundido
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido
DEFC	Celda de combustible de etanol directo
DMFC	Celda de combustible de metanol directo
ACME	Rosca trapezoidal
DIPTOR	Interface del dispositivo de fatiga biaxial: tensión – torsión
MEA	Ensamble de membrana y electrodos
USD	Dólar estadounidense
MXN	Moneda mexicana
DC	Corriente directa
AC	Corriente alterna

## Nomenclatura

$\mu m$	Micrómetros
$mm$	Milímetro
$cm$	Centímetro
$m$	Metro
$ml$	Mililitro
$MPa$	Megapascale
$Pa$	Pascal
$^{\circ}C$	Grados Celsius
$^{\circ}$	Grados (ángulo)
$BTU$	Unidad térmica británica (energía)
$quad$	Unidad de energía ( $10^{15} BTU$ )
$V$	Voltaje
$A$	Ampere
$mA$	Miliampere
$Kg$	Kilogramo
$g$	Gramo
$\Omega$	Ohm
$h$	hora
$s$	segundo
$\mu s$	Microsegundo
$W$	Watt
$\mu F$	Microfaradio
$Hz$	Hertz
$Rev$	Revolución

## 1 Introducción

Las preocupaciones sobre el agotamiento de los combustibles fósiles y de las emisiones contaminantes a la atmosfera que los mismos emiten, han promovido una búsqueda a gran escala para la producción de energía eléctrica limpia (mínima o nula emisión de gases contaminantes). Aproximadamente un 70 por ciento de la energía eléctrica que se utilizaba en años pasados era generada de combustibles fósiles, lo que ha producido un aumento en la contaminación del medio ambiente. Por esta razón la gran mayoría de los países industrializados han aumentado los estándares para la reducción de la contaminación ambiental con la finalidad de reducir o frenar las consecuencias producidas por el cambio climático [1, 2].

Un estudio realizado en el 2007 mostró que las reservas de petróleo a nivel mundial eran de 7180 Quads (unidad de energía, quad= $10^{15}$  BTU) y que, de acuerdo a la estimación de consumo anual mundial, el petróleo se agotaría hacia el año 2040 [1]. La escasez de petróleo afectaría directamente el sector del transporte, que son los mayores dependientes de los combustibles fósiles, lo cual conllevaría al uso de una nueva fuente de energía; además de abastecer la demanda energética global no emitiera contaminantes al medio ambiente.

El hidrógeno es un portador de energía y puede considerarse como una alternativa al uso de los principales combustibles fósiles (carbón, petróleo crudo y sus derivados), tiene el gran potencial de ser una fuente de energía limpia, renovable, confiable y abundante. Una de sus más grandes ventajas es que el producto de su combustión con el oxígeno produce agua, en lugar de CO y CO<sub>2</sub> que son considerados como gases de efecto invernadero [3, 4]. Con todas las ventajas antes mencionadas, la utilización directa del hidrógeno (por ejemplo, en motores de combustión interna a base de hidrogeno) presenta actualmente algunas desventajas; el alto costo de los recipientes para almacenarlo, la eficiencia y el desarrollo de una nueva infraestructura a base de hidrógeno.

El uso de nuevas tecnologías que reemplace a las utilizadas con los combustibles fósiles, que sea más eficiente y que además no emitieran gases contaminantes ayudaría notablemente a la reducción de los gases de efecto invernadero, así como a la dependencia que existe de los combustibles fósiles (propensos a agotarse en los años venideros).

## 1.1 Celdas de combustible

Una alternativa para utilizar energías limpias sería aprovechar la energía del hidrógeno el cual puede ser empleado en una celda de combustible, que resulta más eficiente y más silenciosa que un motor de combustión interna de  $H_2$  [5, 6]. Las pilas de combustible o celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía química de los combustibles directamente en energía eléctrica de una manera continua, y se considera que es la tecnología clave para la generación de energía en los sistemas estacionarios, automotores, portátiles e incluso a micro-escala [2, 4, 7, 8, 9].

En la Figura 1. 1 se observa el aumento en el número de patentes sobre las celdas de combustible desde el año 1990 hasta el 2005 [10].

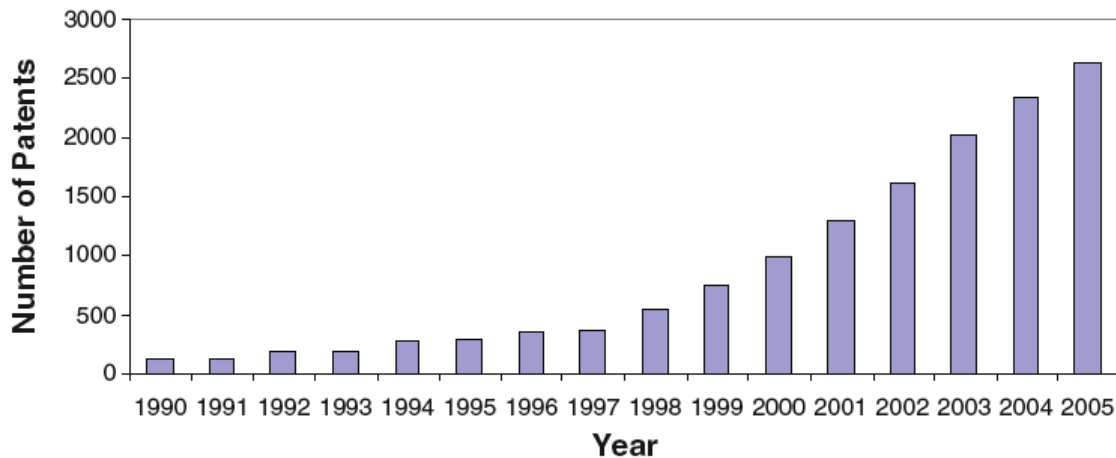


Figura 1. 1.- Número de patentes registradas sobre celdas de combustible desde 1990 hasta 2005.

Sin duda alguna los esfuerzos para obtener nuevas formas de energía limpia y eficiente han aumentado considerablemente y un gran número de investigaciones está enfocado a las celdas de combustible.

Las celdas de combustible están formadas principalmente por tres elementos: un electrolito y dos electrodos (ánodo y cátodo) [6]. Existen diferentes sustancias que pueden servir como combustible para una celda. En cualquier caso, la energía se libera cuando el combustible reacciona con el oxígeno del aire. Considerando el caso más simple (usar hidrógeno como combustible), el punto clave del funcionamiento de una celda de combustible está en hacer que el electrón trabaje para generar electricidad en su recorrido hacia el oxígeno. Para lograr esto, el proceso de oxidación (donación de electrones por el hidrógeno) y la reducción (recepción de electrones por el oxígeno) debe ser separado, colocando un electrodo para cada uno de los procesos. En un lado se coloca el electrodo negativo (lugar de oxidación del hidrógeno) y por el otro lado el electrodo positivo (reducción del oxígeno). Al momento que los electrones son liberados del hidrógeno, estos son llevados a un circuito eléctrico externo, en el que presenta la carga de consumo de electricidad, antes de ser llevados al oxígeno a través del otro electrodo. Por convención general en electro-química, el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación es llamado ánodo, y cátodo al electrodo donde se lleva a cabo la reducción. Para que el sistema funcione y se forme el agua como producto final, un componente extra debe llevar los iones de hidrogeno al cátodo para que reaccione con el oxígeno, este componente recibe el nombre de electrolito (conductor de iones o medio que permite el paso de iones) y es colocado entre los dos electrodos. Además de ser conductor de iones, el electrolito debe ser buen aislante de electrones. En la Figura 1. 2, se puede ver un esquema de una celda de combustible [11, 12].

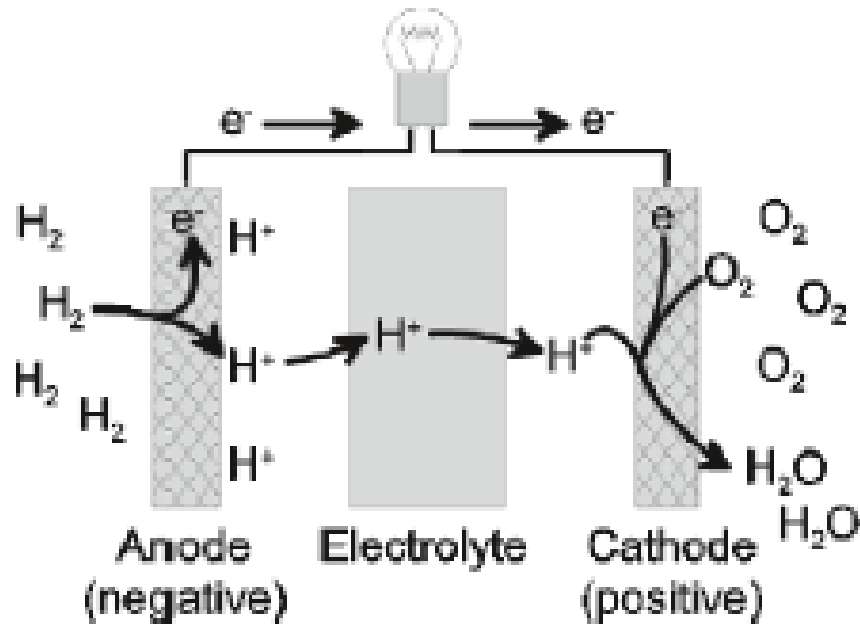


Figura 1. 2.- Representación esquemática de una celda de combustible con un electrolito conductor de protones.

### 1.1.1 Tipos de celdas de combustible

Existen diferentes tipos de celdas de combustible, que pueden ser clasificadas de dos diferentes formas. Ya sea por la temperatura de operación o por el tipo de electrolito que utilizan. De manera general, se pueden clasificar en seis diferentes tipos: Celdas de combustible de Membranas de intercambio protónico (PEMFC), de Ácido fosfórico (PAFC), carbonato fundido (MCFC), oxido solido (SOFC), Etanol Directo (DEFC), Metanol Directo (DMFC). En la Tabla 1. 1, se muestran los usos, tipo de electrolito y temperaturas de operación de cada tipo de celda de combustible [4-6, 10-12]. En este caso el tipo de celda de interés es la de membrana de intercambio protónico. Por tal motivo sólo se enfocará en esta, especialmente en el electrolito.

**Tabla 1. 1.-** Tipos de celdas de combustibles más comunes y sus usos.

<b>Tipo de celda de combustible</b>	<b>Área de aplicación</b>	<b>Electrolito</b>	<b>Temperatura (K)</b>
Membrana de intercambio protónico (PEM)	Transporte, viajes espaciales, pequeñas CHP, equipo móvil	Polímero	325-355
Alcalina (AFC)	Transporte y viajes espaciales	Alcalino (hidróxido de potasio KOH)	325-475
Metanol directo (DMFC)	Transporte y equipo móvil	polímero	355-475
Ácido fosfórico (PAFC)	CHP, plantas de energía	Ácido fosfórico	465-485
Carbonato fundido (MCFC)	CHP, plantas de energía	Carbonato fundido	875-925
Oxido solido (SOFC)	CHP, plantas de energía	Oxido solido (electrolito cerámico)	875-1275

CHP: combinación de calor y energía

### **1.1.2 Historia de la pila de combustible**

La pila de combustible no es una tecnología nueva, sus inicios fueron en 1800, cuando los científicos británicos Sir William Nicholson (1753-1815) y Sir Anthony Carlisle (1768-1840) describieron el proceso para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno utilizando electricidad. En esa misma década, pero en 1802 Sir Humphrey Davy creó una simple pila de combustible. Sin embargo, no fue bien documentado este resultado. Pero no fue hasta que Christian Schönbein (1799-1868) en 1838 descubrió el principio de la pila de combustible, y publicó su artículo sobre la pila de combustible de hidrógeno-oxígeno en el Philosophical Magazine en enero de 1839. Usando la base de este trabajo, la primera celda de combustible fue mostrada por Sir William Robert Grove en la edición de febrero de 1839 en la

Philosophical Magazine and Journal of Science, y posteriormente fue bosquejada en la misma journal en 1842 [2, 4].

Grove es conocido como el padre de la pila de combustible. En la institución de Londres, donde fue profesor de física (1840-1847), utilizó sus baterías de zinc-platino para producir luz eléctrica para una de sus conferencias. Sin embargo, Grove tomó esta idea un paso más allá en 1839, descubrió que mediante la disposición de dos electrodos de platino con un extremo de cada uno inmerso en un recipiente de ácido sulfúrico y los otros extremos sellados por separado en contenedores de oxígeno e hidrógeno, una corriente constante fluiría entre los electrodos. Los contenedores sellados mantenían agua, así como los gases, y observaron que el nivel del agua aumentó en ambos tubos ya que la corriente fluía. Mediante la combinación de varios conjuntos de estos electrodos en un circuito en serie, creó lo que llamó una "batería de gas": la primera celda de combustible [4].

Después de los primeros descubrimientos de la pila de combustible, se llevaron a cabo grandes experimentos e investigaciones. En 1896, Antonio Henri Becquerel (1852-1908) hizo un nuevo tipo de batería que utilizaba una varilla de carbono. En 1889 Ludwig Mond y Carl Langer producen una batería de gasolina. Francis T. Bacon (1904-1992) comenzó a investigar las pilas de combustible de electrolito alcalino a finales de 1930.

A finales de 1950 e inicios de 1960, hubo un nuevo interés en las pilas de combustible, la NASA estaba buscando la forma de alimentar vuelos espaciales, ya había descartado las baterías por su peso; la energía solar por su costo y la energía nuclear por peligrosa. Después de patrocinios por la NASA para desarrollar una pila de combustible que pudiera ser usada en sus vuelos, se llegó al desarrollo de la primera pila de combustible con intercambio de protones (PEMFC). Sin embargo, a inicios de 1960 el fabricante de motores de aviones Pratt and Whitney con licencia en la pila de combustible alcalina de Bacon, ganó un contrato de la NASA para abastecer de celdas de combustible la nave espacial Apolo [4, 6].

El embargo petrolero de 1973 y 1979 ayudó a empujar las investigaciones de la celda de combustible debido a que el gobierno de Estados Unidos estaba buscando una manera de ser menos dependiente del petróleo. Compañías y organizaciones gubernamentales iniciaron investigaciones sobre la superación de los obstáculos a la comercialización de la pila de combustible. En 1970 y 1980, un gran esfuerzo de investigación se dedicó al desarrollo de los materiales necesarios, la identificación de la fuente de combustible óptima y a la reducción del costo de esta tecnología. En la década de 1980, la tecnología de celdas de combustible comenzó a ser probada por los servicios públicos y los fabricantes de automóviles [4].

En la Tabla 1. 2 y Tabla 1. 3 se muestra un resumen de los avances tecnológicos de las celdas de combustible a lo largo del siglo XIX, XX y XXI [13, 14].

**Tabla 1. 2.- Avances tecnológicos sobre la celda de combustible en el siglo XIX.**

<b>Año</b>	<b>Inventor</b>	<b>Invención</b>	<b>Comentarios</b>
<b>1839</b>	W.R. Grove	Celda de combustible de H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> con electrodos de platino y electrolito de ácido sulfúrico	Grove se da cuenta de la necesidad de contactos trifásicos
<b>1889</b>	L. Moud y C. Langer	Se amplió la superficie de la celda de combustible 700 cm <sup>2</sup> , se utilizó láminas de platino y platino negro como electrodo, electrolito de ácido sulfúrico en el diafragma	Densidad de corriente entre 2.5-3.5 mA/cm <sup>2</sup> , 50% de eficiencia
<b>1894</b>	W. Ostwald	Ventaja de la energía química a la eléctrica para lograr alta eficiencia	Primer análisis que muestra las ventajas de las células de combustible sobre los motores térmicos

**Caracterización mecánica bajo fatiga biaxial: tensión – torsión de la membrana de intercambio protónico utilizada en celdas de combustible**

**Capítulo 1.- Introducción**

<b>1877</b>	A. C. Becquerel y A. E. Becquerel	Barra de combustible-carbón, electrolito de nitrato fundido, platino usado como contra-electrodo	Utilización directa del carbón como combustible.
<b>1896</b>	J. J. Jacques	Carbón utilizado como combustible, electrolito de hidróxido de sodio o potasio fundido, recipientes de hierro usados como cátodo, se construyó el conjunto de pilas más grande de 1.5 kW	Densidad de corriente 100 mA/cm <sup>2</sup> a 1V
<b>1879</b>	W. Nernst	Brillo o lámpara de Nernst, pila de combustible en 1900 y celda redox	Mismo electrolito utilizado en SOFC

**Tabla 1. 3.- Avances tecnológicos sobre las celdas de combustible en el siglo XX y XXI.**

<b>Año</b>	<b>Inventación</b>
<b>1904-1907</b>	Se inventó la reacción anódica en una celda de combustible con C ( $C \rightarrow H_2 \rightarrow H_2O$ ) y lamina de paladio como electrodo de difusión de Hidrógeno. Debido a las temperaturas y presiones de la reacción de la celda de combustible se empezó a centrar en celdas de combustible de alta temperatura.
<b>1910-1939</b>	E. Baur y colaboradores utilizaron sodio fundido y carbonatos de potasio en un cerámico poroso como electrolito con mercurio fundido como el cátodo del oxígeno y un ánodo de carbono. Los resultados obtenidos mostraron una idea para utilizar una matriz/cerámica en las MCFC actuales.
<b>1932-1952</b>	F. T. Bacon demostró el sistema alcalino de la celda de combustible. Fue el pionero de la investigación moderna de la celda de combustible, dio lugar al nacimiento de las AFC's de Pratt y Whitney para los

**Caracterización mecánica bajo fatiga biaxial: tensión – torsión de la membrana de intercambio protónico utilizada en celdas de combustible**

**Capítulo 1.- Introducción**

	vuelos del transbordador espacial Apolo. Los electrodos se hicieron resistentes a la corrosión, la celda funciono a una temperatura de 200 °C y 5 bares.
<b>1938-1971</b>	O. K. Davtyan y compañeros de trabajo produjeron combustible mediante un procedimiento de gasificación de carbón.
<b>1935-1937</b>	Se investigaron varios electrolitos solidos como la arcilla y el caolín con oxido de cerio, silicato de litio y el electrolito de Nernst para la tecnología de las SOFC
<b>1948-1975</b>	E. W. Justi invento los electrodos de celdas de combustible de doble esqueleto. Se construyó un AFC usando el electro-catalizador de níque Raney con hidróxido de potasio como electrolito.
<b>1950-1965</b>	La fundación para la tecnología moderna fue puesta durante este periodo. Se utilizaron capas delgadas de metal como electrodos (níquel para ánodo y plata para cátodo).
<b>1938-1956</b>	Los diseños de campana y de espiga tubular de SOFC fueron por primera vez diseñados por J. Weisbart en Siemens Westinghouse Electric Corporation.
<b>1959-1982</b>	Investigadores de General Electric y Dupont allanaron el camino para el desarrollo de la tecnología PEMFC moderna. Se empiezan a remplazar las membranas existentes por membranas de Nafion®.
<b>1965-1995</b>	Las centrales eléctricas de PAFC fueron demostradas por UTC Fuel Cells, General Electric Company, Exxon, Toshiba y varias otras compañías.
<b>1965-presente</b>	Métodos de fundición de cinta se utilizaron para preparar capas de electrodos y electrolitos para las centrales eléctricas MCFC.

## 1.2 Antecedentes

Sin duda alguna las celdas de combustible son la tecnología del futuro en especial la PEMFC a base de hidrógeno ya que cuenta con una gran cantidad de atributos importantes como lo son: alta eficiencia, temperatura de operación baja, emisiones casi nulas, silenciosas, respuesta de operación rápida, no son de electrolito líquido, alta densidad de potencia y su diseño es sencillo [15]. Al igual que las pilas de combustible de metanol directo (DMFC), las PEMFC son una alternativa para los motores de combustión interna con aplicaciones en vehículos.

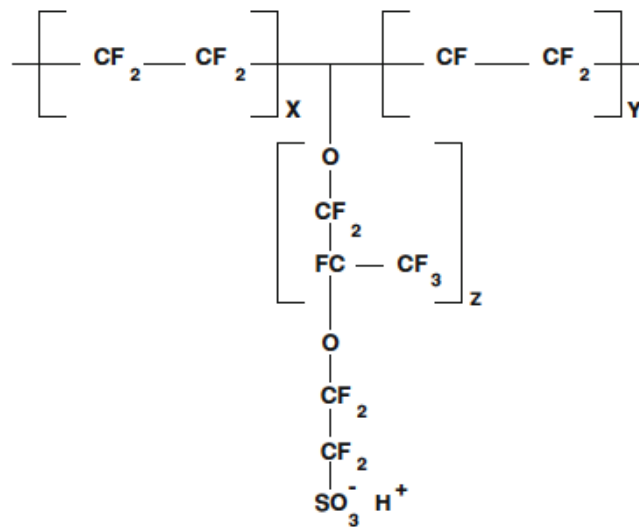
Uno de los elementos más importantes de una PEMFC es la membrana polimérica (electrolito) encargada de permitir el paso de los protones hasta el cátodo para que reaccione con el oxígeno y produzca agua [12, 16].

En los desarrollos de las primeras celdas de combustible de membrana polimérica (celda de combustible desarrollada por General Electric usada en el programa espacial Gemini, celdas desarrolladas en el programa espacial Apollo) presentaban varios problemas tecnológicos lo que limitó el desarrollo de nuevas celdas de membrana polimérica. El interés de estas celdas volvió a renacer hasta el desarrollo de membranas perfluoradas por parte de la empresa Dupont que contenían grupos de ácido sulfónico las cuales presentaban mejores características (conductividad protónica y estabilidades electroquímica, térmica y mecánica).

Actualmente la membrana de intercambio de protones que forma el electrolito en una PEMFC, es una lámina delgada (aproximadamente 25 $\mu$ m) formada por un plástico especial con la capacidad de conducir los protones (iones de hidrogeno). Aunque los protones son muy pequeños, el paso a través de un polímero no es fácil. Además, su pequeño tamaño causa un incremento en la densidad de carga lo que provoca que el protón tienda a pegarse a otras especies químicas, por tal motivo existen materiales especiales para su fabricación. Al día de hoy, el electrolito de polímero con mayor éxito ha sido el ácido perfluorosulfónico [11].

El ácido perfluorosulfónico está hecho de una cadena principal de carbono perfluorado con cadenas laterales que terminan en grupos de ácido sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ). Una parte de la estructura se asemeja a la del teflón, tiene una inercia química similar y es altamente hidrófoba (rechazo de agua). Al contrario, los grupos de ácido sulfónico son hidrófilos (compatibles con el agua) y cuando se presenta agua se doblan uno hacia el otro formando zonas con agua rodeadas por zonas hidrófobas que a su vez son conductoras de protones [11].

El nombre de la membrana formada por cadenas fluorocarbonadas que portan grupos de ácido sulfónico y que es el más usado en PEMFC es el Nafion® y es comercializado por la empresa Dupont [10, 16-19]. La Figura 1. 3, muestra la estructura molecular del Nafion®



**Figura 1. 3.-** Estructura molecular del Nafion®. Los valores de los coeficientes “x”, “y” y “z” varían según el fabricante.

Después de la creación de las membranas de intercambio protónico como electrolito para pilas de combustible, el nuevo desafío para los investigadores fue encontrar el material ideal para soportar el ambiente de operación de pila de combustible; así como optimizar sus

propiedades. Las propiedades deseadas para su uso como un conductor de protones se muestran a continuación [10]:

- La estabilidad química y electroquímica en el entorno operativo de las celdas (alta resistencia a la oxidación, reducción e hidrólisis).
- **La resistencia mecánica y la estabilidad en el entorno operativo.**
- Propiedades químicas compatibles con las exigencias del conjunto de electrodos y la membrana (MEA).
- Extremadamente baja permeabilidad a los gases de reactivo para reducir al mínimo la eficiencia coulombiana.
- Alto transportes de agua para mantener el contenido de agua uniforme y evitar que se sequen.
- Alta conductividad de protones para soportar altas corrientes con mínimas pérdidas resistivas y conductividad eléctrica nula.
- Costos de producción compatibles con la aplicación.

El Nafion® cuenta con muchas de estas propiedades que se buscan en cualquier membrana para ser utilizada en PEMFC. Sin embargo, el rendimiento de una celda de combustible va ir dependiendo de los avances tecnológicos en el desarrollo del polímero del electrolito. A pesar de esto, es muy difícil ir mejorando todas estas propiedades. Por esto y otros motivos es que las membranas de Nafion® y membrana Dow son las más usadas en sistemas prácticos de celdas de combustible, esto debido a sus buenas propiedades y a que son de las únicas que existen comercialmente. El rendimiento de la membrana Dow es más alto que la del Nafion® 117, pero son más caras. Ambas membranas tienen buenas propiedades, pero consecuentemente alto costo. A pesar de tener buena conductividad de iones, a altas temperaturas existen inconvenientes; por ejemplo, la membrana de Nafion® a 80 °C su conductividad se reduce más de 10 veces en relación con la conductividad a 60 °C [10].

### 1.3 Planteamiento del problema

La contaminación del medio ambiente debido principalmente al uso de los combustibles fósiles se ha convertido en uno de los principales problemas a nivel mundial. Por tal motivo, es necesario el uso de nuevas tecnologías que no contaminen, sean eficientes y duraderas.

Las pilas o celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) son consideradas como la tecnología del futuro ya que cuentan con grandes ventajas (eficientes, limpias, sencillas, etc.). Sin embargo, aún existen inconvenientes con respecto a la durabilidad de la membrana debido al ambiente de operación (diferentes cambios de temperatura y humedad, así como a la carga mecánica que soporta), lo que afecta directamente la eficiencia de la pila de combustible.

El mal funcionamiento de una pila de combustible debido a la falla de la membrana puede deberse a diferentes fenómenos, entre ellos: falla mecánica combinada con el efecto de la temperatura y humedad. Por tal motivo es necesario obtener información del comportamiento mecánico de la membrana (en este caso bajo pruebas de fatiga mecánica), que debe contribuir al desarrollo de membranas más resistentes mecánicamente y en ambientes críticos de temperatura y humedad, característicos en el funcionamiento de estas membranas.

## 1.4 Hipótesis

Es posible caracterizar el comportamiento mecánico bajo fatiga biaxial: tensión-torsión (FBTT), en la membrana de intercambio protónico utilizada en celdas de combustible, con el fin de investigar y obtener resultados sobre su comportamiento bajo pruebas de fatiga (tensión - torsión). Es posible obtener resultados experimentales que contribuyan para el diseño, fabricación y la mejora de nuevas membranas, en términos de su comportamiento mecánico y la eficiencia global de las celdas de combustible.

## 1.5 Objetivo principal

Obtener el comportamiento mecánico en fatiga de la membrana de intercambio protónico utilizada en celdas de combustible, al ser sometida a ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión.

### 1.5.1 Objetivos específicos

- ❖ Construcción de un dispositivo de ensayos experimentales para llevar a cabo las pruebas de fatiga, con control de carga longitudinal y torsional.
- ❖ Acondicionamiento de una cámara climática dentro del dispositivo de ensayos experimentales para la imposición de temperatura y humedad relativa de las muestras sometidas a ensayos experimentales que impliquen variaciones de los parámetros ambientales mencionados.
- ❖ Realizar simulaciones numéricas en software de elemento finito para determinar las condiciones de carga de las membranas (establecer los parámetros de carga de la membrana en función del componente que induce la tensión)
- ❖ Estudiar la resistencia mecánica en fatiga biaxial: tensión- torsión de la membrana al aplicarle carga de fatiga bajo diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa.
- ❖ Recopilación y análisis de resultados experimentales para la generación de reportes, artículos científicos y redacción de tesis doctoral.

## 1.6 Justificación

La tecnología de las celdas de combustible ha ido evolucionando constantemente. Sin duda alguna, esta es una de las alternativas para la generación de electricidad con aplicaciones móviles y estacionarias. Ofrecen la gran ventaja de ser eficientes y limpias (poca o nula de emisiones contaminantes). Las PEMFC (pilas de combustible de membranas de intercambio protónico, por sus siglas en inglés) son una de las mejores candidatas entre los diferentes tipos de pilas de combustible, esto debido además de las ventajas ya mencionadas, a su relativo bajo costo y simplicidad del sistema.

Uno de los principales elementos que componen la PEMFC es la membrana de intercambio de protones (PEM), que es la encargada de transferir los iones de  $H_2$  (hidrógeno) hasta el oxígeno para que se lleve a cabo la reacción y se produzca agua. Existen una gran variedad de estudios relacionados con el aumento de la eficiencia iónica en altas temperaturas, reducir el costo del material, etc. No obstante, la gran mayoría de ellos se refieren a investigaciones físico-químicas. En efecto, actualmente existen muy pocas investigaciones relacionadas al comportamiento mecánico de dichas membranas.

Debido a la gran importancia de las membranas de intercambio protónico en su aplicación en celdas de combustible, es de principal interés conocer su comportamiento mecánico bajo distintas condiciones de carga mecánica. Además, múltiples factores físico-mecánicos influyen en la falla de la membrana que se generan en las condiciones de operación de una celda de combustible del tipo PEMFC: Esfuerzos, temperatura, humedad, etc.

Someter la membrana de intercambio protónico a diferentes experimentos de fatiga tensión-torsión, ayudaría a obtener resultados de investigación válidos y confiables sobre su comportamiento bajo las condiciones de uso. Contribuyendo de esta manera a la generación de membranas más resistentes y como consecuencia pilas de combustible más eficientes.

## 1.7 Metodología

Como se mencionó anteriormente, las celdas de combustible de intercambio protónico se encuentran entre las mejores candidatas para la generación de energía eléctrica y uno de sus componentes principales es la membrana polimérica (electrolito). Un gran aporte en la vida útil de una celda de combustible de este tipo, es la resistencia que tenga la membrana a fallar por causa de diferentes fenómenos (mecánicos y químicos) que se producen en condiciones normales de operación. Por este motivo se investigará el comportamiento mecánico que tenga la membrana de intercambio protónico con más uso en celdas de combustible sujeta a ensayos de fatiga mecánica.

Se eligió un tipo de membrana de intercambio protónico que sea comercial, que tenga un costo accesible, que presente buenas características (químicas y mecánicas), que su principal aplicación sea en celdas de combustible y que la investigación generada sea un aporte al estado del arte en caracterización mecánica bajo ensayos de fatiga tensión-torsión en membranas de intercambio protónico utilizadas en celdas de combustible.

En la Figura 1. 4, se muestra el diagrama de la metodología a seguir para llevar a cabo la investigación antes mencionada.

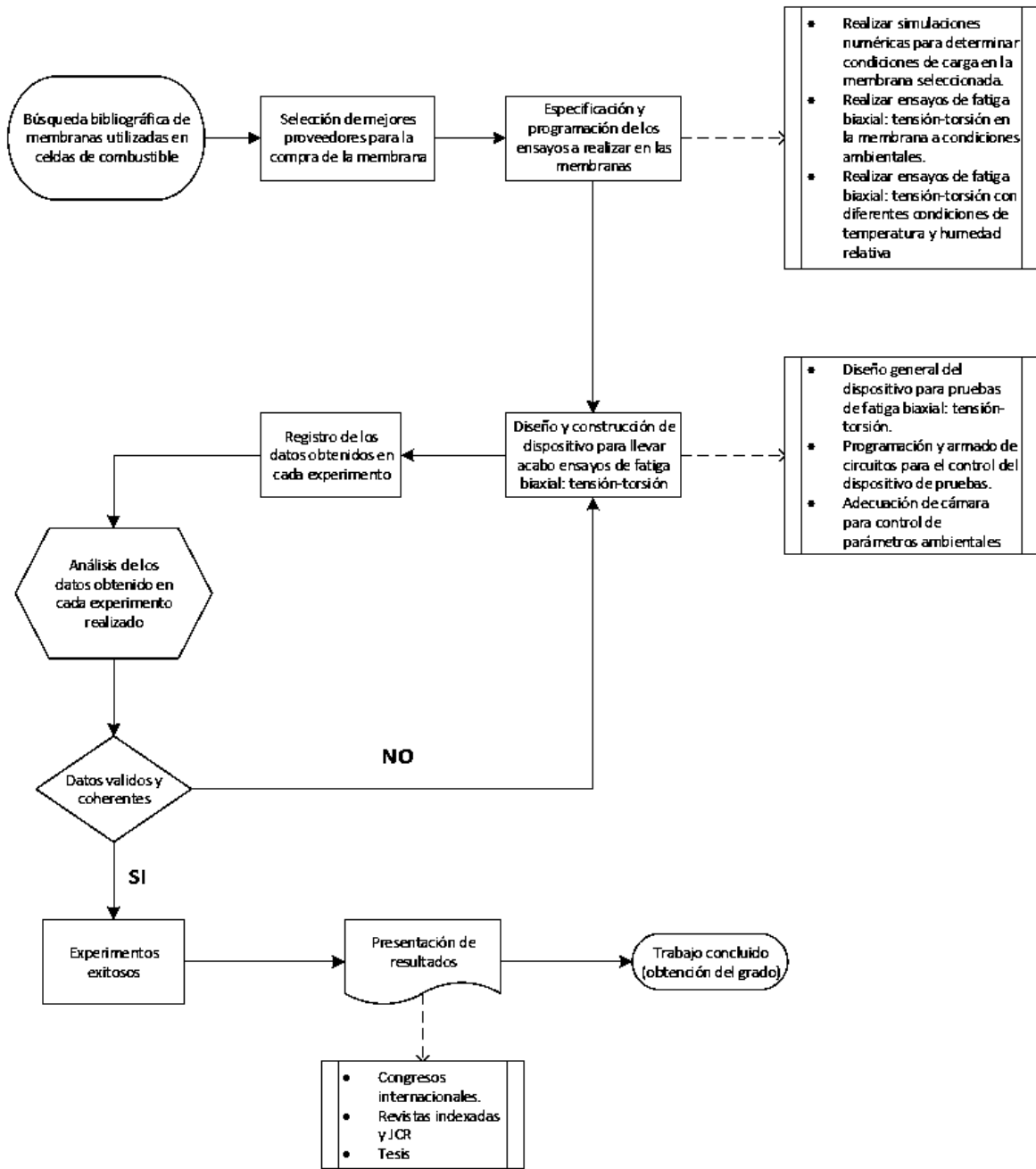


Figura 1. 4.- Diagrama de metodología a seguir en la investigación doctoral.

## **2 Construcción de dispositivo de pruebas para ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión en membranas**

Los estudios realizados a la membrana fueron novedosos, no existen (de acuerdo al conocimiento de los participantes en esta tesis) evidencias similares a las reportadas en este trabajo. Respecto a una maquina capaz de realizar pruebas biaxiales: tensión-torsión en membranas y con control de parámetros ambientales, tampoco es del conocimiento de los participantes, la existencia tal dispositivo. Existen algunos dispositivos que se han desarrollado para realizar pruebas a membranas como lo son; el reportado por Reham et al [20], donde usan un dispositivo para inducir tensión en membranas Nafion, este dispositivo además cuenta con control de parámetros ambientales; sin embargo, no cuenta con la capacidad de realizar torsión, además de ser un dispositivo costoso. Existen otras investigaciones donde usan dispositivos para realizar pruebas mecánicas a membranas bajo la modalidad de tensión, tal es el caso de las reportadas por Khorasany et al., Alavijeh et al. y Aindow et al. [21-23], donde ellos reportan la resistencia de la membrana al estar sometida a ciclos de carga, usando un analizador mecánico dinámico (Dynamic Mechanical Analyzer, TA instruments Q800 DMA), con control de humedad relativa; no obstante, la restringida accesibilidad del equipo y carecer de la capacidad de inducir torsión en las membranas, es una de sus desventajas.

Otro dispositivo utilizado para realizar pruebas en membranas es el desarrollado por Chen et al [24], donde se realizan pruebas en membranas de ultrafiltración de fluoruro de polivinilideno, que es una membrana muy usada en la industria química, con usos como: comida, tratamiento de agua y otras aplicaciones. El dispositivo mostrado por estos autores, realiza pruebas biaxiales de tensión: dirección longitudinal y transversal (los especímenes son en forma de cruz), este dispositivo es más accesible, pero carece de control de parámetros ambientales, así como de la capacidad de inducir torsión.

Finalmente se encontró un dispositivo con la capacidad de generar tensión y torsión, reportado por Pang et al. [25]; sin embargo, este dispositivo se desarrolló con aplicación diferente a la de las membranas (fue utilizado para realizar pruebas en los ligamentos), además de carecer del control de parámetros ambientales.

Por los motivos antes mencionados, fue indispensable el diseño de una máquina capaz de realizar las pruebas antes mencionadas. La idea general del dispositivo, es realizar pruebas de fatiga biaxial: tensión-torsión, tomando en cuenta parámetros de temperatura y humedad relativa. Por lo cual es necesario diseñar y construir una cámara en la que se pueda mantener estables los parámetros antes mencionados, esto conlleva a que la mayoría de los elementos a utilizar se encuentren en el interior de la cámara. Para referirse a este dispositivo usaremos la nomenclatura de “BTTM” (Biaxial Tension and Torsion Machine) que hace referencia al nombre que se le asignó al dispositivo en algunas publicaciones.

### **2.1 Diseño de cámara para controlar temperatura y humedad**

La cámara para mantener la temperatura y humedad se fabricó de acrílico (Polimetilmetacrilato) transparente de 5 mm de espesor. Las dimensiones de la cámara se acotaron a 210 mm X 160 mm X 160 mm con el fin facilitar el control de los parámetros (temperatura y humedad relativa) dentro de la misma. Las dimensiones generales se pueden apreciar en la Figura 2. 1 a) y en la Figura 2. 1 b) se muestra un modelo en vista isométrico (modelado en SolidWorks) del aspecto final de la caja de acrílico.

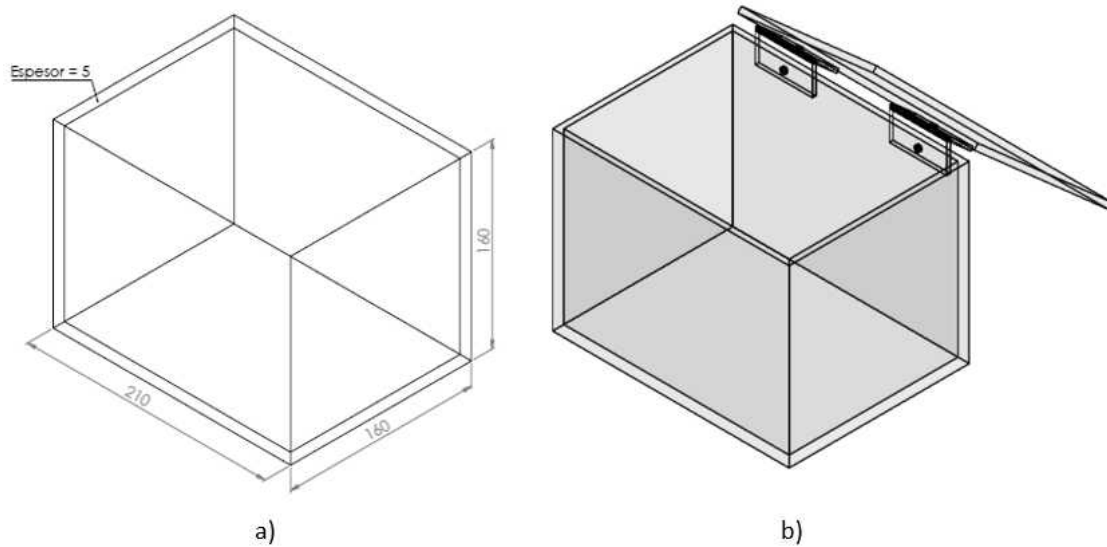


Figura 2. 1.- a) Dimensiones generales de la cámara para el control de parámetros, b) vista isométrica del aspecto final de la caja de acrílico.

## 2.2 Componentes para llevar a cabo fatiga biaxial: tensión torsión

Los ensayos de fatiga biaxial cuentan con dos condiciones; una tensión inicial constante y una torsión oscilatoria (cualquier ángulo de torsión de  $1^\circ$  a  $180^\circ$ ). Para cada condición se utilizó motores de paso, dependiendo de la función a realizar se seleccionaron las características del motor. Para generar la tensión se utilizó un motor NEMA 23, sus principales características se pueden apreciar en la Tabla 2. 1 y en la Figura 2. 2 se presenta una imagen del mismo.

Tabla 2. 1.- Principales características del motor NEMA 23.

Características del motor NEMA 23	
Característica	Valor
Ángulo de paso	1.8 grados
Pasos	200 por vuelta

Fases	4
Voltaje	4.5 V
Corriente	2A/fase
Diámetro de eje	6.35 mm
Holding Torque	14 kg/cm

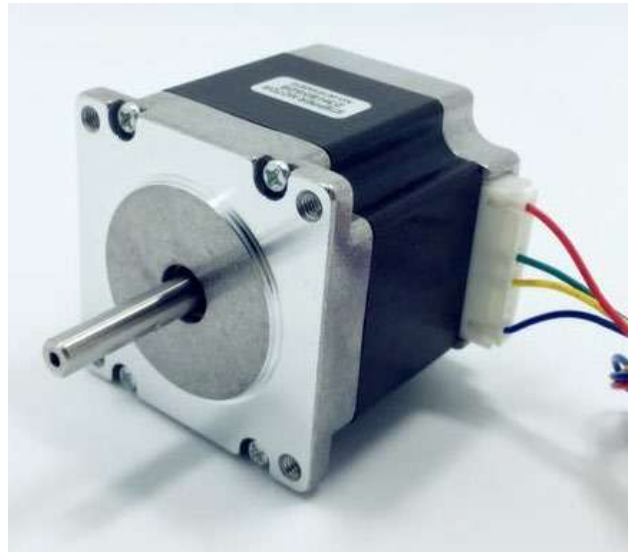


Figura 2. 2.- Motor NEMA 23 utilizado para generar tensión en la membrana.

Para generar el movimiento torsional se utilizaron 2 motores de pasos de tipo 28BYJ-48 (ver Figura 2. 3) con alimentación de 5 V. Las características de este motor se muestran a continuación.

- Motor paso a paso con 5 cables (unipolar 4 bobinas)
- Voltaje de funcionamiento 5 V o 12 V
- Viene con un circuito integrado
  - 4 LEDs que indican cuando se excita una bobina
  - 4 resistencias para proteger los LEDs
  - Chip ULN2003 que contiene 3 transistores Darlington
  - 4 entradas para el controlador, por donde entran los pulsos.

- Jumpers para seleccionar el voltaje de funcionamiento (5 V o 12 V)
- Cada paso avanza  $5.625^\circ$
- Caja reductora mediante engranajes 1/64
  - Se consigue un paso de  $5.625/64 = 0.088^\circ$
- Resistencia del bobinado de  $50 \Omega$
- Torque de  $3 \text{ N.cm} \approx 300\text{-}350 \text{ gf.cm}$

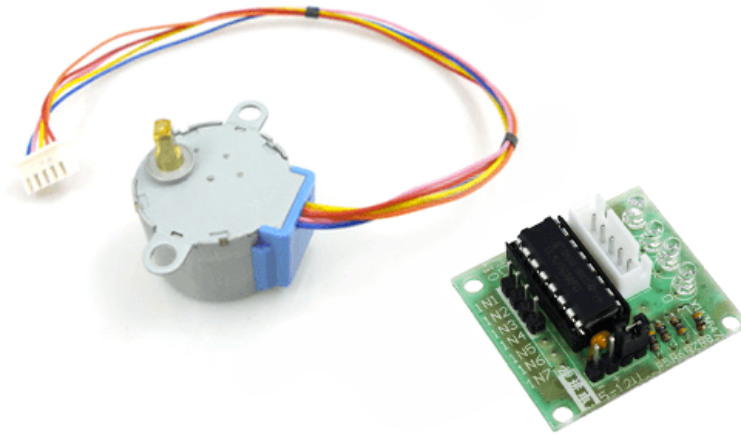
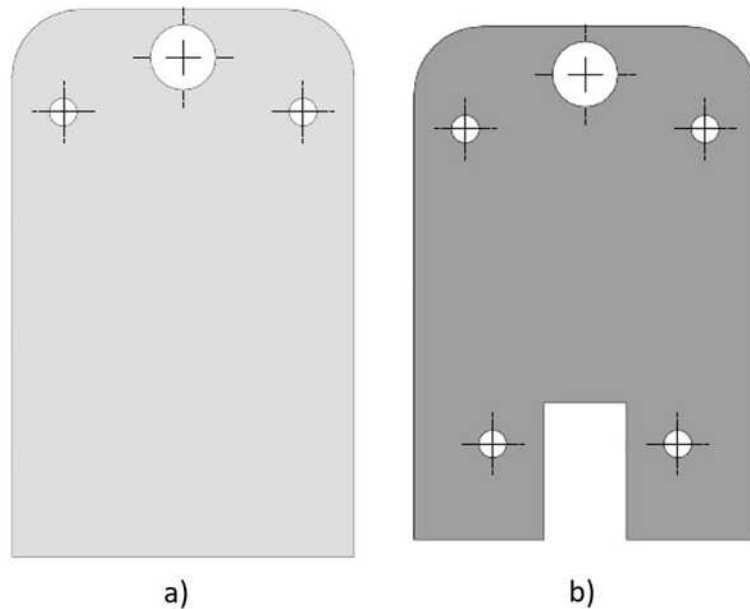


Figura 2. 3.- Motor de pasos 28BYJ-48 y circuito integrado.

## 2.3 Componentes generales usados en el dispositivo de pruebas biaxial: tensión-torsión

### 2.3.1 Soportes de motores de torsión

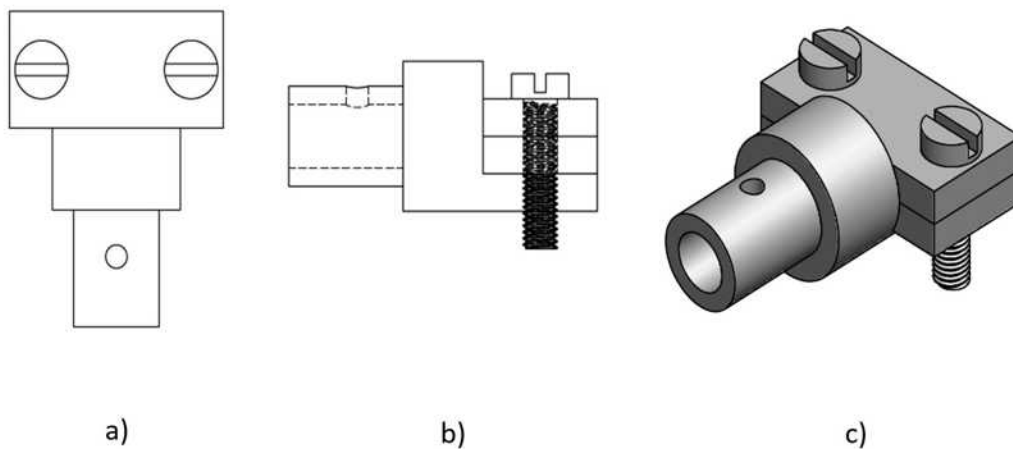
Para sujetar los motores de torsión (motores 28BYJ-48) se usan dos placas; una de acero fija al eje que es movido por el motor de tensión y una placa fijada a la superficie interna de la cámara de acrílico. En la Figura 2. 4 se muestran las dos placas.



**Figura 2. 4.-** Placas que soportan los motores de torsión. a) placa fija, b) placa móvil.

### 2.3.2 Sujetadores de membrana

Se diseñaron y construyeron dos componentes (sujetadores) utilizados para sujetar las membranas que son sometidas a los ensayos de fatiga biaxial, estos elementos se fijan por medio de tornillos opresores a los ejes de los motores de torsión. En la Figura 2. 5 se muestran diferentes vistas de estos elementos utilizadas en las pruebas (sujetadores hechos de aluminio).



**Figura 2. 5.-** Sujetadores de membranas. a) vista superior, b) vista lateral y c) vista isométrica.

Cabe mencionar que previamente a la fabricación de los sujetadores hechos de aluminio, se probaron unos sujetadores con un material distinto (material ABS), los cuales se desecharon debido a la deformación provocada en el material al elevar la temperatura (más de 50 °C), en la Figura 2. 6 se puede apreciar este tipo de sujetador. Entre las principales fallas que se generaban eran que la superficie de la placa en contacto con la membrana se fundía con la misma y debido a las deformaciones de los sujetadores se perdía tensión en la membrana.

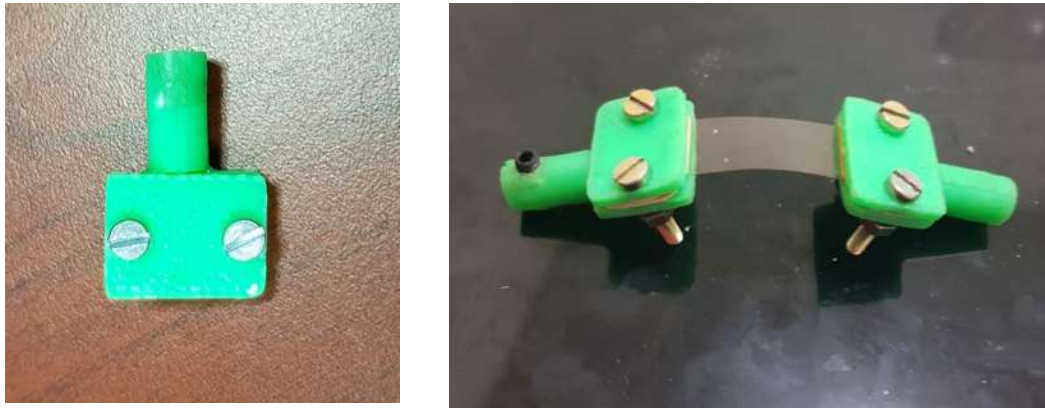


Figura 2. 6.- Sujetador fabricado en material ABS.

### 2.3.3 Rodamiento para desplazamiento lineal

Para fijar y centrar el eje de transmisión de potencia unido al motor que induce la tensión, se fabricó un rodamiento (de aluminio). El rodamiento también cumple la función sostener la placa móvil que soporta uno de los motores de torsión, este elemento se puede observar en la Figura 2. 7.

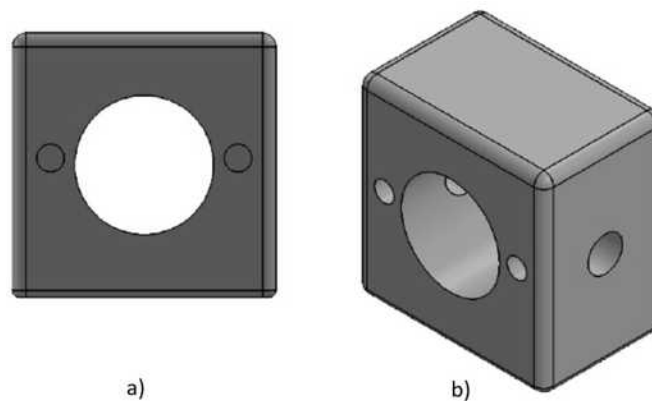


Figura 2. 7.- Rodamiento. a) vista frontal, b) vista isométrica.

El eje usado para la transmisión de potencia del motor de pasos NEMA 23 fue un husillo ACME (rosca trapezoidal) o tornillo sin fin. El diámetro exterior del husillo es de 8 mm, cuenta con 4 espirales con una separación de 2 mm entre ellas. Con las características antes mencionadas este elemento proporciona rigidez, precisión y potencia elevada. Además, se incorpora una tuerca de ajuste que eleva aún más la presión del paso. En la Figura 2. 8, se muestra este elemento.



**Figura 2. 8.-** Husillo ACME (rosca trapezoidal) con tuerca de ajuste.

#### 2.3.4 Calentadores térmicos

Para el incremento de la temperatura se utilizaron calentadores de resistencias térmicas (utilizadas en los cautines de lápiz), para que el incremento de temperatura fuera más rápido y uniforme en el interior de la cámara de acrílico, se utilizaron 4 calentadores distribuidos de forma estratégica, la Figura 2. 9 muestra un calentador de resistencia similar a los utilizados en el dispositivo.



**Figura 2. 9.-** Calentadores utilizados para el incremento de la temperatura en el interior de la cámara de acrílico.

### 2.3.5 Humidificador ultrasónico

Para la generación de humedad se utilizó un humidificador ultrasónico el cual funciona con un voltaje de 24 V, tiene un volumen de pulverización de 300 ml/h, una potencia de 14 W, un ciclo de vida de 3000 horas y un funcionamiento continuo de 10 horas. Este humidificador es adecuado para el trabajo a realizar dentro de la cámara de acrílico. Una imagen del humidificador ultrasónico se muestra en la Figura 2. 10. Aunado a esto también se incorporó un ventilador con dimensiones de 50 X 50 X 10 mm con un consumo de 12 V, esto con el fin de generar una mejor circulación de la humedad.



Figura 2. 10.- Humidificador ultrasónico para generación de humedad.

### 2.3.6 Sensor de temperatura y humedad

Para la lectura de los parámetros de temperatura y humedad se utilizó el sensor DHT21, el cual tiene una salida de tipo digital y permite medir los parámetros antes mencionados de forma precisa y sencilla; además, es económicamente accesible. Los parámetros técnicos del sensor se muestran en la Tabla 2. 2 y en la Figura 2. 11, se muestra una imagen del sensor.

Tabla 2. 2.- Características de sensor DHT21.

Parámetro	valor
Alimentación	$3.3Vdc \leq Vcc \leq 5.5Vdc$
Corriente	1-1.5mA
Rango de medición de temperatura	-40°C a 80 °C
Precisión de medición de temperatura	$<\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$
Resolución Temperatura	0.5°C
Rango de medición de humedad	De 0 a 100% RH
Precisión de medición de humedad	3% RH
Resolución Humedad	0.1%RH
Tiempo de sensado	2s
Modelo	AM2301
Longitud de cable	25cm



Figura 2. 11.- Sensor DHT21 utilizado para la lectura de la temperatura y humedad.

### 2.3.7 Ventilador de 5 V

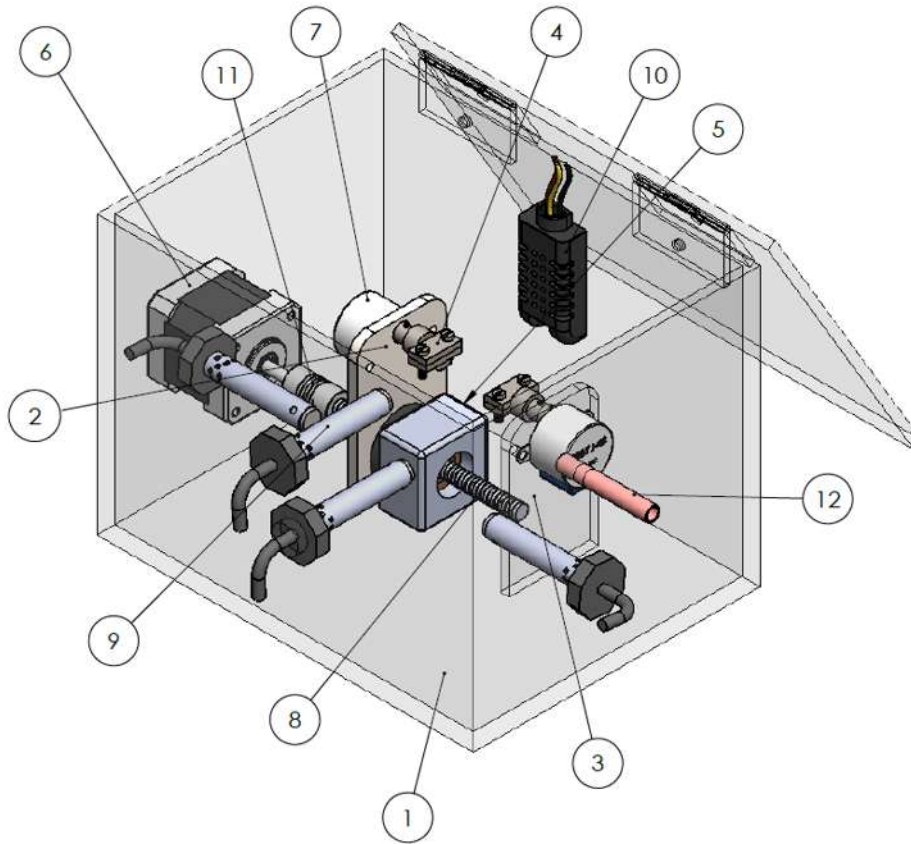
Para mantener un flujo de humedad constante (una vez generada por el humidificador ultrasónico), se colocó un ventilador de 5 V (ver Figura 2. 12) en el recipiente contenedor de la humedad, con esto la humedad contenida en el aire dentro del recipiente se transmitiría de forma contante a la cámara de pruebas (lugar donde se llevan a cabo los ensayos)



Figura 2. 12.- Ventilador de 5 V utilizado para flujo de humedad.

## 2.4 Diseño final de cámara para mantener temperatura y humedad con incorporación de los elementos internos usados para los ensayos

Todos los elementos (motores de paso, sensor, resistencias, soportes, etc.) se modelaron en el software SolidWorks 2017, con el fin de observar el diseño final antes de la construcción del BTTM. En la Figura 2. 13 se puede observar el ensamble final de todos los elementos internos de la cámara donde se controlan parámetros ambientales y se llevaran a cabo las distintas pruebas de fatiga biaxial. En la Tabla 2. 3 se muestra el listado general de los elementos usados en el interior de la cámara



**Figura 2. 13.-** Ensamble final de los elementos electro-mecánicos usados en el interior de la cámara.

**Tabla 2. 3.-** Listado general de los elementos mecatrónicas dentro de la cámara del BTM.

Numero de elemento	Nombre del elemento	Cantidad
1	Caja de acrílico	1
2	Placa móvil	1
3	Placa fija	1
4	Sujetador de membrana	2
5	Rodamiento	1
6	Motor de pasos NEMA 23	1
7	Motor de pasos 28BYJ-48	2

8	Husillo	1
9	Resistencia térmica	4
10	Sensor de temperatura y humedad (DHT21)	1
11	Cople 8mm - 5mm	1
12	Tubo conducto de humedad	1

### 2.5 Costo de elementos usados en la construcción del BTTM

Una ventaja muy importante en la construcción del BTTM es que la mayoría de los elementos usados en su construcción se encuentran disponibles en el mercado internacional, además de que los costos de adquisición son relativamente bajos. Un listado de los elementos adquiridos tanto con su costo y fuente de adquisición se muestran en la Tabla 2. 4. Los demás elementos que se fabricaron con técnicos especialistas como el caso de la cámara, los sujetadores y el rodamiento no tuvieron costos elevados y no se pone el costo por que este puede variar en función del personal que lo fabrique.

**Tabla 2. 4.- Costo y fuente de elementos usados en el BTTM.**

<b>Componente</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Costo (USD)</b>	<b>Fuente</b>
Motor de pasos NEMA 23	1	15.25	mercadolibre.com
Motor de pasos 28BYJ-48, Driver ULN2003	2	2.85	mercadolibre.com
Resistencias térmicas (calentadores)	4	15.2	Steren
Sensor de temperatura y humedad	1	6.2	mercadolibre.com
Cople	1	10	mercadolibre.com
Microcontrolador (Arduino Mega 2560)	1	14.2	mercadolibre.com

Driver DRV8825 para motor NEMA 23	1	3.62	mercadolibre.com
Pantalla LCD 16x2	1	2.3	mercadolibre.com
Humidificador ultrasónico 24V			mercadolibre.com
Eliminador (fuente de 24V 2A)	1	8.8	mercadolibre.com
Módulo de relay (4 relay de 5 v)	1	3.3	mercadolibre.com
Cable calibre 12 (4 metros)	1	2.6	Tienda de eléctrica

## 2.6 Circuito eléctrico y programación del Dispositivo de Pruebas Biaxiales tensión-torsión

La programación del control de BTTM se realizó con el uso de software y hardware de uso libre por la facilidad de compartir prototipos sin restricciones y creación de gran número de módulos que permite crear códigos más cortos [26-32], Este tipo de tecnología ha crecido de manera exponencial durante los últimos años [33-35] y ha sido bien adoptado en las técnicas de medición gracias a su gran precisión [36-38]. Una de estas exitosas tecnologías de uso libre es el software y microcontrolador Arduino [39], que presenta las ventajas siguientes: fácil de usar, buen funcionamiento, gran número de usuarios, utiliza un microcontrolador económico y fácil de adquirir [40-43]. Por lo mencionado anteriormente, se utilizó el microcontrolador de Arduino para el control del BTTM.

Se programaron y se construyeron circuitos eléctricos para cada elemento por separada para probar su correcto funcionamiento y al final se obtuvo el código y circuito final con todos los elementos. Algunos circuitos individuales se muestran en la Figura 2. 14 y Figura 2. 15, mostrando los circuitos de control de los motores 28BYJ-48 y del motor NEMA respectivamente.

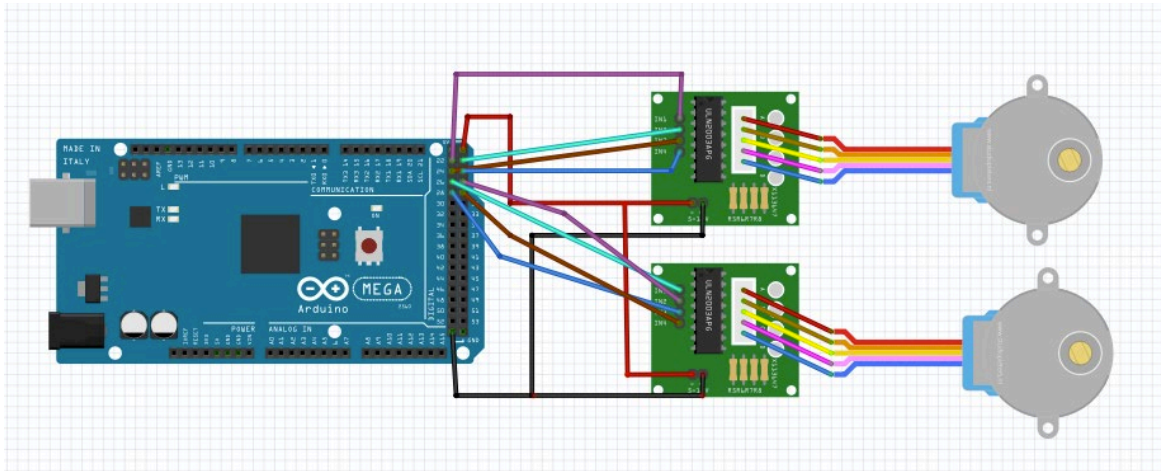


Figura 2. 14.- Circuito para control de motores 28BYJ-48 con Arduino.

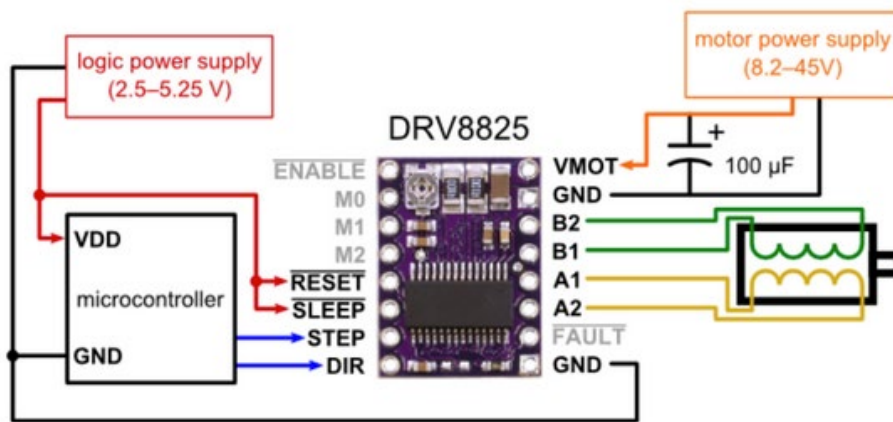


Figura 2. 15.- Diagrama de conexión del driver DRV8825 para control de motor NEMA 23.

Los circuitos fueron dibujados en el software Fritzing el cual es de uso libre y permite crear circuitos didácticos de fácil comprensión, así como también generar un circuito esquemático de uso más profesional. En la Figura 2. 16 se puede observar un circuito eléctrico didáctico de todo el sistema del dispositivo de pruebas y en la Figura 2. 17 se muestra el circuito esquemático del mismo sistema.

### 2.6.1 Circuito eléctrico completo del control del BTTM

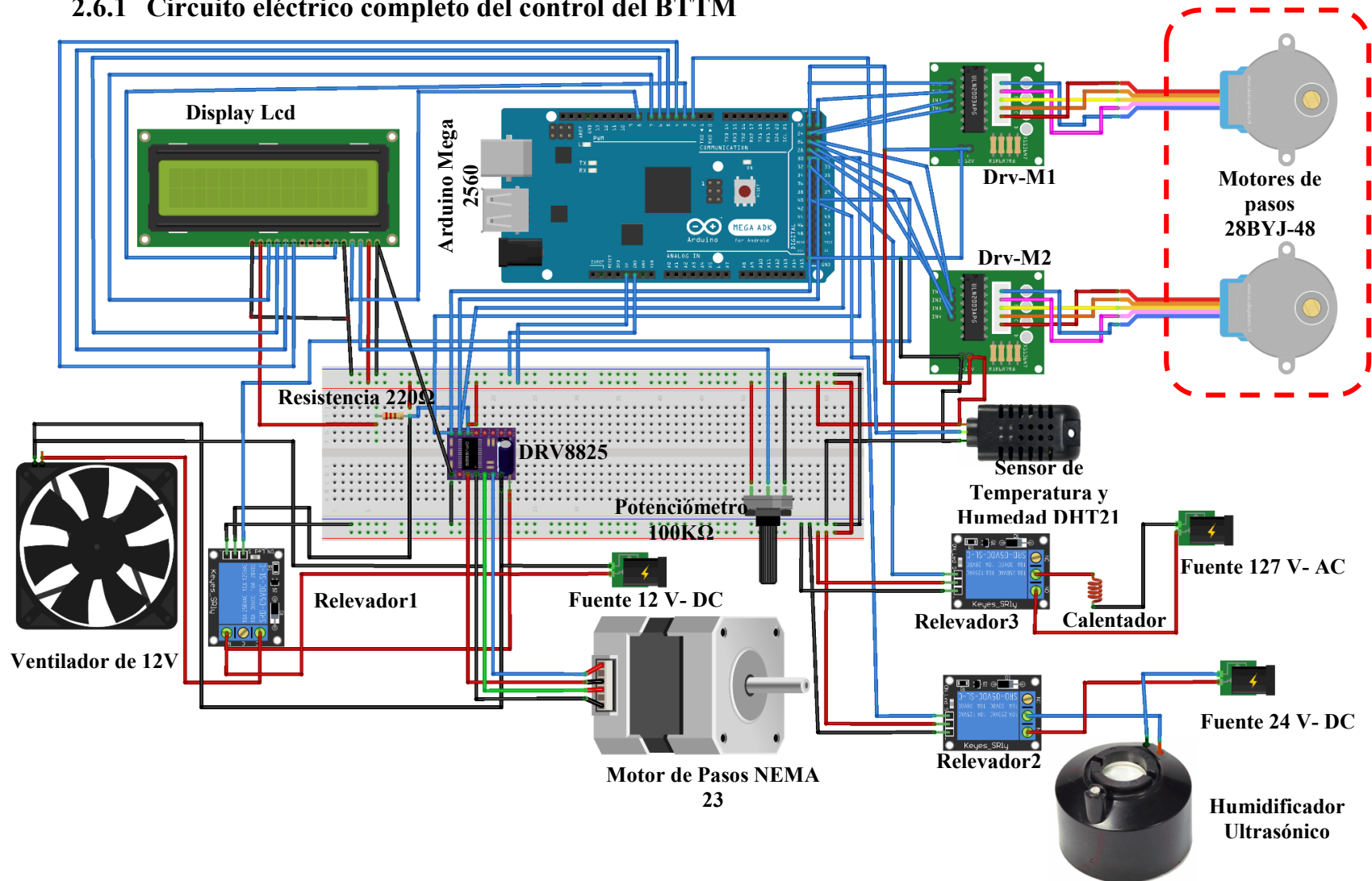


Figura 2. 16.- Circuito eléctrico general (didáctico) del dispositivo.

### 2.6.2 Circuito esquemático del control de BTM

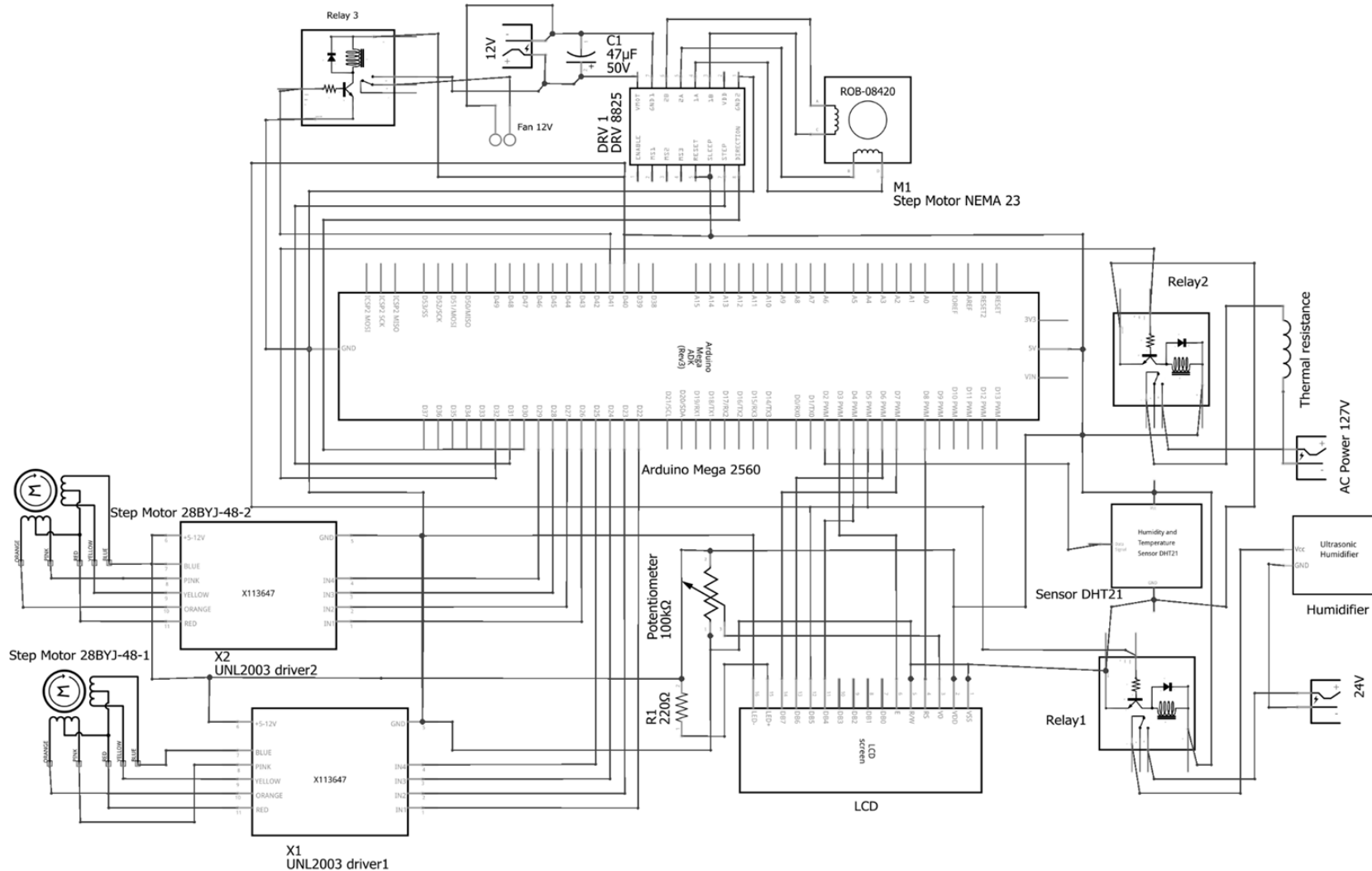


Figura 2. 17.- Circuito esquemático del dispositivo de pruebas.

### 2.6.3 Programación del BTTM

La lógica de programación se muestra en las siguientes figuras: la Figura 2. 18 muestra el diagrama de flujo indicando la lógica de programación usada en el microcontrolador Arduino en modo de operación y lectura de parámetros; mientras que la Figura 2. 19 describe el diagrama de flujo usado para el movimiento de oscilación de los motores de paso (28BYJ-48). Finalmente la Figura 2. 20 presenta la lógica usada para el movimiento individual de los motores (28BYJ-48), el movimiento de tensión en la membrana (NEMA 23) y el control de parámetros ambientales.

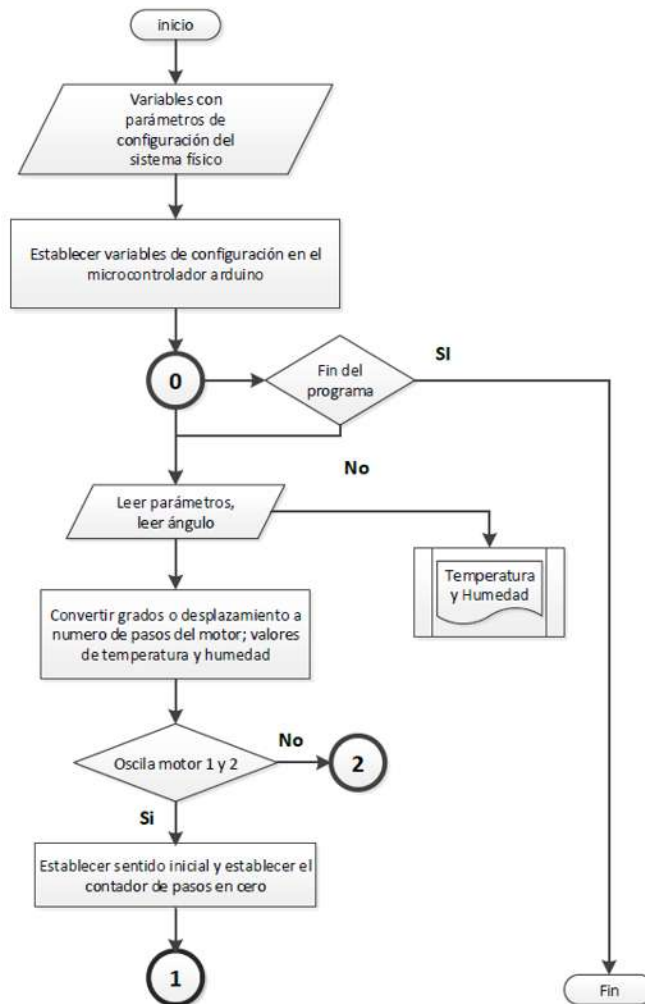


Figura 2. 18.- Diagrama de flujo mostrando la lógica de programación usada en el BTTM en modo de operación y lectura de parámetros.

El algoritmo usado para la programación y el pseudocódigo se encuentran en los apéndices de este trabajo. Así como también, todo el código escrito en el programa Arduino.

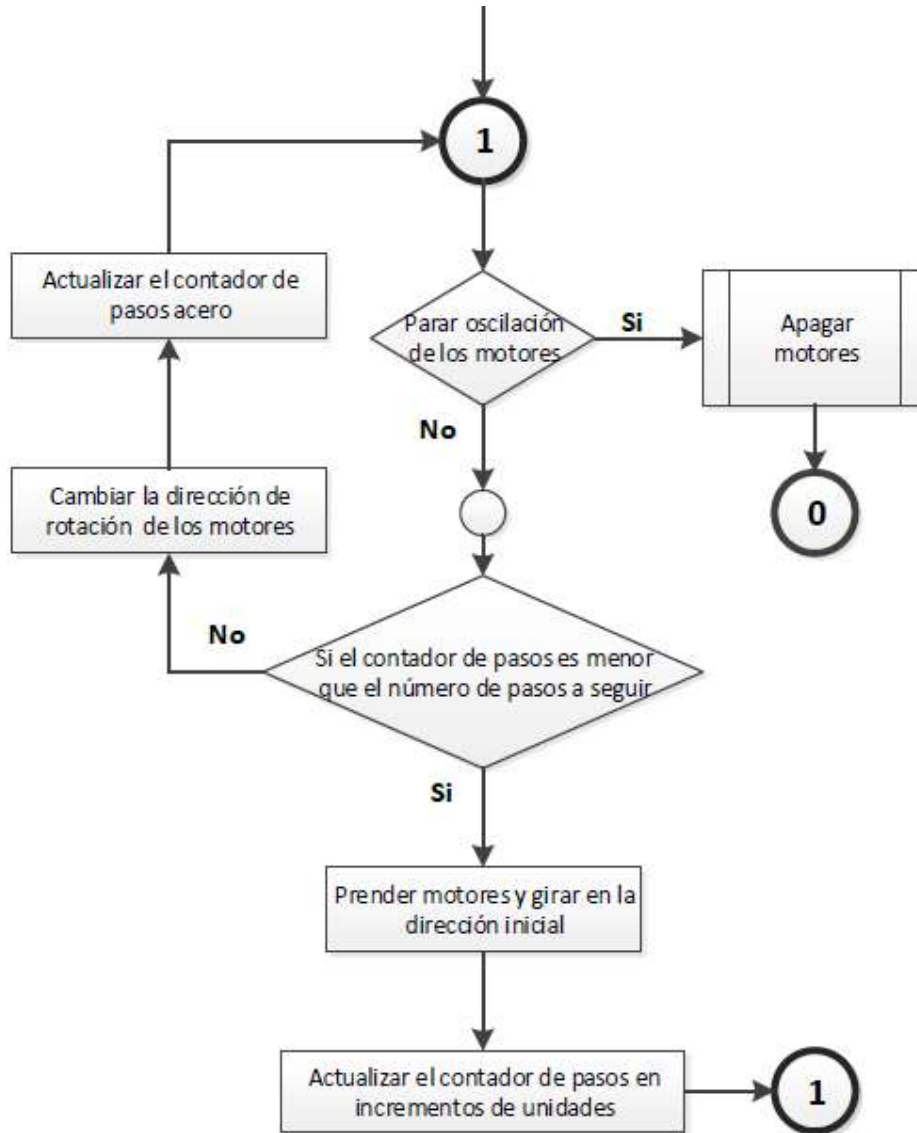
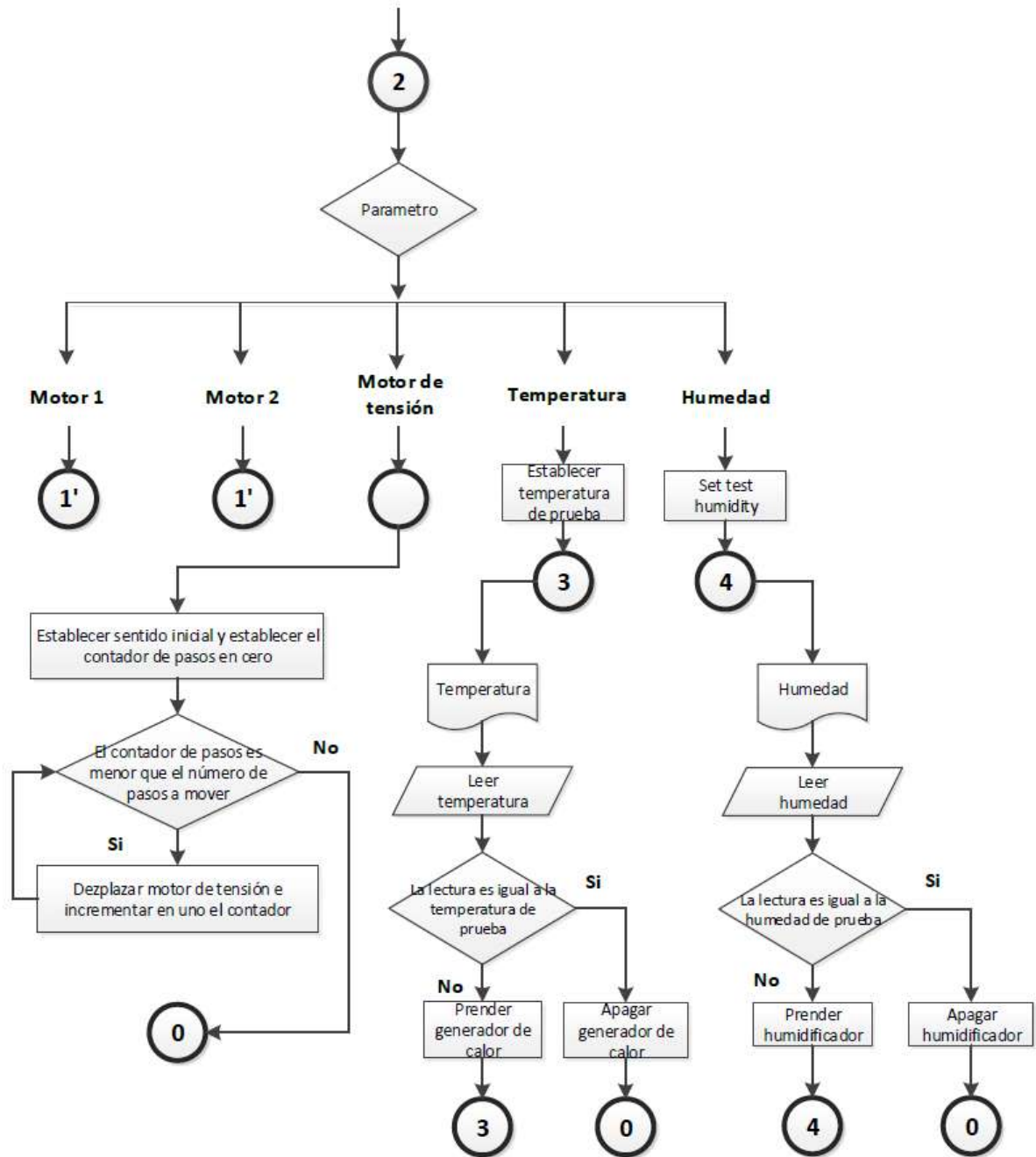


Figura 2. 19.- Diagrama de flujo que muestra la lógica de programación usada en el BTTM para el movimiento de oscilación del motor de pasos (28BYJ-48).



**Figura 2. 20.-** Diagrama de flujo que muestra la lógica de programación usada in el BTM; movimiento individual (28BYJ-48), tensión en la membrana (NEMA 23) y control de parámetros ambientales.

#### 2.6.4 Interface DIPTOR

Una vez programado cada uno de los elementos y alimentar de instrucciones la consola de comandos de Arduino, se observó que este proceso de insertar comandos para las diferentes instrucciones del BTTM era muy tedioso. Así, con el fin de facilitar la interacción entre el usuario y el BTTM se optó por desarrollar una interface gráfica que estuviera leyendo la información del puerto serial de la computadora por el cual se comunica el microcontrolador (Arduino); a esta interface se le nombro DIPTOR. La interface gráfica fue desarrollada en el lenguaje de programación VB.net en el entorno de desarrollo de Visual Studio Community el cual es un software de uso libre que puede ser descargado desde su sitio web [44]. Otra ventaja que tuvo el desarrollo de la interface DIPTOR fue que es un programa ejecutable (extensión “.exe”) y puede ser utilizado en cualquier computadora sin necesidad de instalar herramientas adicionales (como por ejemplo instalar Arduino para controlar por medio del puerto serial), para su funcionamiento lo único que se tendría que tener es el código de Arduino cargado en el micro-controlar, con esto la interface DIPTOR trabaja sin ningún problema en cualquier computadora.

La pantalla principal de la interface DIPTOR se muestra en la Figura 2. 21. El funcionamiento de la interface es simple: se conecta el microcontrolador Arduino con el fin de identificar el puerto serial con el que se va trabajar, hecho esto se presiona el botón “Connect” de la interface gráfica. Una vez conectada la interface con el Arduino se habilitan las demás funciones de trabajo del BTTM que son: girar motores independientes (motores 28BYJ-48), donde M1 representa al motor 1 y M2 al motor 2; oscilar motores (28BYJ-48) independientes o ambos al mismo tiempo; desplazamiento lineal para la tensión de la membrana; establecer criterios de temperatura y humedad; botón para detener los motores.

A la interface DIPTOR también se le agrega una animación que se encuentra en la parte central superior (Ver Figura 2. 21), esta animación se encuentra ligada a los grados de giro que realizan los motores 28BYJ-48 al momento de estar oscilando, por lo que al visualizar la animación se puede dar una idea de cómo se está llevando a cabo la torsión en la membrana.

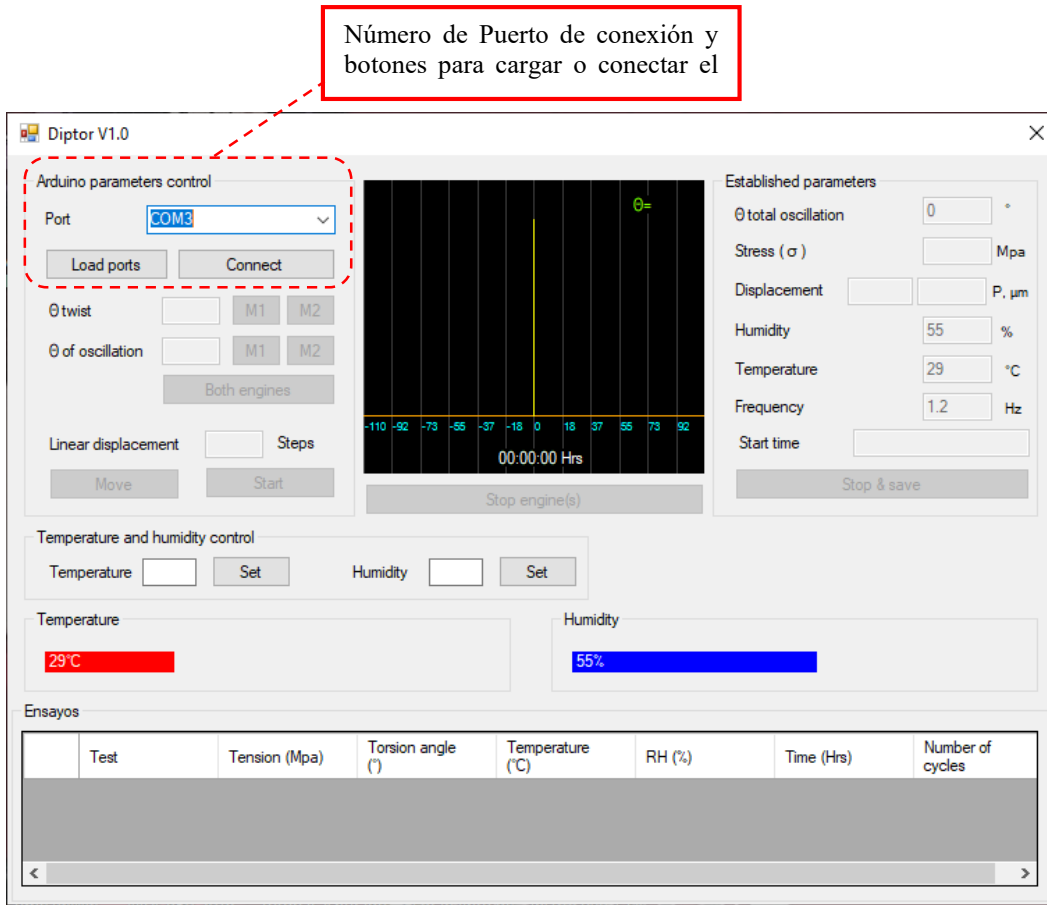


Figura 2. 21.- Ventana principal de la interface gráfica "DIPTOR".

En la Figura 2. 22, se muestra la pantalla principal de la interface gráfica “DIPTOR” en la que se puede ver todas sus herramientas activas. En términos generales, del lado izquierdo se establecen todos los parámetros con los que se va ejecutar el ensayo. Una vez que se establecen dichos parámetros del lado derecho se muestra un resumen de las características del ensayo que se está ejecutando.

Es importante señalar que las lecturas de temperatura y humedad que muestra la interface, no la toma directamente del sensor a través del puerto serial, sino de una base de datos que se hizo exclusivamente para la lectura de estos parámetros.

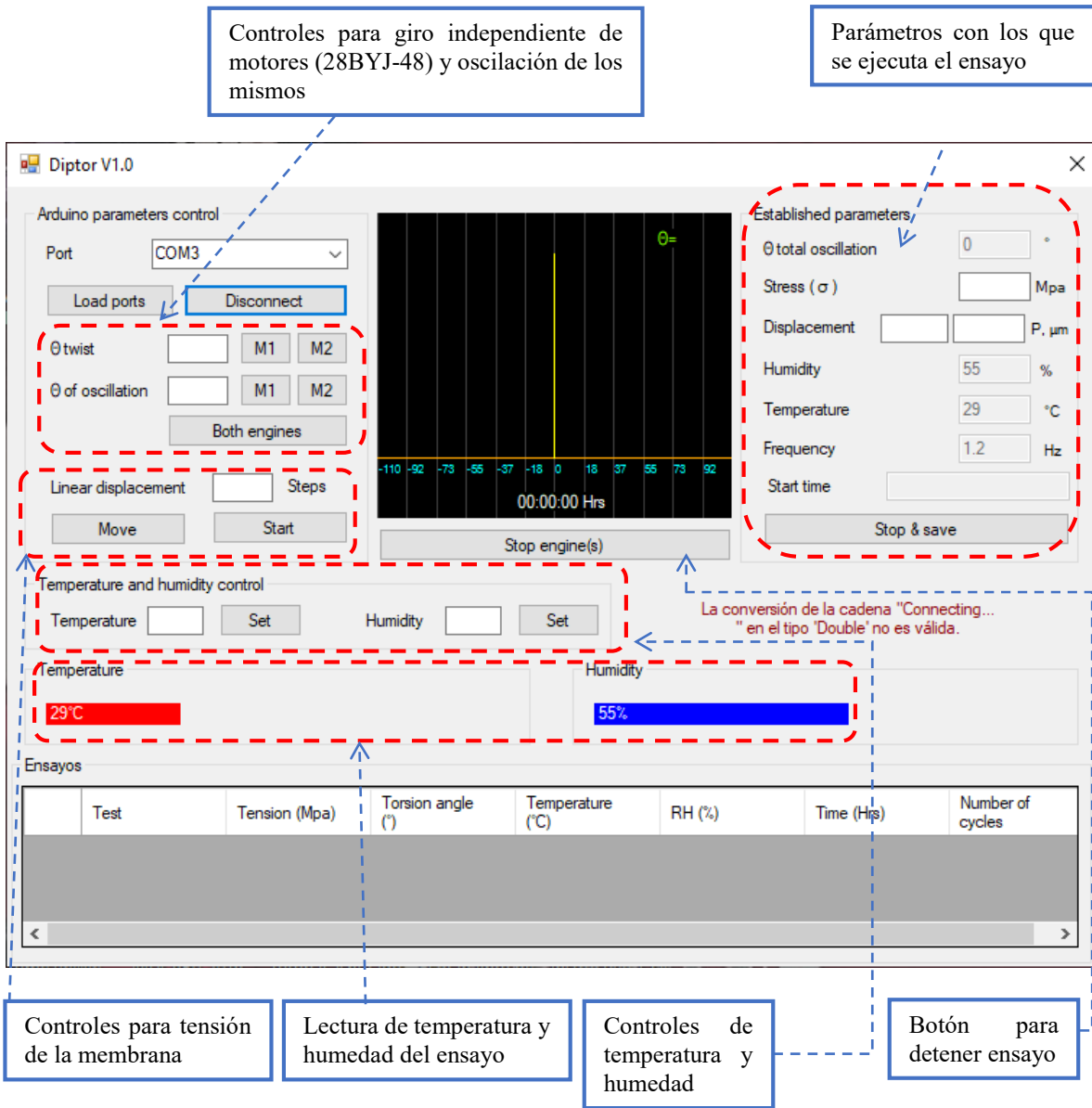


Figura 2. 22.- Pantalla principal de DIPTOR con todas sus herramientas activadas.

La base de datos usada para la lectura de los parámetros de humedad y temperatura se hizo debido a que la programación de todos los elementos del BTTM en un solo código provocaba ciertos errores de lectura del sensor, para corregir este error se agregó un módulo de red al Arduino el cual estuviera transmitiendo directamente las lecturas del sensor a la base de datos sin pasar por el puerto serial. En la Figura 2. 23 se puede observar el proceso de lectura de temperatura y humedad que realiza la interface.

Capítulo 2.- Diseño de dispositivo de pruebas para ensayos de fatiga biaxial: tensión - torsión

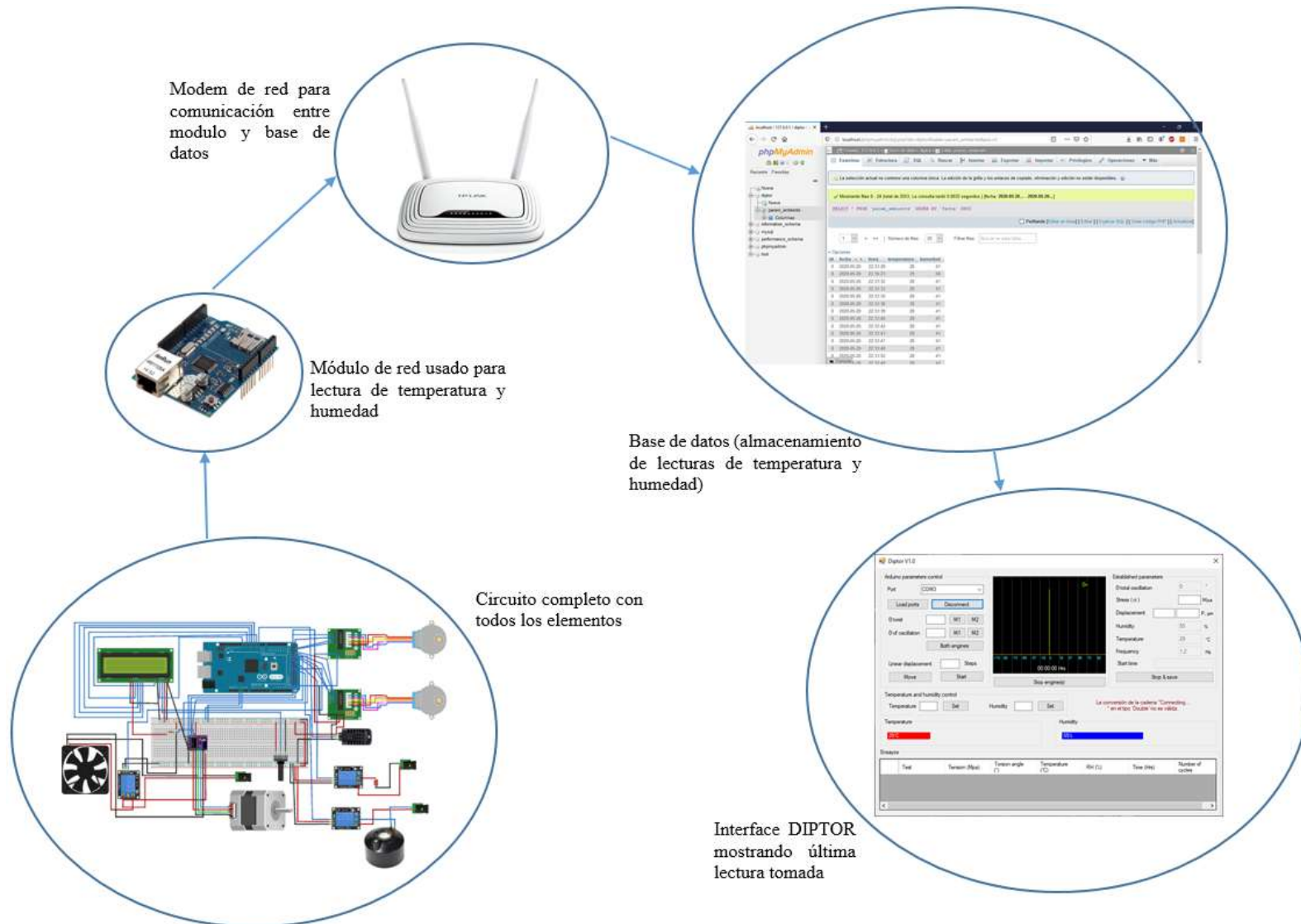


Figura 2. 23.- Proceso de lectura de parámetros (temperatura y humedad).

### 3 Calibración y pruebas de rendimiento del BTTM

Una vez diseñado todo el sistema de control y disposición de los diferentes componentes eléctricos y mecánicos, se realizó el montaje de todo el BTTM. En la Figura 3. 1 se muestra una vista superior de la cámara de BTTM donde se ejecutan los ensayos (cada elemento se encuentra etiquetado en la figura) y en la Figura 3. 2 se muestra una vista superior de todo el conjunto de elementos que conforma el BTTM. De igual forma en la Figura 3. 3 se puede observar una vista frontal del conjunto general de elementos del BTTM.

Una vez armado el dispositivo se prosiguió con las calibraciones de los diferentes elementos con el fin de probar en que rangos funcionaban mejor los componentes, así como establecer relaciones entre el funcionamiento que desempeñan algunos elementos y la magnitud física que representa (por ejemplo, cuanto representa un paso del motor NEMA 23 en tensión mecánica).

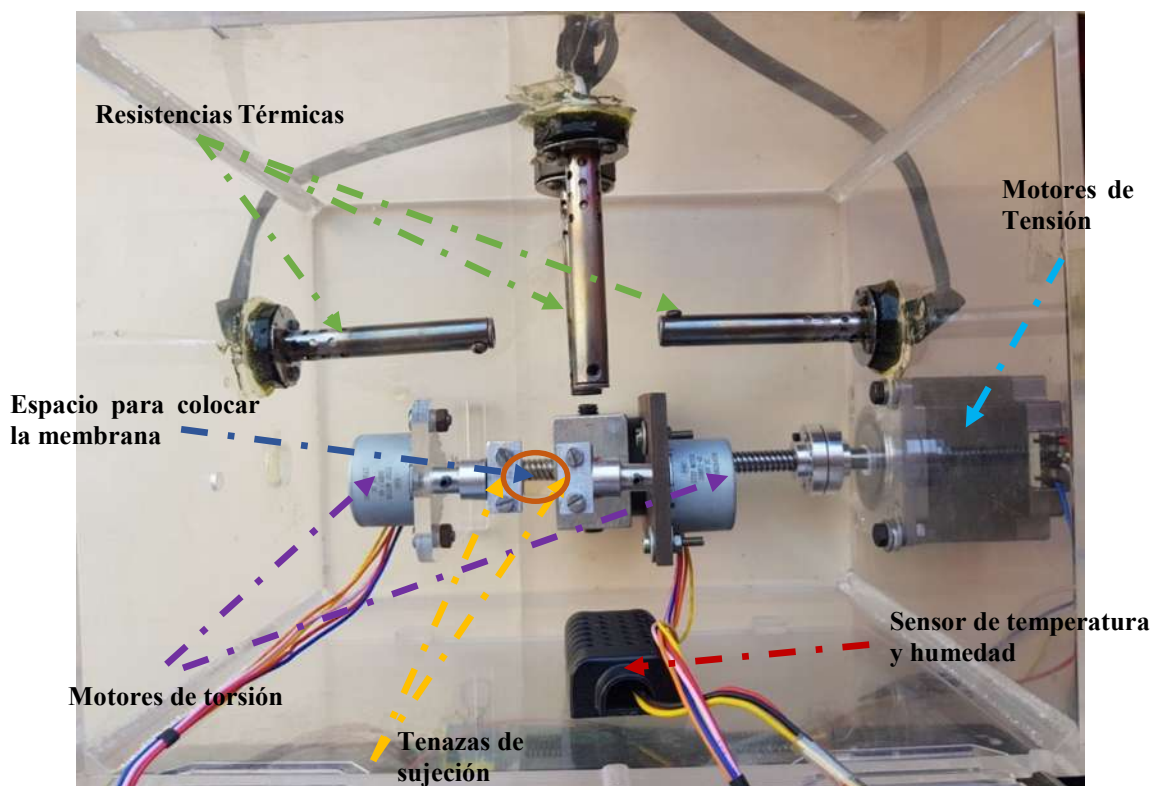


Figura 3. 1.- Vista superior de la cámara y los componentes internos del BTTM.

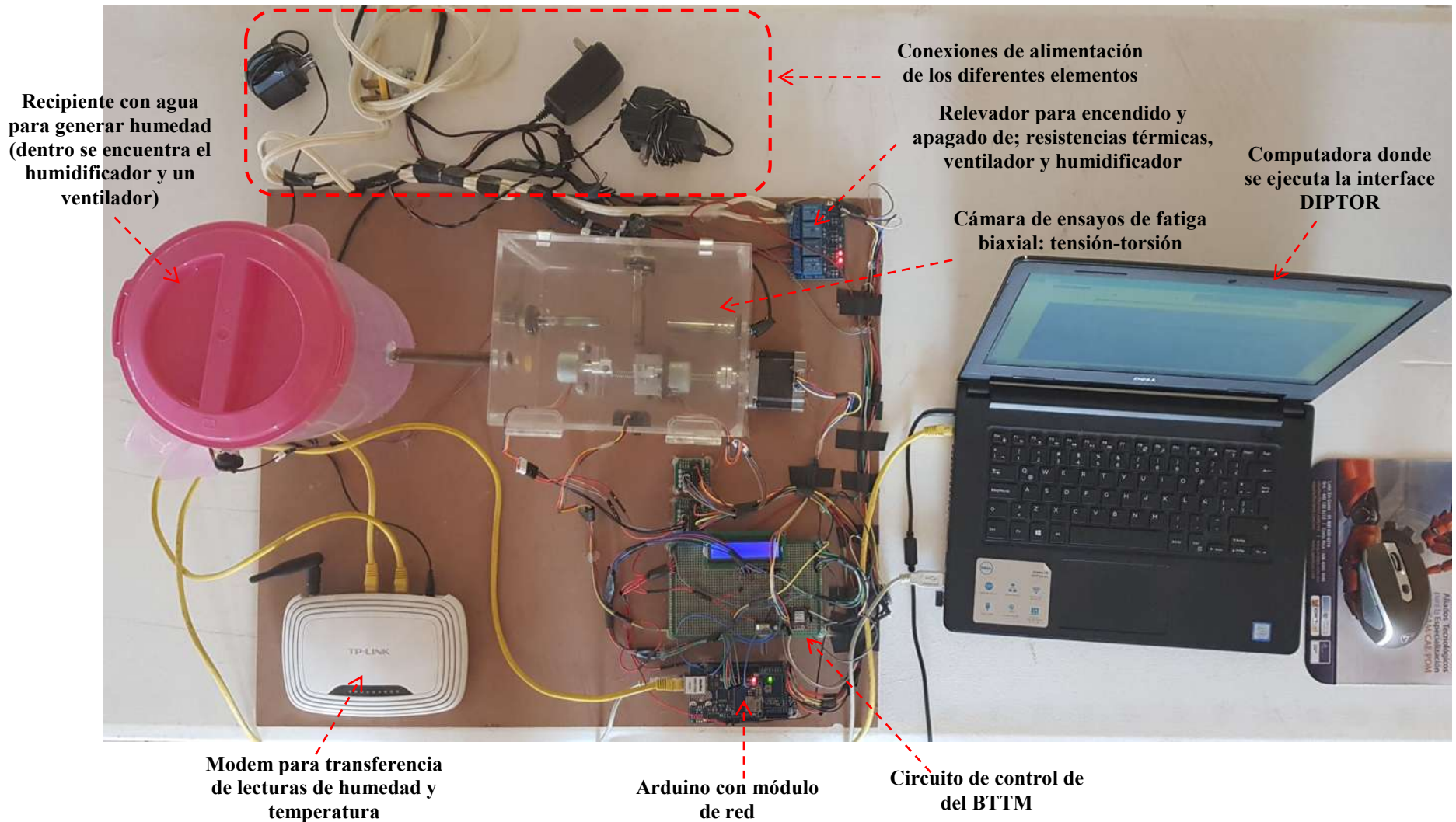


Figura 3. 2.- Vista superior de todo el conjunto de elementos que conforman al BTTM.

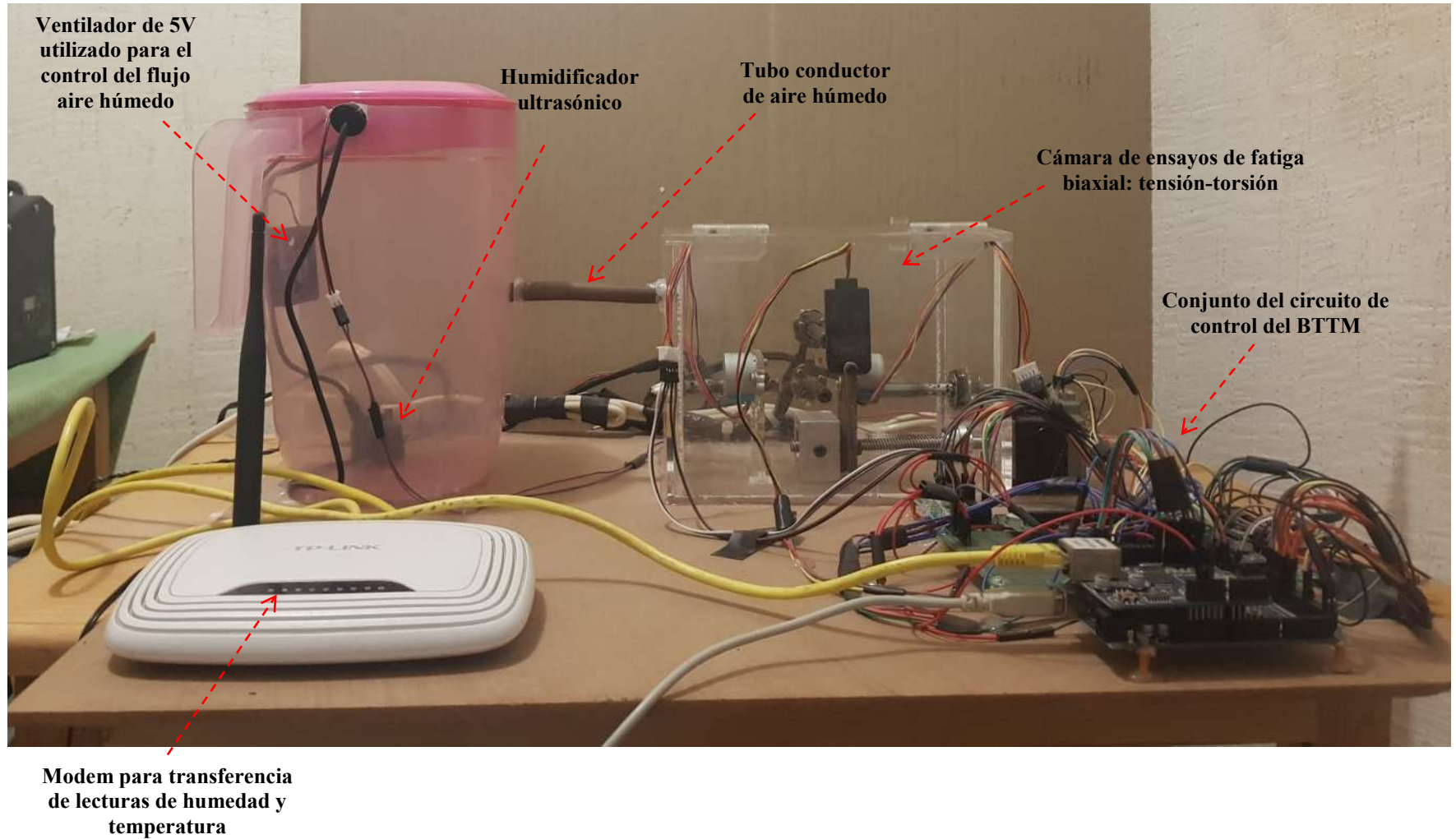


Figura 3. 3.- Vista frontal de todo el conjunto de elementos que conforman el BTTM.

### 3.1 Calibración del motor 28BYJ-48

La primera calibración que se realizó fue la de los motores de torsión (28BYJ-48), este motor como se asentó en sus características: para dar una vuelta completa ( $360^\circ$ ) realiza 4076 pasos, lo que genera un avance de  $0.088^\circ$  por paso o 11.32 pasos para avanzar  $1^\circ$ . El motor de 28BYJ-48 por lo general trabaja en velocidades de 850 hasta  $4000 \mu\text{s}/\text{pasos}$  (se usa esta nomenclatura por ser más cómodo ya que la programación se hizo en pasos). Se probaron a diferentes velocidades al estar oscilando y sujetando una membrana de acetato, con estos resultados previos, se observó que el mejor desempeño se obtenía entre 1200 y  $1500 \mu\text{s}/\text{pasos}$ . Estas pruebas se realizaron en giros de 5, 10, 15, 20, 25, 30 grados a partir de un punto inicial y girando esa cantidad de grados hacia un lado y hacia el opuesto, por lo que la longitud total sería esos valores al doble (por ejemplo  $5^\circ$  dos veces, dando un ángulo total de  $10^\circ$ ). En la Figura 3. 4 se muestra un esquema de cómo es el movimiento de los motores de torsión y se pone como ejemplo un movimiento de  $25^\circ$  en ambos lados a partir de un punto inicial.

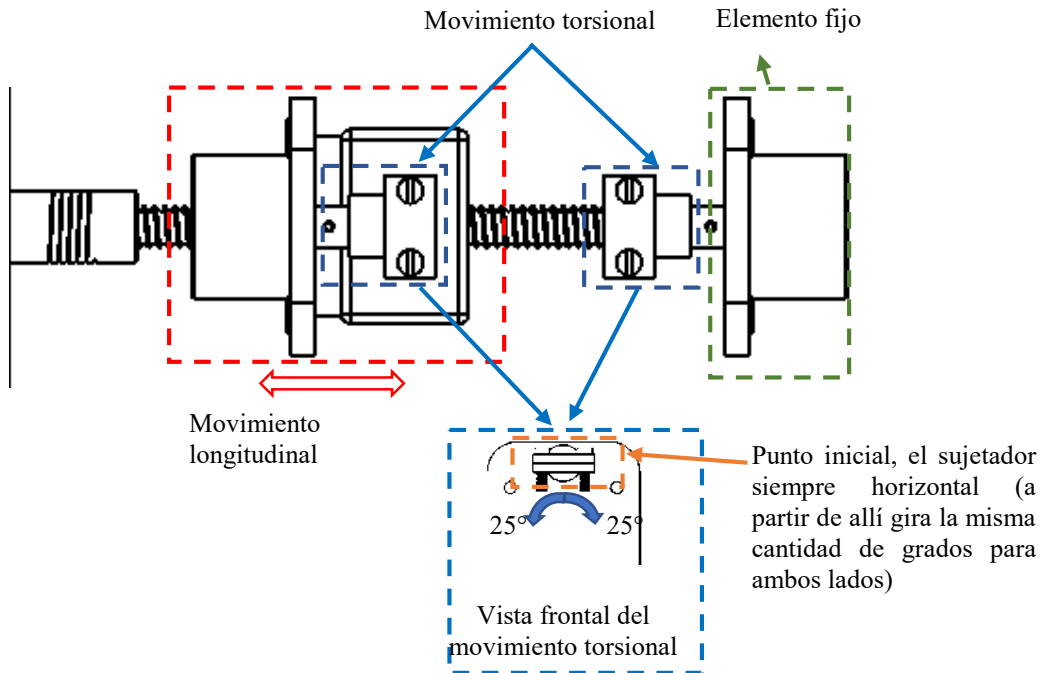


Figura 3. 4.- Dibujo esquemático del movimiento cinemático del motor de torsión (ejemplo de oscilación de  $25^\circ$  en ambos lados).

En la tabla Tabla 3. 1 se muestra la relación de pasos del motor 28BYJ-48 en función de los grados que gira, esta relación se obtuvo de multiplicar la cantidad de grados a girar (se toman valores de 5 hasta 30° en incrementos de 5°) por el número de pasos que le toma al motor girar 1° (11.32 pasos aproximadamente). En el cálculo de la frecuencia para que el motor de un ciclo completo se multiplica por 2 el número de grados ya que ese valor es el que va girar en un solo lado y al duplicar el valor se realiza el ciclo completo, gira el mismo valor para ambos lados.

**Tabla 3. 1.-** Pasos por grado de desde 5 hasta 30 grados.

Grados	pasos/grados
5	56.61
10	113.22
15	169.83
20	226.44
25	283.06
30	339.67

Para obtener el tiempo que le toma al motor (28BYJ-48) realizar una revolución (360°) en sus diferentes velocidades de 850-400  $\mu\text{s}/\text{pasos}$  se utiliza la siguiente relación:

$$Tiem_{Rev} = \frac{\left( Velocidad \left( \frac{\mu\text{s}}{\text{pasos}} \right) * \text{Cantidad de pasos} \right)}{1000000} \quad (3.1)$$

Donde:

$Tiem_{Rev}$  = Tiempo que tarda el motor 28BYJ-48 en dar una vuelta en sus diferentes velocidades

$Velocidad \left( \frac{\mu\text{s}}{\text{pasos}} \right)$  = Son las diferentes velocidad de 850-4000 en unidades de  $\left( \frac{\mu\text{s}}{\text{pasos}} \right)$

Cantidad de pasos = es el número de pasos que corresponde a cada valor de grado que se va girar (en este caso que son los 360° se usan los 4076 pasos).

$Tiem_{Rev}$  = tiempo del motor 28BYJ-48 en dar una revolución a diferentes velocidades, el valor obtenido es en unidades de segundos.

En la tabla Tabla 3. 2 se muestra los tiempos obtenidos (en segundos) que le toma al motor realizar una revolución en diferentes velocidades, también se muestra los valores de frecuencia para cada caso, en el que se usó la ecuación (3.2).

$$Frecuencia = \frac{1}{T}$$

Donde:

$T$ =Tiempo o período

**Tabla 3. 2.-** Valores obtenidos de frecuencias y tiempos que tarda el motor 28BYJ-48 en dar una revolución a diferentes velocidades.

Velocidad (µs/pasos)	Pasos /Rev	Tiempo (s)	Frecuencia (Hz)
4000	4076	16.304	0.061334642
3900	4076	15.8964	0.062907325
3800	4076	15.4888	0.064562781
3700	4076	15.0812	0.066307721
3600	4076	14.6736	0.068149602
3500	4076	14.266	0.070096733
3400	4076	13.8584	0.072158402
3300	4076	13.4508	0.07434502
3200	4076	13.0432	0.076668302
3100	4076	12.6356	0.079141473
3000	4076	12.228	0.081779522
2900	4076	11.8204	0.084599506
2800	4076	11.4128	0.087620917
2700	4076	11.0052	0.090866136
2600	4076	10.5976	0.094360987
2500	4076	10.19	0.098135427
2400	4076	9.7824	0.102224403

**Caracterización mecánica bajo fatiga biaxial: tensión – torsión de la membrana de intercambio protónico utilizada en celdas de combustible**

**Capítulo 3.- Calibración y pruebas de rendimiento del BTTM**

---

2300	4076	9.3748	0.106668942
2200	4076	8.9672	0.111517531
2100	4076	8.5596	0.116827889
2000	4076	8.152	0.122669284
1900	4076	7.7444	0.129125562
1800	4076	7.3368	0.136299204
1700	4076	6.9292	0.144316804
1600	4076	6.5216	0.153336605
1500	4076	6.114	0.163559045
1400	4076	5.7064	0.175241834
1300	4076	5.2988	0.188721975
1200	4076	4.8912	0.204448806
1100	4076	4.4836	0.223035061
1000	4076	4.076	0.245338567
900	4076	3.6684	0.272598408
850	4076	3.4646	0.288633608

**Tabla 3. 3.- Datos de frecuencias y periodos a diferentes velocidades y ángulos.**

Velocidad ( $\mu$ s/pasos)	Periodo a 10°	Frecuencia (Hz) a 10°	Periodo a 20°	Frecuencia (Hz) a 20°	Periodo a 30°	Frecuencia (Hz) a 30°	Periodo a 40°	Frecuencia (Hz) 40°	Periodo a 25°	Frecuencia (Hz) a 50°	Periodo a 60°	Frecuencia (Hz) a 60°
4000	0.453	2.208	0.906	1.104	1.359	0.736	1.812	0.552	2.264	0.442	2.717	0.368
3800	0.430	2.324	0.860	1.162	1.291	0.775	1.721	0.581	2.151	0.465	2.581	0.387
3600	0.408	2.453	0.815	1.227	1.223	0.818	1.630	0.613	2.038	0.491	2.446	0.409
3400	0.385	2.598	0.770	1.299	1.155	0.866	1.540	0.649	1.925	0.520	2.310	0.433
3200	0.362	2.760	0.725	1.380	1.087	0.920	1.449	0.690	1.812	0.552	2.174	0.460
3000	0.340	2.944	0.679	1.472	1.019	0.981	1.359	0.736	1.698	0.589	2.038	0.491
2800	0.317	3.154	0.634	1.577	0.951	1.051	1.268	0.789	1.585	0.631	1.902	0.526
2600	0.294	3.397	0.589	1.698	0.883	1.132	1.178	0.849	1.472	0.679	1.766	0.566
2400	0.272	3.680	0.543	1.840	0.815	1.227	1.087	0.920	1.359	0.736	1.630	0.613
2200	0.249	4.015	0.498	2.007	0.747	1.338	0.996	1.004	1.245	0.803	1.495	0.669
2000	0.226	4.416	0.453	2.208	0.679	1.472	0.906	1.104	1.132	0.883	1.359	0.736
1800	0.204	4.907	0.408	2.453	0.611	1.636	0.815	1.227	1.019	0.981	1.223	0.818
1700	0.192	5.195	0.385	2.598	0.577	1.732	0.770	1.299	0.962	1.039	1.155	0.866
1600	0.181	5.520	0.362	2.760	0.543	1.840	0.725	1.380	0.906	1.104	1.087	0.920
1500	0.170	5.888	0.340	2.944	0.509	1.963	0.679	1.472	0.849	1.178	1.019	0.981
1400	0.159	6.309	0.317	3.154	0.476	2.103	0.634	1.577	0.793	1.262	0.951	1.051
1300	0.147	6.794	0.294	3.397	0.442	2.265	0.589	1.698	0.736	1.359	0.883	1.132
1200	0.136	7.360	0.272	3.680	0.408	2.453	0.543	1.840	0.679	1.472	0.815	1.227
1100	0.125	8.029	0.249	4.015	0.374	2.676	0.498	2.007	0.623	1.606	0.747	1.338
1000	0.113	8.832	0.226	4.416	0.340	2.944	0.453	2.208	0.566	1.766	0.679	1.472
900	0.102	9.814	0.204	4.907	0.306	3.271	0.408	2.453	0.509	1.963	0.611	1.636
850	0.096	10.391	0.192	5.195	0.289	3.464	0.385	2.598	0.481	2.078	0.577	1.732

La Tabla 3. 2 muestra únicamente el periodo y la frecuencia a diferentes velocidades del motor 28BYJ-48 al dar una vuelta completa; mientras que la Tabla 3. 3 presenta la misma información a diferentes longitudes de giro del motor 28BYJ-48 (10°, 20°, 30°, 40°, 50° y 60°) y se remarcan (en amarillo), las velocidades en las que trabajo mejor el motor (1200-1700  $\mu$ s/pasos).

Los ensayos en las membranas de intercambio protónico (Nafion) se llevaron a cabo con frecuencias de 1 a 1.5 Hz, por lo que los ensayos de torsión con ángulos de 50° encajaron perfectamente; además, con estos valores se aprecia visualmente la torsión ejercida en la membrana. Aunque también en ángulos de 60° se hubieran mantenido valores de frecuencia deseables, se programó la velocidad del motor 28BYJ-48 para que generará un valor de frecuencia de aproximadamente 1.2 Hz para giros de torsión de 50°.

### **3.2 Calibración del Motor NEMA 23 para imposición de tensión en la membrana**

Como se mencionó anteriormente, el motor NEMA 23 es el encargado de tensionar la membrana Nafion, y su calibración es de suma importancia al momento de establecer los valores de tensión deseables para cada ensayo. Como se mencionó en sus características este elemento realiza 200 pasos para dar un giro de 360° (1.8° por paso), y tensiona la membrana a través del husillo que conecta el eje del motor y la placa móvil (ver Figura 3. 1), el husillo tiene un diámetro de 8 mm y el desplazamiento lineal que realiza la placa móvil conectada al husillo es ese mismo valor (8 mm). En otras palabras, el motor NEMA 23 por cada paso que realiza tiene un avance lineal de 0.04 mm que por razones de precisión lo manejaremos en la escala de micrómetros (o sea 40  $\mu$ m). Obviamente, este es un valor teórico y para realizar una correcta calibración se tuvo que verificar estos valores de avance lineal.

#### **3.2.1 Calibración con sensor de desplazamiento inductivo**

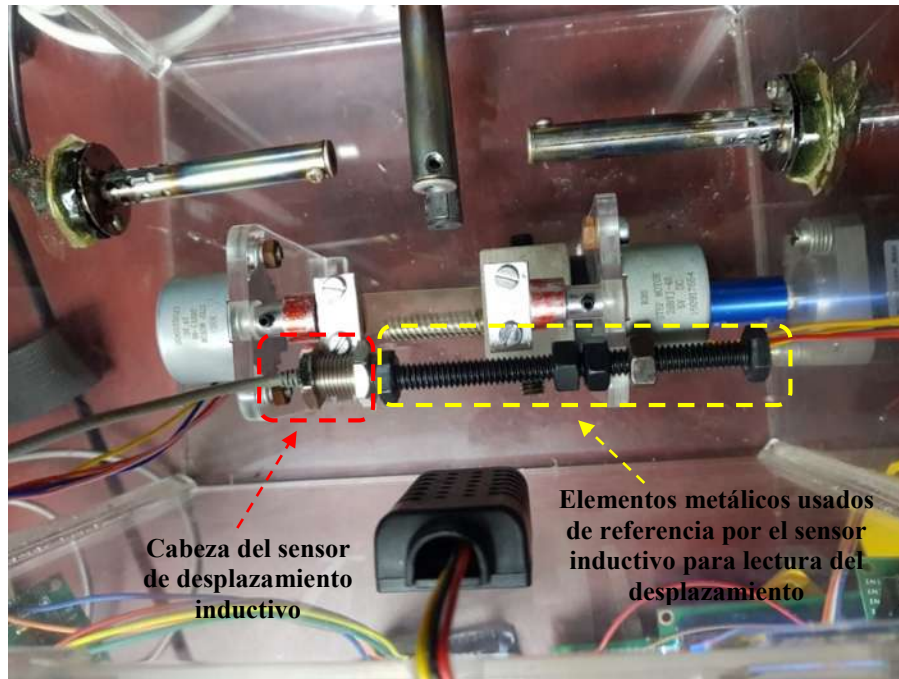
Para realizar una correcta calibración entre los pasos del motor y el desplazamiento lineal de la membrana, se realizaron medidas de desplazamiento utilizando un sensor de desplazamiento inductivo de la serie GPX con un error de linealidad de  $\pm 0.3$  % F.S. En la

Figura 3. 5se muestra el sensor utilizado para la medición real de los desplazamientos lineales generados por cada poso del motor NEMA 23.



**Figura 3. 5.-** Sensor de desplazamiento inductivo para calibración de desplazamientos lineales del motor NEMA 23.

En la Figura 3. 6 se muestra la disposición del sensor (en el sujetador de la membrana) en un lugar adecuados para una correcta lectura del desplazamiento, del lado contrario del sensor se colocaron unos elementos metálicos que le sirven de referencia al campo electromagnético interno del sensor para su funcionamiento (para la lectura de los desplazamientos).



**Figura 3. 6.-** Colocación del sensor inductivo para medir los desplazamientos generados por el motor NEMA 23.

En la Tabla 3. 4 se muestra los valores obtenidos de desplazamiento en cada paso que realizaba el motor NEMA 23, se obtuvieron varias veces estas mediciones y los valores no variaban significativamente; como se puede apreciar, los valores oscilan entre 22 y 23  $\mu\text{m}$ , entonces, el promedio de los valores obtenidos se estableció en 22  $\mu\text{m}$  aproximadamente de desplazamiento inducido en la membrana por cada paso del motor NEMA 23.

**Tabla 3. 4.-** Valores obtenidos usando el sensor inductivo para la lectura de desplazamientos en diferentes pasos del motor NEMA 23.

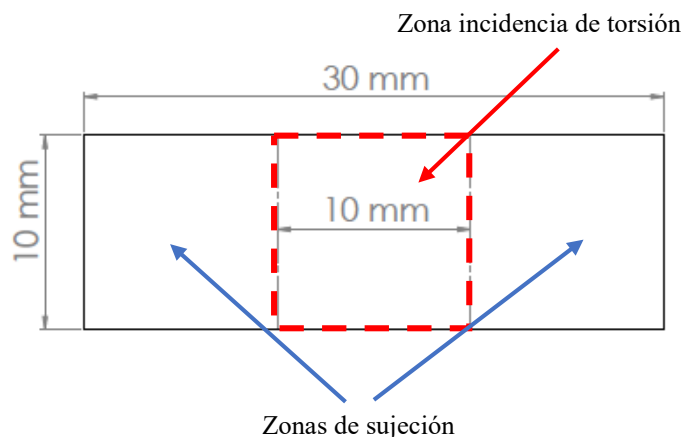
Paso	Separación del sensor (mm)	Desplazamiento de la membrana ( $\mu\text{m}$ )
0	0.125	23
1	0.148	22
2	0.170	23
3	0.193	22
4	0.215	23
5	0.238	22
6	0.260	23
7	0.283	22
8	0.305	22
9	0.327	22
10	0.349	

### 3.2.2 Simulación por elemento finito de la membrana Nafion 115

Para obtener referencias sobre la distribución del esfuerzo generado en las membranas Nafion al ser tensionadas por el motor NEMA 23, se recurrió a la simulación numérica por medio del Software ANSYS Workbench 16.2, el cual es una importante herramienta en el campo de la simulación numérica.

El procedimiento de la simulación consistió en crear un modelo 3D (3 dimensiones) de la membrana en el software ANSYS (en su módulo de diseño, DesignModeler), para posteriormente pasar a los módulos siguientes. Las dimensiones utilizadas para el modelo 3D de la probeta de Nafion fueron las medidas reales de las probetas físicas utilizadas para

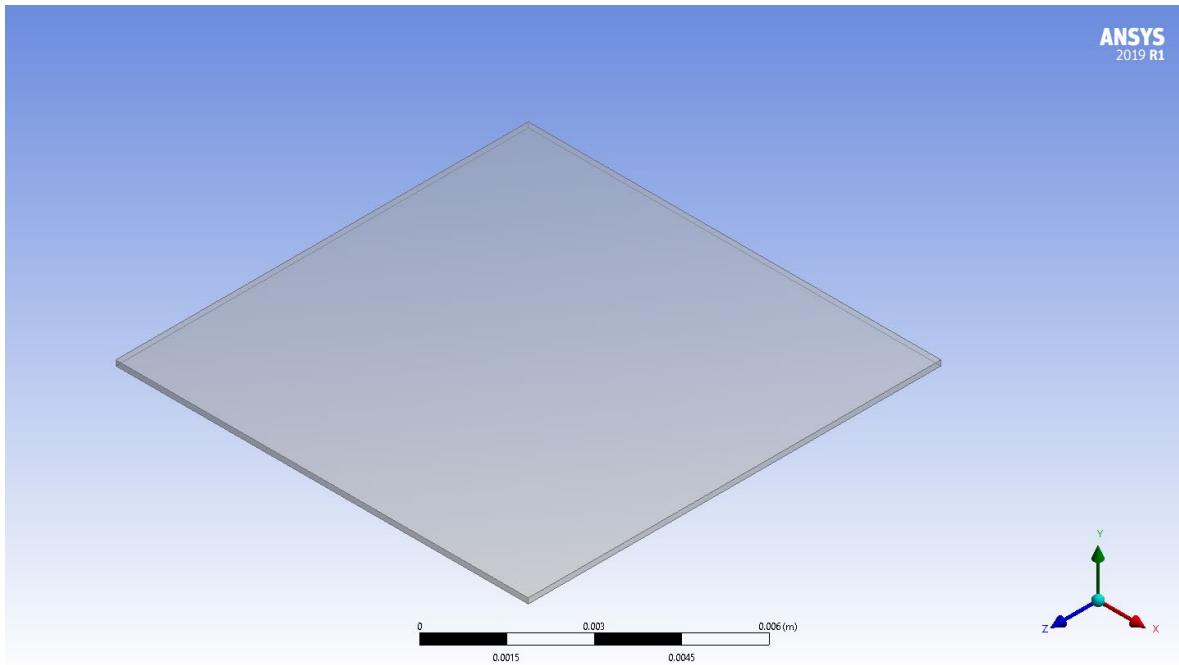
cada ensayo. Sin embargo, el modelo 3D solo represento la parte de la membrana que sufre la deformación o la parte que se encuentra en la zona de incidencia de torsión (ver Figura 3. 7).



**Figura 3. 7.-** Dimensiones principales de la probeta de Nafion.

La Figura 3. 7 muestra una representación esquemática de las medidas principales de las probetas de Nafion utilizadas en los ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión, como se puede apreciar, cuentan con una longitud de 30 mm por 10 mm de ancho, para este caso. El modelo se creó para la representación de una membrana Nafion 115, las cuales tienen un espesor de  $127 \mu\text{m}$  ( $0.127 \text{ mm}$ ). La Figura 3. 7 muestra 2 zonas en su longitud, que son: Las zonas de sujeción, las cuales ocupan 10 mm en cada extremo de la probeta y corresponde a la parte que se encuentra fija o sujeta con las tenazas de sujeción que se encuentran ubicados en los motores de torsión 28BYJ-48 (ver Figura 3. 1); La otra zona (parte central) corresponde a la parte libre la cual va sufrir la deformación generada por los desplazamientos inducidos por el motor NEMA23; las dimensiones de esta zona corresponden a 10 mm de largo por 10 mm de ancho.

El modelo 3D construido en ANSYS Workbench correspondió únicamente a la zona afectada por los desplazamientos del motor NEMA 23. Así, sus dimensiones finales fueron de 10 mm de largo, 10 mm de ancho y un espesor de  $127 \mu\text{m}$  ( $0.127 \text{ mm}$ ). El modelo 3D con las dimensiones mencionada anteriormente, se muestran en la Figura 3. 8.



**Figura 3. 8.-** Modelo 3D construido en ANSYS Workbench.

Una vez creado el modelo 3D se prosiguió a realizar la discretización del dominio (donde el dominio es el modelo 3D). Este procedimiento es sencillo de realizar en el software, en el cual se seleccionó un mallado adecuado, relativamente simple, ya que el modelo no es irregular ni contiene partes delicadas que tuvieran que ser tratadas con un mayor refinamiento de malla. En la Tabla 3. 5 se muestran los parámetros con los que se generó automáticamente el mallado en el software ANSYS Workbench; se pueden apreciar dos parámetros que se establecieron manualmente en el software, que son: el tamaño de elemento de 300  $\mu\text{m}$  y el tipo de elementos (Hexaédrico). Los demás parámetros (número de nodos y número de elementos) son generados por el programa al establecer los dos primeros parámetros.

En la Figura 3. 9 se muestra el mallado final generado por el software, se puede observar que el mallado es uniforme en la totalidad del modelo 3D, lo cual va a tomar gran relevancia en el tiempo de solución del modelo por elemento finito.

Tabla 3. 5.- Parámetros utilizados en la simulación numérica para calibración del motor NEMA 23.

Parámetro	Valor
Tamaño de elemento	300 $\mu\text{m}$
Tipo de elemento	Hexaédrico con 20 nodos (Hex20)
Número de elementos	1156
Número de nodos	8435

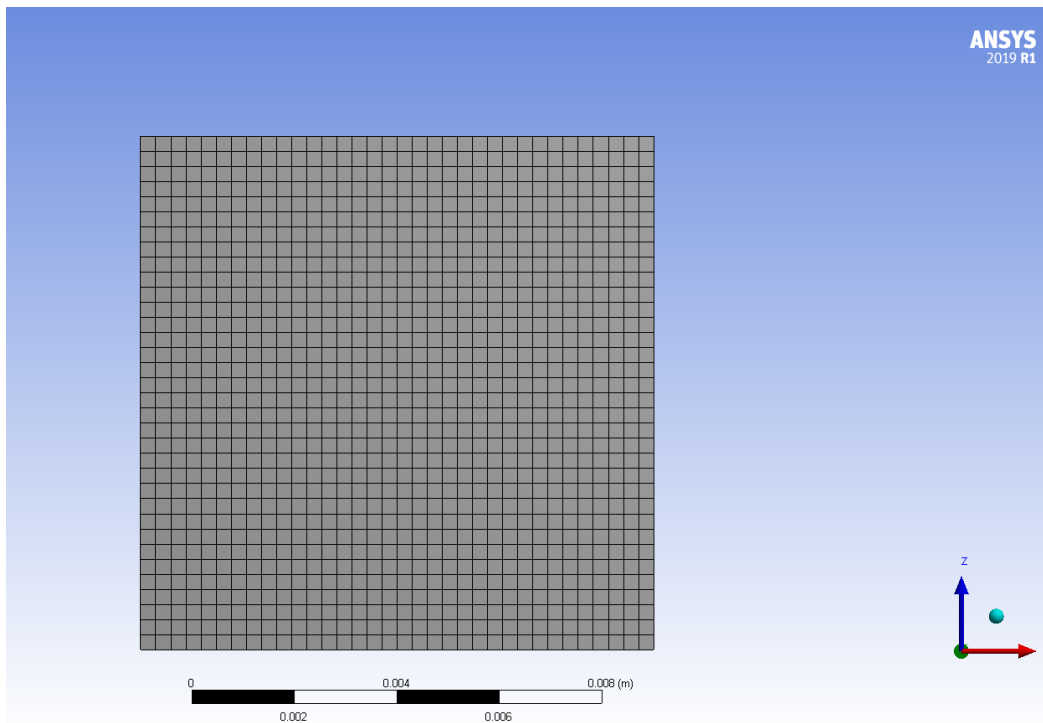


Figura 3. 9.- Mallado final del modelo 3D de la membrana generado en el Software ANSYS workbench.

En la Figura 3. 10 se pueden observar las condiciones de frontera que se le aplicaron al modelo 3D de la membrana; se observa que de un lado se encuentra fijo y del lado opuesto es donde se aplicaran los desplazamientos, representando así la tensión inducida del motor NEMA 23.

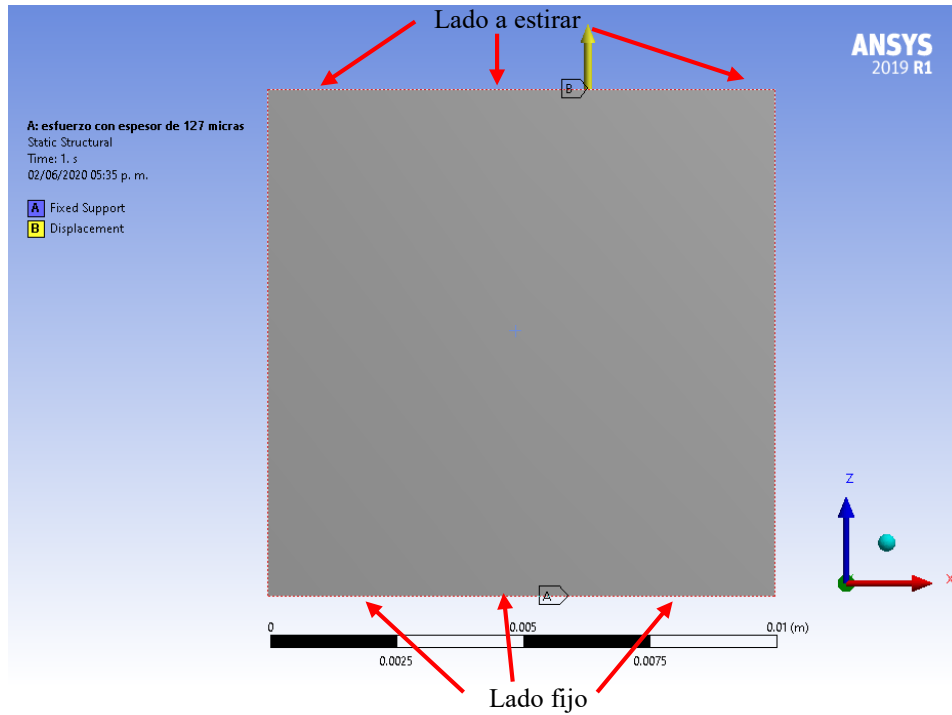


Figura 3. 10.- Condiciones de frontera usadas en la solución del modelo 3D.

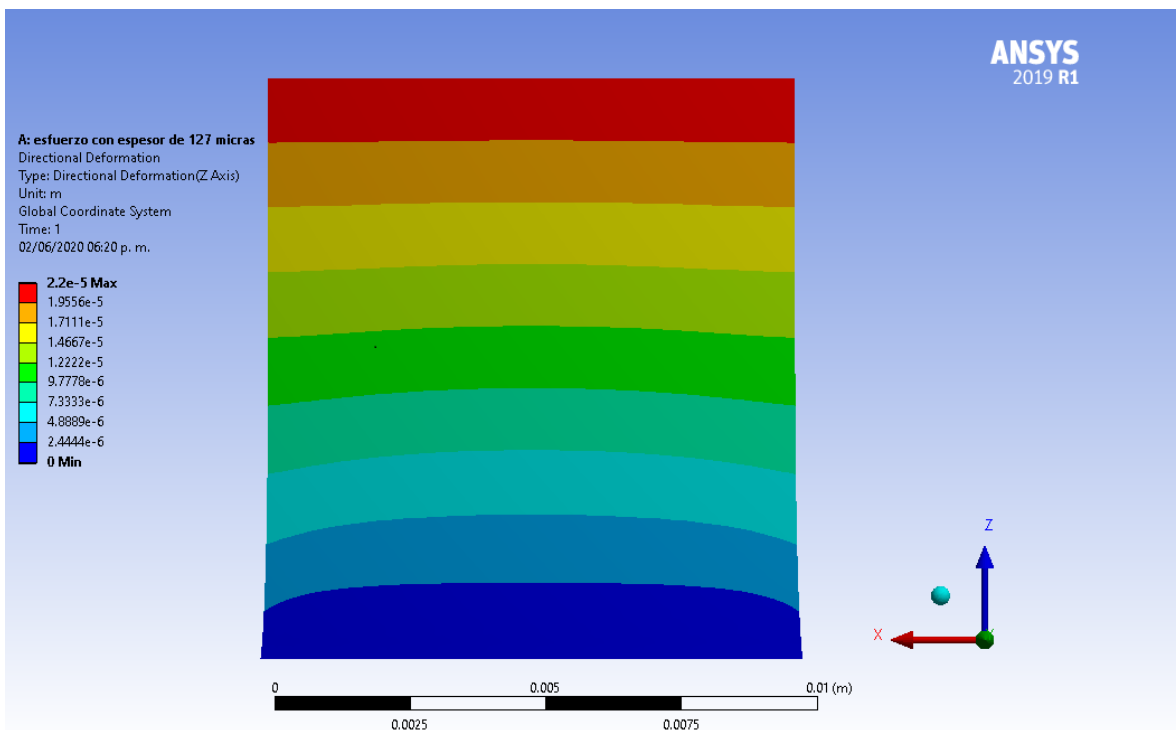
Los desplazamientos inducidos en el modelo 3D de la membrana se programaron en dos variantes: el primero correspondiente a 1 paso del motor NEMA 23, que es equivalente a 22  $\mu\text{m}$ ; el segundo, correspondiente a 5 pasos del motor NEMA 23 (110  $\mu\text{m}$ ).

Antes de solucionar el modelo es importante establecer las propiedades del material con el cual se quiere solucionar el modelo 3D; así, se configuró dentro del Software ANSYS las principales propiedades mecánicas del Nafion, las cuales se muestran en la Tabla 3. 6.

Tabla 3. 6.- Propiedades mecánicas del material Nafion usadas para la simulación numérica.

Parámetro	Valor
Módulo de elasticidad	249 MPa
Coefficiente de Poisson	0.4
Densidad	1980 Kg m <sup>-3</sup>

Teniendo el modelo listo (mallado, con condiciones de frontera y establecidas las propiedades mecánicas del Nafion) se prosiguió a ejecutar la simulación numérica. El primer resultado que se verificó fue que efectivamente si se estuvieran aplicando los desplazamientos correspondientes. Para el primer caso que concierne a 1 paso del motor (22  $\mu\text{m}$ ), el resultado se puede observar en la Figura 3. 11 donde el desplazamiento máximo es de 22  $\mu\text{m}$  y se encuentra del lado donde se tensa la membrana (en la dirección del eje z positivo).



**Figura 3. 11.-** Desplazamiento aplicados al modelo 3D de la membrana al dar un paso del motor NEMA 23.

En la Figura 3. 12 se muestra el esfuerzo generado en la membrana al aplicar un paso (22  $\mu\text{m}$ ) del motor NEMA 23, se puede observar que las zonas con mayor concentración de esfuerzo son las esquinas inferiores que corresponden al lado fijado de la membrana. De este

resultado se concluye que el esfuerzo que se genera en la membrana al aplicar un paso del motor es de aproximadamente  $1.23 \times 10^6$  Pa (1.23 MPa)

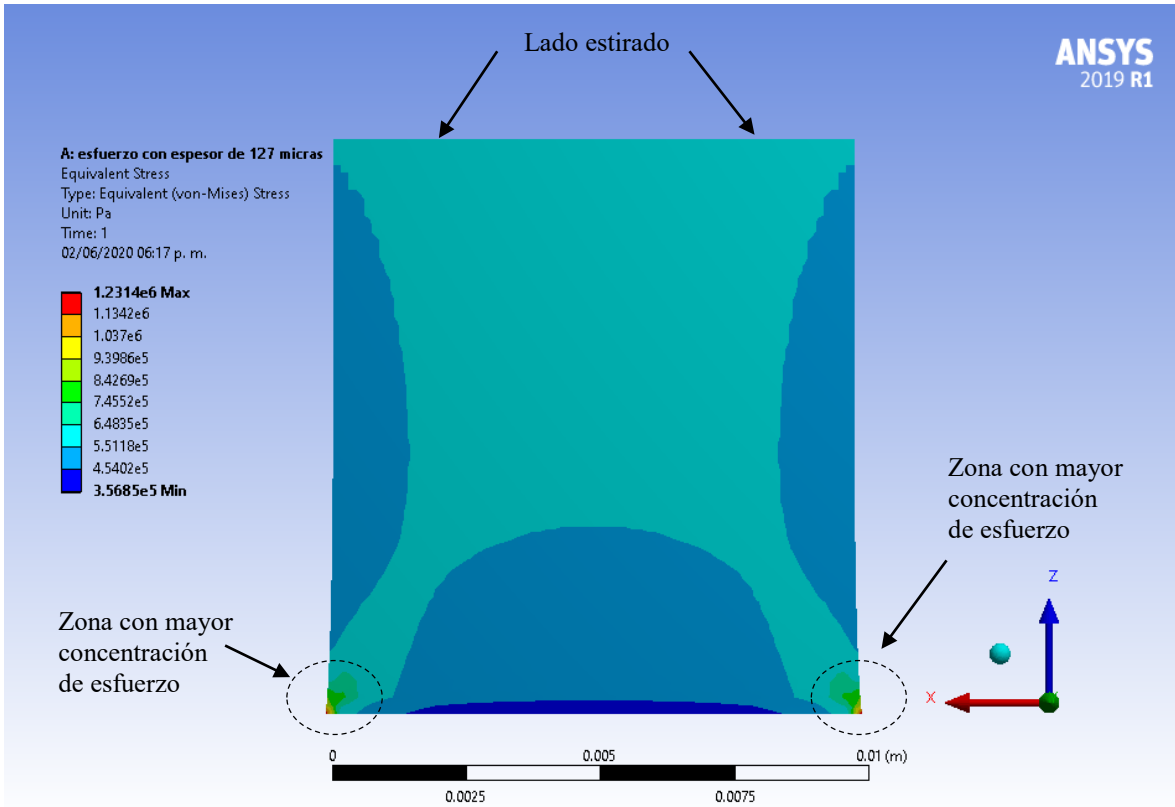


Figura 3. 12.- Esfuerzo generado en la membrana al aplicar 22  $\mu$ m de desplazamiento.

De igual manera que en el primer caso (22  $\mu$ m de desplazamiento), para el segundo caso (5 pasos) también se verificó que efectivamente los desplazamientos correspondieran a 110  $\mu$ m (5 pasos). En la Figura 3. 11 se muestran los resultados de la simulación donde se puede ver nuevamente que para el caso 2 se aplican 110  $\mu$ m de desplazamiento al modelo (a lo largo del eje z positivo); asimismo se puede apreciar que los desplazamientos máximos se encuentran del lado que se estira la membrana.

Los esfuerzos generados en el modelo de la membrana Nafion se muestran en la Figura 3. 12, nuevamente se puede observar que las zonas con mayor esfuerzo se encuentran en las esquinas inferiores (parte fija de la membrana) y su valor máximo alcanza  $\sim 6.16 \times 10^6$  Pa (6.16 MPa). De este análisis se concluye que 5 pasos del motor (110  $\mu$ m) corresponde a un aproximado de 6.16 MPa. Este análisis (de 5 pasos) se hizo con la finalidad de verificar que

no afectaba al modelo el ejecutar varios pasos juntos; así, se puede indicar a la interface DIPTOR que realice una mayor cantidad de pasos con el propósito de agilizar los ensayos.

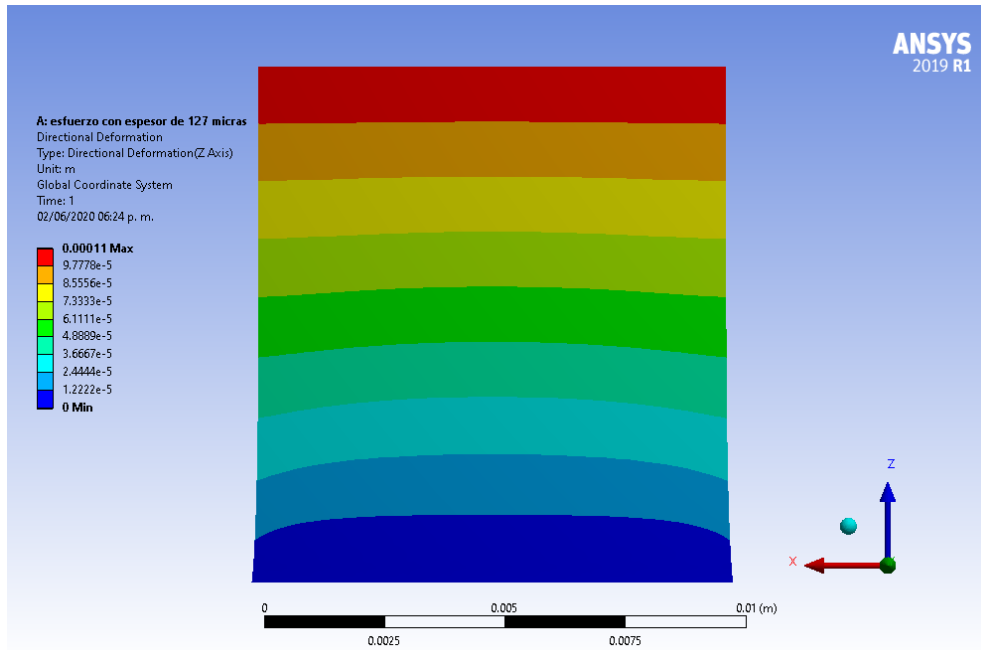


Figura 3. 13.- Desplazamiento aplicado al modelo 3D de la membrana al aplicar 5 pasos del motor NEMA 23.

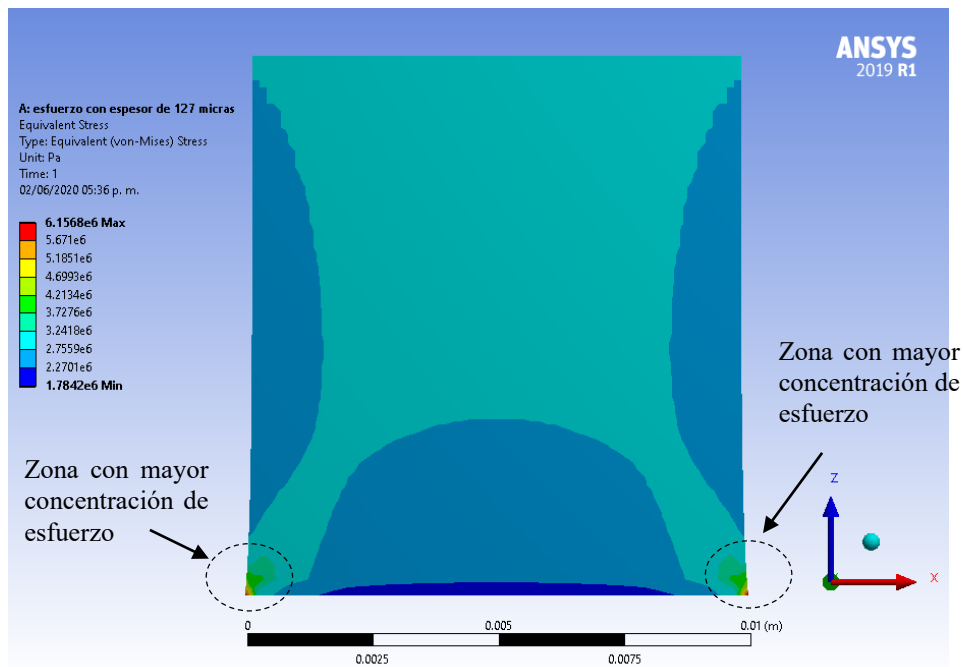


Figura 3. 14.- Esfuerzos generados en la membrana al aplicar 110  $\mu\text{m}$  de desplazamiento.

## **4 Ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión utilizando el dispositivo construido**

Una vez teniendo el dispositivo calibrado se prosiguió a la realizar los diferentes ensayos, para lo cual se realizó una programación de pruebas que consistía en realizar ensayos en membranas de Nafion 115 con un espesor de 127  $\mu\text{m}$ , estos primeros ensayos fueron a condiciones ambientales. Los segundos ensayos fueron en membranas de Nafion con diferentes espesores, estos son: Nafion® 212 (espesor de 50.8  $\mu\text{m}$ ), Nafion® 1110 (espesor de 254  $\mu\text{m}$ ) y Nafion® 115 (espesor de 127  $\mu\text{m}$ ); estos últimos, además estarían bajo diferentes condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa controlada).

El material Nafion fue adquirido por la empresa Fuel Cell Store ubicada en College Station, Texas, USA. Es una empresa dedicada a proporcionar componentes y materiales usados en celdas de combustible que puedan servir para fines educativos, investigación y tecnología [45].

El costo de la compra del material Nafion con diferentes espesores fue de 453 USD aproximadamente unos 9000 MXN (ver factura de compra en anexo).

### **4.1 Ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión en membranas Nafion 115 en condiciones ambientales**

Como se ha mencionado anteriormente, todas las pruebas se realizarán con el material Nafion, previamente se habían indicado algunas de las características más importantes de este material (propiedades mecánicas usadas en la simulación numérica). Sin embargo, en la Tabla 4. 1 se muestra mayor cantidad de parámetro físico-mecánicos del material Nafion los cuales fueron proporcionados por el fabricante.

Tabla 4. 1.- Principales características físico-mecánicas del Nafion 115.

Propiedad	Valor
Peso específico	1.98
Peso base	250 g/m <sup>2</sup>
Módulo de elasticidad (50% RH, 23 °C)	249 MPa
Resistencia a la tracción (50% RH, 23 °C)	43 MPa
Elongación de ruptura, % (50% RH, 23°C)	225
Resistencia al desgarro – inicial (50% RH, 23°C)	6000 g/mm
Resistencia al desgarro – propagación (50% RH,23°C)	> 100 g/mm
Coefficiente de Poisson	0.4

Las probetas de Nafion son de 30 mm de largo por 10 mm ancho y para el caso del Nafion 115 el espesor es de 127  $\mu\text{m}$ . En la Figura 4. 1 se muestran las especificaciones de la probeta así como la apariencia física del Nafion.

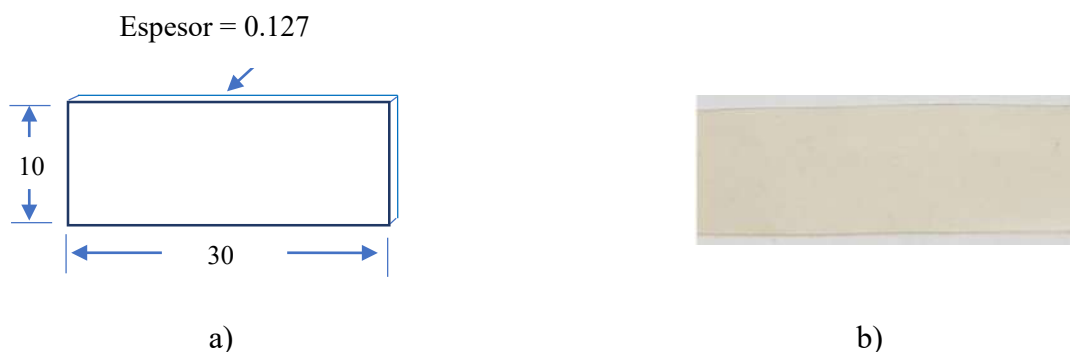
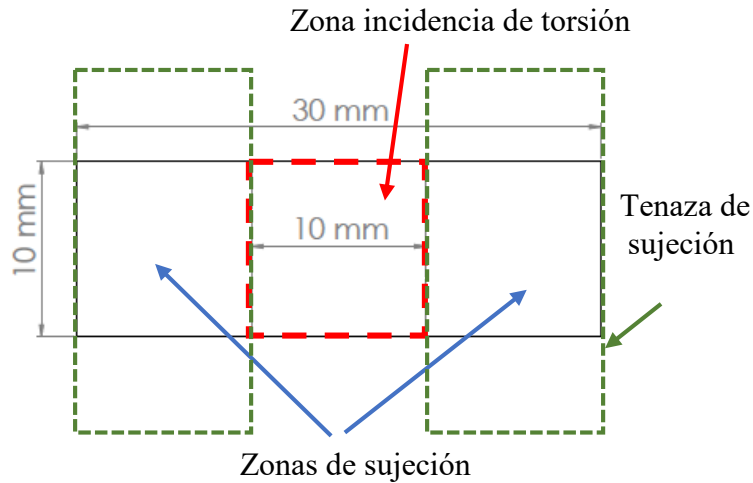


Figura 4. 1.- Dimensiones de la probeta de Nafion, b) apariencia física del Nafion.

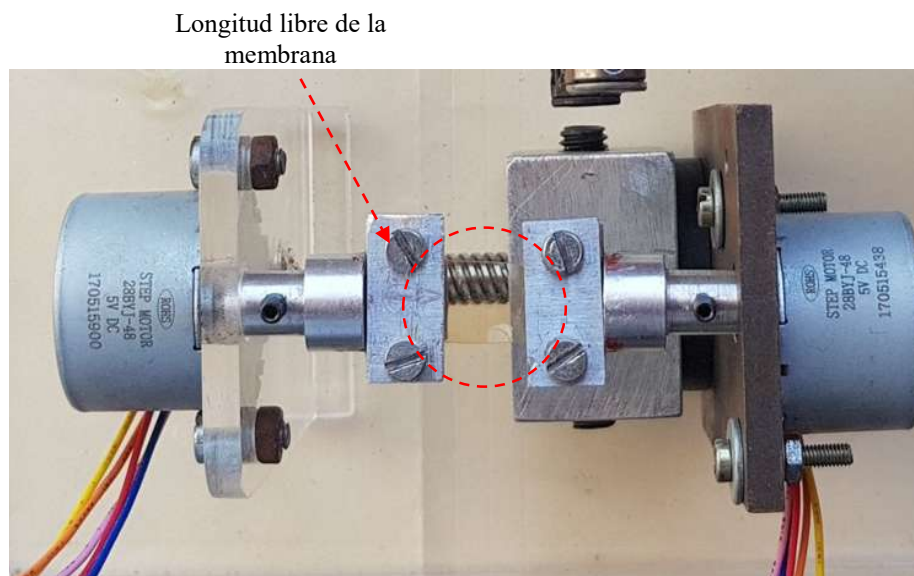
De acuerdo a las dimensiones de la probeta, la zona de incidencia de torsión sería en un área de 10 X 10 mm, ya que el área de contacto de las tenazas de sujeción es de 10 X 20 mm, lo

que cubriría completamente un extremo de 10 X 10 mm de la probeta. En la Figura 4. 2 se muestra un esquema del área libre de la membrana una vez que queda sujeta con las tenazas de sujeción.



**Figura 4. 2.-** Esquema mostrando la zona de incidencia de torsión en la membrana.

En la Figura 4. 3 se muestra una vista superior de la longitud libre de la probeta de Nafion una vez que se instala en el BTTM.



**Figura 4. 3.-** Vista superior de la probeta de Nafion montada en BTTM.

### **4.1.1 Criterios usados para las pruebas de fatiga biaxial del Nafion 115 en condiciones ambientales**

Una vez presentada la información más relevante del funcionamiento, procedimiento, características, etc. del BTTM, se prosiguió a realizar las primeras pruebas, las cuales de manera general consistían en someter a ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión la membrana Nafion 115. Para este propósito se establecieron los siguientes parámetros durante la prueba; Tensión inicial (MPa), frecuencia (Hz), temperatura ambiente (°C), humedad relativa (%), duración del ensayo (h), número de ciclos.

Se realizaron 3 tipos de ensayos:

- Ensayo 1, tensión = 60 MPa, ángulo de torsión=  $\pm 25^\circ$ , Frecuencia= 1.2 Hz, temperatura ambiental, humedad relativa ambiental.
  
- Ensayo 2, tensión = 50 MPa, ángulo de torsión=  $\pm 25^\circ$ , Frecuencia= 1.2 Hz, temperatura ambiental, humedad relativa ambiental
  
- Ensayo 3, tensión = 40 MPa, ángulo de torsión=  $\pm 25^\circ$ , Frecuencia= 1.2 Hz, temperatura ambiental, humedad relativa ambiental

De manera general se realizaron diferentes ensayos con los mismos parámetros a excepción de la tensión, que tuvo 3 variantes (40 MPa, 50 MPa y 60 MPa).

Los tiempos de duración para cada ensayo, así como su número de ciclos se muestran en la Tabla 4. 2. Los resultados obtenidos son los promedios de una serie de ensayos realizados para cada caso (Ensayo 1, Ensayo 2, Ensayo 3)

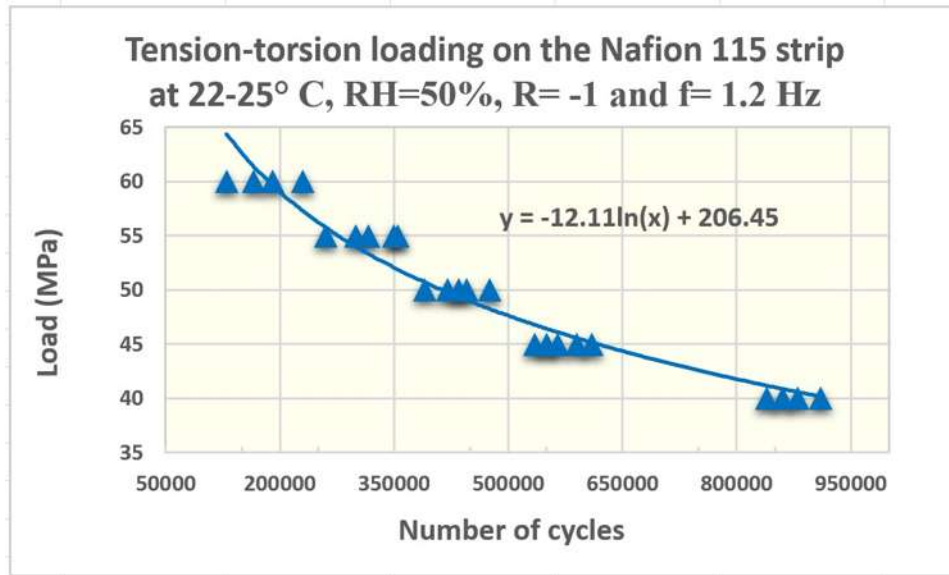
**Tabla 4. 2.-** Resultado de ensayos al Nafion 115 con 3 diferentes variaciones de tensión inicial.

Ensayo	Tensión (Mpa)	Ángulo de Torsión (°)	Frecuencia (Hz)	Temperatura Ambiente (°C)	Humedad Relativa (%)	Duración de ensayo (h)	Número de ciclos
1	60	±25	1.2	22-25	50-55	49	176400
2	50	±25	1.2	22-25	50-55	113	406800
3	40	±25	1.2	22-25	50-55	259	932400

Los ensayos de fatiga biaxial: tensión - torsión fueron obtenidos con un coeficiente de carga  $R=-1$ . El criterio de falla utilizado para todos los experimentos fue la apreciación del inicio de grietas en la probeta de Nafion; lo anterior tomando en cuenta lo reportado en trabajos previos [20, 46].

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4. 2, se puede observar que (en promedio) la falla por fatiga en las membranas sometidas a tensiones de 50 MPa (406800 ciclos hasta la falla aproximadamente) que se traduce un 230 % de vida en fatiga comparada con las membranas con tensiones de 60 MPa (176400 ciclos hasta la falla aproximadamente). A diferencia de las probetas sometidas a 40 MPa donde el tiempo de vida de la membrana se extiende a arriba del 500 % (más de 900000 ciclos) con respecto de las membranas con tensiones de 60 MPa.

En la Figura 4. 4 se muestran los resultados obtenidos para el Nafion 115 sometido a cargas biaxiales: tensión-torsión desde un rango de 40 a 60 MPa con incrementos de 5 MPa. También se muestra una curva de regresión lineal obtenida con los puntos experimentales de la evolución de la resistencia a la fatiga bajo las condiciones de carga descritas.



**Figura 4. 4.-** Resultados de resistencia a la fatiga del Nafion 115, bajo cargas biaxiales: tensión – torsión.

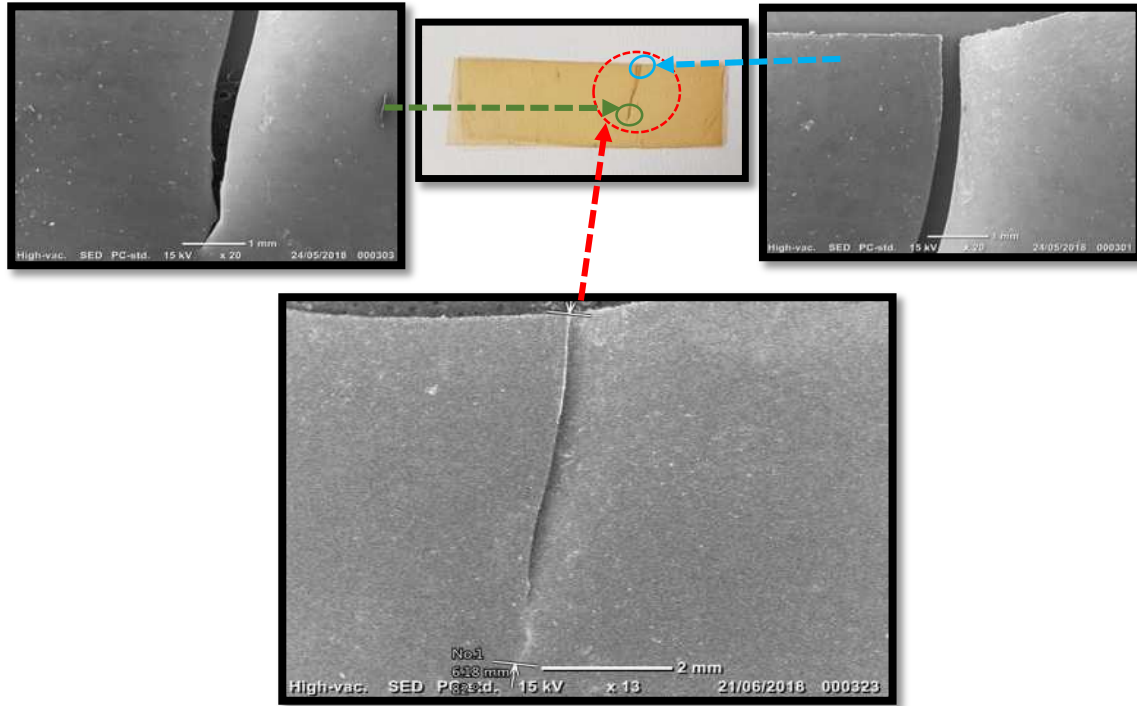
De la Tabla 4. 2 se puede concluir que las membranas sometidas a tensiones de 60 MPa tienen una resistencia a la fatiga de cerca de 200000 ciclos; este valor aumenta notablemente hasta más de 900000 ciclos cuando la membrana se somete a tensiones más bajas (40 MPa). Los resultados obtenidos son próximos con algunos trabajos publicados [20, 22, 47-51], donde se reportan la influencia de la tensión en la membrana y su falla.

Respecto a la iniciación de la fractura se presentaron 2 tendencias: la primera en una de las esquinas de la probeta donde se sujeta con las tenazas, recordando que esta zona es donde se presenta mayor esfuerzo de tensión; el otro sitio de iniciación de la grieta se localizó cerca del centro de la probeta, lugar donde la combinación de tensión y torsión conduce a la concentración de esfuerzo.

#### 4.1.2 Visualización de probetas en el microscopio electrónico de barrido

Las probetas fracturadas se visualizaron en un microscopio electrónico de barrido, en el que se pudo apreciar la fractura, así como medir la longitud de la misma. En la Figura 4. 5 se

muestra una de las probetas fracturadas con iniciación de la grieta a un extremo, así como también se muestran diferentes vistas con microscopio electrónico de barrido (a 1 y 2 mm de distancia).



**Figura 4. 5.-** Vista por microscopia electrónica de barrido de una probeta con fractura en un extremo.

La longitud promedio de esta grieta (ubicada al extremo de la probeta) se muestra en la Figura 4. 6, donde al final se puede ver una bifurcación, la cual se tratará con detalle más adelante.

En la Figura 4. 7 se muestra una de las probetas fracturadas en el centro, así como también diferentes vistas por microscopia electrónica de barrido (a 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  y 2 mm), en esta se puede observar que la grieta es casi uniforme y que su longitud es de aproximadamente 5.32 mm.

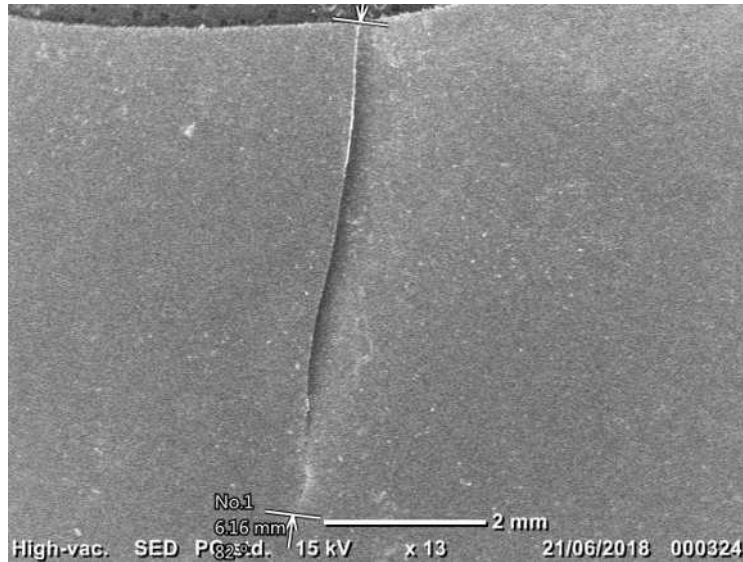


Figura 4. 6.- Longitud promedio de la grieta ubicada a un extremo de la probeta.

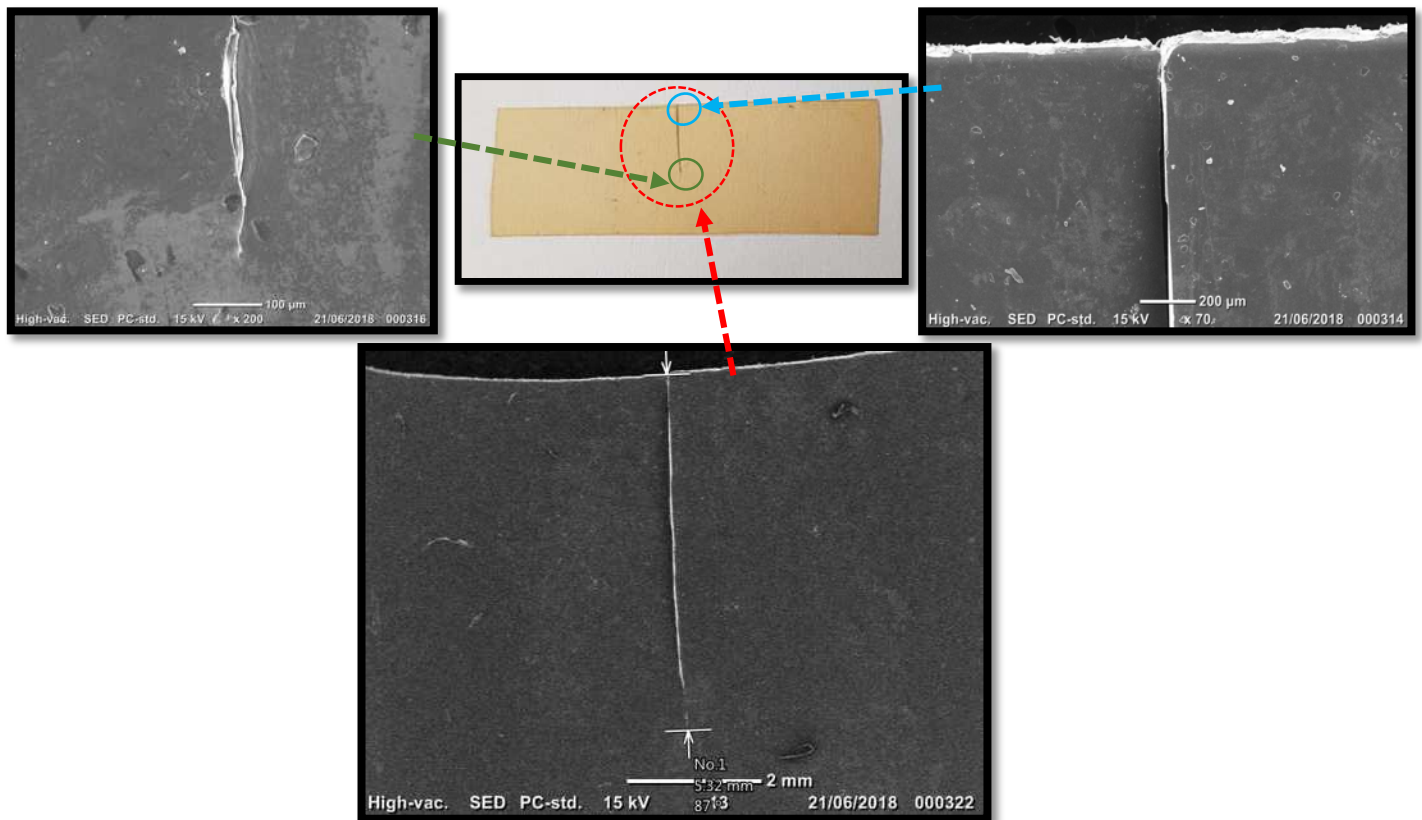


Figura 4. 7.- Vista por microscopia electrónica de barrido de una probeta con fractura en el centro.

### 4.1.3 Comportamiento de la grieta en el Nafion 115 al ser sometida a ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión

Antes de entrar con más detalle en la mecánica de la fractura, se introduce un concepto que ayudará a comprender mejor el comportamiento de la grieta. Este concepto es el factor de intensidad de esfuerzos ( $K_I$ ,  $K_{II}$  y  $K_{III}$ ), un parámetro utilizado en la mecánica de fractura que permite evaluar el nivel de esfuerzos en el contorno de una grieta. Se cuenta con 3 tipos diferentes; Modo I también llamado de tensión o abertura ( $K_I$ ); Modo II o corte deslizante ( $K_{II}$ ); Modo III también llamado corte de cizallamiento ( $K_{III}$ ). En la Figura 4. 8 se muestra una representación gráfica del factor de intensidad de esfuerzo en sus diferentes modos.

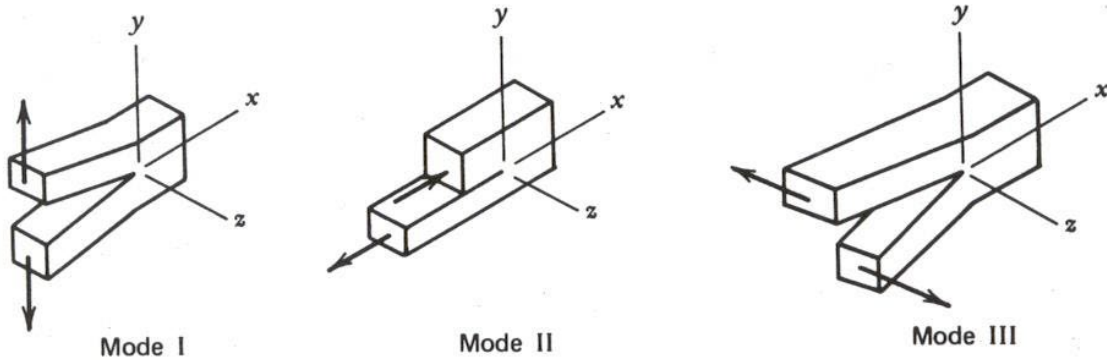
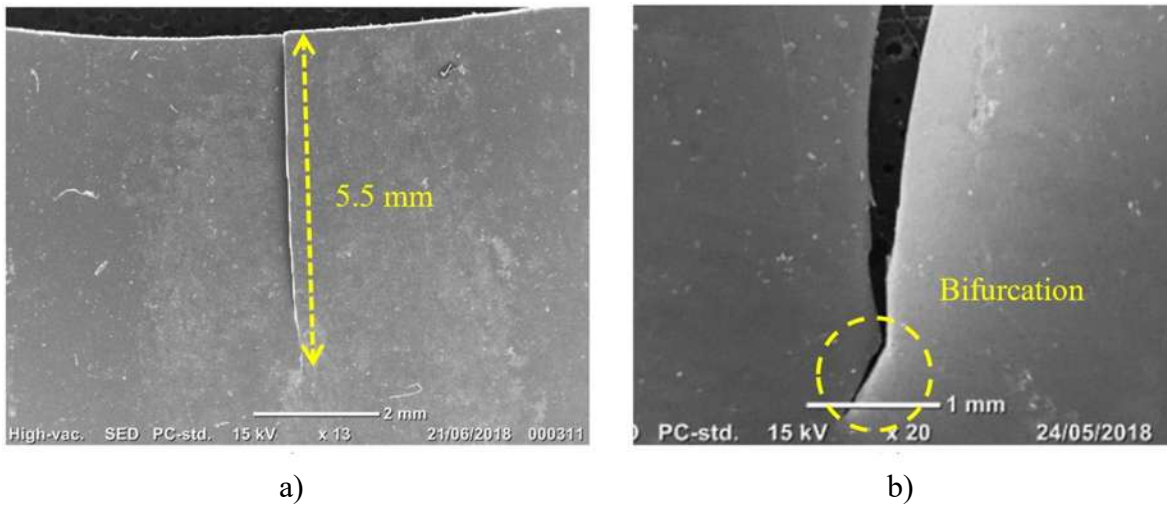


Figura 4. 8.- Modos de intensidad de esfuerzos.

Regresando a las probetas de Nafion fracturadas, con respecto a las tendencias de fractura, la carga biaxial en este polímero induce un modo predominante I al inicio de la grieta; sin embargo, este comportamiento se modifica cuando el modo mixto I y II implica una transición y la tasa de: esfuerzo de fractura por tensión / fractura por esfuerzo de corte, disminuye a un valor determinado. La bifurcación (Figura 4. 9 (b)) observada en el camino de grieta de la superficie de fractura de este polímero es la evidencia física de esta transición.

El inicio de la grieta se caracteriza por una trayectoria de grieta casi perpendicular a la tensión de tracción (Figura 4. 9 (a)); mientras que la grieta se propaga con una trayectoria bifurcar cuando alcanza 5.5 mm de propagación aproximadamente (Figura 4. 9 (b)). Este último comportamiento está asociado a la carga de torsión, que induce una variación en la propagación del camino cuando la grieta alcanza una longitud específica. Además, esto indica que el criterio de tensión máxima del aro de Erdogan and Sih [52].



**Figura 4. 9.-** a) Iniciación y propagación de la grieta en el Nafion 115 (dimensión hasta el inicio de la bifurcación), b) Detalles de la bifurcación en la propagación de la grieta.

Suponiendo un comportamiento elástico predominante de propagación de grieta en este polímero bajo las condiciones de carga descritas y usando el sistema de coordenadas polares bidimensionales  $(r, \theta)$ , el campo de esfuerzos cerca de la punta de la grieta (manteniendo solo términos singulares) es determinado por:

$$\sigma_{rr} = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[ K_I \left(1 + \sin^2\frac{\theta}{2}\right) + K_{II} \left(\frac{3}{2}\sin\theta - 2\tan\frac{\theta}{2}\right) \right] \quad (4.1)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[ K_I \cos^2\frac{\theta}{2} - \frac{3}{2}K_{II} \sin\theta \right] \quad (4.2)$$

$$\tau_{r\theta} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi r}} \cos\frac{\theta}{2} \left[ K_I(\sin\theta) + K_{II}(3\cos\theta - 1) \right] \quad (4.3)$$

$$\sigma_{zz} = \begin{cases} 0 & (\text{plane stress}) \\ \nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) & (\text{plane strain}) \end{cases} \quad (4.4)$$

Aquí,  $K_I$  y  $K_{II}$  son los factores de intensidad de esfuerzos en modo I y modo II respectivamente. Recordando que el espesor de los especímenes experimentales es muy delgado (0.127 mm); por lo tanto, se verifica la condición de esfuerzo plano ( $\sigma_{zz} = 0$ ). La ductilidad del material se define como;  $\tau_c/\sigma_c$  [52], donde:  $\tau_c$  es el esfuerzo de fractura del material en cortante puro y  $\sigma_c$  es el esfuerzo de fractura del material en tensión pura. Con estos parámetros; ductilidad del material y relación  $K_I/K_{II}$  es posible determinar la transición de la falla de tensión a la falla de corte, tal como se muestra en la Figura 4. 10.

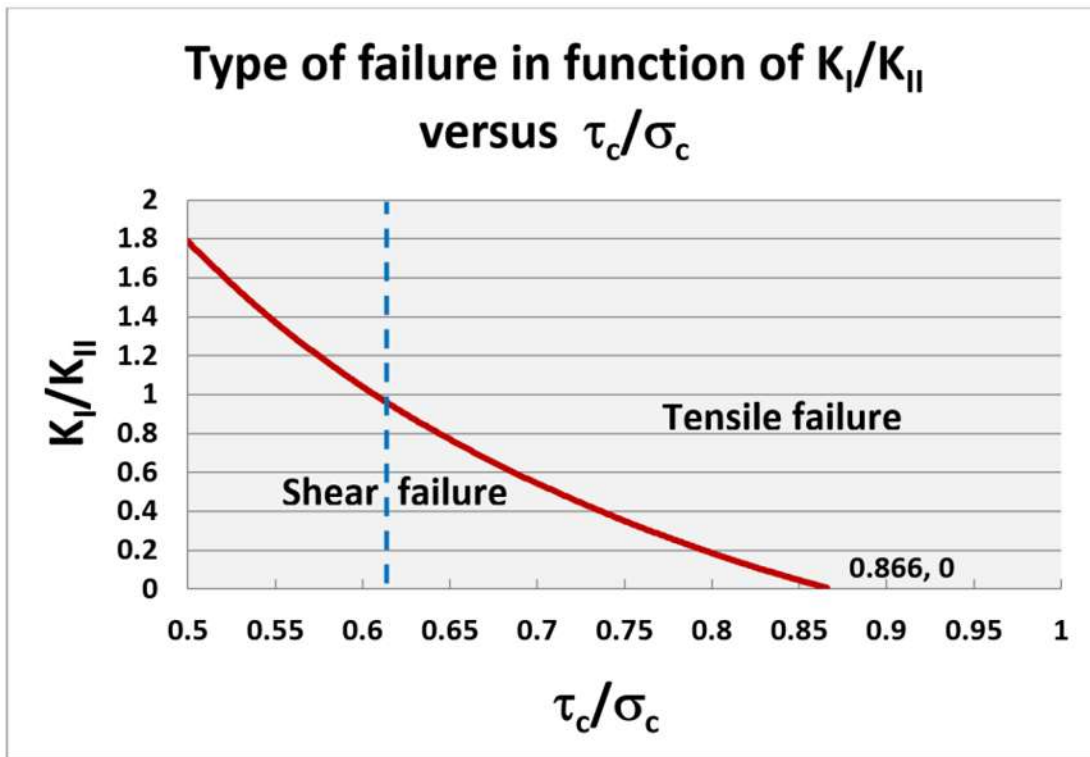


Figura 4. 10.- Tipo de falla en función de  $K_I/K_{II}$  vs ductilidad del material  $\tau_c/\sigma_c$ .

La ductilidad del material Nafion 115 se determinó con los valores  $\sigma_c = 43$  MPa [53] y  $\tau_c = 26.5$  MPa [54]; por lo tanto, para este material la ductilidad  $\tau_c/\sigma_c = 0.61627$  la cual es representada por la línea azul punteada en la Figura 4. 10.

Por otro lado, los factores de intensidad de esfuerzos  $K_I$  y  $K_{II}$  para una tira con grieta en el borde en modo I y modo II están representado por las siguientes ecuaciones [55, 56]:

$$K_I = \frac{P\sqrt{a\pi}}{BW} \left[ 0.955 + 0.618 \left(\frac{a}{W}\right) - 7.43\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 23.83\left(\frac{a}{W}\right)^3 - 30.52\left(\frac{a}{W}\right)^4 + 15.96\left(\frac{a}{W}\right)^5 \right] \quad (4.5)$$

$$K_{II} = \frac{2Q}{\sqrt{\pi a}} \left[ 1.3 - \frac{0.65a}{W} + 0.37\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 0.28\left(\frac{a}{W}\right)^3 \right] / (1 - a/W)^{0.5} \quad (4.6)$$

Donde:

$a$  = es la longitud de la grieta

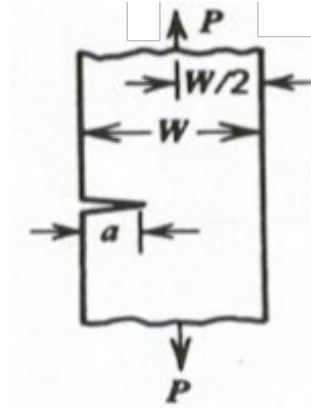
$W$  = el ancho del espécimen (t, en Figura 4. 12)

$B$  = el espesor del espécimen

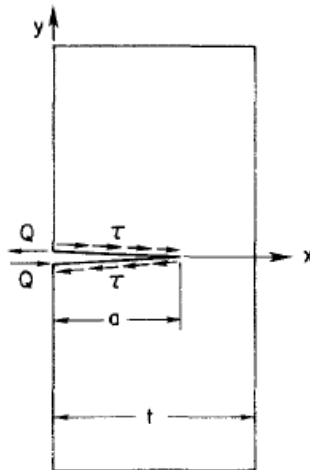
$P$  = la fuerza de tensión aplicada bajo el modo I

$Q$  = el esfuerzo de corte (por unidad de longitud en la superficie de la fractura)

En la Figura 4. 11 y Figura 4. 12 se puede apreciar el modelo gráfico utilizado para el cálculo del factor de intensidad de esfuerzo en modo I y para el modo II, respectivamente. [57]



**Figura 4. 11.-** Representación gráfica de una tira con una grieta, utilizada para la obtención de del factor de intensidad de esfuerzos en modo I.



**Figura 4. 12.-** Una tira con grietas en los bordes sometida a un esfuerzo cortante uniforme en las caras de grietas o un par de fuerzas puntuales  $Q$  en el borde, esquema utilizado para el cálculo del factor de intensidad de esfuerzos en modo II.

La carga  $P$  a lo largo de la propagación de la grieta fue medido por una celda de carga, así como también obtenido numéricamente mediante el método de elemento finito (usando ANSYS WORKBENCH). El esfuerzo cortante por unidad de longitud  $Q$  también se obtuvo por simulación numérica, el procedimiento utilizado para la obtención de este valor consistió en tomar muestras del esfuerzo cortante a lo largo de la grieta para después calcular un valor

promedio, después este valor obtenido se multiplicado por el tamaño de la grieta, para finalmente obtener el valor de  $Q$  correspondiente.

El procedimiento de simulación para la obtención de los valores de  $Q$  y  $P$  consistió en generar un modelo 3D de la membrana fracturada (ver Figura 4. 13) utilizando diferentes tamaños de las grietas, todo esto manteniendo las condiciones en las que se realizaron los ensayos (fijando un extremo de la probeta y estirando del lado opuesto). También se agregó el parámetro de torsión, el cual consistió en torcer la membrana hasta alcanzar un ángulo aproximado de  $25^\circ$ , como se muestra en la Figura 4. 14.

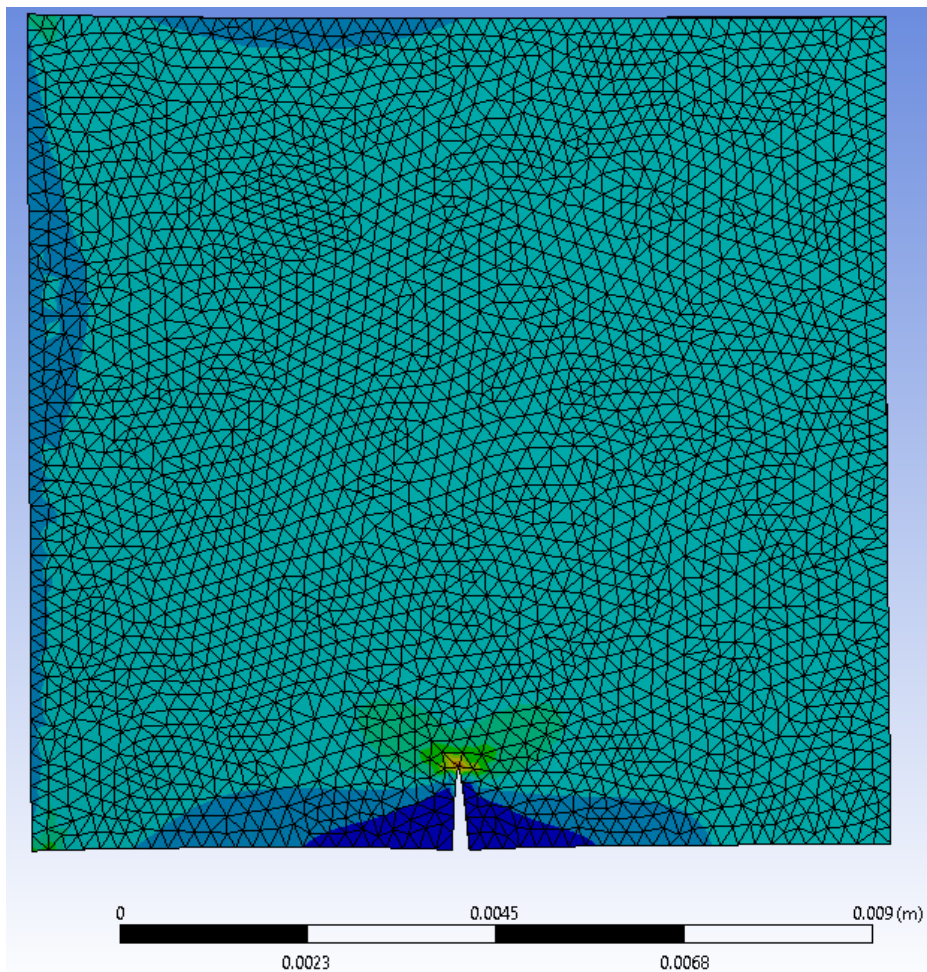


Figura 4. 13.- Modelo 3D de la membrana con una de grieta de 5 mm.

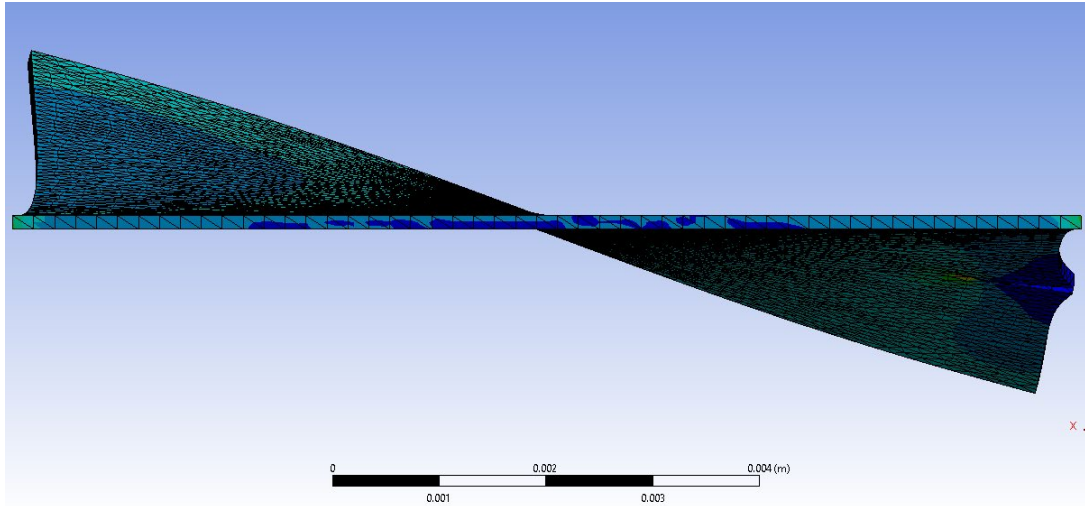


Figura 4. 14.- Modelo de la membrana en posición de torsión con un ángulo aproximado de 25°.

De la Figura 4. 15 hasta la Figura 4. 20, se puede observar cómo se tomaron las muestras para el cálculo del valor promedio de  $P$  y  $Q$  a diferentes tamaños de la grieta ( solo se muestra el procedimiento de la toma de muestras a tamaño de grieta de 1, 3 y 6 mm).

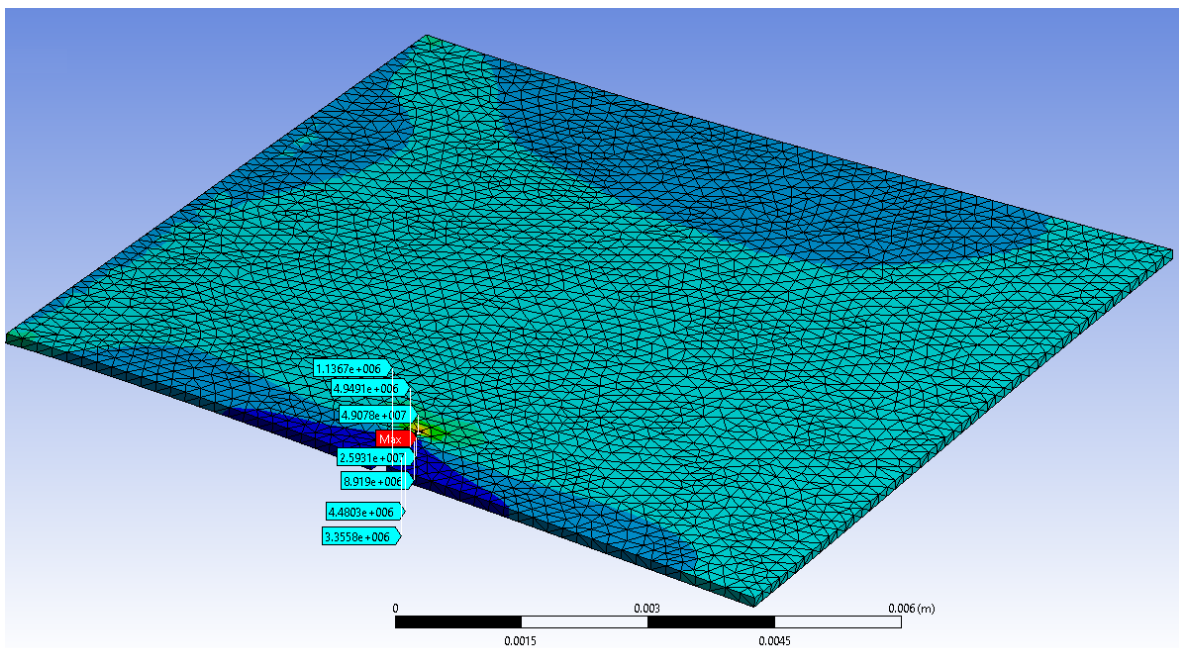


Figura 4. 15.- Toma de muestras de valores para el cálculo de  $Q$  con un tamaño de grieta de 1 mm.

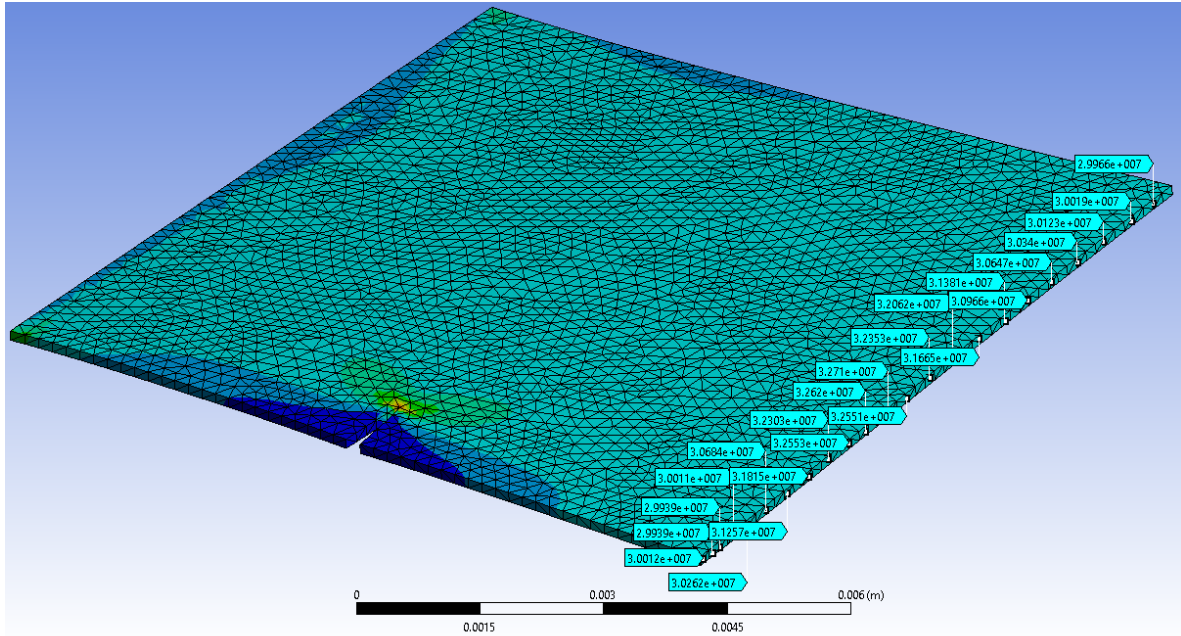


Figura 4. 16.- Toma de muestras de valores para el cálculo de P con un tamaño de grieta de 1 mm.

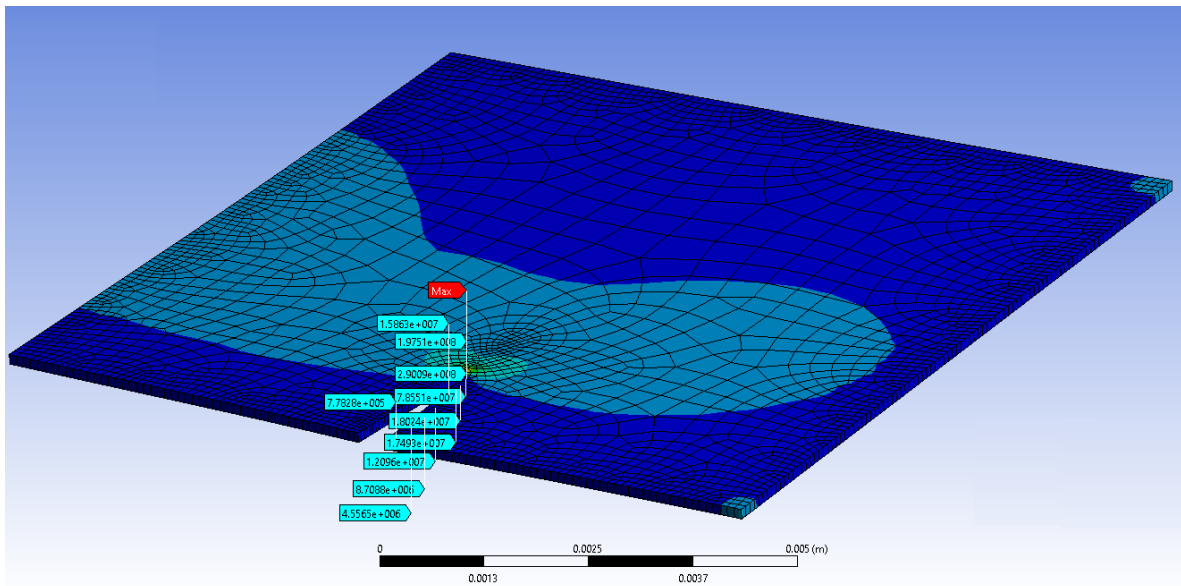


Figura 4. 17.- Toma de muestras de valores para el cálculo de Q con un tamaño de grieta de 3 mm.

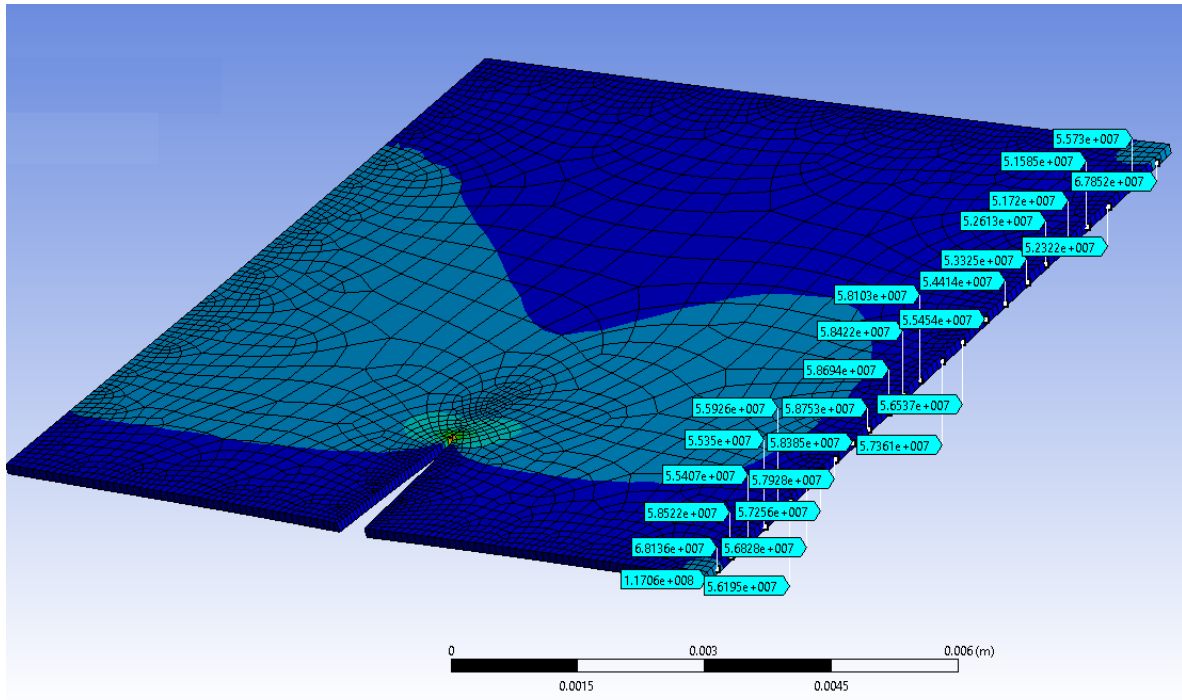


Figura 4. 18.- Toma de muestras de valores para el cálculo de P con un tamaño de grieta de 3 mm.

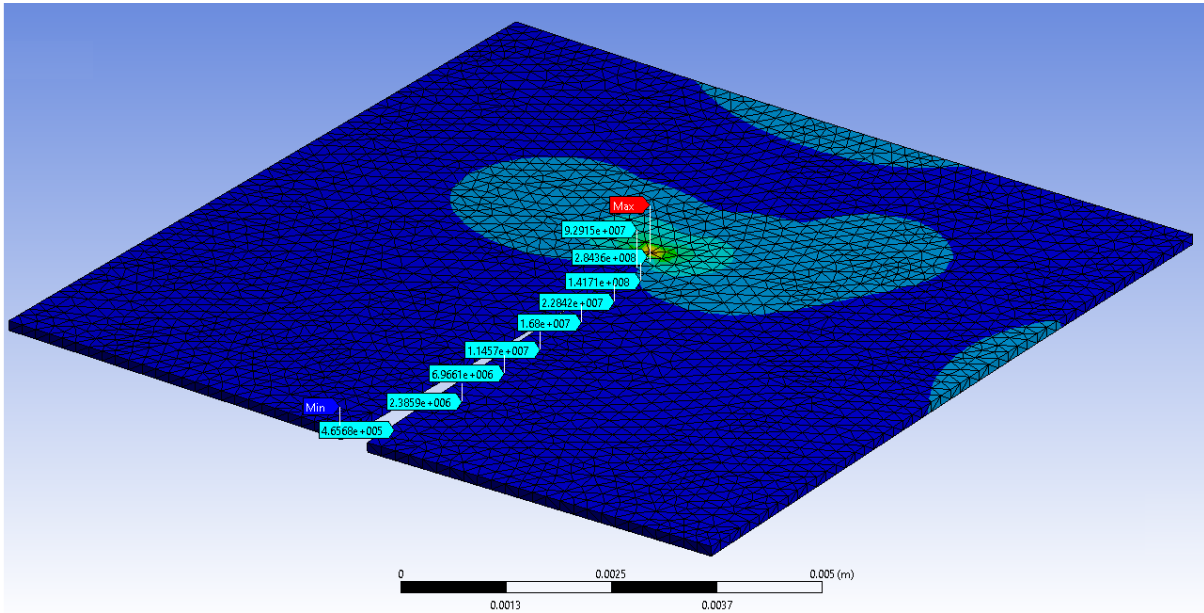


Figura 4. 19.- Toma de muestras de valores para el cálculo de Q con un tamaño de grieta de 6 mm.

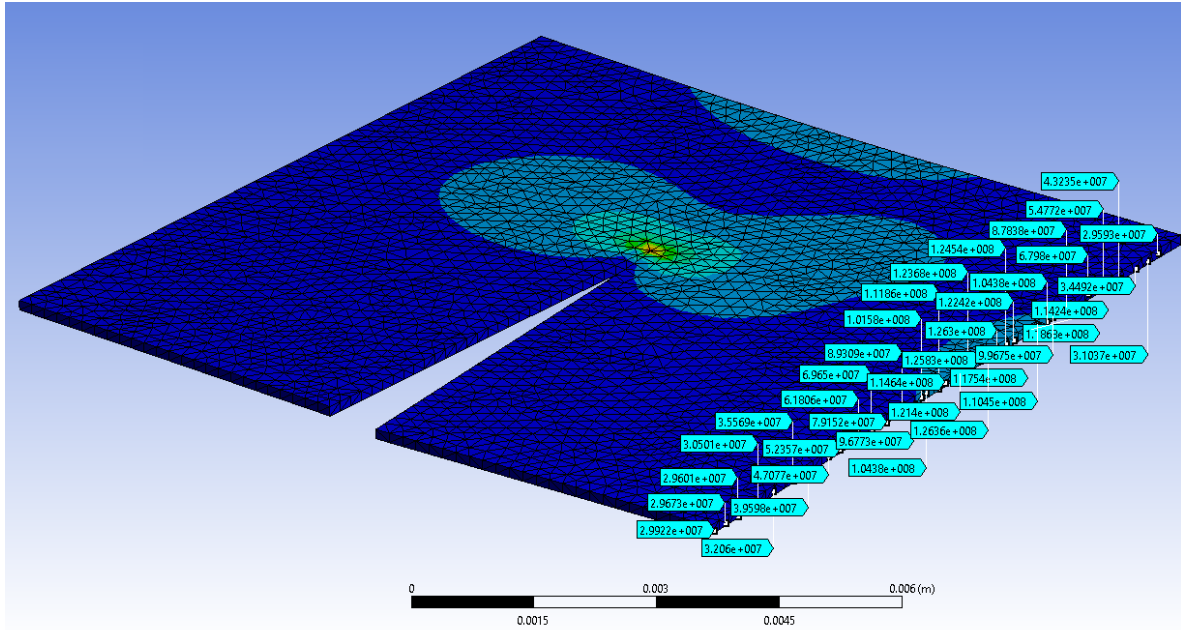


Figura 4. 20.- Toma de muestras de valores para el cálculo de P con un tamaño de grieta de 6 mm.

En la Tabla 4. 3 se muestran los valores para  $P$  (medidos desde la celda de carga y obtenidos mediante simulación numérica), el tamaño de la grieta (desde 0.5 mm hasta 6 mm) y el correspondiente valor de  $K_I$  calculado con la ecuación 5.5. También en la Tabla 4. 4 se presentan los valores promedios del esfuerzo cortante a lo largo de la grieta, los valores de  $Q$  correspondientes a cada tamaño de la grieta y los valores de  $K_{II}$  calculados con la ecuación 4.6.

Tabla 4. 3.- Valores de P y  $K_I$  a lo largo de la propagación de la grieta.

P (N) simulación numérica	P (N) Celda de carga	$a$ (m)	$K_I$ (MPa*m <sup>0.5</sup> )
2.71E+01	2.62E+01	0.0005	8.21E-01
1.50E+01	1.45E+01	0.001	6.68E-01
1.07E+01	1.01E+01	0.0015	5.46E-01
7.28E+00	6.9E+00	0.002	4.22E-01
4.85E+00	4.35E+00	0.0025	3.08E-01

2.71E+00	2.58E+00	0.003	2.22E-01
1.8415	1.48	0.0035	0.1571
1.2413	1.08	0.004	0.1132
0.9525	0.8525	0.0045	0.0885
0.756	0.705	0.005	0.066
0.4119	0.405	0.0055	0.0462
0.2518	0.208	0.006	0.0295

Tabla 4. 4.- Valores numéricos de Q y KII a lo largo de la propagación de la grieta.

$\tau$ Promedio (MPa)	Q (MPa-m) Numérico	$a$ (m)	$K_{II}$ (MPa*m <sup>0.5</sup> )
4.6	2.30E-03	0.0005	1.53E-01
3.1	3.10E-03	0.001	1.45E-01
2.4	3.60E-03	0.0015	1.37E-01
1.85	3.70E-03	0.002	1.25E-01
1.4	3.50E-03	0.0025	1.06E-01
1.1	3.30E-03	0.003	9.17E-02
0.9429	0.0033	0.0035	0.087
0.775	0.0031	0.004	0.0803
0.6	0.0027	0.0045	0.0669
0.46	0.0023	0.005	0.0561
0.4	0.0022	0.0055	0.0549
0.3333	0.002	0.006	0.0514

En la Figura 4. 21 se puede observar el comportamiento del factor de intensidad de esfuerzos en modo I ( $K_I$ ) y el factor de intensidad de esfuerzos en modo II ( $K_{II}$ ) a lo largo de la grieta desde un tamaño de 0.5 mm hasta un tamaño de 6 mm.

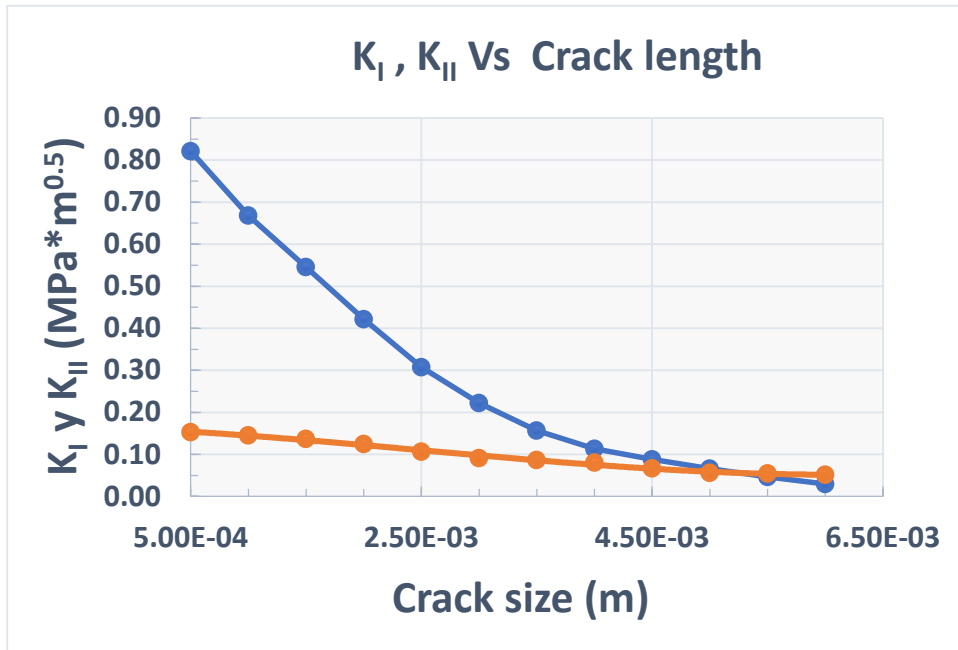
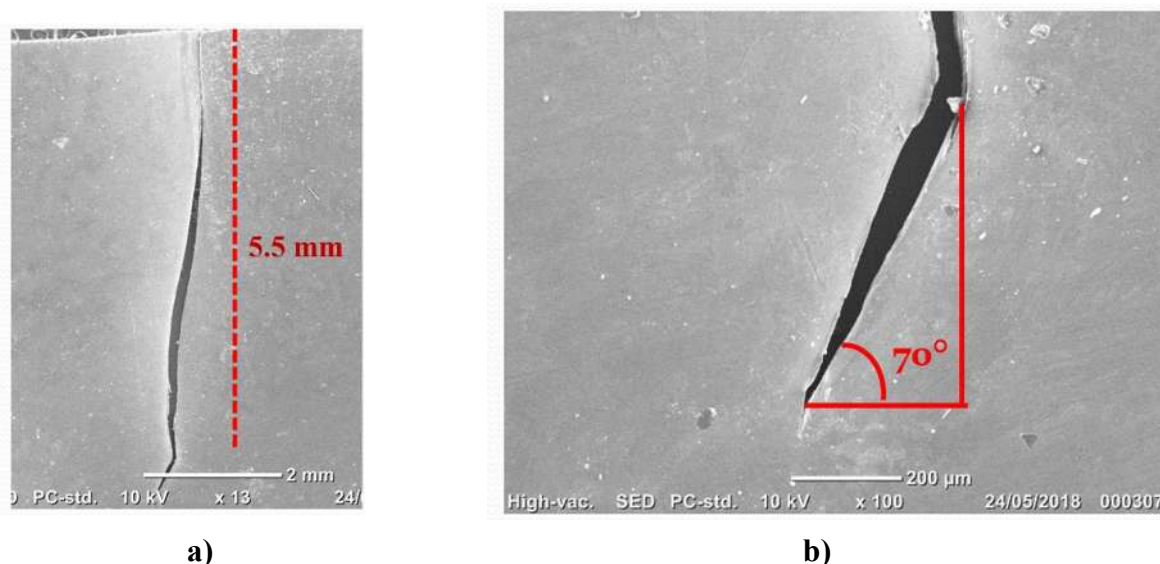


Figura 4. 21.- Evolución de KI (línea azul) y KII (línea naranja) a lo largo de la propagación de la grieta.

El valor de  $K_{II}$  (línea naranja, Figura 4. 21 ) se vuelve mayor en comparación con el de  $K_I$  (línea azul, Figura 4. 21) cuando el tamaño de la grieta es cercano a 5.5 mm, tal como se muestra en la Figura 4. 22 a). En este punto de propagación de la grieta el modo II es predominante y el camino de la grieta presenta una bifurcación cercana a  $20^\circ$  (o un ángulo complementario de  $70^\circ$ ), tal como se muestra en la Figura 4. 22 b). El efecto combinado de tensión-torsión cambia la modalidad de propagación de grieta para este material con una relación de  $\tau_c/\sigma_c = 0.61627$  y  $K_{II} \approx K_I$ , como se mostró en Figura 4. 10.



**Figura 4. 22.-** Propagación de la grieta a lo largo de la probeta de Nafion 115 y bifurcación en el camino de la grieta, al valor de propagación  $a = 5.5$  mm.

#### 4.2 Ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión del Nafion con diferentes espesores (50.4, 127 y 254 μm) manipulando parámetros ambientales

El siguiente objetivo de este trabajo fue observar el comportamiento del Nafion con diferentes espesores al ser sometido a fatiga biaxial usando el dispositivo desarrollado, así como incorporar variaciones de los parámetros ambientales (temperatura y humedad relativa).

El tipo de Nafion depende del espesor, para los ensayos de fatiga biaxial en condiciones ambientales se utilizó el Nafion 115 el cual tiene un espesor de 127 μm. Los nuevos espesores del Nafion seleccionados para las nuevas pruebas, fueron un espesor más chico y un espesor más grande. La denominación dada por la empresa proveedora del material a cada Nafion fue; Nafion 212 con un espesor de 50.8 μm (espesor más chico que el Nafion 115) y Nafion 1110 con un espesor de 254 μm (espesor más grande que el Nafion 115). En la Figura 4. 23 se puede observar la apariencia, denominación y espesor de los 3 tipos de Nafion utilizados para las pruebas de fatiga biaxial con variación de parámetros ambientales.

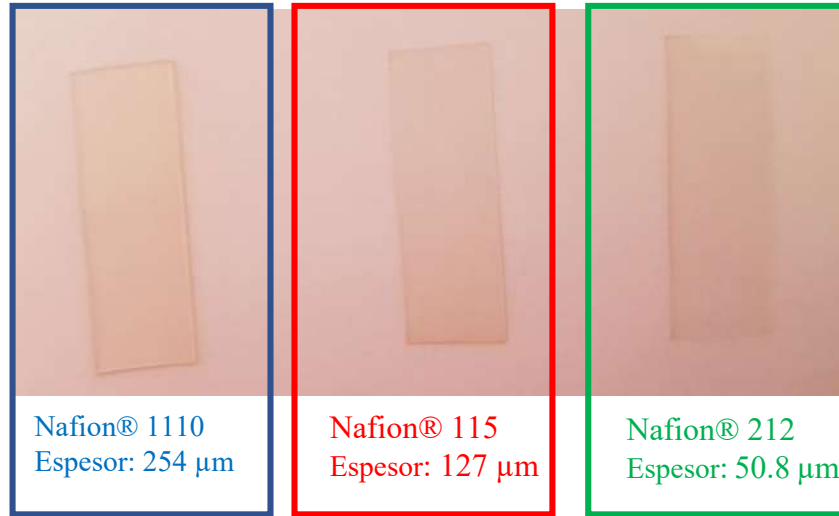


Figura 4. 23.- Apariencia del Nafion 1110, 115 y 212.

Puesto que para cada tipo de Nafion hay un espesor diferente, fue necesario simular nuevamente la membrana en el software ANSYS Workbench, esto utilizando el espesor indicado para cada Nafion (para Nafion 1110 y Nafion 212). En la Figura 4. 24 y Figura 4. 25 se muestran los resultados de la simulación ( desplazamiento aplicado y esfuerzo generado) para el Nafion 1110 con un espesor de 254 μm.

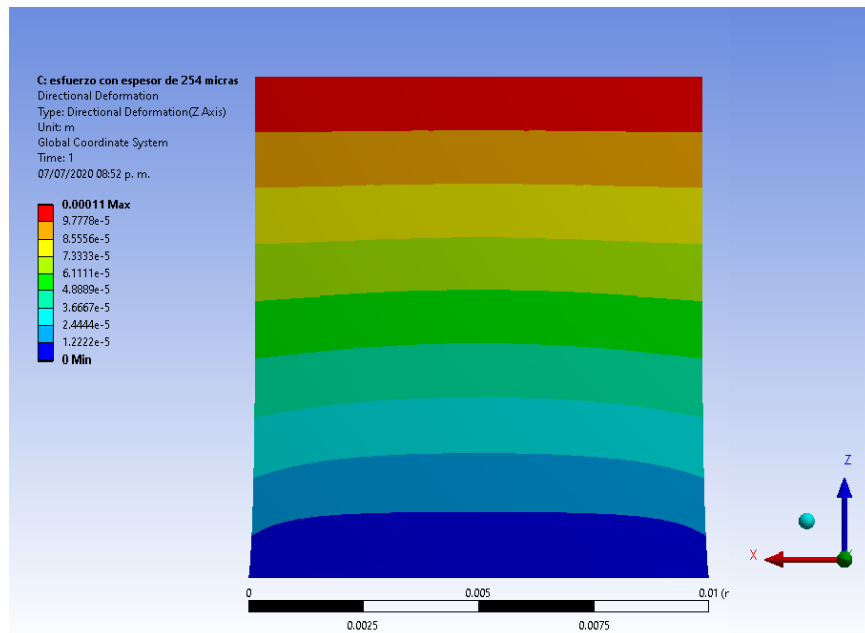


Figura 4. 24.- Desplazamientos aplicados a membrana Nafion 1110 (254 μm de espesor).

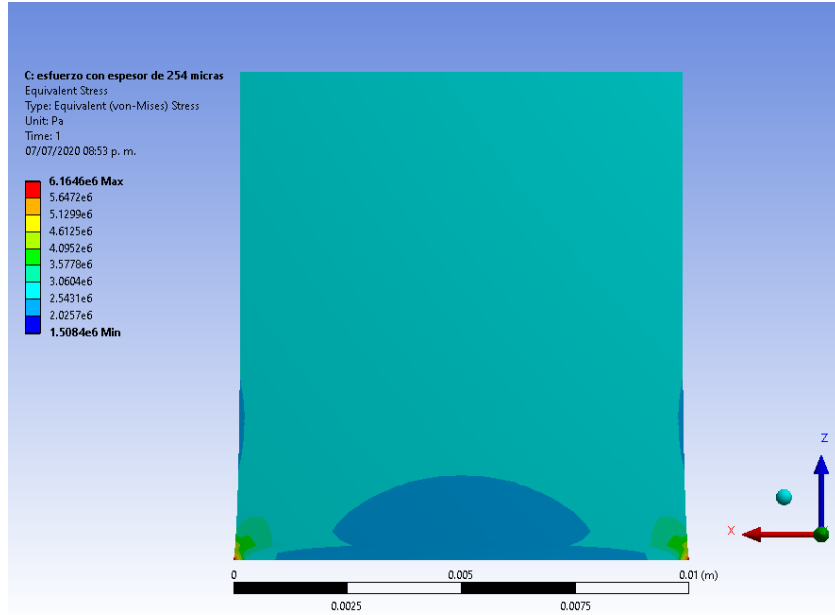


Figura 4. 25.- Esfuerzo en la membrana Nafion 1110 al aplicar 110  $\mu\text{m}$  de desplazamiento en el eje Z.

En la Figura 4. 26 se muestran los resultados obtenidos de la simulación al aplicar 110  $\mu\text{m}$  de desplazamiento a la membrana Nafion 212 (espesor de 50.4  $\mu\text{m}$ ) y en la Figura 4. 27 se muestra el esfuerzo generado al ejercer los desplazamientos antes mencionados.

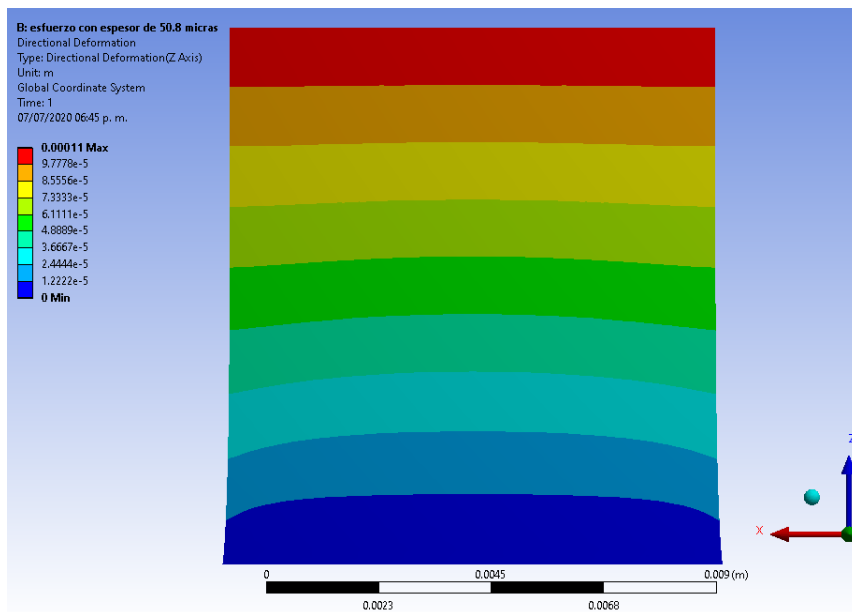


Figura 4. 26.- Desplazamientos aplicados a membrana Nafion 212 (50.4  $\mu\text{m}$  de espesor).

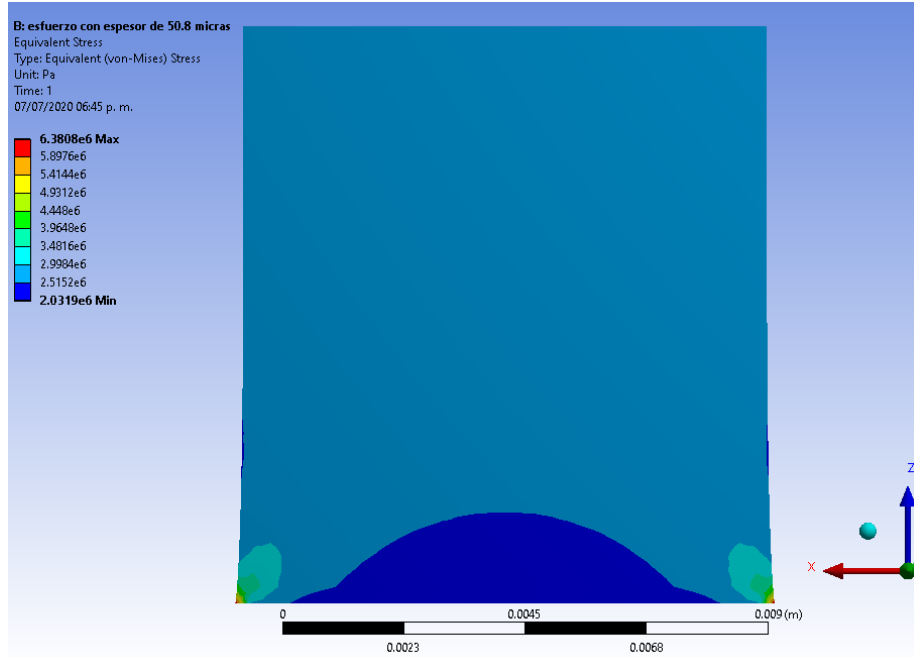


Figura 4. 27.- Esfuerzo en la membrana Nafion 212 al aplicar 110  $\mu\text{m}$  de desplazamiento en el eje Z.

Los valores antes mostrados fueron ajustados a la interface con el fin de conocer el esfuerzo generado que se aplica a cada membrana cuando se llevan a cabo los ensayos de fatiga biaxial.

Al tener control de diferentes parámetros en el BTTM, tales como la RH, temperatura, la tensión, etc., se puede obtener un gran número de combinaciones de ensayos para realizar. Sin embargo, el tiempo que tomaría para llevarlos a cabo sería un factor a tomar en cuenta. Por tal motivo, solo se programaron cierto número de ensayos con ciertas características para cada tipo de Nafion y utilizando el mismo ángulo de torsión para todos los ensayos. En la Tabla 4. 5 se muestra la programación que se tomó para evaluar en FBTT la membrana Nafion utilizando variación en los parámetros ambientales (temperatura y humedad relativa). En la Tabla 4. 5 se puede observar que solo se programó una configuración para el Nafion 1110, esto debido a que tiene un espesor más grande que los demás y si tomamos en cuenta los resultados del Nafion 115, evaluar el Nafion 1110 en condiciones bajas (baja tensión,

temperatura y humedad) implicaría un tiempo considerable; por tal motivo, solo se pone una configuración, que corresponde a las condiciones críticas (tensión de 60 MPa, Temperatura de 70 °C y RH de 40 %).

**Tabla 4. 5.- Programación de ensayos en diferentes espesores de membrana Nafion y diferentes condiciones de carga.**

<b>Tipo de Membrana</b>	<b>Angulo de torsión (°)</b>	<b>Tensión (MPa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Humedad Relativa (%)</b>
Nafion 212	50	60	50	70
Nafion 212	50	50	70	40
Nafion 212	50	40	70	40
Nafion 115	50	60	50	70
Nafion 115	50	50	70	40
Nafion 115	50	40	70	40
Nafion 1110	50	60	70	40

Una vez programados los ensayos, se prosiguió a la realización de cada uno de ellos evaluando 3 ensayos para cada configuración. Los resultados para el Nafion 212 (50.4 µm de espesor) se muestran en la Tabla 4. 6; mientras que en la Tabla 4. 7 se muestran los resultados obtenidos para la membrana Nafion 115 en las configuraciones antes mencionadas, y finalmente, en la Tabla 4. 8 se muestra el valor obtenido para la membrana Nafion 1110 en su única configuración de ensayo.

**Tabla 4. 6.- Resultados obtenidos en FBTT en la membrana Nafion 212 usando variaciones de temperatura y RH**

<b>Tipo de Membrana</b>	<b>Angulo de torsión (°)</b>	<b>Tensión (MPa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Humedad Relativa (%)</b>	<b>Duración de ensayo (h)</b>
Nafion 212	50	60	50	70	1.2
Nafion 212	50	50	70	40	4.4
Nafion 212	50	40	70	40	20.5

**Tabla 4. 7.-** Resultados obtenidos en FBTT de la membrana Nafion 115 usando diferentes condiciones de parámetros ambientales

<b>Tipo de Membrana</b>	<b>Angulo de torsión (°)</b>	<b>Tensión (MPa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Humedad Relativa (%)</b>	<b>Duración de ensayo (h)</b>
Nafion 115	50	60	50	70	43
Nafion 115	50	50	70	40	92
Nafion 115	50	40	70	40	202

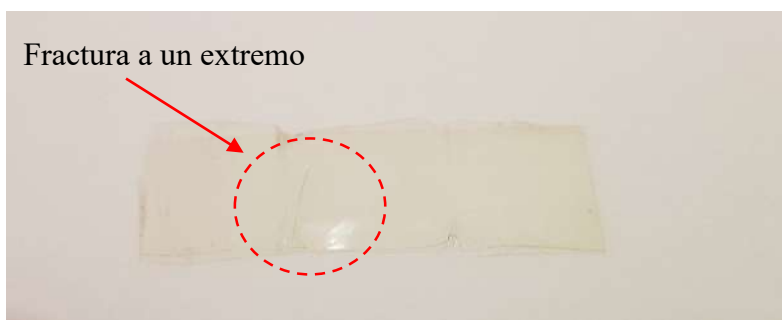
**Tabla 4. 8.-** Resultado en FBTT de la membrana Nafion 1110

<b>Tipo de Membrana</b>	<b>Angulo de torsión (°)</b>	<b>Tensión (MPa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Humedad Relativa (%)</b>	<b>Duración de ensayo (h)</b>
Nafion 110	50	60	70	40	>100

Los resultados mostrados en la Tabla 4. 6, Tabla 4. 7 y Tabla 4. 8 revelan significativamente la durabilidad de la membrana en función de su espesor, ya que la duración del ensayo de un tipo de Nafion a otro es muy notoria.

Al observar la Tabla 4. 6, como ya se había mencionado en las pruebas realizadas al Nafion 115 (a temperatura ambiente), la tensión inicial es otro factor que influye notablemente en la resistencia de la membrana; la resistencia de una membrana Nafion 212 a 40 MPa en comparación con una del mismo tipo a 60 MPa incrementa significativamente. En la Figura 4. 28 se puede observar una de las probetas Nafion 212 fracturadas. Sin duda alguna, los resultados obtenidos con variaciones de temperatura y humedad relativa distintos a los valores ambientales, mostraron comportamientos similares a los reportados en diferentes trabajos [20, 23, 51, 58-63], donde se observa que, efectivamente, la temperatura y la humedad son causantes de la degradación de la membrana, provocando que falle más rápido.

Al observar los resultados del Nafion 115 (con variaciones de temperatura y humedad) mostrados en la Tabla 4. 7 y compararlos con los resultados obtenidos a temperatura ambiente mostrados en la Tabla 4. 2, se observó el afecto de la temperatura y la RH en la resistencia de la membrana. Las pruebas realizadas a temperatura de 50 °C y 70 % de RH (a 60 MPa), mostraron una reducción del 13 % de la vida útil de la membrana en comparación con los resultados obtenidos a 22 -23 °C y 50-55 % RH. Mientras que al aumentar la temperatura a 70 °C y reducir a 40 % RH (con una tensión de 50 MPa), la vida útil de la membrana decae en un 19 % en comparación con los obtenidos a temperatura ambiente y 50 MPa de tensión, mostrados en la Tabla 4. 2. Sin duda alguna, la caída de la resistencia de la membrana al incremento de temperatura, es un factor ya reportado en algunos artículos científicos, como en el caso de Manrrony et al [58], donde el sometió a ciclos de carga eléctrica diferentes tipos de Nafion con diferentes temperaturas y observó que esta última juega un papel importante en la degradación mecánica de la membrana. En la Figura 4. 29 se puede observar una de las probetas de Nafion 115 fracturada bajo la siguiente condición de carga: 70 °C, 40 % RH y 60 MPa de tensión inicial.



**Figura 4. 28.-** Probeta de Nafion 212 fracturada

Respecto a los ensayos realizados a la membrana Nafion 1110 (254  $\mu\text{m}$  de espesor) bajo una sola configuración de parámetros ambientales, se observó que la resistencia a la FBTT es considerablemente alta, ya que, al realizar los ensayos a temperatura de 70 °C, 40 % de RH y una tensión de 60 MPa (la condición de prueba más crítica realizada), la membrana después de 100 h (360000 ciclos) bajo esta condición de carga no se fracturó.

El hecho de que unas membranas hayan tenido mejor resistencia a la FBTT, no significa que sean las más indicadas para ser usadas en las celdas de combustible. De acuerdo a los datos obtenidos en este trabajo, la resistencia aumenta significativamente cuando tenemos membranas de espesores más grandes. Sin embargo, no es lo único que se busca en las membranas usadas en las celdas de combustible, un parámetro importante que se busca en las membranas con aplicación en celdas de combustible es su rendimiento eléctrico. En una investigación realizada por Reed et al [19], donde se evalúa el rendimiento eléctrico de 3 membranas entre ellas la Nafion 115 y Nafion 212, se reportó que la membrana Nafion 212 presentaba mayor rendimiento eléctrico debido a la reducción óhmica por tener un espesor más delgado que el Nafion 115. Sin embargo, de acuerdo a los datos obtenidos en este trabajo, la membrana Nafion 212 presenta menor resistencia a la FBTT que la membrana Nafion 115.



**Figura 4. 29.-** Probeta de Nafion 115 fracturada (con variación de parámetros ambientales)

Así, si se requiere obtener una membrana con las mejores cualidades para su funcionamiento en las celdas de combustible, se deben de tomar en cuenta diferentes factores. En este trabajo se presenta un panorama general del comportamiento de la membrana Nafion (usando diferentes espesores) al ser sometida a ensayos de Fatiga Biaxial: tensión-torsión con temperatura y humedad relativa ambiente, así como también a diferentes variaciones de los parámetros antes mencionado.

## 5 Conclusiones

Se diseñó y construyó un dispositivo capaz de realizar pruebas de fatiga biaxial: tensión-torsión (BTTM) en membranas poliméricas, enfocándose preferentemente para ensayos en membranas de intercambio protónico usadas como electrolito en las celdas de combustible. El dispositivo cuenta además con la capacidad de controlar diferentes parámetros ambientales tales como la temperatura y humedad relativa, el control de estos parámetros es desde una temperatura ambiente hasta 80 °C y desde una humedad relativa ambiente hasta 100% de RH. Los elementos utilizados para la fabricación del BTTM fueron elementos sencillos, de bajo costo y de fácil acceso. El desarrollo de este dispositivo se logró publicar en la revista “Measurements” con un factor de impacto de 3.36.

Toda la programación del control del BTTM fue escrita en el software Arduino por ser de uso libre, sencillo de programar (en comparación con otros), por el alto grado de fiabilidad de sus microcontroladores y sobre todo por la gran cantidad de usuarios que utilizan este software. Lo que permite que un gran número de usuarios puedan hacer mejoras al código.

Se desarrolló una interface de control para el BTTM, la cual se le nombró DIPTOR. Esta interface permitió tener una mejor interacción entre el usuario y el BTTM, facilitando el control del BTTM y la apreciación de los diferentes parámetros con los que se llevan a cabo los ensayos.

Se lograron realizar pruebas a la membrana Nafion 115 (127  $\mu\text{m}$  de espesor), las pruebas fueron realizadas con los siguientes parámetros: temperatura ambiente (22-25 °C y 50-55% RH); diferentes condiciones de tensión, desde 30 MPa hasta 60 MPa; un ángulo de torsión constante de 50° (25° en ambas direcciones desde un punto de referencia) y una frecuencia de 1.2 Hz. Los resultados demostraron que, con estas condiciones de carga, la membrana Nafion 115 con una tensión de 60 MPa tiene una resistencia en fatiga biaxial: tensión – torsión de aproximadamente 170000 ciclos antes de llegar a la fractura, mientras que a una tensión de 40 MPa su vida en FBTT es de aproximadamente 900000 ciclos. De acuerdo a

estos valores se pudo observar que al reducir la carga de 60 MPa a  $\frac{2}{3}$  partes, la resistencia a la FBTT se incrementa en más del 500% ( de 170000 a más de 900000 ciclos de vida).

Los patrones de las grietas en las probetas fracturadas demostraron dos comportamientos diferentes; el primero fue un comportamiento de fractura en el centro de las probetas y el segundo en el extremo de sujeción de la membrana (lugar con mayor esfuerzo en la membrana). El comportamiento de grieta en el centro de la membrana, demostró que el factor de intensidad de esfuerzos en modo I,  $K_I$ , se encuentra presente predominantemente hasta cierta longitud de grieta (5.5 mm), después de esta longitud el factor de intensidad de esfuerzo en modo II,  $K_{II}$ , supera a  $K_I$  por lo que tenemos una transición de falla de tensión a falla por corte. Los resultados obtenidos en esta membrana y bajo las condiciones antes mencionadas, fueron publicados en la revista Materials Science for Energy Technologies.

En los ensayos realizados a las membranas Nafion (212, 115 y 1110) con variaciones de temperatura y humedad relativa, nuevamente se encuentra que la membrana reduce su resistencia a la FBTT cuando se aumenta la tensión inicial. También se encuentra que la temperatura afecta directamente la vida útil de la membrana, puesto que al realizarse ensayos en la membrana Nafion 115 con temperatura de 70 °C y 40 % RH bajo las mismas condiciones que los realizados a temperatura ambiente, los resultados obtenidos mostraron menor resistencia a la FBTT en las membranas sometidas a temperaturas más altas. Respecto a la humedad relativa, los ensayos realizados a humedades relativas más altas (50 °C y 70 % RH) mostraron que se sigue perdiendo resistencia a la FBTT con respecto a los obtenidos a temperaturas ambiente; sin embargo, la pérdida de resistencia no es tan alta en comparación con los ensayos a temperaturas más elevadas y humedades más bajas.

Por lo mencionado anteriormente, en este trabajo se presenta un panorama del comportamiento de la membrana Nafion al ser sometida a ensayos de fatiga biaxial: tensión-torsión utilizando el dispositivo construido, tanto con parámetros ambiente como con variaciones de los mismos. El comportamiento reportado en este trabajo de la membrana Nafion, puede contribuir notoriamente en el desarrollo de membranas Nafion con

características que mejoren la durabilidad de la membrana durante su ciclo de operación en las celdas de combustible.

### 5.1 Trabajos futuros

Sin duda alguna, la utilidad es muy versátil del BTTM, existe una gran cantidad de combinaciones que se pueden hacer para cada ensayo. Sin embargo, los tiempos requeridos para llevarlos a cabo sobrepasan los tiempos de este trabajo. Por tal motivo como trabajos futuros se pretende estudiar más a fondo el comportamiento de las membranas usando un número importante de combinaciones de parámetros.

Se pueden someter a ensayos de FBTT las nuevas membranas de Nafion adquiridas (Nafion 212 y Nafion 1110), estos ensayos pueden ser a temperatura y humedad relativa ambiente. Los resultados obtenidos se pueden comparar con los reportados del Nafion 115.

El BTTM puede ser mejorado en algunos de sus elementos, específicamente en el generador de humedad, se puede diseñar un sistema que auto-recargue el agua del recipiente y así evitar la recarga manual constante (cada 3 o 4 horas).

Se puede agregar un sistema de vigilancia por medio de una cámara y así poder observar el momento exacto de la fractura de las probetas.

Los motores utilizados para generar la torsión en la membrana pueden ser remplazados por otros más resistentes a las altas temperaturas, ya que los actuales fueron remplazados en numerosas ocasiones debido a fallas ocasionadas por las altas temperaturas. Los motores elegidos deben ser sellados para que al estar sometidos a humedades altas no afecten los componentes internos, puesto que estas también pudieron ser un factor en la falla de los motores usados.

## 6 Referencias

- [1] F. F. Chen. An Indispensable Truth: How Fusion Power Can Save the Planet, Springer, (2011). DOI 10.1007/978-1-4419-7820-2.
- [2] C. Kunusch, P. Pulesto & M. Mayosky. Sliding-Mode Control of PEM Fuel Cells, Advances in Industrial Control, Springer, (2012). DOI 10.1007/978-1-4471-2431-3.
- [3] R. A. Huggins. Energy Storage: Fundamentals, Materials and Applications. Second Edition, Springer, (2010). DOI 10.1007/978-3-319-21239-5.
- [4] A. Demirbas. Biohydrogen: For Future Engine Fuel Demands. Green Energy and technology. Springer, (2009). DOI 10.1007/978-1-84882-511-6.
- [5] A. Léon. Hydrogen Technology: Mobile and Portable Applications. Hydrogen storage. Springer, (2008). DOI 10.1007/978-3-540-69925-5.
- [6] J. O. Jensen & Q. Li. Hydrogen Technology: Mobile and Portable Applications. Fuel Cells. Springer, (2008). DOI 10.1007/978-3-540-69925-5.
- [7] K. D. Kreuer. Fuel Cells: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. Fuel cells, Introduction. Germany: Springer, (2013). DOI 10.1007/978-1-4614-5785-5.
- [8] K. A. Mauritz, A. Nalawade & M. K. Hassan. Proton Exchange Membranes for H<sub>2</sub> Fuel Cell Applications. Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies. Spain, Springer. (2012). DOI: 10.1007/978-1-4614-1957-0\_5.
- [9] G. Pourcelly. Membranes for Low and Medium Temperature Fuel Cells. State\_of\_the\_Art and New Trends, Petroleum Chemistry, 51 (7) (2011) (480-491). DOI <https://doi.org/10.1134/S0965544111070103>.
- [10] S.M. J. Zaidi & M. A. Rauf. Fuel Cell Fundamentals. S. M. J. Zaidi and T. Matsuura (eds), Polymer Membranes for Fuel Cells, Springer, (2009). DOI <https://doi.org/10.1007/978-0-387-73532-0>.
- [11] S. Srinivasan. Fuel Cells: From Fundamentals to Applications. Springer, (2006). DOI 10.1007/0-387-35402-6.

- [12] J. A. A. Ketelaar. History. History. Fuel Cell Systems. L. J. M. J. Blomen & M. N. Mugerwa (eds). Springer Science + Business Media, (1993). DOI <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2424-7>.
- [13] F.J. R. Varela, O. S. Feria & E. H. Pacheco. CELDAS DE COMBUSTIBLE. Canada (2010). ISBN 978-0-9809915-2-9.
- [14] P. Corbo, F. Migliardini, O. Veneri. Hydrogen Fuel Cells for Road Vehicles, Green Energy and Technology, Springer (2011). DOI <https://doi.org/10.1007/978-0-85729-136-3>.
- [15] J. Ran, L. Wu, Y. He, Z. Yang, Y. Wang, C. Jiang, L. Ge, E. Bakangura & T. Xu. Ion Exchange membranes: New developments and applications. Journal of Membrane Science 522 (2016) 267-291. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.033>.
- [16] M. Bass, A. Berman, A. Singh, O. Konovalov, & V. Freger. Surface Structure of Nafion in Vapor and Liquid. Journal of Physical Chemistry B 114 (2010) 3784-3790. <https://doi.org/10.1021/jp9113128>.
- [17] Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, Y. Gao, Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges. Journal of Power Sources 167 (2007) 235-242. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.065>.
- [18] J. Peron, A. Mani, X. Zhao, D. Edwards, M. Adachi, T. Soboleva, Z. Shi, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft. Properties of Nafion® NR-211 membranes for PEMFCs. Journal of Membranes Science 356 (2010) 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.03.025>.
- [19] D. Reed, E. Thomsen, W. Wang, Z. Nie, B. Li, X. Wei, B. Koeppel, V. Sprenkle. Performance of Nafion® N115, Nafion® NR-212, and Nafion® NR-211 in a 1 kW class all vanadium mixed acid redox flow battery. Journal of Power Sources 285 (2015) 425-430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.099>.
- [20] R. Solasi, X. Huang, K. Reifsnider, Creep and stress-rupture of Nafion® membranes under controlled environment, Mechanics of Materials 42(7) (2010) 678-685. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2010.04.005>.
- [21] R.M.H. Khorasany, A.S. Alavijeh, E. Kjeang, G.G. Wang, R.K.N.D. Rajapakse, Mechanical degradation of fuel cell membranes under fatigue fracture tests, Journal of Power Sources 274 (2015) 1208-1216. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.135>.

- [22] A.S. Alavijeh, S.V. Venkatesan, R.M.H. Khorasany, W.H.J. Kim, E. Kjeang. Ex-situ tensile fatigue-creep testing: A powerful tool to simulate in-situ mechanical degradation in fuel cells, *Journal of Power Sources* 312 (2016) 123-127. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.053>.
- [23] T. T. Aindow, J. O' Neill, Use of mechanical tests to predict durability of polymer fuel cell membranes under humidity cycling, *Journal of Power Sources* 196(8) (2011) 3851-3854. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.031>.
- [24] G. Chen, Q. Lin, S. Chen, X. Chen. In-plane biaxial ratcheting behavior of PVDF UF membrane, *Polymer Testing* 50 (2016) 41-48. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.12.003>.
- [25] E.Q. Pang, N. Douglass, A. Behn, M. Winterton, M.J. Rainbow, R.N. Kamal, Tensile and Torsional Structural Properties of the Native Scapholunate Ligament, *The Journal of Hand Surgery* 43(9) (2018) 864.e1-864.e7. <https://doi.org/10.1016/j.jhsa.2018.01.004>.
- [26] A. Nayyar, V. Puri, A review of Arduino board's, Lilypad's & Arduino shields, 2016 IEEE International Conference on Computing for Sustainable Global Development (INDIACom) 3 (2016) 1485-1492. Electronic ISBN: 978-9-3805-4421-2.
- [27] A. Narduzzo, A. Rossi, Modularity in action: GNU/Linux and free/open source software development model unleashed, *Rock Working Papers from Department of Computer and Management Sciences, University of Trento Italy*, 20 (2008).
- [28] M. Marc H, R. Seliger, Product platforms in software development. *Sloan Manage Rev*, Cambridge, 40 (1998) 61–74.
- [29] E.B. Allen, T.M. Khoshgoftaar, Y. Chen, Measuring coupling and cohesion of software modules: an information-theory approach, *IEEE International Software Metrics Symposium*, 7 (2001) 124–134.
- [30] P.B. de Laat, Governance of open source software: state of the art, *Journal of Management and Governance*. 11 (2007) 165–177.
- [31] R.M. Grant, Toward a knowledge-based theory of the firm, *Strategic Management Journal* 17 (1996) 109–122.
- [32] H.A. Simon, Organizations and markets, *Journal of Economic Perspectives*, 5(2) (1991) 25–44.
-

- [33] B. Kogut, A. Metiu, Open source software development and distributed innovation, *Oxford Review of Economic Policy*, 17(2) (2001) 248–264.
- [34] A. Mockus, R.T. Fielding, J. Herbsleb, A case study of open source software development: the Apache server, *The proceedings of the 22nd international conference on software engineering, ICSE 2000 the New Millennium*, (2000) 263–272.
- [35] N. Bihari, S.P. Dash, K.C. Dhankani, J.M. Pearce, 3-D Printable Open Source Dual Axis Gimbal System for Optoelectronic Measurements, *Mechatronics* 56 (2018) 175-187.
- [36] A. Drumea, Education in development of electronic modules using free and open source software tools, *HIDRAULICA* 3–4 (2012) 54–60.
- [37] M.O.F. Sarker, C. Kim, J.S. Cho, B.J. You, Development of a network-based real-time robot control system over IEEE 1394: using open source software platform, *IEEE international conference on Mechatronics*. (2006) 563–568.
- [38] X. C. Xi, G.S. Hong, A.N. Poo, Improving CNC contouring accuracy by integral sliding mode control, *Mechatronics* 20(4) (2010) 442–552.
- [39] M. Banzi, M. Shiloh, *Getting started with Arduino: the open source electronics prototyping platform*, Maker Media, 3<sup>rd</sup> Edition (2014)
- [40] C.Y. Baldwin, K.B. Clark, *Design rules: the power of modularity*. MIT Press (2000).
- [41] L. Pocero, D. Amaxilatis, G. Mylonas, I. Chatzigiannakis, Open source IoT meter devices for smart and energy-efficient school buildings, *HardwareX* 1 (2017) 54–67.
- [42] M. S. McMunn, A time-sorting pitfall trap and temperature datalogger for the sampling of surface-active arthropods, *HardwareX* 1 (2017) 38–45.
- [43] J. Oh, R. Hofer, W.T. Fitch, An open source automatic feeder for animal experiments, *HardwareX* 1 (2017) 13–21.
- [44] <https://visualstudio.microsoft.com/es/vs/community/>.
- [45] <https://www.fuelcellstore.com/>.
- [46] Y. Kai, Y. Kitayama, M. Omiya, T. Uchiyama, H. Kumei. In Situ Observation of Deformation Behavior of Membrane Electrode Assembly Under Humidity Cycles. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 11 (5) (2014). <https://doi.org/10.1115/1.4028155>.
- [47] X. Huang, K. Reifsnider. Durability of PEM Fuel Cell Membranes. U. Pasaogullari, C. Y. Wang (eds). *Modeling and Diagnostics of Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Modern

Aspects of electrochemistry 49 (2010) 1-45. DOI [https://doi.org/10.1007/978-0-387-98068-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-98068-3_1).

[48] M. P. Rodgers, L. J. Bonville, H. R. Kunz, D. K. Slattery, J. M. Fenton. Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime. Chemical Reviews 112 (11) (2012) 6075-6103. <https://doi.org/10.1021/cr200424d>.

[49] H. Tang, S. Peikang, S. P. Jiang, F. Wang, M. Pan. A degradation study of Nafion proton Exchange membrane of PEM fuel cells. Journal of Power Sources 170 (2007) 85-92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.061>.

[50] A. C. Fernandes, E. A. Ticianelli. A performance and degradation study of Nafion 212 membrane for proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources 193 (2009) 547-554. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.04.038>.

[51] B. Wu, M. Zhao, W. Shi, W. Liu, J. Liu, D. Xing, Y. Yao, Z. Hou, P. Ming, J. Gu, Z. Zou. The degradation study of Nafion /PTFE composite membrane in PEM fuel cell under accelerated stress tests. International Journal of Hydrogen Energy 39 (26) (2014) 14381-14390. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.142>.

[52] Y.J. Chao, S. Liu, Int. J. of Fracture 87 (3) (1997) 201

[53] <https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/chemours-nafion-115-117-1110-spec-sheet.pdf>.

[54] M. N. Silberstein, P. V. Pillai, M. C. Boyce. Biaxial elastic-viscoplastic behavior of Nafion membranes. Polymer 52 (2) (2011) 529 - 539. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.032>.

[55] A. Saxena, F. Bassi, K. Nibur, J. C. Newman Jr. On single-edge-crack tensión specimens for tension- compression fatigue crack growth testing. Engineering Fracture Mechanics 176 (2017) 343-350. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.03.030>.

[56] H. Tada, P.C. Paris, G.R. Irwin, The Stress Analysis of Cracks Handbook, Del Research Corporation, Hellertown, PA, 1973.

[57] W. Cheng, L. Finnie.  $K_{II}$  solutions for an edge-cracked strip. Engineering Fracture Mechanics 36 (2) (1990) 355-360. [https://doi.org/10.1016/0013-7944\(90\)90014-8](https://doi.org/10.1016/0013-7944(90)90014-8).

- [58] M. Marrony, R. Barrera, S. Quenet, S. Ginocchio, L. Montelatici, A. Aslanides. Durability study and lifetime prediction of baseline proton exchange membrane fuel cell under severe operating conditions. *Journal of Power Sources* 182 (2008) 469-475. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.096>.
- [59] S. Shi, G. Chen, Z. Wang, X. Chen. Mechanical properties of Nafion 212 proton exchange membrane subjected to hygrothermal aging. *Journal of Power Sources* 238 (2013) 318-323. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.042>.
- [60] J. Benziger, A. Bocarsly, M. J. Cheah, P. Majsztrik, B. Satterfield, and Q. Zhao. Mechanical and Transport Properties of Nafion: Effects of Temperature and Water Activity. *Structure and Bonding* 141 (2011) 85-113. DOI: 10.1007/430\_2011\_41.
- [61] S. Kundu, L. C. Simon, M. Fowler, S. Grot. Mechanical properties of Nafion electrolyte membranes under hydrated conditions. *Polymer* 46 (25) (2005) 11707-11715. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.059>.
- [62] J. Mails, P. Mazur, M. Paidar, T. Bystron, K. Bouzek. Nafion 117 stability under conditions of PEM water electrolysis at elevated temperature and pressure. *International Journal of Hydrogen energy* 41 (2016) 2177-2188. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.102>.
- [63] C. Chen, T. F. Fuller. The effect of humidity on the degradation of Nafion membrane. *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 1436-1447. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.016.

# 7 Apéndices

## **7.1 Apéndice A.-Código completo de la programación en Arduino del BTTM**

```
#include <SPI.h>
#include <Ethernet.h>
/* Motor Paso a Paso ajustado a grados
Gira los grados que se le indiquen por el monitor serial
para motor 1
Arduino Driver ULN200
22 IN1
23 IN2
24 IN3
25 IN4
Para motor 2
26 IN 1
27 IN2
28 IN3
29 IN4
#include "DHT.h"
#include <LiquidCrystal.h> //include the LiquidCrystal library
#define DHTPIN 2 //define DHT pin
#define DHTTYPE DHT22
int relay4= 32; // para resistencia térmica, control de temperatura
unsigned long time_f, time_i;
LiquidCrystal lcd(8,3,4,5,6,7); //define LCD pins (RS, E, D4, D5, D6, D7) se tiene que
seguir este orden, previamente se había incluido una pantalla LCD para mostrar temperatura
y humedad
DHT dht (DHTPIN, DHTTYPE);
float temp = 0;
float hum = 0;
float tempRef=18; // aqui se coloca la temperature de referencia, a la cual se quiere realizar
el ensayo
//RED -Configuracion del Ethernet Shield
byte mac[] = {0xDE, 0xAD, 0xBE, 0xEF, 0xFF, 0xEE}; // Direccion MAC
byte ip[] = { 192,168,0,100 }; // Direccion IP del Arduino
byte server[] = { 192,168,0,30 }; // Direccion IP del servidor
EthernetClient client;
///end red
int retardo_serial=5;
float dato_rx; // valor recibido en grados
int numero_pasos = 0; // Valor en grados donde se encuentra el motor
String leeCadena="m1:60"; // Almacena la cadena de datos recibida
String cad1="";
String cad2="";
double bandera=0;
// Para motor 1
const int motorPin1 = 22; // 28BYJ48 In1
const int motorPin2 = 23; // 28BYJ48 In2
```

```
const int motorPin3 = 24; // 28BYJ48 In3
const int motorPin4 = 25; // 28BYJ48 In4
//Para motor 2
const int motorPin26 = 26; // 28BYJ48 In1
const int motorPin27 = 27; // 28BYJ48 In2
const int motorPin28 = 28; // 28BYJ48 In3
const int motorPin29 = 29; // 28BYJ48 In4
//Pines para humedad y ventilador
const int pinHumidity = 41; // 28BYJ48 In4
const int pinWind = 42; // 28BYJ48 In4
float setHumidityUser=50;
int contador=0; //para oscilar en el centro
int angulo=0;
const int numSteps = 8;
const int stepsLookup[8] = { B1000, B1100, B0100, B0110, B0010, B0011, B0001, B1001
};
int stepCounter = 0; // contador para los pasos
//Motor nema
int dezlaza=0;
const int stepPin = 30; // Pin STEP
const int dirPin = 31; // Pin DIR
const int steps = 200;
int microPausa = 20000;
int numberSteps=0;
//termina motor nema
const int numSteps2 = 8;
const int stepsLookup2[8] = { B1000, B1100, B0100, B0110, B0010, B0011, B0001, B1001
};
int stepCounter2 = 0;
//definicion variables
int motorSpeed = 1250; //variable para fijar la velocidad
int stepsPerRev = 4076; //4076 pasos para una vuelta completa4076
void setup() {
Serial.begin(19200); // inicializamos el puerto serie a 9600 baudios
pinMode(motorPin4, OUTPUT); // Pin 11 conectar a IN4
pinMode(motorPin3, OUTPUT); // Pin 10 conectar a IN3
pinMode(motorPin2, OUTPUT); // Pin 9 conectar a IN2
pinMode(motorPin1, OUTPUT); // Pin 8 conectar a IN1
//motor 2
pinMode(motorPin26, OUTPUT); // IN1
pinMode(motorPin27, OUTPUT); // IN2
pinMode(motorPin28, OUTPUT); //IN3
pinMode(motorPin29, OUTPUT); //IN4
pinMode(dirPin, OUTPUT);
pinMode(stepPin, OUTPUT);
```

```
pinMode(pinHumidity, OUTPUT);
pinMode(pinWind, OUTPUT);
Ethernet.begin(mac, ip); // Inicializamos el Ethernet Shield
delay(1000); // Esperamos 1 segundo
dht.begin();
lcd.begin(16,2); //inicializamos LCD
pinMode(relay4, OUTPUT);
time_i = millis();
}
void loop() {
  iniciar:
  leeCadena="";

  while (Serial.available()) { // Leer el valor enviado por el Puerto serial
    delay(retardo_serial);
    char c = Serial.read(); // Lee los caracteres
    leeCadena += c; // Convierte Caracteres a cadena de caracteres
  }
  cad1=leeCadena.substring(0,2);
  cad2=leeCadena.substring(3);

  if (leeCadena.length()>0){
    dato_rx = cad2.toFloat(); // Convierte Cadena de caracteres a Enteros
    //Serial.print(dato_rx); // Envía valor en Grados
    //Serial.println(" Grados");
    delay(retardo_serial);
    dato_rx = (dato_rx * 11.32222222); //ajuste a 4076 pasos por vuelta con precisión de
0.088 grados por paso
  }
  if(cad1.equals("hu")){
    setHumidityUser=cad2.toFloat();
  }
  if (cad1.equals("os")){
    angulo=dato_rx;
    bandera=-1.0;
    contador=0;
    while(true){
      while(Serial.available()) { // Leer el valor enviado por el Puerto serial
        delay(retardo_serial);
        char c = Serial.read(); // Lee los caracteres
        leeCadena += c; // Convierte Caracteres a cadena de caracteres
      }
      leeCadena.replace("\n","");
      if (leeCadena.equals("0")){
        cad1="";
      }
    }
  }
}
```

```
cad2="";
numero_pasos=0;
angulo=0;
apagado();
goto iniciar;
break;
}
if(leeCadena.length(>1)){
cad1=leeCadena.substring(0,2);
cad2=leeCadena.substring(3);
}
if(cad1.equals("hu"))
setHumidityUser=cad2.toFloat();
if (angulo>=numero_pasos){
while (angulo>numero_pasos){ // Girohacia la izquierda en grados
paso_izq();
paso_izq2();
numero_pasos = numero_pasos + 1;
delayMicroseconds(motorSpeed);
}
if((int)angulo==numero_pasos){
//Serial.println (angulo);
if (contador==0)
angulo=2*(int)(angulo*bandera);
else
angulo*=bandera;
leeCadena = ""; // Inicializamos la cadena de caracteres recibidos
contador++;
apagado(); // Apagado del Motor para que no se caliente
numero_pasos=0;
//Serial.println ("Cambio");
}
//Serial.println (angulo);
} else if (angulo<numero_pasos){
while (angulo<numero_pasos){ // Giro hacia la derecha en grados
paso_der();
paso_der2();
numero_pasos = numero_pasos -1;
delayMicroseconds(motorSpeed);
}
if((int)angulo==numero_pasos){
//Serial.println (angulo);
if (contador==0)
angulo=2*(int)(angulo*bandera);
else
```

```
        angulo*=bandera;
//angulo*=bandera;
leeCadena = ""; // Inicializamos la cadena de caracteres recibidos
contador++;
apagado(); // Apagado del Motor para que no se caliente
numero_pasos=0;
sensorTemperatureHumidity();
//Serial.println ("Cambio");
}
//Serial.println (angulo);
}else {
}
}
}
else if(cad1.equals("m1") || cad1.equals("m2")) {
while (dato_rx>numero_pasos){ // Giro hacia la izquierda en grados
if (cad1.equals("m1"))
paso_izq();
else if (cad1.equals("m2"))
paso_izq2();
numero_pasos = numero_pasos + 1;
delayMicroseconds(motorSpeed);
}
while (dato_rx<numero_pasos){ // Giro hacia la derecha en grados
if (cad1.equals("m1"))
paso_der();
else if (cad1.equals("m2"))
paso_der2();
numero_pasos = numero_pasos -1;
delayMicroseconds(motorSpeed);
}
leeCadena = ""; // Inicializamos la cadena de caracteres recibidos
apagado(); // Apagado del Motor para que no se caliente
numero_pasos=0;
sensorTemperatureHumidity();
dato_rx=0;
}
else if(cad1.equals("o1") || cad1.equals("o2")){
bandera=-1.0;
angulo=dato_rx;
contador=0;
while(true){
leeCadena="";
while(Serial.available()) { // Leer el valor enviado por el Puerto serial
delay(retardo_serial);
```

```
char c = Serial.read(); // Lee los caracteres
leeCadena += c;        // Convierte Caracteres a cadena de caracteres
}
leeCadena.replace("\n","");
if (leeCadena.equals("0")){
  cad1="";
  cad2="";
  numero_pasos=0;
  apagado();
  angulo=0;
  goto iniciar;
  break;
}
if(leeCadena.length()>1){
  cad1=leeCadena.substring(0,2);
  cad2=leeCadena.substring(3);
}
if(cad1.equals("hu"))
  setHumidityUser=cad2.toFloat();
  if (angulo>=numero_pasos){
while (angulo>numero_pasos){ // Girohacia la izquierda en grados
  if (cad1.equals("o1"))
    paso_izq();
  else if (cad1.equals("o2"))
    paso_izq2();
  numero_pasos = numero_pasos + 1;
  delayMicroseconds(motorSpeed);
}
}
if((int)angulo==numero_pasos){
  // Serial.println (angulo);
  if (contador==0)
    angulo=2*(int)(angulo*bandera);
  else
    angulo*=bandera;
  contador++;
  apagado(); // Apagado del Motor para que no se caliente
  numero_pasos=0;
  sensorTemperatureHumidity();
  // Serial.println ("Cambio");
}
} else if (angulo<numero_pasos){
while (angulo<numero_pasos){ // Giro hacia la derecha en grados
  if (cad1.equals("o1"))
    paso_der();
  else if (cad1.equals("o2"))
```

```
        paso_der2();
        numero_pasos = numero_pasos -1;
        delayMicroseconds(motorSpeed);
    }
    if((int)angulo==numero_pasos){
        //Serial.println (angulo);
        if (contador==0)
            angulo=2*(int)(angulo*bandera);
        else
            angulo*=bandera;
        //angulo*=bandera;
        leeCadena = ""; // Inicializamos la cadena de caracteres recibidos
        contador++;
        apagado(); // Apagado del Motor para que no se caliente
        numero_pasos=0;
        sensorTemperatureHumidity();
        //Serial.println ("Cambio");
    }
}
}
}
else if(cad1.equals("ne")){
    dezplaza=cad2.toFloat();
    numberSteps=abs(dezplaza); /*steps/8; se agrega este término para control en mm
    if(dezplaza<0)
        digitalWrite(dirPin, LOW);
    else
        digitalWrite(dirPin, HIGH);
        for (int x = 0; x < numberSteps ; x++) {
            digitalWrite(stepPin, HIGH);
            delayMicroseconds(microPausa);
            digitalWrite(stepPin, LOW);
            delayMicroseconds(microPausa);
        }
        delay(1000);
}else if(cad1.equals("Te")){
    tempRef=abs(cad2.toFloat());
}
}
sensorTemperatureHumidity();
} //////////////////////////////////////////////////////////////////// Fin del Loop ////////////////////////////////////////////////////////////////////
void conectarShield(){
    Serial.println("Connecting...");
    if (client.connect(server, 80)>0) { // Conexión con el servidor
        client.print("GET /diptor/?temp="); // Enviamos los datos por GET
```

```
client.print(temp);
client.print("&hum="); // Enviamos los datos por GET
client.print(hum);
client.println(" HTTP/1.0");
client.println("User-Agent: Arduino 1.0");
client.println();
Serial.println("Conectado");
} else {
  Serial.println("Fallo en la conexion");
}
if (!client.connected()) {
  Serial.println("Disconnected!");
}
client.stop();
client.flush();
}
void sensorTemperatureHumidity() {
  temp = round(dht.readTemperature()*10)/10;
  hum = round(dht.readHumidity()*10)/10;
  lcd.setCursor(0,0);
  lcd.print("Temp: ");
  lcd.print(temp);
  lcd.print(" C");
  lcd.setCursor(0,1);
  lcd.print("Hum : ");
  lcd.print(hum);
  lcd.print(" %");
  if ((tempRef-temp)>=3)
    digitalWrite(relay4,LOW);
  else
    digitalWrite(relay4,HIGH);
  time_f = millis();
  if(abs(time_f - time_i)>=1000){
  // Serial.println(String(temp)+" "+String(hum));
  conectarShield();
  time_i=time_f;
  }
  controlHumidity(hum,setHumidityUser);
}
void paso_der() { // Pasos a la derecha
  stepCounter++;
  if (stepCounter >= numSteps) stepCounter = 0;
  setOutput(stepCounter);
}
void paso_izq() { // Pasos a la izquierda
```

```
    stepCounter--;
    if (stepCounter < 0) stepCounter = numSteps - 1;
    setOutput(stepCounter);
}
void setOutput(int step)
{
    digitalWrite(motorPin1, bitRead(stepsLookup[step], 0));
    digitalWrite(motorPin2, bitRead(stepsLookup[step], 1));
    digitalWrite(motorPin3, bitRead(stepsLookup[step], 2));
    digitalWrite(motorPin4, bitRead(stepsLookup[step], 3));
}
//motor 2
void paso_der2() {    // Pasos a la derecha
    stepCounter2++;
    if (stepCounter2 >= numSteps2) stepCounter2 = 0;
    setOutput2(stepCounter2);
}
void paso_izq2() {    // Pasos a la izquierda
    stepCounter2--;
    if (stepCounter2 < 0) stepCounter2 = numSteps2 - 1;
    setOutput2(stepCounter2);
}
void setOutput2(int step)
{
    digitalWrite(motorPin26, bitRead(stepsLookup2[step], 0));
    digitalWrite(motorPin27, bitRead(stepsLookup2[step], 1));
    digitalWrite(motorPin28, bitRead(stepsLookup2[step], 2));
    digitalWrite(motorPin29, bitRead(stepsLookup2[step], 3));
}
void apagado() {    // Apagado del Motor
    digitalWrite(motorPin4, LOW);
    digitalWrite(motorPin3, LOW);
    digitalWrite(motorPin2, LOW);
    digitalWrite(motorPin1, LOW);
    //motor 2
    digitalWrite(motorPin26, LOW);
    digitalWrite(motorPin27, LOW);
    digitalWrite(motorPin28, LOW);
    digitalWrite(motorPin29, LOW);
}
void controlHumidity(float getHumidityS, float setHumidityS){
    if((getHumidityS < setHumidityS)&&abs(getHumidityS - setHumidityS) > 5){
        if(digitalRead(pinHumidity)==1){
            digitalWrite(pinHumidity,LOW);
            digitalWrite(pinWind,LOW);
        }
    }
}
```

```
    }  
  }else{  
    if(digitalRead(pinHumidity)==0){  
      digitalWrite(pinHumidity,HIGH);  
      digitalWrite(pinWind,HIGH);  
    }  
  }  
}
```

## **7.2 Apéndice B.- Código en Visual estudio de la programación de la interface DIPTOR**

```
Imports MySql.Data.MySqlClient
```

```
Public Class MainForm
```

```
Dim Frecuencia As Double = 1.2, Esfuerzo As Double, numPasosA As Double, Desplazamiento As Double, Humedad As Double, Temperatura As Double, AngOscTotal As Double
```

```
Dim anguloGiro As Double, anguloOscilacion As Double, numPasosL As Double, controlHumidity As Double, controlTemperature As Double
```

```
Dim fInicio As Date
```

```
Dim velocidad As Double = 1100 ' microsegundos
```

```
Dim cambiodeCiclo As Integer = 1
```

```
Dim cadPort As String
```

```
Dim hora As Integer = 0, minutos As Integer = 0, segundos As Integer = 0
```

```
'Parámetros para la gráficas de simulación de giros
```

```
Dim minX As Double, minY As Double, maxX As Double, maxY As Double
```

```
Dim ancho As Double, alto As Double
```

```
Dim numEtiqs As Integer = 12
```

```
Dim posEtiqs(numEtiqs) As Integer
```

```
Dim etiqs(numEtiqs) As String
```

```
Dim origenxx As Double, origenyy As Double, origenyx As Double, origenxy As Double
```

```
Dim iniciaX As Double = 0, iniciaY As Double = 0
```

```
Dim puntaX As Double = 1, puntaY As Double = 1
```

```
Dim contador As Double = 0, bandera As Integer = -1, anguloContador As Double, sentido = 1
```

```
Dim cadenaConexion As String = "Server=localhost;user id=root;password=;database=diptor"
```

```
Private Sub LeerTemperaturas()
```

```
Dim conexion As New MySqlConnection
```

```
Dim aDataAdapter As New MySqlDataAdapter
```

```
Dim oDataSet As DataSet = New DataSet()
```

```
Dim sql As String
```

```
Try
```

```
conexion.ConnectionString = cadenaConexion
```

```
sql = "select * from param_ambiente order by fecha desc, hora desc"
```

```
conexion.Open()
```

```
aDataAdapter = New MySqlDataAdapter(sql, conexion)
```

```
oDataSet.Clear()
```

```
aDataAdapter.Fill(oDataSet, "temperaturas")
```

```
If oDataSet.Tables("temperaturas").Rows.Count <> 0 Then
    Temperatura = CDbl(oDataSet.Tables("temperaturas").Rows(0).Item("temperatura").ToString)
    Humedad = CDbl(oDataSet.Tables("temperaturas").Rows(0).Item("humedad").ToString)
    txtHumedad.Text = Humedad
    AngOscTotal = anguloOscilacion * 2
    numPasosA = 2 * degreetoSteps(AngOscTotal)
    'Mostrar datos
    txtrOscT.Text = AngOscTotal
    txtFrecuencia.Text = Frecuencia
    txtTemperatura.Text = Temperatura
    setHumidityVisual()
    setTemperatureVisual()
Else
    'MessageBox.Show("Usuario y/o clave incorrectos", "Acceso negado")
End If
conexion.Close()
Catch ex As Exception
    MessageBox.Show("Error, no se ha podido conectar a la base de datos " &
ex.ToString)
End Try
End Sub
Private Sub btnOscilaM1M2_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles
btnOscilaM1M2.Click
    If txtAngOsc.Text = "" Then
        MsgBox("Specify the angle of oscillation", MsgBoxStyle.Information, "Missing
angle")
    Else
        sendDataPort("os:" & txtAngOsc.Text)
        anguloOscilacion = CDbl(txtAngOsc.Text)
        fInicio = Now
        txtFecha.Text = fInicio.Day & "/" & fInicio.Month & "/" & fInicio.Year & " " &
fInicio.Hour & ":" & fInicio.Minute & ":" & fInicio.Second
        tiempo.Enabled = True
        escaneo.Enabled = True
    End If
End Sub
Private Sub setMinMax()
    minX = -110
    minY = -0.3
    maxX = 110
    maxY = 1.2
    ancho = picMotor.Width
    alto = picMotor.Height
```

```
End Sub
Function degreetoSteps(ByVal degree As Double) As Double
    degreetoSteps = degree * 11.322222
    Return degreetoSteps
End Function
Function cesfuerzo(ByVal nPasos As Double) As Double
    cesfuerzo = nPasos * 1.23 'Mpa
    Return cesfuerzo
End Function
Function f(ByVal nPasosA As Double) As Double
    Dim T As Double = (0.0011) * nPasosA * 2
    f = 1 / T
    Return f
End Function
Function pasosaMicras(ByVal nPasos As Double) As Double
    pasosaMicras = 22.0 * nPasos
    Return pasosaMicras
End Function
```

```
Private Sub btnRegulaTemp_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles
btnRegulaTemp.Click
    If txtTempRegular.Text = "" Then
        MsgBox("Specify the value of Temperature", MsgBoxStyle.Information, "Missing
temperature")
        txtTempRegular.Focus()
    Else
        sendDataPort("Te:" & txtTempRegular.Text)
        controlTemperature = Cdbl(txtTempRegular.Text)
        TemperatureGroup.Text = "Temperature Ref: " & controlTemperature & "°C"
    End If
End Sub
```

```
Private Sub timerReadHumidity_Tick(sender As Object, e As EventArgs) Handles
timerReadHumidity.Tick
    leerPuerto()
    LeerTemperaturas()
End Sub
```

```
Private Sub Button1_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles Button1.Click
    If txtHumRegular.Text = "" Then
        MsgBox("Specify the value of humidity between 40 - 100",
MsgBoxStyle.Information, "Missing humidity")
        txtHumRegular.Focus()
    Else
        sendDataPort("hu:" & txtHumRegular.Text)
    End If
End Sub
```

```
controlHumidity = CDbI(txtHumRegular.Text)
HumidityGroup.Text = "Humidity Ref: " & controlHumidity & "%"
End If
End Sub

Private Sub MainForm_Load(sender As Object, e As EventArgs) Handles MyBase.Load
    On Error Resume Next
    GetSerialPortNames()
    CheckForIllegalCrossThreadCalls = False
    setMinMax()
    Dim incrementoS, conteo As Double
    incrementoS = Math.Round(((maxX - minX) / numEtiqs) * 100) / 100.0
    conteo = minX
    For i = 0 To numEtiqs - 1 Step 1
        posEtiqs(i) = (((conteo - minX) / (maxX - minX)) * ancho)
        etiqs(i) = "" & Math.Round(conteo)
        conteo = conteo + incrementoS
    Next
    origenyx = (((0 - minY) / (maxY - minY)) * alto)

    iniciaY = (((0 - minY) / (maxY - minY)) * alto)
    iniciaX = (((0 - minX) / (maxX - minX)) * ancho)
    puntaX = (((0 - minX) / (maxX - minX)) * ancho)
    puntaY = (((1 - minY) / (maxY - minY)) * alto)
End Sub

Private Sub btnPuertos_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles
btnPuertos.Click
    GetSerialPortNames()
End Sub
Sub GetSerialPortNames()
    ' muestra COM ports disponibles.
    Dim l As Integer
    Dim ncom As String
    Try
        ComboPorts.Items.Clear()
        For Each sp As String In My.Computer.Ports.SerialPortNames
            l = sp.Length
            If ((sp(l - 1) >= "0") And (sp(l - 1) <= "9")) Then
                ComboPorts.Items.Add(sp)
            Else
                'hay una letra al final del COM
                ncom = sp.Substring(0, l - 1)
                ComboPorts.Items.Add(ncom)
            End If
        Next
    End Try
End Sub
```

```
Next
If ComboPorts.Items.Count >= 1 Then
    ComboPorts.Text = ComboPorts.Items(0)
    btnConectar.Enabled = True
Else
    ComboPorts.Text = ""
    btnConectar.Enabled = False
End If
Catch ex As Exception
End Try
End Sub
```

```
Private Sub btnConectar_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles
btnConectar.Click
```

```
    ConnectPort()
```

```
End Sub
```

```
Private Sub activadesactiva(ByVal estado As Boolean)
```

```
    btnDesplazar.Enabled = estado
```

```
    btnGirarM1.Enabled = estado
```

```
    btnGirarM2.Enabled = estado
```

```
    btnOscilaM1M2.Enabled = estado
```

```
    btnOscM1.Enabled = estado
```

```
    btnOscM2.Enabled = estado
```

```
    btnStopSave.Enabled = estado
```

```
    btnPause.Enabled = estado
```

```
'Campos de texto
```

```
txtAngGiro.Enabled = estado
```

```
txtAngOsc.Enabled = estado
```

```
txtnDesplaza.Enabled = estado
```

```
txtEsfuerzo.Enabled = estado
```

```
txtMicra.Enabled = estado
```

```
txtrPasos.Enabled = estado
```

```
btnAcumular.Enabled = estado
```

```
End Sub
```

```
Private Sub ConnectPort()
```

```
    Try
```

```
        If btnConectar.Text = "Connect" Then
```

```
            btnConectar.Text = "Disconnect"
```

```
            Setup_Puerto_Serie()
```

```
        Else
```

```
            If SerialPort.IsOpen Then
```

```
                SerialPort.Close()
```

```
                activadesactiva(False)
```

```
            End If
```

```
            btnConectar.Text = "Connect"
```

```
End If
Catch ex As Exception
End Try
End Sub
Sub Setup_Puerto_Serie()
Try
With SerialPort
If .IsOpen Then
.Close()
End If
.PortName = ComboPorts.Text
.BaudRate = 19200 '// 19200 baud rate
.DataBits = 8 '// 8 data bits
.StopBits = IO.Ports.StopBits.One '// 1 Stop bit
.Parity = IO.Ports.Parity.None '
.DtrEnable = False
.Handshake = IO.Ports.Handshake.None
.ReadBufferSize = 11264
.WriteBufferSize = 1024
.ReadTimeout = 2000
'.ReceivedBytesThreshold = 1
.WriteTimeout = 500
.Encoding = System.Text.Encoding.Default
.Open() ' ABRE EL PUERTO SERIE
End With
activadesactiva(True)
Catch ex As Exception
MsgBox("Error opening the serial port: " & ex.Message, MsgBoxStyle.Critical)
End Try
End Sub

Private Sub SerialPort_DataReceived(sender As Object, e As
IO.Ports.SerialDataReceivedEventArgs) Handles SerialPort.DataReceived
leerPuerto()
End Sub
Private Sub leerPuerto()
cadPort = ""
Dim cadena As String = " "
Try
cadPort = SerialPort.ReadLine
If cadPort IsNot Nothing Then
cadena = cadPort
Console.WriteLine(cadena)
Dim datoSeparado() As String = procesarDatosRecibidos(cadena)
AngOscTotal = anguloOscilacion * 2
```

```
numPasosA = 2 * degreetoSteps(AngOscTotal)
If datoSeparado.Length > 1 Then
    Temperatura = CDbI(datoSeparado(0))
    Humedad = CDbI(datoSeparado(1))
    'Mostrar datos
    txtrOscT.Text = AngOscTotal
    txtFrecuencia.Text = Frecuencia
    txtHumedad.Text = Humedad
    txtTemperatura.Text = Temperatura
    setHumidityVisual()
    setTemperatureVisual()
    SerialPort.DiscardInBuffer()
    SerialPort.DiscardOutBuffer()

    End If
End If
Catch ex As Exception
    'MsgBox(ex.Message)
    lblWarning.Text = ex.Message
End Try
End Sub
Private Sub sendDataPort(ByVal dataText As String)
    Try
        SerialPort.Write(dataText)
    Catch ex As Exception
        MsgBox(ex.Message)
    End Try
End Sub
Private Function procesarDatosRecibidos(ByVal datoPort As String) As String()
    Dim datos() As String = Split(datoPort, ",")
    If datos.Length = 2 Then
        Return datos
    Else
        ReDim datos(1)
        datos(0) = datoPort
        Return datos
    End If
End Function

Private Sub Button2_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnPause.Click
    sendDataPort("0")
    tiempo.Enabled = False
    escaneo.Enabled = False
    anguloContador = 0
End Sub
```

```
Private Sub btnOscM1_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnOscM1.Click
    If txtAngOsc.Text = "" Then
        MsgBox("Specify the angle of oscillation", MsgBoxStyle.Information, "Missing angle")
    Else
        sendDataPort("o1:" & txtAngOsc.Text)
        anguloOscilacion = Cdbl(txtAngOsc.Text)
        fInicio = Now
        txtFecha.Text = fInicio.Day & "/" & fInicio.Month & "/" & fInicio.Year & " " & fInicio.Hour & ":" & fInicio.Minute & ":" & fInicio.Second
        tiempo.Enabled = True
        escaneo.Enabled = True
    End If
End Sub
```

```
Private Sub btnOscM2_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnOscM2.Click
    If txtAngOsc.Text = "" Then
        MsgBox("Specify the angle of oscillation", MsgBoxStyle.Information, "Missing angle")
    Else
        sendDataPort("o2:" & txtAngOsc.Text)
        anguloOscilacion = Cdbl(txtAngOsc.Text)
        fInicio = Now
        txtFecha.Text = fInicio.Day & "/" & fInicio.Month & "/" & fInicio.Year & " " & fInicio.Hour & ":" & fInicio.Minute & ":" & fInicio.Second
        tiempo.Enabled = True
        escaneo.Enabled = True
    End If
End Sub
```

```
Private Sub btnGirarM1_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnGirarM1.Click
    If txtAngGiro.Text = "" Then
        MsgBox("Specify the angle to rotate", MsgBoxStyle.Information, "Missing angle")
    Else
        sendDataPort("m1:" & txtAngGiro.Text)
        anguloGiro = Cdbl(txtAngGiro.Text)
    End If
End Sub
```

```
Private Sub btnGirarM2_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles btnGirarM2.Click
    If txtAngGiro.Text = "" Then
        MsgBox("Specify the angle to rotate", MsgBoxStyle.Information, "Missing angle")
    End If
End Sub
```

```
Else
    sendDataPort("m2:" & txtAngGiro.Text)
    anguloGiro = CDbI(txtAngGiro.Text)
End If
End Sub
Private Sub btnDesplazar_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles
btnDesplazar.Click
    If txtnDesplaza.Text = "" Then
        MsgBox("Specify the displacement steps", MsgBoxStyle.Information, "Missing
steps to move")
    Else
        sendDataPort("ne:" & txtnDesplaza.Text)
        numPasosL = CDbI(txtnDesplaza.Text)
        Desplazamiento = pasosaMicras(numPasosL)
        txtrPasos.Text = numPasosL
        txtMicra.Text = Desplazamiento
        Esfuerzo = cesfuerzo(numPasosL)
        txtEsfuerzo.Text = Esfuerzo
    End If
End Sub

Private Sub btnAcumular_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles
btnAcumular.Click
    If txtnDesplaza.Text = "" Then
        MsgBox("Specify the displacement steps", MsgBoxStyle.Information, "Missing
steps to move")
    Else
        sendDataPort("ne:" & txtnDesplaza.Text)
        numPasosL += CDbI(txtnDesplaza.Text)
        Desplazamiento = pasosaMicras(numPasosL)
        txtrPasos.Text = numPasosL
        txtMicra.Text = Desplazamiento
        Esfuerzo = cesfuerzo(numPasosL)
        txtEsfuerzo.Text = Esfuerzo
    End If
End Sub
Private Sub tiempo_Tick(sender As Object, e As EventArgs) Handles tiempo.Tick
    If segundos >= 60 Then
        minutos = minutos + 1
        segundos = 0
    End If
    If minutos >= 60 Then
        hora = hora + 1
        minutos = 0
    End If
```

```
lbltiempo.Text = hora & ":" & minutos & ":" & segundos & " Hrs."
segundos = segundos + 1
End Sub
Private Sub btnStopSave_Click(sender As Object, e As EventArgs) Handles
btnStopSave.Click
    tiempo.Enabled = False
    escaneo.Enabled = False
    hora = 0
    minutos = 0
    segundos = 0
    anguloContador = 0
End Sub

Private Sub picMotor_Paint(sender As Object, e As PaintEventArgs) Handles
picMotor.Paint
    On Error Resume Next
    For i = 0 To numEtiqs - 1 Step 1
        e.Graphics.DrawString(etiqS(i), New Font("Arial", 6), Brushes.Aqua, New
PointF(posEtiqs(i), alto - origenyx + 3))
        e.Graphics.DrawLine(New Pen(Color.FromArgb(60, 60, 60)), posEtiqs(i), 0,
posEtiqs(i), CInt(alto))
    Next
    e.Graphics.DrawLine(Pens.Orange, CInt(0), CInt(alto - origenyx), CInt(ancho),
CInt(alto - origenyx))
    e.Graphics.DrawLine(Pens.Yellow, CInt(iniciaX), CInt(alto - iniciaY), CInt(puntaX),
CInt(alto - puntaY))
End Sub
Private Sub escaneo_Tick(sender As Object, e As EventArgs) Handles escaneo.Tick
    puntaX = (((anguloContador - minX) / (maxX - minX)) * ancho)
    puntaY = (((Math.Cos(2 * Math.PI * anguloContador / 360) - minY) / (maxY - minY))
* alto)
    picMotor.Invalidate()
    If anguloContador >= anguloOscilacion Then
        sentido = sentido * bandera
    ElseIf anguloContador < anguloOscilacion * -1 Then
        sentido = sentido * bandera
    End If
    If sentido > 0 Then
        anguloContador = anguloContador + 1
    Else
        anguloContador = anguloContador - 1
    End If
    lblAnCon.Text = "Θ = " & anguloContador
End Sub
Private Sub setHumidityVisual()
```

---

```
On Error Resume Next
Dim porcentaje As Integer
porcentaje = CInt(320 * Humedad / 100)
LblHumControl.Text = Humedad & "%"
LblHumControl.Width = porcentaje
LblHumControl.BackColor = Color.Blue
LblHumControl.ForeColor = Color.White
End Sub
Private Sub setTemperatureVisual()
On Error Resume Next
Dim porcentaje As Integer
porcentaje = CInt(320 * Temperatura / 100)
LblTempVisual.Text = Temperatura & "°C"
LblTempVisual.Width = porcentaje
LblTempVisual.BackColor = Color.Red
LblTempVisual.ForeColor = Color.White
End Sub
End Class
```

## **7.3 Apéndice C. - Artículos Publicados en revistas indexadas y JCR**



## Fatigue tests on the proton exchange membrane Nafion 115 (perfluorosulfonic acid) of fuel cells, under the biaxial modality: Tension and torsion



L.M. Torres Duarte, G.M. Domínguez Almaraz\*, C.J. Torres Pacheco

Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Santiago Tapia No. 403, Col. Centro, Morelia, Michoacán 58000, México

### ARTICLE INFO

*Article history:*  
Received 28 June 2018  
Revised 8 October 2018  
Accepted 8 October 2018  
Available online 12 October 2018

### ABSTRACT

Fatigue tests have been carried out under biaxial modality: tension and torsion, on the membrane material Nafion 115 (perfluorosulfonic acid, PFSA). This polymeric material is used in fuel cells as proton exchange membrane, frequently undergoing mechanical loading of tension and torsion during its industrial life. A self-designed machine has been constructed to obtain the fatigue endurance of this polymeric material under the following testing conditions: from 0 to 50 degrees of torsion, 0–60 MPa of initial tensile stresses, from room temperature (22–25 °C) to 80 °C, and two values for relative humidity: environmental and saturated relative humidity. All fatigue tests were carried out at the frequency of 1.2 Hz. The first results concerning this paper have been obtained under the following conditions: constant torsion angle of 50 degrees, 5 initial tensile stress of 60, 55, 50, 45 and 40 MPa, room temperature (22–25 °C) and environmental humidity (50–55%). According to the experimental results, fatigue endurance decreases sensibly when the tensile stress increases. Finally, the fracture surfaces of testing specimens were analyzed by SEM in order to investigate the principal trends of crack initiation and propagation, under this modality of biaxial fatigue loading.

© 2018 The Authors. Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of KeAi Communications Co., Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

### 1. Introduction

Proton exchange membranes used in fuel cells have been introduced at the second half of the last century [1–5] as electrolytes for clean electricity production from fuel cells [6–8]. The physico-chemical properties of these materials have been intensively studied in the last decades [3,9–12], nevertheless, the mechanical properties of PEM have been less studied [13–16]. In recent publications the fatigue behavior of Nafion under creep has been addressed for different humidity and temperatures [13]; the cyclic uniaxial tension tests on Nafion under different humidities and temperatures [14]; ex-situ tensile fatigue and creep on catalyst coated membranes (CCMs) [15]; or a mechanical fatigue life analysis to characterize the fuel cells' PEM [16]. Furthermore, mechanical properties of Nafion 117 have been measured in-plane parallel and perpendicular to the lamination direction [17]. In this work, some principal conclusions were pointed out: water acts to improve plasticity and at high temperature an increase in stiffness is observed by stabilization of hydrophilic clusters, whereas an intermediate increase of mechanical strength is observed at low

humidity content, associated with the formation of hydrogen bridge bonds and hydrates in the vicinity of sulfonic acid groups. Another paper on the Nafion and Titania/Nafion composite membranes [18], presents results on the mechanical and electrical properties of Nafion and its composite. The principal conclusions of this paper [18], were: decrease of elastic and plastic deformation on this material with temperature and water content. A swelling pressure effect is observed with water absorption, the elastic modulus of the composite membrane increases slightly whilst reducing the long-time creep effect, and the electrical resistivity increases with the mechanical load applied. Concerning the strain-stress curves and the dynamic mechanical properties on the Nafion polymer under dry and hydrated conditions, a paper on this orientation [19], has enlisted the following principal conclusions: water content reduces the mechanical properties of the membrane, particularly the Young's modulus, the yield strength and the transition temperature. Another important conclusion of that paper was that the addition of contaminant ions, such as Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, induces a reinforcement of the stiffness and yield strength, as well as an increase in the transition temperature. Finally, in a recent paper [20], the biaxial swell and deswell process in the Nafion thin films was studied as consequence of changes in hydration; particularly, the mechanical fatigue and failure over time with

\* Corresponding author at  
E-mail address: [dalmaraz@umich.mx](mailto:dalmaraz@umich.mx) (G.M. Domínguez Almaraz).

<https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.10.002>

2589–2991/© 2018 The Authors. Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of KeAi Communications Co., Ltd.  
This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

the determination of swelling stress-strain in function of the humidity content. In this paper the variation of Young's modulus with the humidity content was estimated, which modifies the orientation of ionic domains inside the Nafion thin films.

The fuel cell PEM may undergo mechanical loading during use, which includes tension and torsion; nevertheless, no previous studies concerning the combination of tension-torsion have been conducted on this material, to the best of knowledge of the authors. The novelty of this work is oriented to analyse the combined mechanical effect of tension-torsion, which may be present in the fuel cell PEM during use. A principal challenge for polymers used as PEM is its durability, which includes thermal, physico-chemical and mechanical loading [21–23]. In recent investigations, the open circuit voltage (OCV) has been applied in situ in order to analyze the acceleration on the chemical degradation by stress testing [24,25]. Furthermore, the mechanical behavior of PEM is highly dependent on the loading rate and temperature [26,27]; mechanical loading induces damage by sliding, bond rotation and entanglements or cross-links at the scale of polymeric chains [28], and it is well known that elastic modulus and yield strength of PEMs decrease notably with temperature and less with humidity [18,29]. The effect of mechanical loading on PEM has been widely studied under tensile modality [20,30,31]; in this work, the fatigue behavior of the proton exchange membrane Nafion 115 was studied under the mechanical loading of tension and torsion. The applied tensile stresses on the fuel cell PEM have been from 40 to 60 MPa, which represent higher values compared to other results [18,31]. The principal purpose of this study was oriented to investigate the fatigue endurance of fuel cell PEM under high tensile loading, at room temperature and humidity. Furthermore, the fuel cell PEM may undergo vibration and torsion during use [32]; then, a constant torsion angle of 50 degrees ( $\pm 25$  degrees), was applied to investigate the behavior of this polymer under high torsion loading.

## 2. Testing material and experimental procedure

### 2.1. Material

Rectangular strips of Nafion 115 were used for tensile and torsion loading, under dry condition. The dimensions and appearance are shown in Fig. 1.

The principal physico-mechanical properties of this polymeric material are listed in Table 1.

### 2.2. Experimental procedure and test apparatus.

A new self-designed and constructed device was used to carry out the tests; a general description is as follows:

- 1) An acrylic box (1) of dimensions:  $20 \times 15 \times 15 \text{ cm}^3$  as shown in Fig. 2, contains different elements intended for carrying out the experiments.

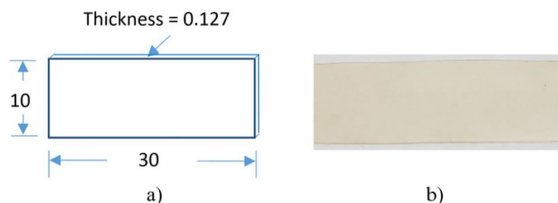


Fig. 1. Dimensions (mm) and appearance of Nafion 115 strip, used in experimentation.

Table 1  
Principal physical-mechanical properties of Nafion 115.

Specific Gravity	1.98
Basis Weight	250 g/m <sup>2</sup>
Tensile Modulus (50% RH, 23 °C)	249 MPa
Tensile Strength (50% RH, 23 °C)	43 MPa
Elongation at Break, % (50% RH, 23 °C)	225
Tear Resistance – Initial (50% RH, 23 °C)	6000 g/mm
Tear Resistance – propagating (50% RH, 23 °C)	>100 g/mm

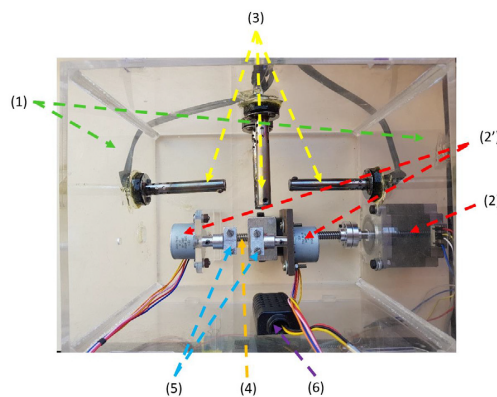


Fig. 2. Experimental acrylic box and principal elements to carry out tensile-torsion tests on the Nafion 115 strips.

- 2) Three step motors are used to impose longitudinal motion (2), and torsional motion (2'), with the precision of  $\pm 4 \mu\text{m}$  in longitudinal motion and  $\pm 0.1$  degrees in torsion.
- 3) Three thermocouple heaters (3), controlling the temperature during tests, inside the acrylic box.
- 4) A Nafion 115 testing specimen (4) is clamped (10 mm of each side) by the two jaws (5) of the rotation step motors.
- 5) A load cell (not shown), measures the applied tensile stress on the Nafion 115 strip.
- 6) A temperature and humidity sensor (6), is used to measure the environmental temperature and humidity.

Tension loading was obtained under the following relations: 5 steps in the tensile motor induce a longitudinal displacement of about  $112 \mu\text{m}$ , which leads to a highest tensile stress of approximately 6.12 MPa. Fig. 3a shows the numerical results of maximum stress (6.16 MPa) located at the two corners of the fixed side; whereas Fig. 3b shows the displacement distribution along the Nafion strip with the highest displacement of  $112 \mu\text{m}$  for the free side of the Nafion strip.

Concerning the torsion control for the step motors using the Arduino software [33,34], the concentrated algorithm is as follows:

1. Input Angle
2. Determines the steps of the motor to perform  
 $\text{StepsAngle} = \text{Angle} * (4076/360)$   
 $\text{Direction} = -1$   
 $\text{Steps} = 0$
3. While  $\text{StepsAngulo} \geq \text{Steps}$   
 Move the two motors, one step to the right (microseconds)  
 $\text{Steps} = \text{Steps} + 1$   
 3.1.-If  $\text{StepsAngle} = - \text{Steps}$   
 if is the first turn  
 $\text{StepsAngle} = 2 * \text{StepsAngle} * \text{Direction}$   
 if not

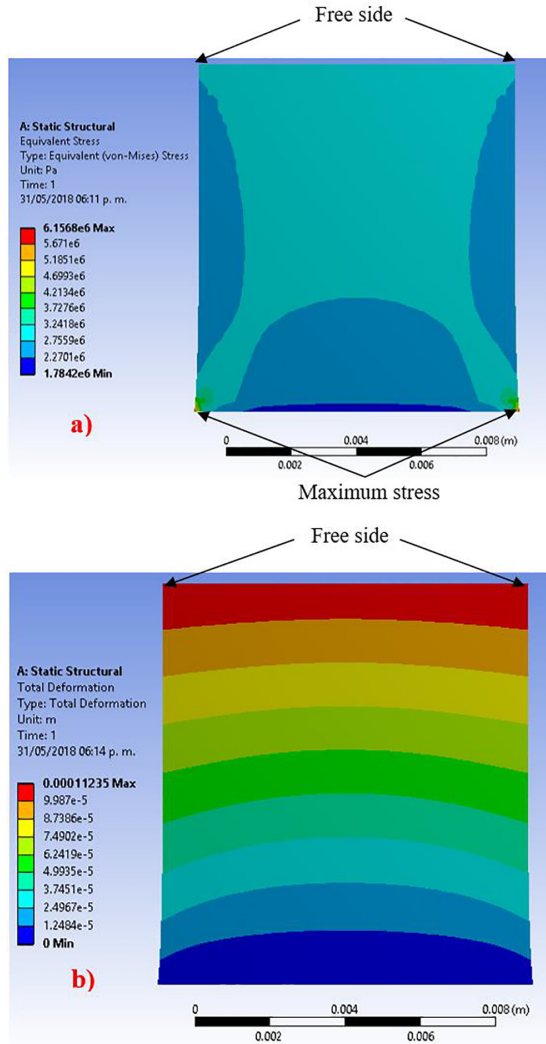


Fig. 3. a) Stress distribution on the Nafion 115 strip with 112  $\mu\text{m}$  of displacement at the free side, b) Corresponding displacement along the Nafion 115 strip.

- StepsAngle = StepsAngle\*Direction
- 3.2.- Turn off motors (microseconds)
- 3.3.- Restart steps
- 4. While StepsAngle < Steps
- Move the two motors to the left
- Steps = Steps – 1
- 5. Loop: Execute point 3.1

A succinct description of the listing is as follows:

Amplitude of torsion angle in selected direction (+25 degrees for total angle of 50 degrees).  
 4076 steps of the motor for 1 complete turn; then,  $4076/360 = 11.32$  steps per one degree, Direction = -1, reversing the direction of the motor, Steps = 0, initialize the steps to zero.  
 Steps increases (Steps = Steps + 1), until the value of StepsAngle is reached,

StepsAngle is equal to Steps, for the first turn, this allows to reverse the direction: the motor rotates the same number of degrees for both directions from the starting point.  
 The motors stop at the position designated by the variable StepAngle (the first entered value),  
 The value stored in the variable Steps is initialized (Steps = 0), StepsAngle has a negative value because it was multiplied by the variable Direction = -1. This indicates that while the variable StepsAngle is smaller than the variable Steps, the motors will reverse the motion and at the same time the variable Steps will decrease.  
 A loop is created from step 3.1, and each loop represents a cycle of torsion motion. The loop is interrupted by the user introducing zero for the angle value.

### 3. Experimental results

#### 3.1. Tensile results

The first experiments were carried out to evaluate the stress-strain curve of this polymeric material at environmental temperature (22–25 °C) and 50–55% of relative humidity. Only the step motor for tensile displacement was used for this purpose: 10 steps in the motor represented 224  $\mu\text{m}$  of longitudinal displacement in the Nafion 115 strip, implying approximately 12.24 MPa of maximum tensile stress. Fig. 4 plots the stress-strain curve obtained from experimental tests for this material. The experimental points plotted are the average of 5 experimental tests, each.

#### 3.2. Fatigue endurance results

Fatigue tests under constant tensile stress and torsion loading were obtained at environmental temperature (22–25 °C) and relative humidity RH = 50–55%. Specimens were attached to the device at the two ends with 1 cm of Nafion 115 strip between jaws; tensile stress was applied progressively to attain the nominal tensile stress, which were: 40, 45, 50, 55 and 60 MPa. The torsion loading was applied under the frequency of 1.2 Hz with the constant torsion angle of 50 degrees; all torsion tests were obtained with the loading rate  $R = -1$ . The failure criterion applied in this study was defined as the perceptible crack initiation in the polymeric strip, according to previous works [13,35].

A number of polymeric materials undergo considerable plastic deformation before mechanical failure; then, the fatigue life to attain the crack initiation on these experiments represented 92–95% of the total fatigue life. Due to the time dependency on the mechanical response of these polymeric materials, the linear elas-

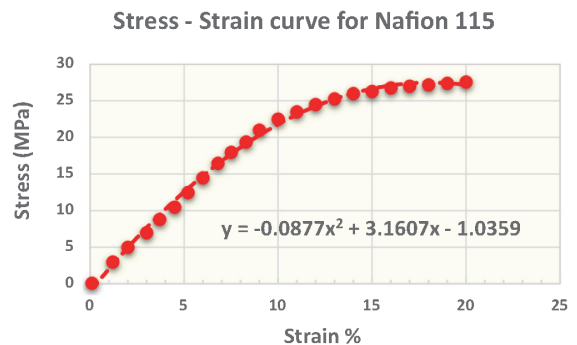


Fig. 4. Experimental stress-strain results and polynomial interpolated equation (dashed line), for Nafion 115.

tic and plastic models do not follow adequately the real behavior; the elastic-viscoplastic models represent the mechanical response better, including under different hygrothermal environments [36,37].

### 3.3. Fracture of Nafion 115 strip

Fig. 6 illustrates the fracture trends on the polymer strip under this modality of loading. Fracture initiation presents two trends: at one corner of the strip where this polymeric material is attached by the metallic jaws. The highest stress under tension is localized at this zone.

The other crack initiation site is localized close to the center of the specimen, where the combination of tension and torsion leads to stress concentration.

Fracture initiation is characterized by a crack path quasi-perpendicular to tensile stress, Fig. 6a; whereas crack propagates with a bifurcal path when it attains 5.5 mm of propagation, approximately, Fig. 6b. The last behavior is associated to torsion loading, which induces a variation on the path propagation when the crack attains a specific length: Furthermore, this indicates that the maximum hoop stress criterion of Erdogan and Sih [38], governed the crack initiation in these experimental results in the first mm of crack propagation.

## 4. Discussion

The static stress-strain curve of Fig. 4 presents higher values compared to previous tensile tests carried out on this material [14]. The Nafion strip thickness is related to this discrepancy:

127  $\mu\text{m}$  in the present work, 25  $\mu\text{m}$  in the referred work, leading to a factor of 3 approximately: density and rigidity of cross-linked polymeric chains is at the origin of this behavior [39]. Concerning the fatigue endurance results, biaxial load of tension-torsion show a decreasing behavior when the static tensile load increases, at a constant torsion angle of 50 degrees. Experimental results show that fatigue endurance is close to 200,000 cycles when the tensile load is 60 MPa; this value increases close to 900,000 cycles for tensile load of 40 MPa. A logarithmic regression curve is obtained from the experimental points for the evolution of fatigue endurance under the described loading conditions, which is represented in Fig. 5. Concerning the fracture trends, the biaxial loading on this polymer induces a predominant mode I at the crack initiation; nevertheless, this behavior is modified when the mixed mode I and II involves a transition and the rate of: tensile fracturing stress/shear fracturing stress decreases to a determined value. The bifurcation observed in the crack path of fracture surface of this polymer, Fig. 6, is the physical evidence of such transition.

Furthermore, assuming a predominant elastic crack propagation behavior on this polymer under the described loading condition and using the bi-dimensional polar coordinate system  $(r, \theta)$ , the stress field close to crack tip (keeping only the singular terms), is determined by:

$$\sigma_{rr} = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[ K_I \left(1 + \sin^2\frac{\theta}{2}\right) + K_{II} \left(\frac{3}{2} \sin\theta - 2\tan\frac{\theta}{2}\right) \right] \quad (1)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[ K_I \cos^2\frac{\theta}{2} - \frac{3}{2} K_{II} \sin\theta \right] \quad (2)$$

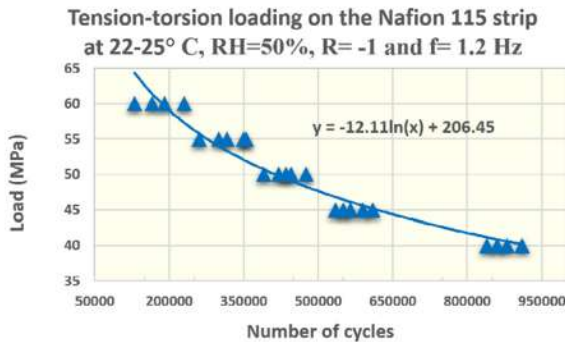


Fig. 5. Fatigue endurance results for the Nafion 115 strip, under biaxial tension and torsion tests and environmental conditions.

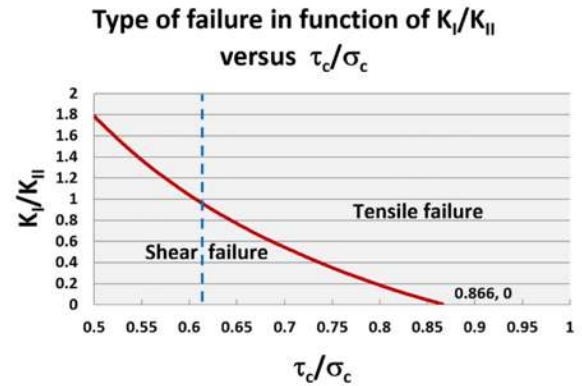


Fig. 7. Type of failure in function of  $K_I/K_{II}$  versus material ductility  $\tau_c/\sigma_c$ .

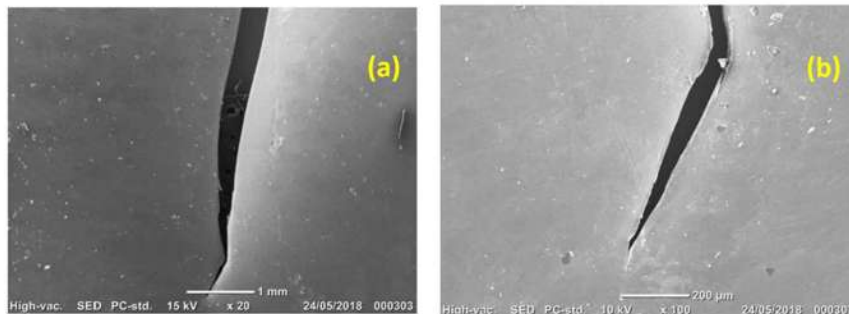


Fig. 6. Fracture of the Nafion 115 strip under biaxial loading: tension-torsion.

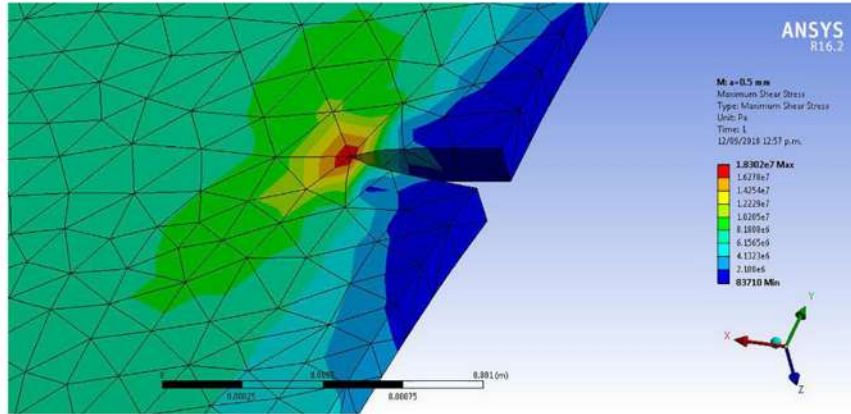


Fig. 8. Shear stress along the crack, for the crack size of 0.5 mm.

Table 2  
Measured and numerical values for P and  $K_I$  along the crack propagation.

P (N) Numerical	P (N) Load cell	a (m)	$K_I$ (MPa·m <sup>0.5</sup> )
2.71E + 01	2.62E + 01	0.0005	8.21E - 01
1.50E + 01	1.45E + 01	0.001	6.68E - 01
1.07E + 01	1.01E + 01	0.0015	5.46E - 01
7.28E + 00	6.9E + 00	0.002	4.22E - 01
4.85E + 00	4.35E + 00	0.0025	3.08E - 01
2.71E + 00	2.58E + 00	0.003	2.22E - 01
1.8415	1.48	0.0035	0.1571
1.2413	1.08	0.004	0.1132
0.9525	0.8525	0.0045	0.0885
0.756	0.705	0.005	0.066
0.4119	0.405	0.0055	0.0462
0.2518	0.208	0.006	0.0295

Table 3  
Numerical values for Q and  $K_{II}$  along the crack propagation.

Average $\tau$ (MPa)	Q (MPa·m) Numerical	a (m)	$K_{II}$ (MPa·m <sup>0.5</sup> )
4.6	2.30E - 03	0.0005	1.53E - 01
3.1	3.10E - 03	0.001	1.45E - 01
2.4	3.60E - 03	0.0015	1.37E - 01
1.85	3.70E - 03	0.002	1.25E - 01
1.4	3.50E - 03	0.0025	1.06E - 01
1.1	3.30E - 03	0.003	9.17E - 02
0.9429	0.0033	0.0035	0.087
0.775	0.0031	0.004	0.0803
0.6	0.0027	0.0045	0.0669
0.46	0.0023	0.005	0.0561
0.4	0.0022	0.0055	0.0549
0.3333	0.002	0.006	0.0514

$$\tau_{r\theta} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} [K_I(\sin \theta) + K_{II}(3 \cos \theta - 1)] \quad (3)$$

$$\sigma_{zz} = \begin{cases} 0 & (\text{planestress}) \\ \nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) & (\text{planestrain}) \end{cases} \quad (4)$$

Here,  $K_I$  and  $K_{II}$  are the stress intensity factors in mode I and II, respectively. The thickness of experimental specimen is very thin (0.127 mm); therefore, the plane stress condition is verified ( $\sigma_{zz} = 0$ ). The material ductility is defined as:  $\tau_c/\sigma_c$  [38], where:  $\tau_c$  is the fracture strength of material in pure shear and  $\sigma_c$  is the fracture strength of material in pure tension. Then, the material ductility and the rate  $K_I/K_{II}$  allows determining the transition from the tensile failure to shear failure, as depicted in Fig. 7.

$K_I, K_{II}$  Vs Crack length

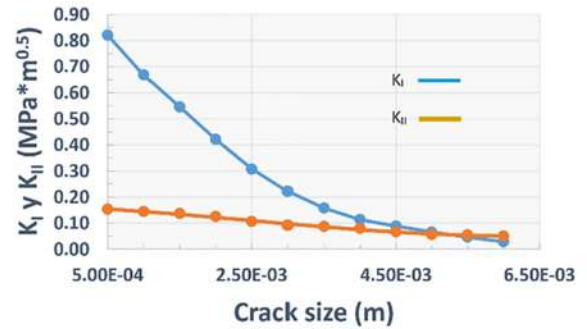


Fig. 9. Evolution of  $K_I$  and  $K_{II}$  along the crack propagation.

The material ductility of Nafion 115 may be determined with the values:  $\sigma_c = 43$  MPa [40], and  $\tau_c = 26.5$  MPa [36]; therefore, for this material:  $\tau_c/\sigma_c = 26.5/43 = 0.61627$ , which is represented with the blue dashed line in the Fig. 7.

On the other hand, the stress intensity factors  $K_I$  and  $K_{II}$  for an edge-cracked strip in mode I and II are represented by the following equations [41,42]:

$$K_I = \frac{P\sqrt{a\pi}}{BW} \left[ 0.955 + 0.618\left(\frac{a}{W}\right) - 7.43\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 23.83\left(\frac{a}{W}\right)^3 - 30.52\left(\frac{a}{W}\right)^4 + 15.96\left(\frac{a}{W}\right)^5 \right] \quad (5)$$

$$K_{II} = \frac{2Q}{\sqrt{\pi a}} \left[ 1.3 - \frac{0.65a}{W} + 0.37\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 0.28\left(\frac{a}{W}\right)^3 \right] / (1 - a/W)^{0.5} \quad (6)$$

where a is the crack length, W the width of the strip, B the thickness of the strip, P the tensile applied load under mode I and Q the shear stress per unit of length at the fracture surface.

The load P along the crack propagation was measured by the load cell and obtained numerically by the finite element method, whereas the shear stress per unit length Q was obtained by numerical simulation as follows: the shear stress along the crack was computed to obtain an average value, Fig. 8; then, multiplied by

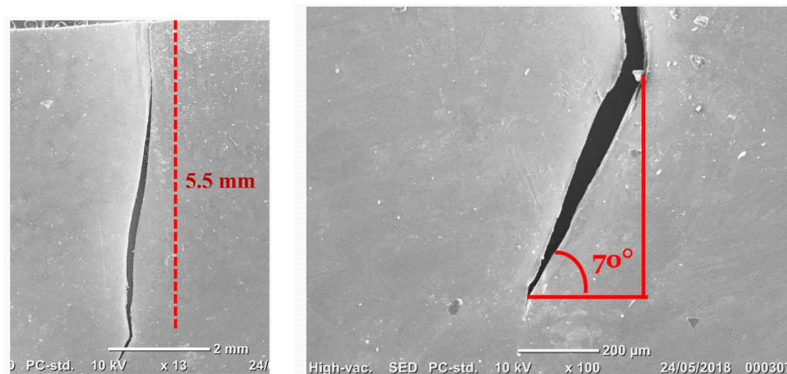


Fig. 10. Crack propagation along the Nafion 115 strip and crack path bifurcation when  $a = 5.5$  mm.

the crack size to obtain the corresponding  $Q$ . The values for  $P$  (measured from the load cell and obtained by numerical simulation) are listed in Table 2, with the crack size and the corresponding  $K_I$  value calculated from equation (5); whereas Table 3 presents the average value of shear stress along the crack, the  $Q$  values at the corresponding crack size and the  $K_{II}$  values calculated with Eq. (6).

The evolution of  $K_I$  and  $K_{II}$ , along the crack propagation from 0.5 to 6 mm of crack size, are plotted in Fig. 9.

The value of  $K_{II}$  becomes higher compared to  $K_I$  when the crack size is close to 5.5 mm, as shown in Fig. 9. At this point, the mode II of crack propagation is predominant and crack propagation presents a bifurcation close to 20 degrees (or the complementary angle of 70 degrees), as shown in Fig. 10. The combined effect of tension–torsion changes the crack propagation modality for this material with the rate  $\tau_c/\sigma_c = 0.61627$ , when  $K_{II} \approx K_I$ , as shown in Fig. 7.

## 5. Conclusions

The following conclusions may be drawn from this work:

- Fatigue endurance has been obtained for the proton exchange membrane Nafion 115, under biaxial loading: tension and torsion.
- A new testing machine self-designed and constructed was used to obtain experimental fatigue results on the Nafion 115 strip, with control of tension and torsion loads, as well as temperature and humidity.
- The first results were obtained for a constant torsion angle, room temperature and relative humidity comprised between 50 and 55 %, varying only the applied tensile stress.
- Logarithmic regression was used to obtain the tendency curve from the fatigue endurance experimental points.
- The dispersion of fatigue endurance results increases as the tensile applied load increases, for the range of applied tensile stress.
- The General trends for the crack initiation and propagation have been described under the mentioned loading conditions.
- The stress intensity factors  $K_I$  and  $K_{II}$  were evaluated along the crack propagation.
- The ductility of this material is:  $\tau_c/\sigma_c = 0.61627$ ; at this point  $K_{II}$  becomes higher than  $K_I$  when  $a \approx 5.5$  mm, and the crack propagation changes from tensile failure to shear failure.
- Transition from tensile failure to shear failure is observed by the bifurcation of crack propagation, when mode II reaches mode I.

## Conflict of interest

None.

## Acknowledgements

The authors express their special mention of gratitude to CONACYT (The National Council for Science and Technology, Mexico), for the financial support destined to this study by the program grant: CB- 241117-2014. An additional mention of gratitude to the University of Michoacán in Mexico for the received support in the development of this work.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.10.002>.

## References

- [1] B. Millington, S. Du, B.G. Pollet, J. Power Sources 196 (21) (2011) 9013.
- [2] S. Kim, I. Hong, J. Industr. Eng. Chem. 16 (6) (2006) 901.
- [3] M. Wakizoe, O.A. Velev, S. Srinivasan, Electroch. Acta 40 (3) (1995) 335.
- [4] S.J. Hamrock, M.A. Yandrasits, J. Macrom. Sci., Part C 46 (3) (2006) 219.
- [5] J.-H. Wee, Renew. Sustain. Energy Rev. 11 (2007) 1720.
- [6] A. Moore, X. Huang, R. Pai, J. Jiang, Fuel Cells 1 (2018) 63.
- [7] D. Yu, S. Yuvarajan, J. Power Sources 142 (2005) 238.
- [8] J.W. Pratt, L.E. Klebanoff, K. Munoz-Ramos, A.A. Akhil, D.B. Curgus, B.L. Schenkman, App. Energy 101 (2013) 776.
- [9] M.A. Hickner, B.S. Pivovar, Fuel Cells Polymer Membr. 15 (2) (2005) 213.
- [10] Ch. Yang, S. Srinivasan, A.B. Bocarsly, S. Tulyani, J.B. Benziger, J. Membr. Sci. 237 (2004) 145.
- [11] L. Zeng, T.S. Zhao, L. An, G. Zhao, X.H. Yan, J. Membr. Sci. 493 (2015) 340.
- [12] J.-D. Kim, Y. Oba, M. Ohnuma, J. Electroch. Soc. 157 (12) (2010) B1872.
- [13] R. Solasi, X. Huang, K. Reifsnider, Mech. Mater. 42 (7) (2010) 678.
- [14] R.M.H. Khorasany, A.S. Alavijeh, E. Kjeang, G.G. Wang, R.K.N.D. Rajapakse, J. Power Sources 274 (2015) 1208.
- [15] A.S. Alavijeh, S.V. Venkatesan, R.M.H. Khorasany, W.H.J. Kim, E. Kjeang, J. Power Sources 312 (2016) 123.
- [16] T.T. Aindow, J. O'Neill, J. Power Sources 196 (8) (2011) 3851.
- [17] F. Bauer, S. Denneker, M. Willert-Porada, J. Polymer Sci., Part B. Polymer Phys. 43 (2005) 786.
- [18] M.B. Satterfield, P.W. Majsztrik, H. Ota, J.B. Benziger, A.B. Bocarsly, J. Poly. Sci.: Part B: Poly. Phys. 44 (16) (2006) 2327.
- [19] S. Kundu, L.C. Simon, M. Fowler, S. Grot, Polymer 46 (25) (2005) 11707.
- [20] K.A. Page, J.W. Shin, S.A. Eastman, B.W. Rowe, S. Kim, A. Kusoglu, K.G. Yager, G. R. Stafford, Appl. Mat. And Interfaces 7 (32) (2015) 17874.
- [21] A. El-kharouf, A. Chandan, B.G. Pollet, J. Energy Inst. 85 (4) (2012) 188.
- [22] J.H. Liao, Q.F. Li, H.C. Rudbeck, J.O. Jensen, A. Chromik, N.J. Bjerrum, J. Kerres, W. Xing, Fuel Cells 11 (6) (2011) 745.
- [23] A. Jones, J. Malladi, Exp. Mech. On Emer. Ener. Syst. and Mate 5 (2011) 155.
- [24] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J.N.-Ch. Hin, H. Wang, J. Wu, K.A. Friedrich, M. Schulze, J. Power Source 195 (2010) 1142.
- [25] K.H. Wong, E. Kjeang, Chem Sus Chem 8 (6) (2015) 1072.
- [26] F. Chen, Y. Yu, Y. Gao, Fuel Cells 17 (5) (2017) 662.

- [27] T. Zhang, P. Wang, H. Chen, P. Pei, *Appl. Energy* 223 (2018) 249.
- [28] M.M. Caruso, D.A. Douglas, Q. Shen, S.A. Odom, N.R. Sottos, R.S. White, J.S. Moore, *Chem. Rev.* 109 (11) (2009) 5755.
- [29] A.S. Alavijeh, M.A. Goulet, R.M.H. Khorasany, J. Ghataurah, C. Lim, M. Lauritzen, E. Kjeang, G.G. Wang, R.K.N.D. Rajapakse, *Fuel Cells* 15 (1) (2015) 204.
- [30] R. Narducci, J.-F. Chailan, A. Fahs, L. Pasquini, M.L. Di Vona, P. Knauth, *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys.* 54 (12) (2016) 1180.
- [31] A. Kusoglu, Y. Tang, M.H. Santare, A.M. Karlsson, S. Cleghorn, W.B. Johnson, *J. Fuel Cells Sci. Tech* 6 (1) (2008) 8.
- [32] N. Rajalakshmi, S. Pandian, K.S. Dhathathreyan, *Int. J. of Hydro. Energy* 34 (9) (2009) 3833.
- [33] <https://www.arduino.cc/reference/en/>.
- [34] L. Louis, *Int. J. Control, Automa, Commun. Syst.* 1 (2) (2016) 21.
- [35] Y. Kai, Y. Kitayama, M. Omiya, T. Uchiyama, H. Kumei, *J. Fuel Cells Sci. Tech.* 11 (5) (2014) 051006.
- [36] M.N. Silberstein, P.V. Pillai, M.C. Boyce, *Polymer* 52 (2) (2011) 529.
- [37] K.A. Patankar, D.A. Dillard, S.W. Case, M.W. Ellis, Y.-H. Lai, C.S. Gittleman, *Fuel Cells* 12 (5) (2012) 787.
- [38] Y.J. Chao, S. Liu, *Int. J. Fracture* 87 (3) (1997) 201.
- [39] M. Kumari, H.S. Sodaye, D. Sen, R.C. Bindal, *Solid State Ionics* 316 (2018) 75.
- [40] [https://www.chemours.com/Nafion/en\\_US/assets/downloads/nafion-extrusion-cast-membranes-product-information.pdf](https://www.chemours.com/Nafion/en_US/assets/downloads/nafion-extrusion-cast-membranes-product-information.pdf).
- [41] A. Saxena, F. Bassi, K. Nibur, J.C. Newman Jr, *Eng. Fracture Mech.* 176 (2017) 343.
- [42] H. Tada, P.C. Paris, G.R. Irwin, *The Stress Analysis of Cracks Handbook*, Del Research Corporation, Hellertown, PA, 1973.



G. M. Domínguez Almaraz et alii, *Frattura ed Integrità Strutturale*, 49 (2019) 360-369; DOI: 10.3221/IGF-ESIS.49.36

*Focused on New Trends in Fatigue and Fracture*



## Tension - torsion fatigue tests on the proton exchange membrane Nafion 115 (Perfluorosulfonic acid)

Gonzalo Mariano Domínguez Almaraz

University of Michoacan (UMSNH), Santiago Tapia No. 403, Col. Centro, 58000, Morelia, México.  
dalmaraz@umich.mx, orcid.org/0000-0002-8786-8640

Luis Miguel Torres Duarte, Christian Jesús Torres Pacheco

University of Michoacan (UMSNH), Santiago Tapia No. 403, Col. Centro, 58000, Morelia, México.  
lmtorres@umich.mx, cjtortes@umich.mx

**ABSTRACT.** Biaxial tension-torsion fatigue tests are carried out on the membrane material Nafion 115 (perfluorosulfonic acid, PFSA). This polymeric material is used in fuel cells as proton exchange membrane, undergoing frequently mechanical loading of tension and torsion during its industrial life. In order to carry out the fatigue tests on this polymeric material a self-designed and self-constructed machine was used, working under the following conditions: from 0 to 50 degrees of torsion, 0 to 60 MPa of initial tensile stresses, from room temperature (22 to 25° C) to 80° C, and two values for relative humidity: environmental and saturated relative humidity. All fatigue tests were carried out at the frequency of 1.2 Hz. This paper presents the first results, which concerns the following testing conditions: constant torsion angle of 50 degrees, 5 initial tensile stress of 60, 55, 50, 45 and 40 MPa, room temperature (22-25° C) and environmental humidity (50 – 60 %). The experimental results show that fatigue endurance decreases noticeably when the tensile stress increases. In the final section are presented the fracture surfaces observed by SEM, in order to investigate the principal trends of crack initiation and propagation under this modality of biaxial fatigue loading.

**KEYWORDS.** Biaxial loading; Proton exchange membrane; Fatigue endurance; Nafion 115; Fracture surfaces.



**Citation:** Domínguez Almaraz, G. M., Torres Duarte, L. M., Torres Pacheco, C. J., Tension - torsion fatigue tests on the proton exchange membrane Nafion 115 (Perfluorosulfonic acid), *Frattura ed Integrità Strutturale*, 49 (2018) 360-369.

**Received:** 27.11.2018  
**Accepted:** 25.04.2019  
**Published:** 01.07.2019

**Copyright:** © 2019 This is an open access article under the terms of the CC-BY 4.0, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

### INTRODUCTION

Proton exchange membranes (PEM), used in fuel cells have been introduced during the second half of last century [1-3], as electrolytes for clean electricity production from fuel cells [4-6]. The physicochemical properties of these polymer membranes have been intensively studied in the last decades [7-10], nevertheless, the mechanical properties



G. M. Domínguez Almaraz et alii, *Frattura ed Integrità Strutturale*, 49 (2019) 360-369; DOI: 10.3221/IGF-ESIS.49.36

of PEM have been less studied [11-14]. In recent publications the fatigue behavior of Nafion under creep has been studied undergoing imposed humidity and temperatures [13]; and the cyclic uniaxial tension tests on Nafion under different humidities and temperatures [15]. Furthermore, tests have been carried out for ex-situ tensile fatigue and creep on catalyst coated membranes (CCMs) [16]; or a mechanical fatigue life analysis to characterize the fuel cells' PEM [14]. Other paper presents the mechanical properties of Nafion 117, measured in-plane parallel and perpendicular to the lamination direction [17]. Some principal conclusions were pointed out from that last study: water acts to improve plasticity and at high temperature an increase in stiffness is observed by stabilization of hydrophilic clusters, whereas an intermediate increase of mechanical strength is observed at low humidity content, associated with the formation of hydrogen bridge bonds and hydrates in the vicinity of sulfonic acid groups. Another paper on the Nafion and Titania/Nafion composite membranes [18], presents results on the mechanical and electrical properties of Nafion and its composite. The principal conclusions of this paper [18], were: decrease of elastic and plastic deformation on this material with temperature and water content. A swelling pressure effect is observed with water absorption, the elastic modulus of the composite membrane increases slightly whilst reducing the long-time creep effect, and the electrical resistivity increases with the mechanical applied load.

In regard the strain-stress curves and the dynamic mechanical properties on the Nafion polymer under dry and hydrated conditions, a paper [19], has enlisted the following principal conclusions: water content reduces the mechanical properties of the membrane, particularly the Young's modulus, the yield strength and the transition temperature. Another important conclusion of that paper was that the addition of contaminant ions, such as Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, induces a reinforcement of the stiffness and yield strength, as well as an increase in the transition temperature. Finally, in a recent paper [20], the biaxial swell and deswell process in the Nafion thin films was studied as consequence of changes in hydration; particularly, the mechanical fatigue and failure over time with the determination of swelling stress-strain in function of the humidity content. In this paper the variation of Young's modulus with the humidity content was estimated, which modifies the orientation of ionic domains inside the Nafion thin films.

The PEM used in fuel cells may undergo mechanical loading during use, which includes tension and torsion; nevertheless, no previous studies concerning the combination of tension-torsion have been conducted on this material, to the best of knowledge of the authors. The novelty of this work is oriented to analyse the combined mechanical effect of tension-torsion, which may be present in the fuel cell PEM during use. A principal challenge for polymers used as PEM is its durability, which includes thermal, physico-chemical and mechanical loading [21-23].

#### MATERIAL AND TESTING PROCEDURE

The testing specimens were rectangular strips of Nafion 115, which were subjected to tensile and torsion loading under dry condition. Fig. 1 shows the dimensions in mm and general view of the Nafion 115 strip. The orientation of the strip was parallel to the drawing axis.

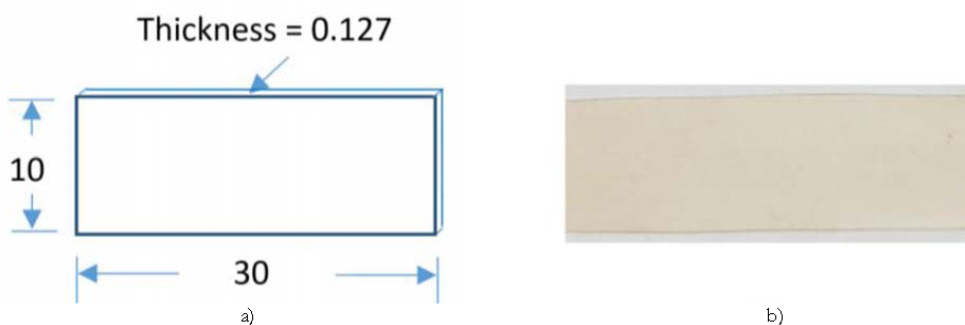


Figure 1: a) Dimensions (mm), of the experimental Nafion 115 strip, and b) physical view of the experimental material.

Tests were carried out on a new self-designed and self-constructed equipment; which the principal components are the following:



G. M. Domínguez Almaraz et alii, *Frattura ed Integrità Strutturale*, 49 (2019) 360-369; DOI: 10.3221/IGF-ESIS.49.36

- 1) An acrylic frame (1) with the dimensions: 20 x 15 x 15 cm<sup>3</sup> as shown in Fig. 2, contains different elements used to carry out the experiments,
- 2) Three step motors destined to communicate longitudinal motion (2), and torsional motion (2'), with the precision of  $\pm 4 \mu\text{m}$  in longitudinal motion and  $\pm 0.1$  degrees in torsion.
- 3) Four themocouple heaters (3), imposing the temperature inside the acrylic frame.
- 4) A testing Nafion 115 strip (4) is clamped (10 mm of each side), by the two jaws (5), of the rotation step motors.
- 5) A load cell (not shown), measures the applied tensile stress on the Nafion 115 strip.
- 6) A temperature and humidity sensor (6), is used to measure the environmental temperature and humidity.

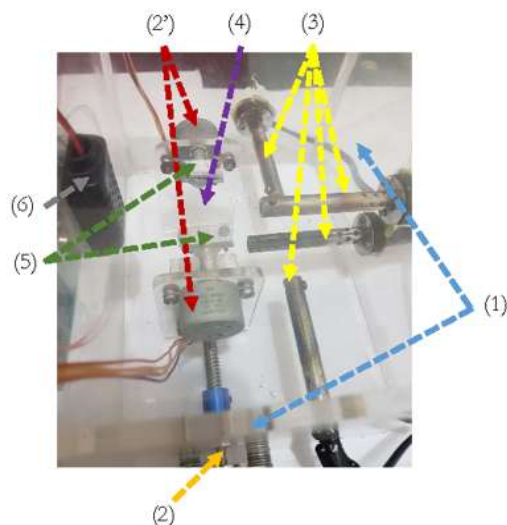


Figure 2: Experimental acrylic frame and principal components to carry out tensile and torsion tests on the Nafion 115 strip.

The tension load was imposed under the following relations: 5 steps in the tensile motor induce a longitudinal displacement of about  $112 \mu\text{m}$ , which leads to a highest tensile stress of approximately 6.12 MPa. The Fig. 3a shows the numerical results of maximum stress (6.16 MPa) located at the two corners of the fixed side, whereas Fig. 3b shows the displacement distribution along the Nafion strip with the highest displacement of  $112 \mu\text{m}$  for the free side of the Nafion strip. In Fig. 3c are illustrated the boundary conditions imposed on the Nafion 115 strip under tension loading: one side is fixed and the opposite side (free side) is stretched by uniform predetermined displacements. All numerical results in this paper were obtained using the Ansys 17.0 software.

#### EXPERIMENTAL RESULTS.

##### *Tensile results*

Initial tests were carried out to evaluate the stress-strain curve of this polymeric material at environmental temperature (22 - 25°C) and 50 -60 % of relative humidity. Under this condition, only the step motor for tensile displacement was used for this purpose with the following working relationship: 10 steps in the motor induces  $224 \mu\text{m}$  of longitudinal displacement in the Nafion 115 strip, implying approximately 12.24 MPa of maximum tensile stress. In Fig. 4 is plotted the stress-strain curve obtained by logarithmic interpolation of experimental points; these points are the average of 5 experimental tests, each.

##### *Fatigue endurance results*

Fatigue endurance tests on the Nafion 115 strip undergoing constant torsion stress and variable tension stress were obtained at environmental temperature (22 - 25°C) and relative humidity RH = 50 - 60 %. Specimens were attached to the device at



G. M. Domínguez Almaraz et alii, *Frattura ed Integrità Strutturale*, 49 (2019) 360-369; DOI: 10.3221/IGF-ESIS.49.36

the two ends with 1 cm of the Nafion 115 strip between jaws, and tensile stress was applied progressively to attain the nominal value of: 40, 45, 50, 55 and 60 MPa. All results reported in this paper were obtained at the torsion frequency of 1.2 Hz, constant torsion angle of 50 degrees, and with the loading rate  $R = -1$ . The failure criterion applied in this study was defined as the perceptible crack initiation in the polymeric strip, according to previous works [13, 24].

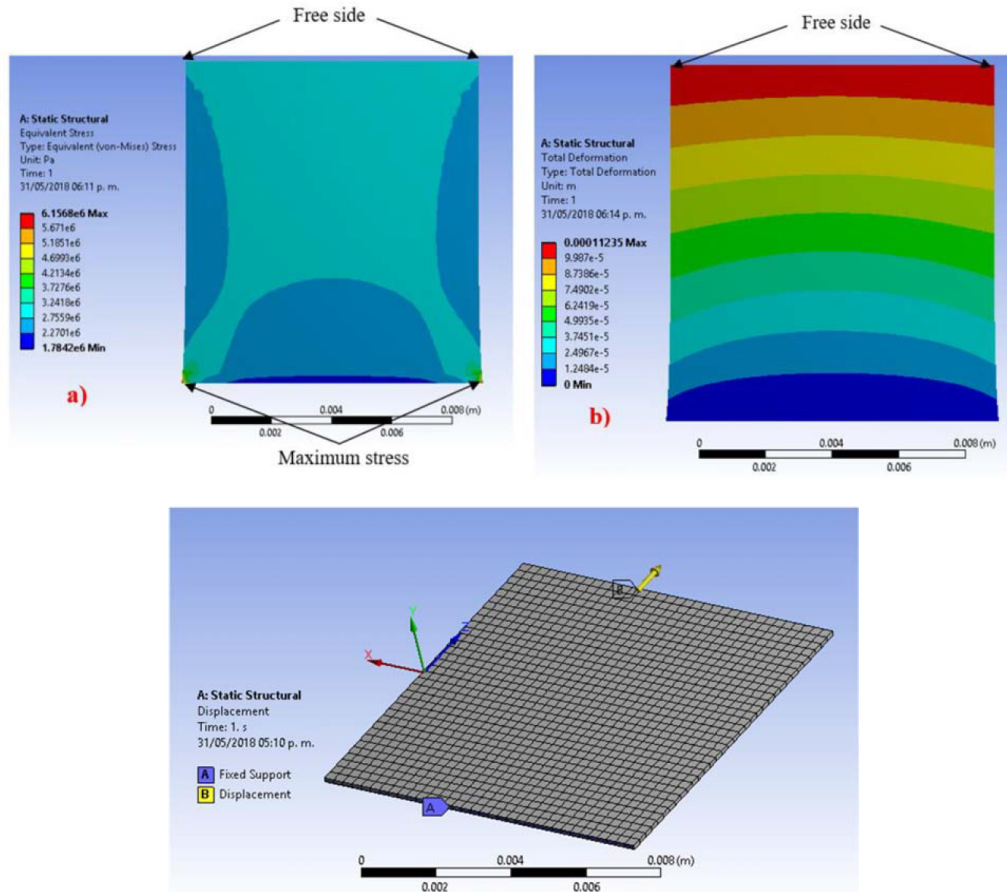


Figure 3: a) Stress distribution along the Nafion 115 strip, with 112  $\mu\text{m}$  of displacement at the free side, b) Corresponding displacement on the Nafion 115 strip, c) Boundary conditions imposed on the Nafion 115 strip for numerical simulation

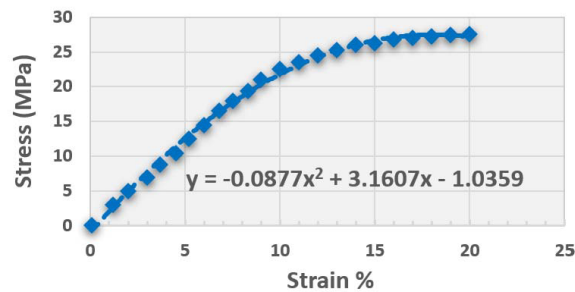


Figure 4: Experimental results of stress-strain curve, and polynomial interpolated equation (dashed line), for Nafion 115.



G. M. Domínguez-Almaraz et alii, *Frattura ed Integrità Strutturale*, 49 (2019) 360-369; DOI: 10.3221/IGF-ESIS.49.36

The fatigue endurance results are plotted in Fig. 5. Fatigue life is revealed close to 200000 cycles when the tensile applied load is close to 60 MPa; whereas this property increases close to 900000 cycles when decreasing the tensile stress to 40 MPa. A tendency line is obtained by logarithmic interpolation of experimental points. In addition, it is observed that dispersion of experimental points is higher for the high tensile applied load; the fatigue endurance is less scattered for relative low applied load.

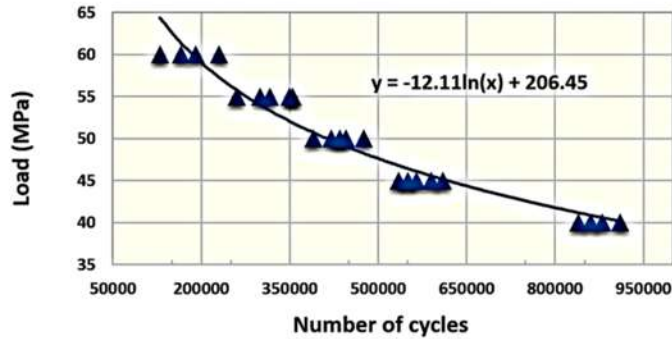


Figure 5: Fatigue endurance S-N curve for the Nafion 115 strip under tension and torsion, and environmental conditions (22-25°C, RH=50%, R=-1 and f=1.2 Hz).

*Fracture analysis of Nafion 115 under biaxial loading: tension and torsion.*

Two sites of crack initiation were observed under biaxial loading on this polymeric material: at one corner of the Nafion115 strip, where the metallic jaws attach the testing specimen; at this zone is observed the highest stress from the numerical simulation. The other site of crack initiation is located close to the center of the polymeric strip, where the combine effect of tension and torsion induces stress concentration.

Crack initiates perpendicularly to applied tensile stress, as shown in Fig. 6a; then, it bifurcates with an angle close to 20 degrees when the crack size is close to 5.5 mm, Figs. 6a and 6b. The last behavior is attributed to the torsion loading, when the mode II of crack propagation surpass the initial mode I.

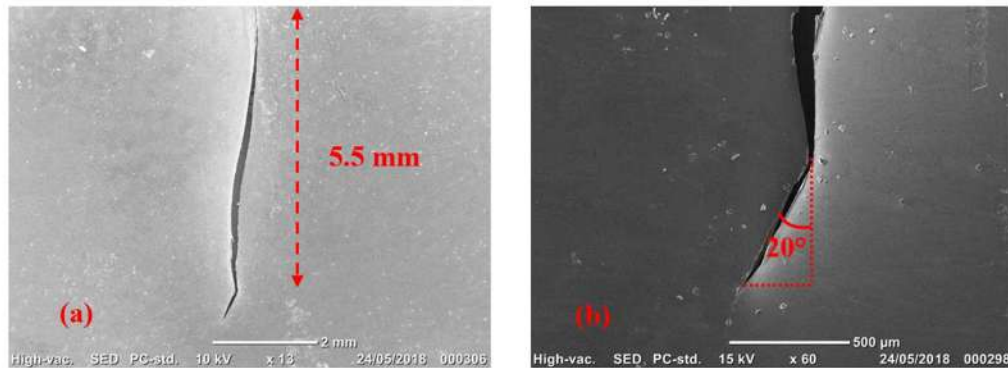


Figure 6: Fracture of the Nafion 115 strip under biaxial loading: tension and torsion.

DISCUSSION

The values plotted in Fig. 4 are revealed higher compared to previous tensile results [15]. Two principal factors are at the origin of this difference: a) 127 μm of thickness in the present work and 25 μm for the referred work; b) a higher thickness is related to a high rigidity of cross-linked polymeric chains [25].



G. M. Domínguez Almaraz et alii, *Frattura ed Integrità Strutturale*, 49 (2019) 360-369; DOI: 10.3221/IGFESIS.49.36

Mode I of crack propagation is predominant at crack initiation; nevertheless, the mixed mode I and II involves a transition when the rate: tensile fracturing stress/shear fracturing stress, decreases to a determined value. The bifurcation observed in the crack path of the fracture surface in this polymer, shown in Fig. 6b, reveals such transition.

Considering a predominant elastic crack propagation behavior on this polymer under the mentioned loading condition, and using the bi-dimensional stress in the polar coordinate system  $(r, \theta)$ , the corresponding equations are:

$$\sigma_{rr} = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[ K_I \left(1 + \sin^2\frac{\theta}{2}\right) + K_{II} \left(\frac{3}{2}\sin\theta - 2\tan\frac{\theta}{2}\right) \right] \quad (1)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[ K_I \cos^2\frac{\theta}{2} - \frac{3}{2}K_{II} \sin\theta \right] \quad (2)$$

$$\tau_{r\theta} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi r}} \cos\frac{\theta}{2} \left[ K_I (\sin\theta) + K_{II} (3\cos\theta - 1) \right] \quad (3)$$

$$\sigma_{\varepsilon\varepsilon} = \begin{cases} 0 & (\text{plane stress}) \\ \nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) & (\text{plane strain}) \end{cases} \quad (4)$$

where  $K_I$  and  $K_{II}$  are the stress intensity factor in mode I and II, respectively. The thickness of the Nafion 115 strip is very thin (127  $\mu\text{m}$ ); then, the plane stress is assumed ( $\sigma_{zz} = 0$ ). The ductility of materials is defined as  $\sigma_c/\tau_c$ , where  $\sigma_c$  is the fracture strength of material in pure tension and  $\tau_c$  is the fracture strength of material in pure shear. The rate  $K_I/K_{II}$  and the ductility of material allow determining the transition from the tensile failure to shear failure, as shown in Fig. 7.

The ductility of Nafion 115 is determined with the values:  $\sigma_c = 43$  MPa [26], and  $\tau_c = 26.5$  MPa [27]; which yields for this material:  $\sigma_c/\tau_c = 26.5/43 = 0.61627$ . The last value is represented with the dashed line in Fig. 7.

On the other hand, the stress intensity factors  $K_I$  and  $K_{II}$  for an edge-cracked strip in mode I and II, are calculated by the following equations [28, 29]:

$$K_I = \frac{P\sqrt{a}}{BW} \left[ 0.955 + 0.618\left(\frac{a}{W}\right) - 7.43\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 23.83\left(\frac{a}{W}\right)^3 - 30.52\left(\frac{a}{W}\right)^4 + 15.96\left(\frac{a}{W}\right)^5 \right] \quad (5)$$

$$K_{II} = \frac{2Q}{\sqrt{\pi a}} \left[ 1.3 - \frac{0.65a}{W} + 0.37\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 0.28\left(\frac{a}{W}\right)^3 \right] / (1 - a/W)^{0.5} \quad (6)$$

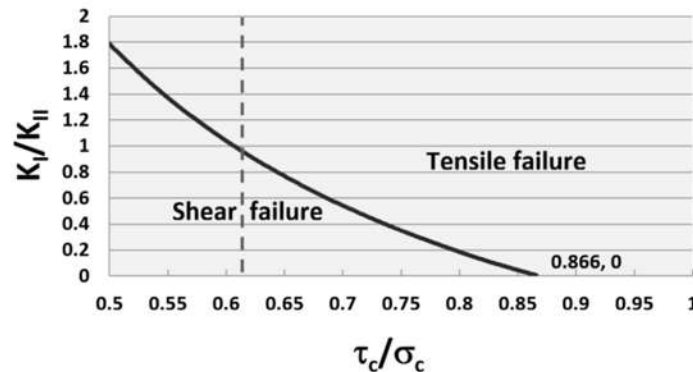


Figure 7: Transition from tensile to shear failure in function of the rate  $K_I/K_{II}$  and the ductility  $\sigma_c/\tau_c$ .



G. M. Domínguez Almaraz et alii, *Frattura ed Integrità Strutturale*, 49 (2019) 360-369; DOI: 10.3221/IGF-ESIS.49.36

In the last two equations,  $a$  represents the crack length,  $W$  the width of the strip,  $B$  the thickness of the strip,  $P$  the tensile applied load on mode I, and  $Q$  the shear stress per unit of length at the fracture surface.

The load  $P$  along the crack propagation is measured physically using a load cell and is obtained numerically by the finite element method. Concerning the shear stress per unit length  $Q$ , it is obtained by numerical simulation as follows: the shear stress along the crack was computed to obtain an average value, Fig. 8; then, multiplied by the crack size to obtain the corresponding  $Q$ .

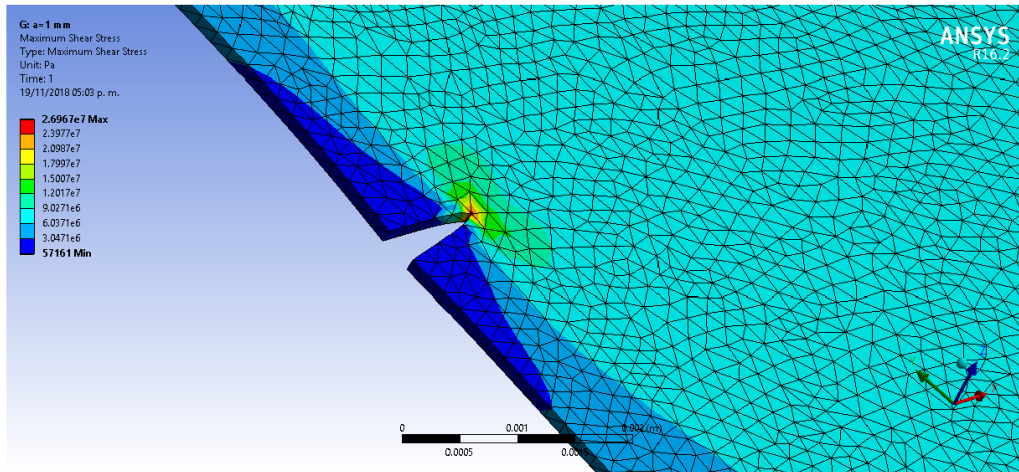


Figure 8: Shear stress along the crack, for the crack size of 1.0 mm.

In Fig. 9 are represented the evolutions of  $K_I$  and  $K_{II}$  with the crack propagation, calculated with the Eqns. 5 and 6, respectively. These values are obtained using the experimental and numerical values, as described previously.

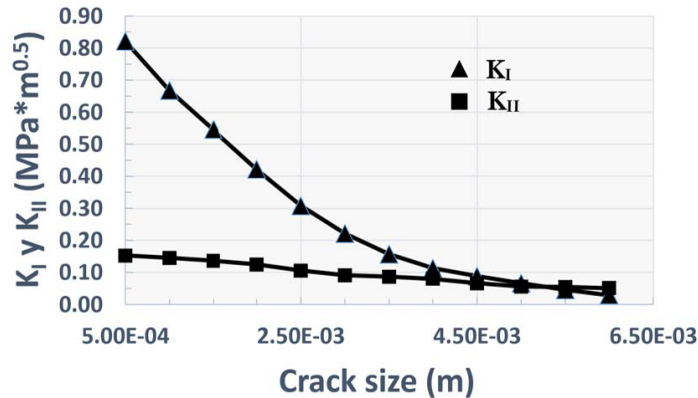


Figure 9: Evolution of  $K_I$  and  $K_{II}$  along the crack propagation.

The results plotted in Fig. 9 shows that  $K_{II}$  becomes higher compared to  $K_I$ , when the crack size is close to 5.5 mm, Fig. 6. At this point, the mode II of crack propagation becomes predominant: crack propagation presents a bifurcation close to 20 degrees, as depicted in Fig. 6b. The combined effect of tension and torsion changes the crack propagation modality for this material with the ductility  $\sigma_c/\tau_c = 0.61627$ , when  $K_{II} \approx K_I$ , as shown in Fig. 7.



## CONCLUSIONS

The following conclusions may be extracted from the present work:

- The fatigue endurance of the proton exchange membrane Nafion 115 has been determined under tension and torsion.
- The experimental machine to carry out biaxial loading: tension and torsion tests on this polymeric material, has been self-designed and self-constructed.
- The results shown in this paper are obtained under a constant torsion angle of 50 degrees, at room temperature and with relative humidity comprised between 50 and 60%.
- A logarithmic regression curve is obtained from the experimental points, showing the tendency of fatigue endurance of this material, under the described loading conditions.
- Stress intensity factors  $K_I$  and  $K_{II}$  are evaluated along the crack propagation in the Nafion 115 strip.
- Tensile crack propagation changes to shear crack propagation, when the crack size attains 5.5 mm approximately, for this material with ductility =  $\sigma_c/\tau_c = 0.61627$ .

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their gratitude to the University of Michoacán in Mexico for the received support in the development of this work. A special mention of gratitude CONACYT (The National Council for Science and Technology, Mexico), for the financial support destined to this study by the program grant: CB- 241117- 2014.

## REFERENCES

- [1] Peighambaroust, S.J., Rowshanzamir, S., Amjadi, M. (2017). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Int. J. of Hydro. Energy*, 35(17), pp. 9349-9384. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.017.
- [2] Millington, B., Du S., Pollet, B.G. (2011). The effect of materials on proton exchange membrane fuel cell electrode performance, *J. of Pow. Sources*, 196(21), pp. 9013-9017. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.043.
- [3] EG&G Technical Services, Inc. (2004). *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, Morgantown, West Virginia 26507-0880. ISBN-10: 1365101134.
- [4] Carrette, L., Friedrich, K.A., Stimming, U. (2001). Fuel Cells – Fundamentals and Applications, *Fuel Cells*, 1(1), pp. 5-39. DOI: 10.1002/1615-6854(200105).
- [5] Sharaf, O.Z., Orhan M.F. (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renew. and Sust. Energy Reviews*, 32, pp. 810-853. DOI: 10.1016/j.rser.2014.01.012.
- [6] Mekhilef, S., Saidur, R., Safari A. (2012). Comparative study of different fuel cell technologies, *Renew. and Sust. Energy Reviews*, 16(1), pp. 981-989. DOI: 10.1016/j.rser.2011.09.020.
- [7] Hickner, M.A., Pivovar, B.S. (2005). The Chemical and Structural Nature of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Properties, *Fuel Cells*, 5(2), pp. 213-229. DOI: 10.1002/fuce.200400064.
- [8] Gashoul, F., Pamian, M.J., Rowshanzamir, S. (2017). A new study on improving the physicochemical and electrochemical properties of SPEEK nanocomposite membranes for medium temperature proton exchange membrane fuel cells using different loading of zirconium oxide nanoparticles, *Int. J. of Hydro. Energy*, 42(1), pp. 590-602. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.132.
- [9] El-kharouf, A., Chandan, A., Hattenberger, M., Pollet, P.G. (2012). Proton exchange membrane fuel cell degradation and testing: Review, *J. of the Ener. Institute*, 85(4), pp. 188-200. DOI: 10.1179/1743967112Z.00000000036.
- [10] Yang, Ch., Srinivasan, S., Bocarsly, A.B., Tulyani, S., Benziger, J.B. (2004). A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes, *J. of Memb. Science*, 237, pp. 145-161. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.03.009.
- [11] Huang, X., Solasi, R., Zou, Y., Feshler, M., Reifsnider, K., Condit, D., Burlatsky, S., Madden, T. (2006). Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability, *J. of Poly.Scie., Part B: Poly. Phys.*, 44(16), pp. 2346 – 2357. DOI: 10.1002/polb.20863.



G. M. Domínguez Almaraz et alii, *Frattura ed Integrità Strutturale*, 49 (2019) 360-369; DOI: 10.3221/IGF-ESIS.49.36

- [12] Tan, J., Chao, Y.J., Van Zee, J.W., Li, X., Wang, X., Yang, M. (2008). Assessment of mechanical properties of fluoroelastomer and EPDM in a simulated PEM fuel cell environment by microindentation test, *Mat. Sci. and Eng. A*, 496(1-2), pp. 464-470. DOI: 10.1016/j.msea.2008.05.052.
- [13] Solasi, R., Huang, X., Reifsnider, K. (2010). Creep and stress-rupture of Nafion® membranes under controlled environment, *Mech. of Mat.*, 42(7), pp. 678-685. DOI: 10.1016/j.mechmat.2010.04.005.
- [14] Aindow, T.T., O'Neil, J. (2011). Use of mechanical tests to predict durability of polymer fuel cell membranes under humidity cycling, *J. of Power Sour.*, 196(8), pp. 3851-3854. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.031.
- [15] Khorasany, R.M.H., Alavijeh, A.S., Kjeang, E., Wang, G.G., Rajapakse, R.K.N.D. (2015). Mechanical degradation of fuel cell membranes under fatigue fracture tests, *J. of Power Sour.*, 274, pp. 1208-1216. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.135
- [16] Alavijeh, A.S., Venkatesan, S.V., Khorasany, R.M.H., Kim, W.H.J., Kjeang, E. (2016). Ex-situ tensile fatigue-creep testing: A powerful tool to simulate in-situ mechanical degradation in fuel cells, *J. of Power Sour.*, 312, pp. 123-127. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.053.
- [17] Bauer F., Denneler, S., Willert- Porada, M. (2005). Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion® 117 polymer electrolyte membrane, *J. of Poly. Scie., Part B: Poly. Phys.*, 43(7), pp. 786 - 795. DOI: 10.1002/polb.20367
- [18] Satterfield, M.B., Majsztzik, P.W., Ota, H., Benzinger, J.B., Bocarsly, A.B. (2006). Mechanical properties of Nafion and titania/Nafion composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. of Poly. Scie., Part B: Poly. Phys.*, 44(16), pp. 2327-2345. DOI: 10.1002/polb.20857.
- [19] Kundu, S., Simon, L.C., Fowler, M., Grot, S. (2005). Mechanical properties of Nafion™ electrolyte membranes under hydrated conditions, *Polymer*, 46(25), pp. 11707-11715. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.09.059.
- [20] Page, K.A., Shin, J.W., Eastman, S.A., Rowe, B.W., Kim, S., Kusoglu, A., Yager, K.G., Stafford, G.R. (2015). In Situ Method for Measuring the Mechanical Properties of Nafion Thin Films during Hydration Cycles, *Appl. Mat. and Interfaces*, 7(32), pp. 17874–17883. DOI: 10.1021/acsami.5b04080.
- [21] El-kharouf, A., Chandan, A., Hattenberger, M., Pollet, B. G. (2012). Proton exchange membrane fuel cell degradation and testing: review, *J. of the Ener. Inst.*, 85(4), pp. 188-200. DOI: 10.1179/1743967112Z.000000000036.
- [22] Chen, B., Cai, Y., Shen, J., Tu, Z., Chan, S.H. (2018). Performance degradation of a proton exchange membrane fuel cell with dead-ended cathode and anode, *Appl. Thermal Eng.*, 132, pp. 80-86. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.12.078.
- [23] Gittleman, C.S., Coms, F.D., Lai, Y.-H. (2012). Chapter 2 - Membrane Durability: Physical and Chemical Degradation, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, pp. 15-88. DOI: 10.1016/B978-0-12-386936-4.10002-8.
- [24] Kai, Y., Kitayama, Y., Omiya, M., Uchiyama, T., Kumei, H. (2014). In situ observation of deformation behavior of membrane electrode assembly under humidity cycles, *J. of Fuel Cell Sci. and Tech.*, 11(5), pp. 051006-051013. DOI: 10.1115/1.4028155
- [25] Kumari, M., Sodaye, H.S., Sen, D., Bindal, R.C. (2018). Properties and morphology studies of proton exchange membranes based on cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone) for electrochemical application: Effect of cross-linker chain length, *Sol. Est. Ionics*, 316, pp. 75-84. DOI: 10.1016/j.ssi.2017.12.027.
- [26] [https://www.chemours.com/Nafion/en\\_US/assets/downloads/nafiction-extrusion-cast-membranesproduct-information.pdf](https://www.chemours.com/Nafion/en_US/assets/downloads/nafiction-extrusion-cast-membranesproduct-information.pdf).
- [27] Silberstein, M.N., Pillai, P.V., Boyce, M.C. (2011). Biaxial elastic–viscoplastic behavior of Nafion membranes, *Polymers*, 52(2), pp. 529-539. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.11.032.
- [28] Saxena, A., Bassi, F., Nibur, K., Newman Jr, J.C. (2017). On single-edge-crack tension specimens for tension-compression fatigue crack growth testing, *Eng. Fract. Mech.*, 176, pp. 343-350. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2017.03.030.
- [29] Tada, H., Paris, P.C., Irwin, G.R. (1973). *The Stress Analysis of Cracks Handbook*, Third Edition, New York – London, Wiley & Sons, 696.



Contents lists available at ScienceDirect

Measurement

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/measurement](http://www.elsevier.com/locate/measurement)



## Device to measure fatigue life of membranes under biaxial loading fatigue: Tension and torsion



L.M. Torres Duarte, G.M. Domínguez Almaraz\*, C.J. Torres Pacheco, I.F. Zuñiga Tello

Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Santiago Tapia No. 403, Col. Centro, Morelia, Michoacán 58000, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 June 2019

Received in revised form 4 December 2019

Accepted 10 December 2019

Available online 16 December 2019

#### Keywords:

Device for biaxial fatigue

Membrane materials

Fatigue life measurements

Interface development

Open access sources

### ABSTRACT

This paper presents a self-designed and constructed machine to measure fatigue life of membranes under biaxial fatigue: tension–torsion (BTTM). This device works under two controlled environmental parameters: temperature and humidity. The machine is destined to carry out tests on membranes with thickness from 50 to 1500  $\mu\text{m}$ . The working control is implemented using the software Arduino, version 1.8.1, an open and reliable software. Its measurement capacities are as follows: from 1 to 70 MPa of tension and up to 180 degrees of torsion, from room temperature to 80  $^{\circ}\text{C}$ , and from environmental to saturated humidity. Tests were obtained on the Nafion 115 material used as proton exchange membrane in fuel cell, with 127  $\mu\text{m}$  of thickness. The first experimental tests were conducted under the following conditions: room temperature (22–25  $^{\circ}\text{C}$ ), environmental humidity (50–55%), tension loading of: 40, 45, 50, 55 and 60 MPa, and constant torsion angle of 50 $^{\circ}$ .

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

One of the most important failures in components, devices, materials, etc., are associated with fatigue. Researchers have been facing up challenges to improve and development new materials [1]; and one way to achieve it is by measuring the fatigue endurance of materials. Researches have to evaluate the fatigue endurance under different modalities; for example: Onur et al. [2] carried out experiments to exhibit the discarding fatigue lifetime of a rotation resistant rope exposed to alternate bending over sheave (BoS) fatigue; Liu et al. [3], investigated the S–N curves (stress amplitude–fatigue cycle), of silicon beams with silicon nitride coating and the correlated fatigue failure modes. In addition, Jiang et al. [4] evaluated the fatigue damage process of asphalt mixtures: a non-notched semi-circular bending residual strength test with varying pre-loading cycles was designed to capture the residual strength of one stone matrix asphalt mixture at 15  $^{\circ}\text{C}$ ; Kong et al. [5] presented the mission profiling of three road conditions to assess the fatigue life of vehicle coil spring. Concerning the measurement in membranes, Song et al. [6] examined the pressure variations in flow passing through the membranes to understand the hydraulic features in various fluidic system considering the effects of flow rate, number of membranes, and distance between

the membranes. Furthermore in this reference, membranes were integrated into a tygon tube and pressure was measured by using a cell pressure probe with the lapse of time. Finally, Garinei et al. [7], proposed a capacitive sensor matrix for the measurement of the time history of pressure distribution on the membrane of a pump, for biomedical applications.

On the other hand, measurement devices that use open source technologies have represented an advantage in engineering applications. Free and Open Sources Software and Hardware (FOSS and FOSH), allow sharing knowledge and prototypes of different projects without restrictions. Also, the high level of modularization allows making versatile and flexible the open source technologies and the code written in this software platform can be shorter [8–14]. The open technologies are exponentially increased in the last decades because of the mentioned advantages; in addition, considerable number of researchers of different fields have been benefited by their application. Therefore, the applications of FOSS and FOSH have increased considerably in the past years [15–17], and its use is now well adopted in measurement techniques [18–20]. One of these successful open source technologies is the case of the software and microcontrollers Arduino [21], which present the mentioned advantages and, in addition, it is easy to use [22–25].

The testing material used in this machine to measure lifetime in fatigue was Nafion 115, which is a polymer membrane. This material has been used the last decades in a widely number of applications, such as: building material, electricity, separation and filtration process and others. All these applications are related

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [ing.lmtd@gmail.com](mailto:ing.lmtd@gmail.com) (L.M. Torres Duarte), [dalmaraz@umich.mx](mailto:dalmaraz@umich.mx) (G.M. Domínguez Almaraz), [cjesustp@gmail.com](mailto:cjesustp@gmail.com) (C.J. Torres Pacheco).

with their mechanical properties, particularly tensile strength and fatigue [26]. Two principal uses of Nafion 115 membrane are: as electrolyte (proton exchange membranes) in fuel cells for electrical energy production, and as ultra-filtration membranes (desalination, water reuse, gases capture, and others) [27–30]. In the past years, there have been investigations to improve the chemical and electro-chemical stability, mechanical strength, manufacturing costs, and other properties. Nevertheless, recent investigations on polymer membranes have been oriented preferably to its chemical and electro-chemical properties [31–35], compared to mechanical properties; which have been relatively less studied [36–39]. With aim to investigate the mechanical properties of membranes under the tension–torsion modality, the present work is focused on the design and construction of a machine for mechanical measurements under the described loading modality.

Concerning the previous works in membranes testing, Roham et al. [36], use a device inducing tension on the polymer membranes Nafion (perfluorosulfonic acid), with controlled environment. However, the described equipment in that work is not accessible and do not use an open source technology.

Other investigations on membranes under mechanical testing (tension modality), are those carried out by Khorasany et al., Alavijeh et al. and Aindow et al. [37–39]; these authors reported the strength of the membrane under cyclic loading. The experiments were performed using a Dynamic Mechanical Analyzer (TA instruments Q800 DMA) with humidity measurements. However, this equipment presents some disadvantages, such as the restricted accessibility and is not an open source technology.

Another device used for testing in membranes is the developed by Chen et al [40]. These authors carried out testing in polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration (UF) membranes. This type of membrane is used in chemical industry, food, water treatment, and other applications. The developed device subjects membranes PVDF under biaxial tension: in longitudinal and transversal direction; then, specimens are in cruciform shape. The device used in this reference is more accessible than those described previously; nevertheless, it does not have torsion modality neither environment control.

Finally, Pang et al. [41], have reported a device for experimental tests in the modality of tension and torsion (not used in membranes). These authors performed mechanical tests under the mentioned modality to the scapholunate interosseous ligament (SLIL), in order to study and evaluate the cyclic torsional and tensile properties of the native SLIL; but this device does not have the capacity for environmental control, neither it was conditioned to test membranes.

According to the best knowledge of the authors and the consulted bibliography, no device that has the characteristics of the device presented in this work, is available. The principal characteristics of this machine are as follows: mechanical controlled testing in biaxial modality tension–torsion for membranes, open sources technologies and environmental control. For these reasons, the device present in this work is assumed innovative.

Then, the main goal of this work was to design and construct a device to carry out tests in the biaxial modality tension–torsion in membranes. In order to validate the capacities of this machine, the first experiment results were obtained under the following conditions: proton exchange membrane Nafion 115, room temperature (22–25 °C), constant angle of torsion 50°, different initial tensions and loading rate  $R = -1$ . The machine can be used to perform tests on membranes with thickness from 50 to 1500  $\mu\text{m}$ .

## 2. Design and construction of the measurement device

The design methodology used for this device was based on the following characteristics; the use FOSS and FOSH (for

programming and control), accessible components of easy design and programming. The device was designed considering environmental control parameters, such as: temperature and humidity; furthermore, the assembly of principal components are located

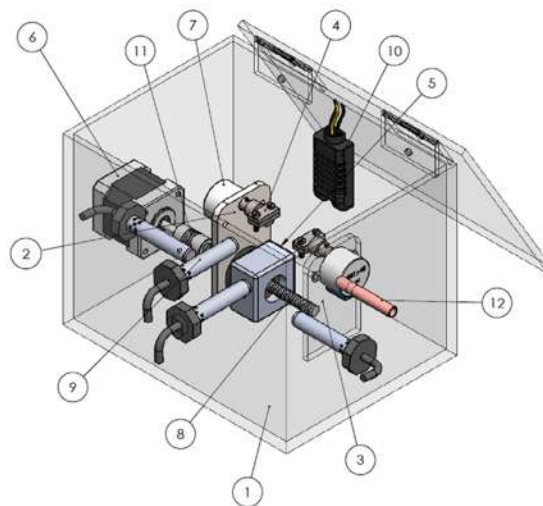


Fig. 1. Assembly of device for measuring biaxial fatigue.

Table 1  
General listing of mechatronic components of the BTM.

Number of component	Component	Quantity
1	Control chamber	1
2	Mobile plate	1
3	Fixed plate	1
4	Jaws	2
5	Bearing	1
6	Step Motor NEMA 23	1
7	Step motors 28BYJ-48	2
8	Spindle	1
9	Thermocouple heaters	4
10	Temperature and humidity sensor	1
11	Coupling	1
12	Tube to introduce steam	1

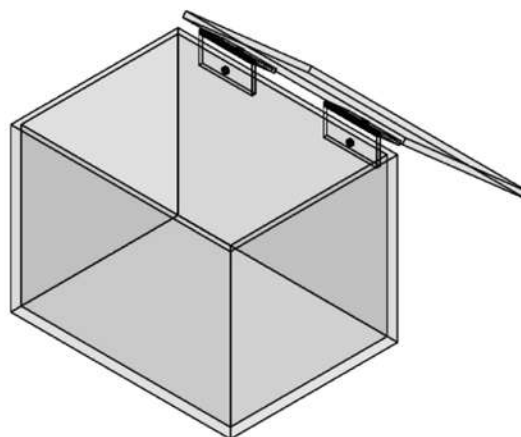


Fig. 2. Isometric view of the acrylic box.

inside the acrylic box (camera for environmental control); this condition allowing easier control for the mentioned parameters.

### 2.1. Mechanical architecture

When a new equipment not commercially available is going to be fabricated, it is necessary in most cases, to design components that will be used in the prototype. All the elements used in this BTM, both: manufactured and commercially acquired, are modeled in CAD software (SolidWorks 2017). Before the construction phase, an assembly model was made with the principal components as shown in Fig. 1. In addition, in Table 1 are listed the elements with the corresponding number in the assembly. The

principal components of the developed testing machine are listed with more details below.

1. An acrylic box of dimensions:  $20 \times 15 \times 15 \text{ cm}^3$  as shown in Fig. 2. Most of the components to carry out the experiments are inside the box (components shown in the general assembly).
2. Two plates to support step motors used for torsional motion, shown in Fig. 3. One plate is fixed and the other is mobile.
3. Two jaws to hold the membrane specimens, shown in Fig. 4. These components were manufactured in an CNC lathe, the manufacturing material is aluminum and it is designed for specimens of 10 mm of width.

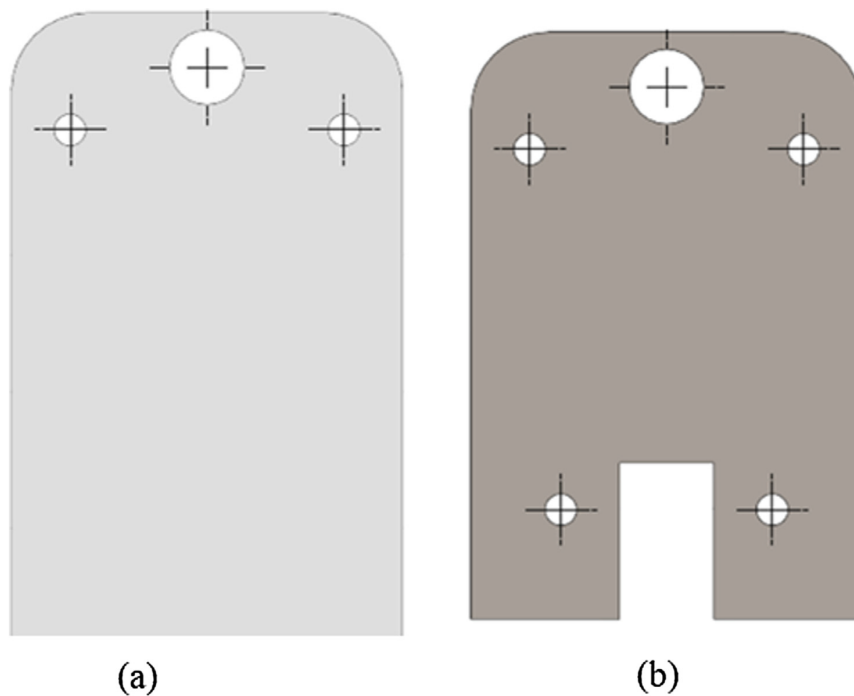


Fig. 3. Plates for supporting the torsion motors, (a) fixed plate, (b) mobile plate.

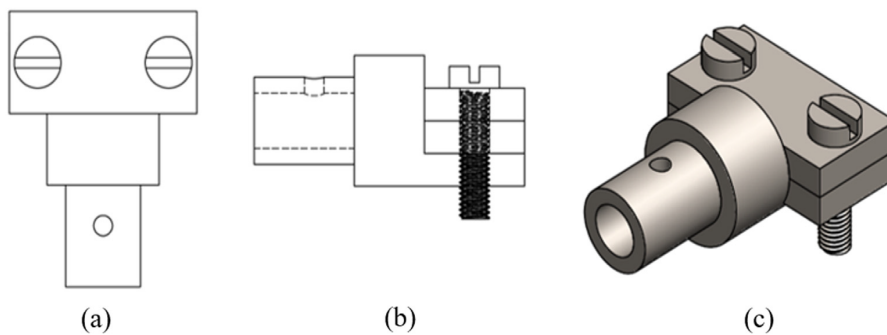


Fig. 4. Jaws to hold the membrane specimens. (a) top view, (b) right view, (c) isometric view.

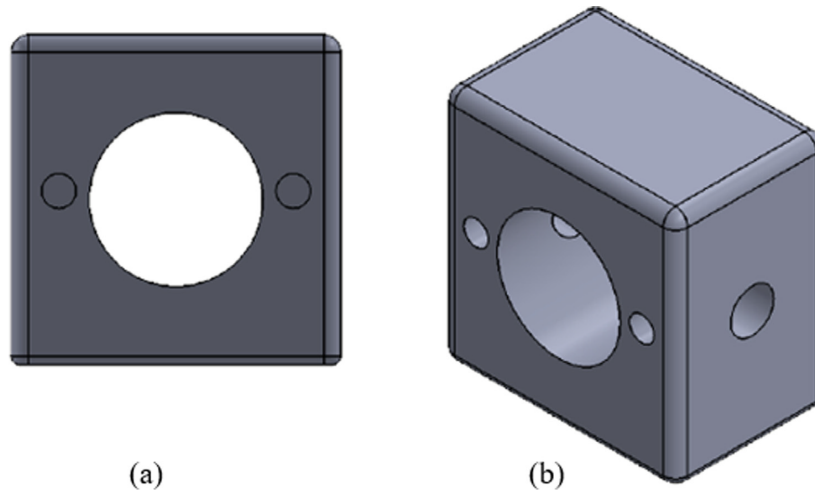


Fig. 5. Bearing. (a) Front view, (b) Isometric view.

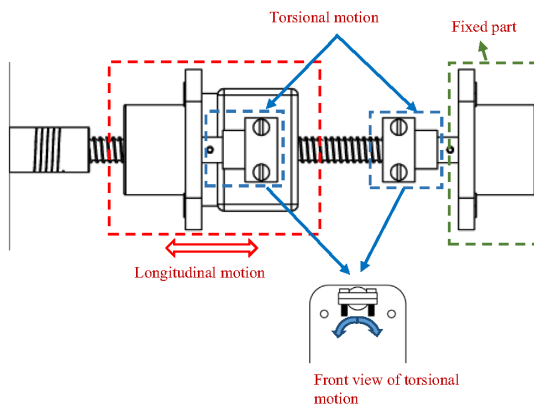


Fig. 6. Schematic drawing of the kinematic motions.

4. One bearing of aluminum manufactured in CNC lathe, shown in Fig. 5.
5. A bi-polar step motor NEMA 23 with a holding torque of 13 Kg-cm, 200 steps per revolution and a precision of  $\pm 4 \mu\text{m}$  in longitudinal motion. This motor is the responsible to impose tension load in the membranes under study. This element is also shown in the assembly of Fig. 1.
6. Two step motors 28BYJ-48 with a precision of  $\pm 0.1^\circ$ ; these motors are the responsible of torsion load in the membranes.
7. An ACME thread spindle with 8 mm of diameter.
8. Four heating elements to increase the temperature inside the acrylic box.
9. A temperature and relative humidity sensor model DHT21.
10. Shaft coupling of 8 mm to 8 mm of diameter.
11. Pipe to introduce the humidity.
12. Ultrasonic humidifier 24 V model HUM-24, humidity generation 400 ml/h, continuous work of 10 h/day.

The elements listed above, from 5 to 12, pictures with the corresponding details are not shown because they were acquired commercially.

To illustrate the kinematic motion of the machine, Fig. 6 shows details about the motion parts.

Moreover, cost of mechanical and some electric components (the most important for the control circuit) are listed in Table 2, together with the purchase source. For self-manufactured elements (Jaws, acrylic box, plates and other), the cost is not shown, because the price varies depending on the place where they are manufactured.

## 2.2. Electronic architecture

The Fig. 1 shows the general assembly of the testing device, where principal mechanical and electrical parts are illustrated; nevertheless, it is not shown complete electric elements. In Fig. 7 is depicted the schematic circuit with all the electric components used for the testing device. Some components shown are: microcontroller, step motors 28BYJ-48 (with control drivers ULN2003), step motor NEMA 23, heating elements, ultrasonic humidifier and others.

Table 2  
Commercially available components for BTM.

Component	Quantity	Cost (USD)	Source
Step motor NEMA 23	1	15.25	mercadolibre.com
Step motor 28BYJ-48, Driver ULN2003	2	2.85	mercadolibre.com
Thermocouple heaters	4	15.2	Steren
Temperature and humidity sensor	1	6.2	mercadolibre.com
Coupling	1	10	mercadolibre.com
Microcontroller (Arduino Mega 2560)	1	14.2	mercadolibre.com
DRV8825 Stepper Motor Driver	1	3.62	mercadolibre.com
16x2 LCD display	1	2.3	mercadolibre.com
Ultrasonic humidifier 24 V	1	8.8	mercadolibre.com
Eliminator source 24 V 2A	1	8.8	mercadolibre.com
Relay Module Relay 4 Channels 5v	1	3.3	mercadolibre.com
12 gauge wire	1	2.6	electric store

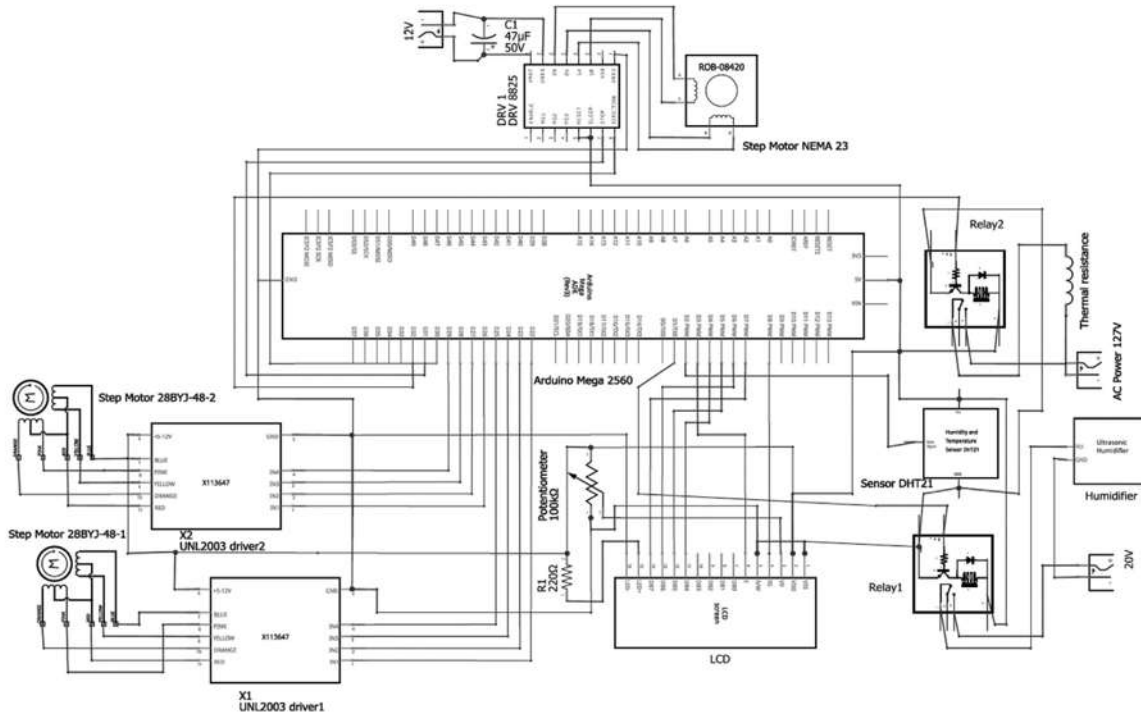


Fig. 7. Schematic circuit for the device working under biaxial fatigue: tension-torsion tests.

Table 3  
Parameters used in Finite Element model.

Parameter	Value
Element size	300 $\mu\text{m}$
Number of nodes	8435
Number of Elements	1156
Type of element	Hexahedral with 20 nodes (Hex20)
Elasticity Modulus (tensión)	0.25 GPa
Poisson ratio	0.4
Density	1974 Kg m <sup>3</sup>

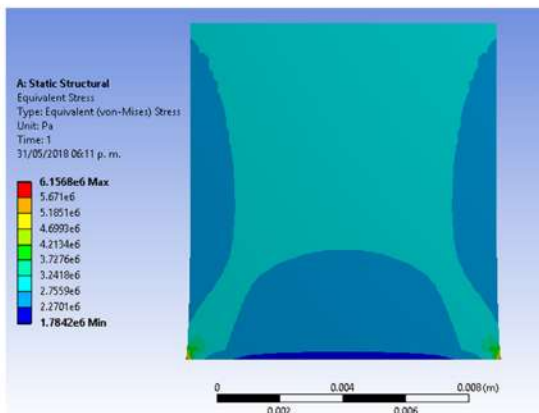


Fig. 8. Simulation results for the induced stress.

### 2.3. Software architecture

The control system used for the machine BITM runs in a file written in the Arduino software, where the users type the instructions. The code allows setting up different test modes, such as: oscillate the two motors simultaneously in the same or opposite direction, and oscillate independently each individual motor. The code is available on the Open Science Framework [42].

#### 2.3.1. Calibration of motor to induce tension stress

The motor NEMA 23 is the responsible to induce tension on the membrane through the steps of the motor: the motor rotates 200 steps to complete a twist of 360°, which generates a linear movement of 8 mm. That means that the motor rotates 1.8° per step, or it moves 40  $\mu\text{m}$  in linear displacement per step. Then, the code written in Arduino is destined to controlling the steps of the motor, which are related to the induced stress on the stretched membrane.

Tension is calibrated physically (theoretically 40  $\mu\text{m}$  per step), by an inductive proximity sensor: the results showed an adjusted linear displacement of 22  $\mu\text{m}$  per step. To obtain the numerical stress generated per step, it was carried out a simulation in the software ANSYS 16.2, details about simulation parameters are shown in Table 3. The obtained results indicate approximately 6.2 MPa of stress per step (22  $\mu\text{m}$  of tension), as shown in Fig. 8. Furthermore, in Fig. 9 is presented the numerical model and the boundary conditions imposed on the membrane with 127  $\mu\text{m}$  of thickness.

The logic programming is listed in the following figures: in Fig. 10 is shown the flowchart indicating the logic used by the microcontroller in operation mode and reading of parameters; whereas the Fig. 11 describes the flowchart used for the oscillation

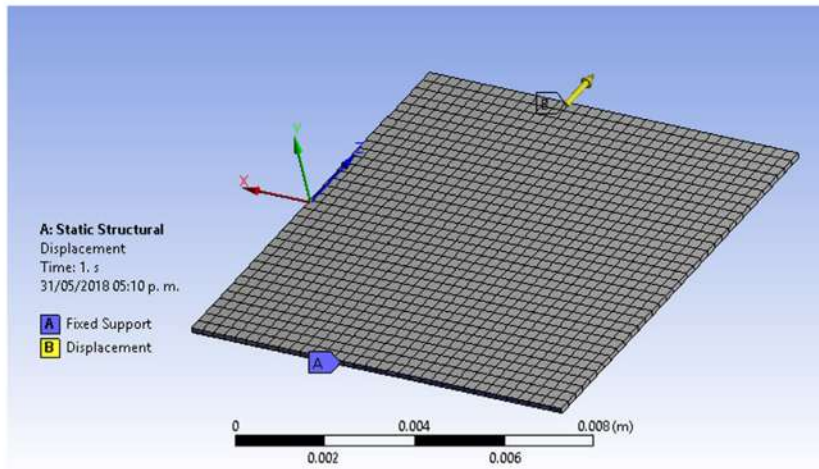


Fig. 9. Boundary conditions and model for the testing membrane tensioned by the motor Nema 23.

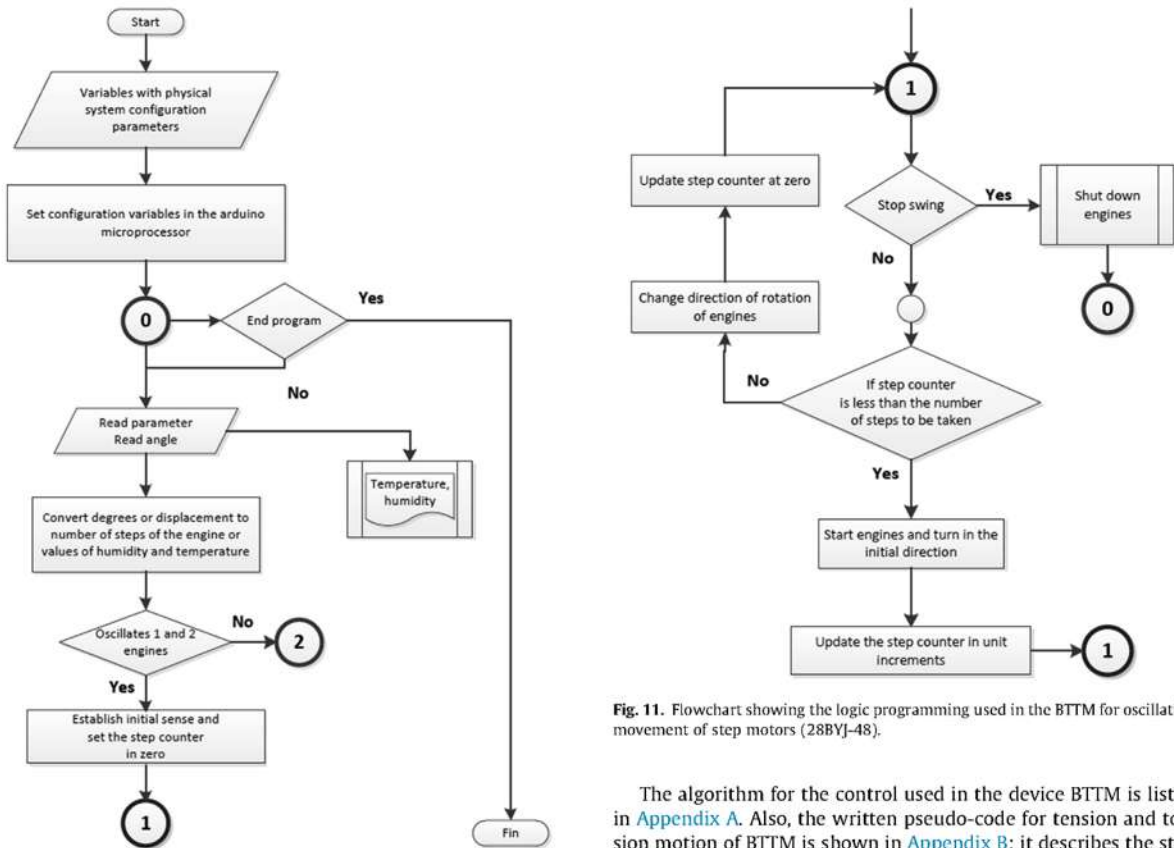


Fig. 10. Flowchart showing the logic programming used in the BITM in operation mode and in reading the parameters.

Fig. 11. Flowchart showing the logic programming used in the BITM for oscillation movement of step motors (28BYJ-48).

The algorithm for the control used in the device BITM is listed in Appendix A. Also, the written pseudo-code for tension and torsion motion of BITM is shown in Appendix B; it describes the step motors control. In Appendix B, the number in brackets corresponding to the steps of the described algorithm.

2.3.2. Control interface for Arduino

For a better interaction between the user and BITM, it is developed an interface that allows to send and receive information using Arduino, named DIPTOR. The interface works reading and process-

movement of step motors (28BYJ-48). Finally, Fig. 12 presents the logic used for individual tension movement (28BYJ-48), on the membrane (NEMA 23), and control of environmental parameters.

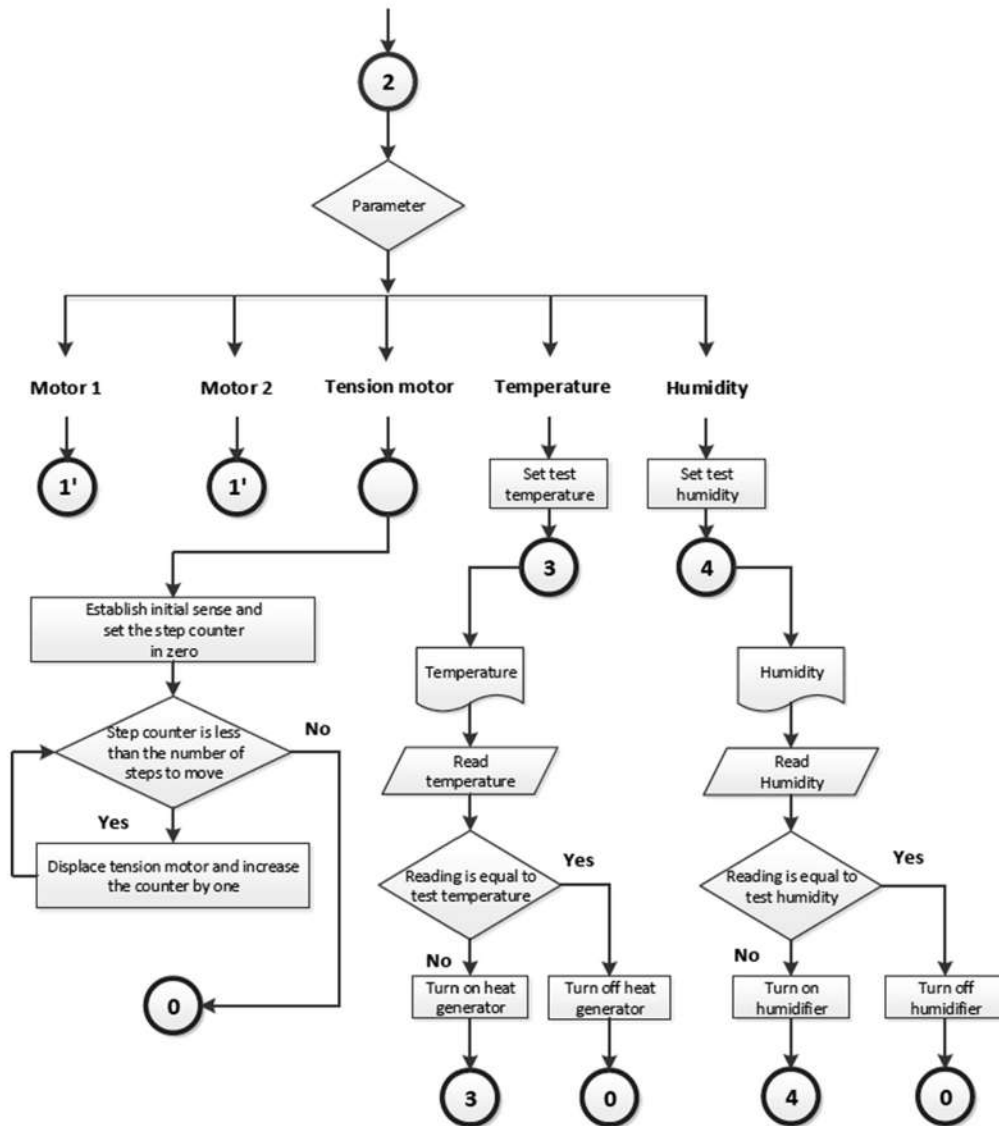


Fig. 12. Flowchart showing the programming logic used in the BTM; individual movement (28BYJ-48), tension in membrane (NEMA 23) and control of environmental parameters.

ing the information from the serial port by which Arduino communicates for running. Thus, the control to set different measurement parameters in each test results rapid and easy. The main screen of the interface is shown in Fig. 13.

The interface was programmed using the programming language VB.net in the development environment of Visual Studio Community, freely downloaded from its website [43]. The interface has a database with filename extension .mdb, allowing saving information in real-time for each test. The interface working principle is simple: run Arduino to identify the serial port and once identified press in the button "connect", after that, the input parameters are enabled: twist angle, applied tension, temperature and others parameters.

### 3. Experimental results

The first measurements to estimate the fatigue life under biaxial loading experiments on the proton exchange membrane Nafion 115 were performed. Fig. 14 presents the top view of the self-fabricated biaxial-tension-torsion machine during experimental testing, showing the principal components.

The first experimental tests on Nafion 115 were obtained under the following conditions: environmental temperature of 22–25 °C and relative humidity 50–55%, frequency of 1.2 Hz. The applied tensions were varied from 40 to 60 MPa and the torsion angle was constant with the value of 50° (rotating 25° in both side of the membrane). The fatigue results obtained using the BTM were published recently [44], under the above conditions.

The device worked during long periods of time (one week), revealing that all constitutive elements worked adequately.

#### 4. Discussion

The design of this machine was simple and fulfilling the principal functions of the biaxial loading condition. In addition, most of the components used for the construction are commercially available. The device worked adequately during different tests, all components responded in time to the control system. Nevertheless, some inconveniences could be considered during the set-up of this machine: the time to change the specimens for different tests and

the period to increase the temperature inside the acrylic box to attain 80 °C.

The device is a new design and, in the best knowledge of the authors, no published results in membranes under the described conditions are available in order to compare with other results. Biaxial fatigue results using this machine on the Nafion 115 strip are plotted on the Fig. 15, under environmental conditions.

Biaxial fatigue on Nafion membranes has been obtained under different conditions in regard the present work [45] : membranes of thickness 18 and 25  $\mu\text{m}$ , load ratio  $R = 0$ , low frequency of 0,0666 Hz (period of 15 s using a pressure-loaded blister), testing temperature of 70, 80 and 90° C, and low relative humidity of 2%. The referred results seem to approach the present results with

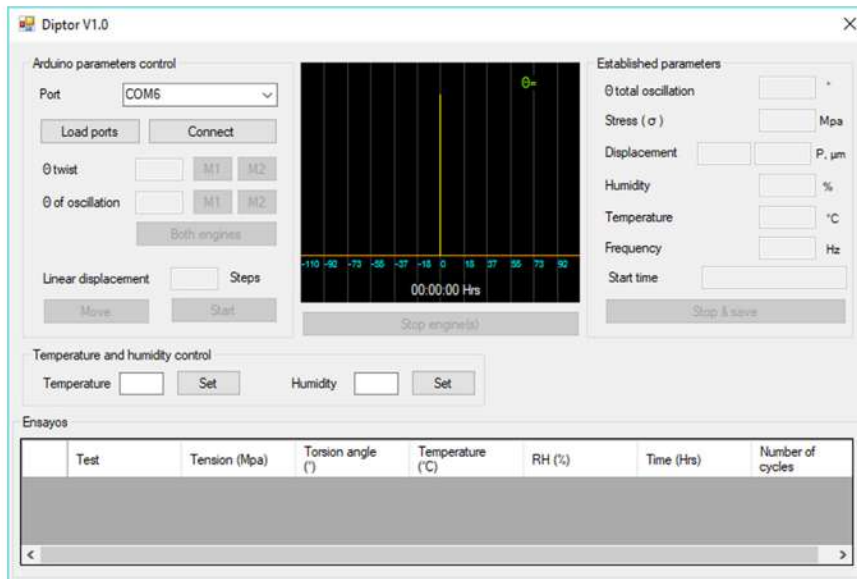


Fig. 13. Main screen of the control interface for the BTM.

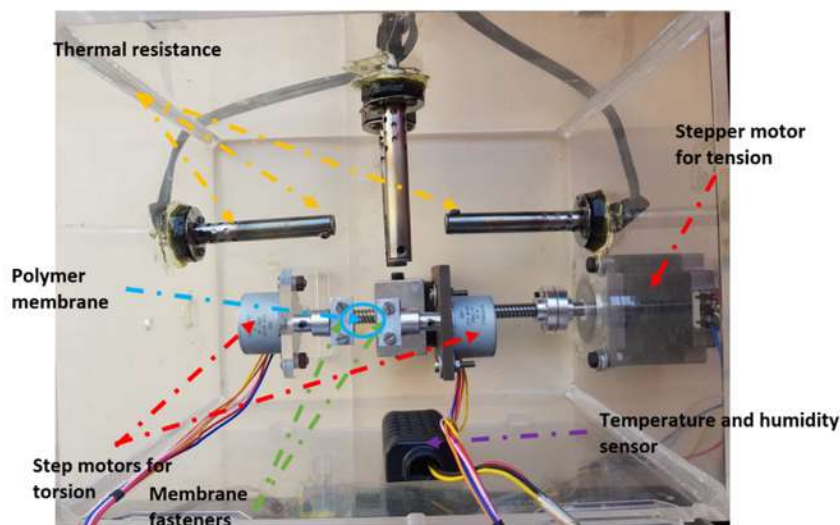


Fig. 14. Top view of the self-fabricated BTM.

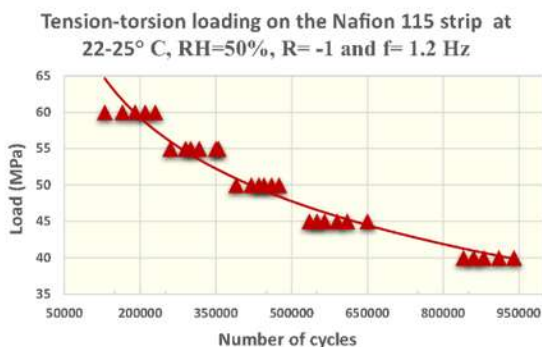


Fig. 15. Fatigue endurance results for the Nafion 115 strip, under tension and torsion tests and environmental conditions.

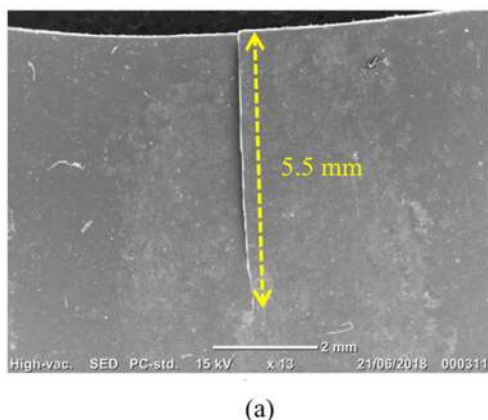
a factor of 10, particularly for the high applied load. This comparison can be made considering the factors: temperature, load ratio, frequency and membrane's thickness.

Concerning the fracture surfaces, in Fig. 16(a) and Fig. 16(b), are illustrated the crack initiation and propagation pictures in the Nafion 115 strip under the biaxial loading [44], obtained by Scanning Electron Microscope. Crack initiates at the perimeter of the strip, at the center of its length approximately, Fig. 16(a); then, a bifurcation is observed when crack attains 5.5 mm in length: indicating the transition from mode I of crack propagation to mode of propagation II, Fig. 16(b).

### 5. Conclusions

The following conclusions can be drawn from the present research work:

- An innovative device is developed for mechanical tests in membranes under the biaxial modality tension–torsion. The machine has the capacity to control environmental parameters, such as: temperature (from room temperature up to 80 °C), and relative humidity (environmental and saturated).
- The design is simple and implying low cost. In addition, most of the elements are commercially available and inexpensive.
- An interface is developed to a better interaction between the user and the device (BTM).



- The code for the system control is written in a free and open source software (Arduino). This code is available on the Open Science Framework.
- The initial tests were obtained on the Nafion 115 used in fuel cells, under environmental conditions: room temperature (22–25 °C), environmental humidity (50%), and reversed mean stress ( $R = -1$ ).
- The components of this machine worked adequately during the initial tests on the Nafion 115 strip.

### CRedit authorship contribution statement

**L.M. Torres Duarte:** Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Software, Validation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. **G.M. Domínguez Almaraz:** Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. **C.J. Torres Pacheco:** Formal analysis, Methodology, Software, Validation, Writing - review & editing. **I.F. Zuñiga Tello:** Formal analysis, Methodology, Software, Validation, Writing - review & editing.

### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Acknowledgements

The authors express their special mention of gratitude to CONACYT (The National Council for Science and Technology, Mexico), for the financial support destined to this research work by the program grant: CB-241117-2014. An additional mention of gratitude to the University of Michoacán in Mexico for the received support in the development of this work.

### Appendix A

Algorithm for the control used in the device BTM

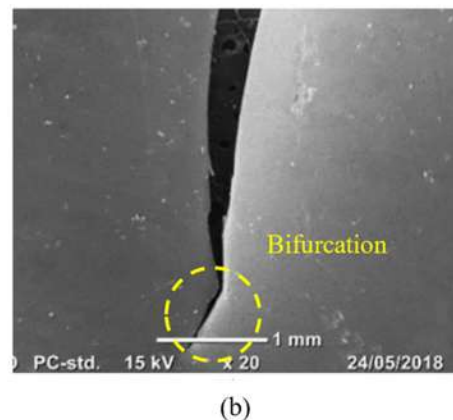


Fig. 16. (a) Crack initiation and propagation on the Nafion 115, using the biaxial testing machine, (b) Detail of bifurcation in crack propagation.

1. Set variables with the configuration of the system (speed, steps per revolution of the motor and variables of the system control, humidity, temperature, parameter value, counter and displacement).
2. Set variables with the configuration of the Arduino micro-processor (reading delay of the serial port, output pins and data entry).
3. If the user does not finish the program, continue execution.
4. Write the temperature and humidity values.
5. Read parameter and movement value.
6. Convert the value of movement to number of steps of the engine.
7. If the movement is oscillation of both motors execute steps from 8 to 16.
8. Set initial sense and step counter to zero.
9. Start motors.
10. If the oscillation stops, turn off motors and return to step 3.
11. If the step counter is less than the number of steps to be taken.
12. Turn motors in the initial direction and increase the step counter by one.
13. If the step counter is greater than or equal to the number of steps.
14. Change the rotation direction of the motors.
15. Set counter steps to zero.
16. Return to step 10.
17. If the movement is tension, execute step 18 to 24.
18. Set the initial sense and step counter to zero.
19. If the step counter is less than the number of steps to move
20. Move the motor in the indicated direction
21. Increase the counter in one
22. Return to step 19.
23. If the step counter is greater than or equal to the number of steps to be moved
24. Return to step 3.
25. If the movement is oscillation of a single motor
26. Execute steps 8 through 16 for a single motor.
27. If the user ends the program, go to step 28.
28. End of program.

#### Appendix B

```

Pseudo-code for tension and torsion motion of BTM
Start (1)
motorStep ← 0, stepPerRev ← 4076, (1)
Move ← 0, stepsMove ← 200 (1)
Temperature ← 0, stepCounter ← 0, Humidity ← 0. (1)
While the program is running (3)
  readOperationMode (5)
  readOperationMagnitude (5)
  Magnitude ← Magnitude*11.32222222 (6)
  If operationMode=='os' or operationMode =='o1' or operationMode =='o2' (7)
    Flag ← -1 (8)
    stepCounter ← 0 (8)
    Repeat (9)
      /*If operation mode is o1 or o2, just turn one motor (the selected one)*/ (25)
      If Flag==1
        turnMotorsCounterclockwise (12)
      Otherwise
        turnMotorsClockwise (11)
    End_if
  If stepCounter==Magnitude (13)
    Flag ← -1*Flag (14)
    stepCounter ← 0 (15)
  
```

```

End_if
  stepCounter ← stepCounter + 1
Until operationMode<>'Stop' (10)
Turn off motors
stepCounter ← 0, Magnitude ← 0
Else if operationMode=='ne' (17)
  Move ← Magnitude*stepsMove/8 (18)
  stepCounter ← 0 (18)
  If Magnitude < 0 (18)
    While stepcounter < Move (19)
      /*increase stress*/
      turnMotorsClockwise (20)
      stepCounter ← stepCounter + 1 (21)
    end_While
  If not
    While stepcounter < Move (19)
      /*decrease stress*/
      turnMotorsCounterclockwise (20)
      stepCounter ← stepCounter + 1 (21)
    end_While
  End_if
End_if
Temperature ← Sensor.ReadTemperature() (5)
Humidity ← Sensor.ReadHumidity() (5)
Display Temperature and Humidity (5)
End_While
end
  
```

#### Appendix C. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.107382>.

#### References

- [1] N.A. Kadhim, S. Abdullah, A.K. Ariffin, Effective strain damage model associated with finite element modelling and experimental validation, *Int. J. Fatigue* 36 (2012) 194–205.
- [2] Y.A. Onur, C.E. Imrak, T.Ö. Onur, Discarding lifetime investigation of a rotation resistant rope subjected to bending over sheave fatigue, *Measurement* 142 (2019) 163–169.
- [3] H.K. Liu, H.H. Wu, Effect of silicon nitride coating thickness on fatigue of silicon microbeams, *Measurement* 50 (2014) 1–9.
- [4] J. Jiang, F. Ni, Q. Dong, Y. Zhao, K. Xu, Fatigue Damage Model of Stone Matrix Asphalt with Polymer Modified Binder Based on Tensile Strain Evolution and Residual Strength Degradation Using Digital Image Correlation Methods, *Measurement* 123 (2018) 30–38.
- [5] Y.S. Kong, S. Abdullah, D. Schramm, M.Z. Omar, S.M. Haris, T. Bruckmann, Mission Profiling of Road Data Measurement for Coil Spring Fatigue Life, *Measurement* 107 (2017) 99–110.
- [6] K. Song, J.Y. Park, S.J. Lee, Measurement of pressure around porous membranes using a cell pressure probe, *Measurement* 128 (2018) 214–219.
- [7] A. Garinei, R. Marsili, Measurement of pressure distribution on a membrane of a pump for biomedical applications through capacitive film sensors, *Measurement* 55 (2014) 110–116.
- [8] A. Nayyar, V. Puri, A review of Arduino board's, Lilypad's & Arduino shields, in: 2016 IEEE International Conference on Computing for Sustainable Global Development (INDIACom), 2016, pp. 1485–1492, 3.
- [9] A. Narduzzo, A. Rossi, Modularity in action: GNU/Linux and free/open source software development model unleashed, *Rock Working Papers from Department of Computer and Management Sciences, University of Trento Italy*, 2008, 20.
- [10] M. Marc, H.R. Seliger, Product platforms in software development, *Sloan Manage. Rev.* Cambridge 40 (1998) 61–74.
- [11] E.B. Allen, T.M. Khoshgoftaar, Y. Chen, Measuring coupling and cohesion of software modules: an information-theory approach, *IEEE International Software Metrics Symposium* 7 (2001) 124–134.
- [12] P.B. de Laat, Governance of open source software: state of the art, *J. Manage. Governance* 11 (2007) 165–177.
- [13] R.M. Grant, Toward a knowledge-based theory of the firm, *Strateg. Manag. J.* 17 (1996) 109–122.
- [14] H.A. Simon, Organizations and markets, *J. Econ. Perspect.* 5 (2) (1991) 25–44.
- [15] B. Kogut, A. Metiu, Open source software development and distributed innovation, *Oxford Review of Economic Policy* 17 (2) (2001) 248–264.

- [16] A. Mockus, R.T. Fielding, J. Herbsleb, A case study of open source software development: the Apache server, in: The proceedings of the 22nd international conference on software engineering, ICSE 2000 the New Millennium, 2000, pp. 263–272.
- [17] N. Bihari, S.P. Dash, K.C. Dhankani, J.M. Pearce, 3-D Printable Open Source Dual Axis Gimbal System for Optoelectronic Measurements, *Mechatronics* 56 (2018) 175–187.
- [18] A. Drumea, Education in development of electronic modules using free and open source software tools, *Hidraulica* 3–4 (2012) 54–60.
- [19] M.O.F. Sarker, C. Kim, J.S. Cho, B.J. You, Development of a network-based real-time robot control system over IEEE 1394: using open source software platform, in: IEEE international conference on Mechatronics, 2006, pp. 563–568.
- [20] X.C. Xi, G.S. Hong, A.N. Poo, Improving CNC contouring accuracy by integral sliding mode control, *Mechatronics* 20 (4) (2010) 442–552.
- [21] M. Banzi, M. Shiloh, Getting started with Arduino: the open source electronics prototyping platform, Maker, Media (2014).
- [22] C.Y. Baldwin, K.B. Clark, Design rules: the power of modularity, MIT Press, 2000.
- [23] L. Pocero, D. Amalatis, G. Mylonas, I. Chatzigiannakis, Open source IoT meter devices for smart and energy-efficient school buildings, *HardwareX* 1 (2017) 54–67.
- [24] M.S. McMunn, A time-sorting pitfall trap and temperature datalogger for the sampling of surface-active arthropods, *HardwareX* 1 (2017) 38–45.
- [25] J. Oh, R. Hofer, W.T. Fitch, An open source automatic feeder for animal experiments, *HardwareX* 1 (2017) 13–21.
- [26] J. Ran, L. Wu, Y. He, Z. Yang, Y. Wang, C. Jiang, L. Ge, E. Bakangura, T. Xu, Ion Exchange membranes: New developments and applications, *J. Membr. Sci.* 522 (2017) 267–291.
- [27] S.M.J. Zaidi, Research Trends in Polymer Electrolyte Membranes for PEMFC, *Springer Polymer Membranes for Fuel Cells* (2009) 7–26.
- [28] E. Endoh, S. Hommura, Improvement of Membrane and Membrane Electrode Assembly Durability, *Springer Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability* (2009) 119–132.
- [29] D.M. Warsinger, S. Chakraborty, E.W. Tow, M.H. Plumlee, C. Bellona, S. Loutatidou, L. Karimi, A.M. Mikelonis, A. Achilli, A. Ghassemi, L.P. Padhyek, S.A. Snyder, S. Curcio, C.D. Vecitis, H.A. Arafat, J.H. Lienhard V, A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse, *Prog. Polym. Sci.* 81 (2018) 209–237.
- [30] Y. Han, W.S.W. Ho, Recent advances in polymeric membranes for CO<sub>2</sub> capture, *Chin. J. Chem. Eng.* 26 (11) (2018) 2238–2254.
- [31] M. Wakizoe, O.A. Velev, S. Srinivasan, Analysis of Proton Exchange Membrane Fuel cell Performance with alternate membranes, *Electrochimica* 40 (3) (1995) 335–344.
- [32] M.A. Hickner, B.S. Pivovar, The Chemical and Structural Nature of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Properties, *Fuel Cells* 5 (2) (2005) 213–229.
- [33] C. Yang, S. Srinivasan, A.B. Bocarsly, S. Tulyani, J.B. Benziger, A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes, *J. Membr. Sci.* 237 (1–2) (2004) 145–161.
- [34] L. Zeng, T.S. Zhao, L. An, G. Zhao, X.H. Yan, Physicochemical Properties of Alkaline Doped Polybenzimidazole Membranes for Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Membr. Sci.* 493 (2015) 340–348.
- [35] J.D. Kim, Y. Oba, M. Ohnuma, M.S. Jum, Y. Tanaka, T. Mori, Y.W. Choi, Y.G. Yoon, Physico-Chemical Properties of Highly Flexible Temperature Tolerant Anhydrous Nafion-1,2,3-Triazole Blend Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 157 (12) (2010) B1872–B1877.
- [36] R. Solasi, X. Huang, K. Reifsnider, Creep and stress-rupture of Nafion® membranes under controlled environment, *Mech. Mater.* 42 (7) (2010) 678–685.
- [37] R.M.H. Khorasany, A.S. Alavijeh, E. Kjeang, G.G. Wang, R.K.N.D. Rajapakse, Mechanical degradation of fuel cell membranes under fatigue fracture tests, *J. Power Sources* 274 (2015) 1208–1216.
- [38] A.S. Alavijeh, S.V. Venkatesan, R.M.H. Khorasany, W.H.J. Kim, E. Kjeang, Ex-situ tensile fatigue-creep testing: A powerful tool to simulate in-situ mechanical degradation in fuel cells, *J. Power Sources* 312 (2016) 123–127.
- [39] T.T. Aindow, J. O'Neill, Use of mechanical tests to predict durability of polymer fuel cell membranes under humidity cycling, *J. Power Sources* 196 (8) (2011) 3851–3854.
- [40] G. Chen, Q. Lin, S. Chen, X. Chen, In-plane biaxial ratcheting behavior of PVDF UF membrane, *Polym. Test.* 50 (2016) 41–48.
- [41] E.Q. Pang, N. Douglass, A. Behn, M. Winterton, M.J. Rainbow, R.N. Kamal, Tensile and Torsional Structural Properties of the Native Scapholunate Ligament, *J. Hand Surg.* 43 (9) (2018), 864.e1–864.e7.
- [42] L.M.T. Duarte, C.J.T. Pacheco, Open source mechanical testing under the biaxial modality: tension and torsion, *Open Science Framework* (2018), [osf.io/bm7dj](https://osf.io/bm7dj).
- [43] <https://visualstudio.microsoft.com/es/vs/community/>.
- [44] L.M.T. Duarte, G.M.D. Almaraz, C.J.T. Pacheco, Fatigue tests on the proton exchange membrane Nafion 115 (perfluorosulfonic acid) of fuel cells, under the biaxial modality: Tension and torsion, *Mater. Sci. Energy Technol.* 2 (1) (2019) 22–28.
- [45] Y. Li, Experimental studies on the mechanical durability of proton exchange membranes (Ph.D. thesis), Virginia Polytechnic Institute and State University, 2008.

## **7.4 Apéndice D.- Participación en congresos internacionales**



## Fatigue tests on the proton exchange membrane Nafion 115 of fuel cells, under the biaxial modality: tension and torsion

G.M. Domínguez Almaraz<sup>a,1</sup>, L.M. Torres Duarte<sup>a</sup>, C.J. Torres Pacheco<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Santiago Tapia No. 403, Col. Centro, Morelia, Michoacán, 58000, México

<sup>1</sup> E-mail address corresponding author: dalmaraz@umich.mx

### Abstract

Fatigue tests under the biaxial modality: tension and torsion, have been carried out on the membrane Nafion 115 (perfluorosulfonic acid, PFSA). This polymeric material is a principal component for fuel cells as proton exchange membrane; which undergoes mechanical loading of tension and torsion during its industrial life. A self-designed machine has been constructed to obtain the fatigue endurance of this polymeric material under the following testing conditions: one magnitude for the torsion angle, five initial tensile stresses, room temperature, and environmental relative humidity, and all fatigue tests were carried out at the frequency of 1.6 Hz. According the experimental results, fatigue endurance decreases with the increase of the constant tensile stress when the torsion angle remains constant, as well as temperature and relative humidity (both taken at environmental conditions). The fracture surfaces were analyzed by SEM in order to investigate the principal trends of crack initiation and propagation under this modality of biaxial fatigue loading.

**Keywords:** Nafion 115; Fuel cells; Biaxial loading; Fatigue endurance; Fracture surfaces.

### 1. Introduction

Proton exchange membranes (PEM), used in fuel cells have been introduced at the second half of last century [1-3], as electrolytes of new sources for clean renewable energy and electricity production [4]. The physicochemical properties of these materials have been studied around the last 20 years [5, 6], nevertheless, the mechanical properties of PEM have been less analyzed [7, 8].

The PEM of fuel cells may undergo mechanical loading during use, which include tension and torsion; nevertheless, no previous studies have been conducted in this matter in the knowledge of the authors. The durability is one of principal problems for polymers used as PEM; this is related to thermic, physicochemical and mechanical loading [9, 10]. Furthermore, the mechanical behavior of PEM is highly dependent on the loading rate and temperature [11, 12]. Mechanical loading induces damage by sliding, bond rotation and entanglements or cross-links at the scale of polymeric chains [13], and it is well known that elastic modulus and yield strength of PEM decrease notably with temperature and less with humidity [14, 15].

### 2. Testing material and experimental procedure

#### 2.1 Material

Rectangular strips of Nafion 115 were used for experimental loads of tension and torsion; Figure 1 presents the dimensions in mm of this polymeric material.



Figure 1: Dimensions (mm) of the experimental Nafion 115 strip and picture.

*Almaraz et al. / New trends in fatigue and fracture - NT2F18, Lisbon – Portugal*

The main physical and mechanical properties of this polymeric material are listed on Table 1.

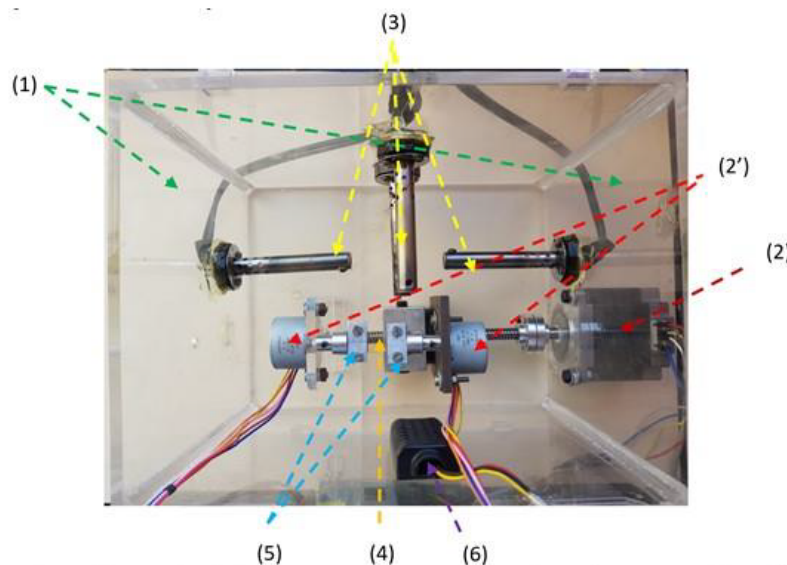
**Table 1:** Main physical-mechanical properties of Nafion 115

Specific Gravity	1.98
Basis Weight	250 g/m <sup>2</sup>
Tensile Modulus (50% RH, 23 °C)	249 MPa
Tensile Strength (50% RH, 23 °C)	43 MPa
Elongation at Break, % (50% RH, 23°C)	225
Tear Resistance – Initial (50% RH, 23°C)	6000 g/mm
Tear Resistance – propagating (50% RH, 23°C)	> 100 g/mm

## 2.2 Experimental procedure and test apparatus

A new self-designed and constructed device was used to carry out the experimental tests; a general description is as follows:

- 1) An acrylic box (1) of dimensions: 20 x 15 x 15 cm as shown in Figure 2, contains different elements destined to carry out the experimental tests.
- 2) Three step motors are employed to impose longitudinal (2) and torsional (2') movement with the precision of  $\pm 4 \mu\text{m}$  in longitudinal motion and  $\pm 0.1$  degrees in torsion.
- 3) Three thermocouple heaters (3) are destined to control temperature during experimental tests, inside the acrylic box.
- 4) A Nafion 115 testing specimen (4) is clamped (10 mm of each side) by the two jaws (5) of the rotation step motors.
- 5) A load cell (not shown), is destined to measure the applied tensile stress on the Nafion 115 strip.
- 6) A temperature and humidity sensor (6) is used to measure the imposed environmental temperature and humidity.



**Figure 2:** Acrylic box and principal elements to carry out tests under tension and torsion on the Nafion 115 strip.

### 3. Experimental results

#### 3.1 Fatigue endurance results.

In Figure 3 are plotted the experimental results of biaxial loading on the Nafion 115 strip. The experimental parameters were: constant torsion angle of 50 degrees (25 degrees induced by the first torsion step motor in one direction and 25 degrees in the opposite direction induced by the second torsion step motor), 25° C of room temperature, relative humidity of 50%, frequency of 1.6 Hz and the loading rate  $R = -1$ . The vertical axis of this graph representing the static tensile stress applied to the Nafion 115 strip and the horizontal axis the number of cycles of fatigue life under the described loading conditions.

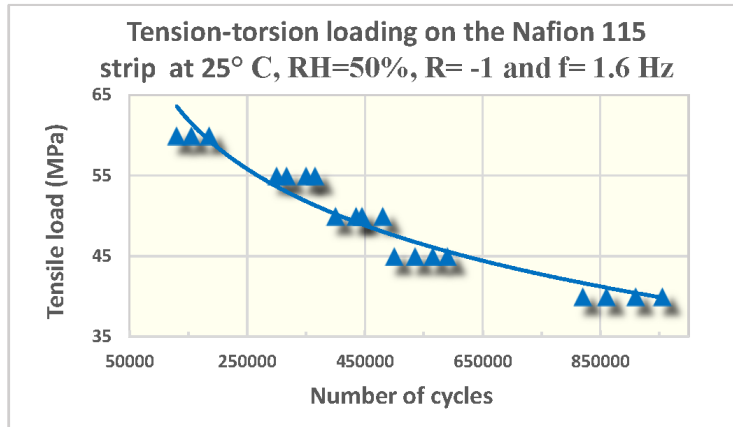


Figure 3: Fatigue endurance results for the Nafion 115 strip, under tension and torsion tests and environmental conditions.

#### 3.2 Fracture of Nafion 115 strip.

In Figure 4 are illustrated the fracture trends under this modality of loading on the polymeric strip. Fracture initiates at one corner of the strip where this polymeric material is attached by the metallic jaws. At this zone is localized the highest stress under the biaxial loading: tension and torsion.

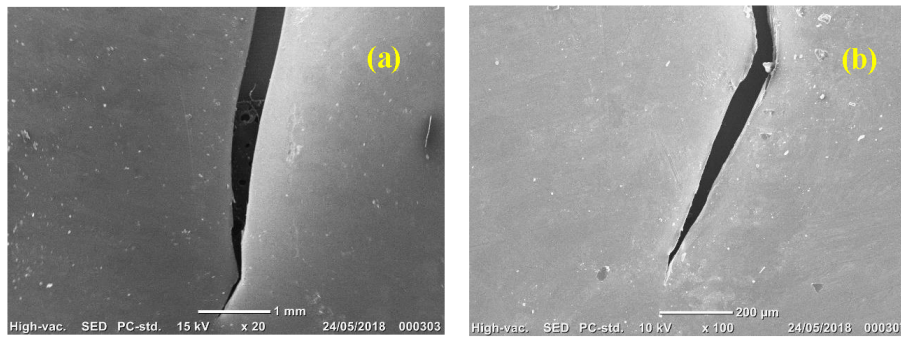


Figure 4: Fracture of the Nafion 115 strip under biaxial loading: tension-torsion.

Fracture initiation is characterized by a crack path quasi perpendicular to tensile stress, Figure 4a; whereas crack propagates with bifurcal path when it attains 3.5 mm of propagation, approximately, Fig. 4b.

*Almaraz et al. / New trends in fatigue and fracture - NT2F18, Lisbon – Portugal*

The last behavior is associated to torsion loading, which induces a variation on the path propagation when crack attains a specific length.

#### 4. Conclusions

The following conclusions may be drawn from this work:

- Fatigue endurance has been obtained for the proton exchange membrane Nafion 115, under biaxial loading: tension and torsion.
- A new testing machine self-designed and constructed was implemented to obtain experimental fatigue results on the Nafion 115 strip, with control of tension and torsion loads, as well as temperature and humidity.
- The first results were obtained for a constant torsion angle, room temperature and relative humidity of 50%, varying only the applied tensile stress.
- Logarithmic regression was used to obtain the tendency curve from the experimental points.
- The dispersion of fatigue endurance results increases as the tensile applied load decreases, for the range of applied tensile stress.
- General trends have been observed for the crack initiation and propagation under the described loading conditions.

#### Acknowledgements

The authors express their special mention of gratitude to CONACYT (The National Council for Science and Technology, Mexico), for the financial support destined to this study by the program grant: CB- 241117-2014. An additional mention of gratitude to the University of Michoacán in Mexico for the received support in the development of this work.

#### References

- [1] B. Millington, D. Shangfeng, B.G. Pollet, *J. of Power Sources* 196(21) (2011) 9013.
- [2] J. S. Lee et al., (2006). *J. of Industrial and Eng. Chemistry*. 12 (2006) 175.
- [3] M. Wakizoe, O.A. Velev, S. Srinivasan, *Electroch. Acta* 40(3) (1995) 335.
- [4] A. Moore, X. Huang, R. Pai, J. Jiang, *Fuel Cells* 1 (2018) 63.
- [5] M.A. Hickner, B.S. Pivovar, *Fuel Cells. Polymer Membranes I*. 5(2) (2005) 213
- [6] Ch. Yang, S. Srinivasan, A.B. Bocarsly, S. Tulyani, J.B. Benziger, *J. of Membrane Science* 237 (2004) 145
- [7] R.M.H. Khorasany, A.S. Alavijeh, E. Kjeang, G.G. Wang, *J. of Power Sources* 274 (2015) 1208.
- [8] A.S. Alavijeh, S.V. Venkatesan, R.M.H. Khorasany, W.H.J. Kim, E. Kjeang, *J. of Power Sources* 312 (2016) 123.
- [9] A. El-Kharouf, A. Chandan, B. G. Pollet, *J. Energy Institute* 85 (4) (2012) 188.
- [10] J. H. Liao, Q. F. Li, H. C. Rudbeck, J. O. Jensen, A. Chromik, N. J. Bjerrum, J. Keres, W. Xing, *Fuel Cells* 11(6) (2011) 745.
- [11] F. Chen, Y. Yu, Y. Gao, *Fuel Cells* 17 (5) (2017) 662.
- [12] T. Zhang, P. Wang, H. Chen, P. Pei, *Applied Energy* 223 (2018) 249.
- [13] M.M. Caruso, D.A. Douglas, Q. Shen, S.A. Odoni, N.R. Sottos, R.S. White, J.S. Moore, *Chemical Reviews* 109 (11) (2009) 5755.
- [14] M.B. Satterfield, P.W. Majsarik, H. Ota, J.B. Benzinger, A.B. Bocarsly, *J. of Polymer Science-B: Polymer Physics* 44 (16) (2006) 2327.
- [15] A.S. Alavijeh, M.A. Goulet, R.M.H. Khorasany, J. Ghataourah, C. Lim, M. Lauritzen, E. Kjeang, G.G. Wang, R.K.N.D. Rajapakse, *Fuel Cells* 15 (2015) 204.





August 2018

**TO WHOM IT MAY CONCERN**

P r e s e n t

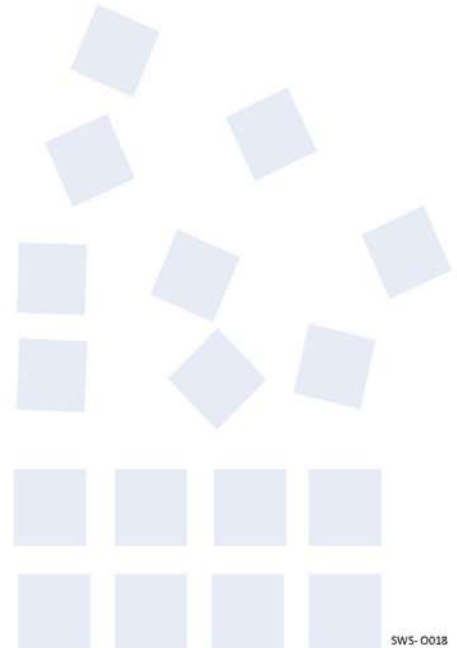
This is to certify that *Gonzalo M. Dominguez Almaraz, Luis Miguel Torres Duarte, C. Jesús Torres Pacheco* presented the contribution: **TORSION FATIGUE TESTS ON THE PROTON EXCHANGE MEMBRANE NAFION 115 , USED IN FUEL CELLS** as **Oral** modality, in the Advanced Defense Materials Workshop Symposium at the XXVII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 19th to 24th, 2018.

Sincerely,



Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

*Claudia Gutiérrez-Wing*  
President





August 2019

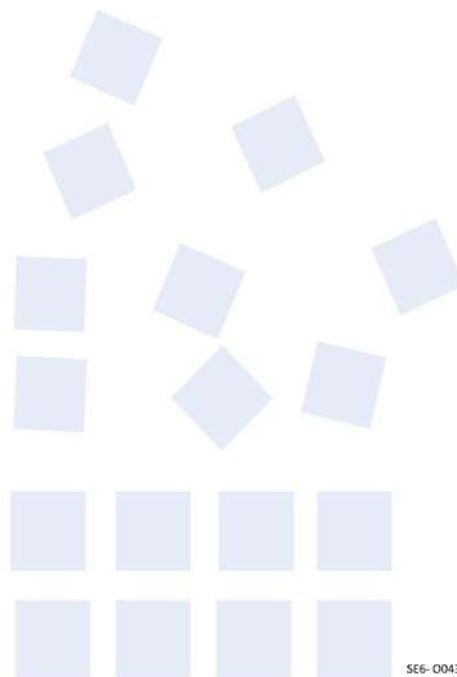
**TO WHOM IT MAY CONCERN**

P r e s e n t

This is to certify that *Gonzalo M. Dominguez Almaraz, Luis M. Torres Duarte, Christian J. Torres Pacheco, Ishvari F. Zuñiga Tello* presented the contribution: **DESIGN AND CONSTRUCTION OF A BIAxIAL DEVICE WORKING IN TENSION AND TORSION, DESTINED TO THIN MEMBRANES.** as **Oral** modality, in the Advanced Structural Materials: Mechanics, Properties and Applications Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Sincerely,

**Heberto Balmori Ramirez**  
*President*



SE6-0043

Paper ID: RF-ICSETSAND-20079-5049



**RESEARCHFORA**

International Conference on  
Science, Engineering & Technology

# Certificate

This is to certify that *L.M. Torres Duarte* has presented a paper entitled "*Construction of a Machine for Biaxial Mechanical Tests: Tension and Torsion, Destined to Membrane Materials*" at the International Conference on Science, Engineering & Technology (ICSET) held in San Diego, USA on 20<sup>th</sup>-21<sup>st</sup> July 2019.



*Chairman*  
Researchfora

## CONSTRUCTION OF A MACHINE FOR BIAxIAL MECHANICAL TESTS: TENSION AND TORSION, DESTINED TO MEMBRANE MATERIALS

<sup>1</sup>L.M. TORRES DUARTE, <sup>2</sup>G.M. DOMINGUEZ ALMARAZ, <sup>3</sup>C.J. TORRES PACHECO, <sup>4</sup>L.F. ZUNIGA TELLO

<sup>1,2,3,4</sup>Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Santiago Tapia No. 403, Col. Centro, Morelia, Michoacán, 58000, México.  
E-mail: <sup>1</sup>ing.lmtd@gmail.com, <sup>2</sup>dalmaraz@umich.mx, <sup>3</sup>cjesustp@gmail.com, <sup>4</sup>isfernanda@hotmail.com

**Abstract-** A self-designed and constructed machine destined to biaxial tension-torsion tests (MBTT), has been developed. This machine is destined to carry out tests under this modality of loading on membranes with the thickness from 50 to 1500 Dm. Control of this machine is implemented by the software Arduino 1.8.1, which is an open, easy and reliable software. Detailed description of the machine's elements is included and the listing of the control Arduino program is developed. The technical capacities of this machine are: from 1 to 70 MPa of tension load and up to 180 degrees of torsion, from room temperature to 80° C, and environmental to saturated humidity. In order to validate this testing machine, tests are obtained on the Nafion 115 material used as proton exchange membrane in the fuel cells, which thickness is 127 µm. These first experimental tests were obtained under the following conditions: room temperature (22-25° C), environmental humidity (50-55%), tension loading of: 40, 45, 50, 55 and 60 MPa, and a constant torsion angle of 50°. Experimental results show the capacity and reliability of this machine, which are discussed in the last section of this paper, together with general comment of these first results.

**Keywords-** Biaxial Mode, Tension, Torsion, Membranes.

### I. INTRODUCTION

Concerning the testing material used in this machine for the first test: Nafion 115; this is a polymer membrane. These materials have been used the last decades in a widely number of applications, such as: building material, electricity, separation and filtration process and others. All these applications are involved with their mechanical properties, such as: tensile strength and fatigue [18]. One common application of membranes is the polymer membranes used as electrolyte (proton exchange membranes) in fuel cells for electrical energy production; furthermore, the polymeric membranes can be also used as ultra-filtration membranes (desalination, water reuse, gases capture, and so on) [1], [2], [3], [4]. Currently, there are constant researches to improve the chemical and electro-chemical stability, mechanical strength, manufacturing costs, and so on. Polymer membranes have been more studied respect its chemical and electro-chemical properties [5], [6], [7], [8], [9]; however, the mechanical properties have been relatively less studied [10], [11], [12], [13]. With aim to investigate the mechanical properties of membranes under the tension-torsion modality, the present work is focused on the design and construction of a machine for mechanical testing under the described modality, of membranes.

There are already devices used for mechanical testing on polymer membranes such as the described by Roham et al. They subject under tension polymer

membranes of Nafion (perfluorosulfonic acid) with controlled environment. However, the equipment described in this work is not accessible and do not use an open source technology [28].

Others investigations on membranes under mechanical testing (subject to tension) are the research carried out by Ramin et al and Aindow et al [11], [12], [13]. In the last work, is reported the strength of the membrane under cyclic loading. The experiments were performed using a Dynamic Mechanical Analyzer (TA instruments Q800 DMA) with humidity accessory. This equipment presents advantages; however, there are also disadvantages such as the restricted accessibility and, ones again, not an open source technology.

Another device used for testing in membranes is the developed by Gang et al [14]. They carried out testing in polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration (UF) membranes. This type of membrane is used in chemical industry, food, water treatment, and so on. The developed device subject membranes PVDF under biaxial tension: the load tensions are in longitudinal and transversal direction, then, specimens are in cruciform shape. The device used in these experiments could be more accessible than the described previously; nevertheless, it does not have torsion modality or environment control.

Finally, reported research using a developed device for experimental tests in the modality of tension and

torsion (not used in membranes), is attributed to Eric Q. P. et al [15]. They performed mechanical tests under the mentioned modality to the scapholunate interosseous ligament (SLIL), in order to study and evaluate the cyclic torsional and tensile properties of the native SLIL. Nevertheless, this device does not have the capacity for environmental control, neither is conditioned to test in membranes.

According to the knowledge of the authors and the bibliography reported, there are not a device that has the characteristics of the device presented in this work. The principal characteristics of this machine are as follows: mechanical controlled testing in biaxial modality tension-torsion for membranes, open sources technologies and environmental control. For these reasons, the device present in this work is assumed innovative and original.

**II. MATERIALS AND METHODS**

The design methodology used for this device is based on the following characteristics; use FOSS and FOSH (for programming and control), accessible components, easy design and programming.

The device is designed considering environmental control parameters: temperature and environmental humidity; then, the assembly of some components used for the device are inside of an acrylic box (camera for environmental control); this allowing easier control for the mentioned parameters.

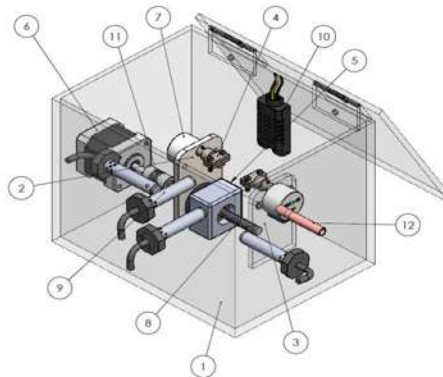
**2.1 Mechanical architecture**

When a new equipment that is not commercially available on the market is going to be designed, in most cases, it is necessary to design the components that will be used in the prototype. All the mechatronics elements used in this device (MBTT), both: designed and commercially components, are modeled in a Computer Assisted Design (CAD) software (SolidWorks 2017). Designed and commercially components are showed in the general assembly (Fig.1). The principal components of the developed testing machine are shown below.

1. An acrylic box of dimensions: 20 x 15 x 15 cm<sup>3</sup> as shown in Fig. 1, in this box are most of the components necessities for carrying out the experiments.
2. Two plates to support step motors used for torsional motion, shown in Fig. 1. One plate is fixed and the other is a mobile.
3. Two jaws to subject the membrane specimens. These components were manufacturing in CNC lathe, the manufacturing material is aluminum

and it is designed for specimens of 10 mm of width.

4. One bearing of aluminum manufactured in CNC lathe, shown in Fig. 1.
5. A bi-polar step motor NEMA 23 with a holding torque of 13 Kg-cm (180 oz-in), 200 steps per revolution and a precision of ± 4 μm in longitudinal motion. This motor is the responsible for impose tension load in the membranes under study. This element is also shown in the assembly of Fig. 1.
6. Two step motors 28BYJ-48 with a precision of ±0.1 degrees; these are the responsible of impose torsion in the membranes.
7. An ACME thread spindle with 8 mm of diameter.
8. Four thermocouple heaters for controlling the temperature inside the acrylic box.
9. A temperature and relative humidity sensor DHT21.
10. Coupling 8 mm to 8 mm.
11. Pipe for introduce the humidity.
12. Ultrasonic humidifier 24V model HUM-24, humidity generation 400 ml/h, continuous work of 10 hrs/day



**Fig. 1. Assembly of the device for biaxial: tension-torsion tests**

Number of component	Component	Quantity
1	Acrylic box	1
2	Mobile plate	1
3	Fixed plate	1
4	Jaws	2
5	Bearing	1
6	Step Motor NEMA 23	1
7	Step motors 28BYJ-48	2
8	Spindle	1
9	Thermocouple heaters	4
10	Temperature and humidity sensor	1
11	Coupling	1

12	Tube for humidity	1
----	-------------------	---

Table 1. General listing of mechatronic components of the MBTT

### 2.2 Electronic architecture

Fig. 1 shows a general assembly of the device tests, where is shown mechanical and electrical parts. However, is not shown all electric elements. In Fig.2 is

shown the circuit diagram with all the electric components used for the device tests. Some components shown are: microcontroller, step motors 28BYJ-48 (with control drivers ULN2003), step motor NEMA 23, thermocouple heaters, Ultrasonic humidifier and so on.

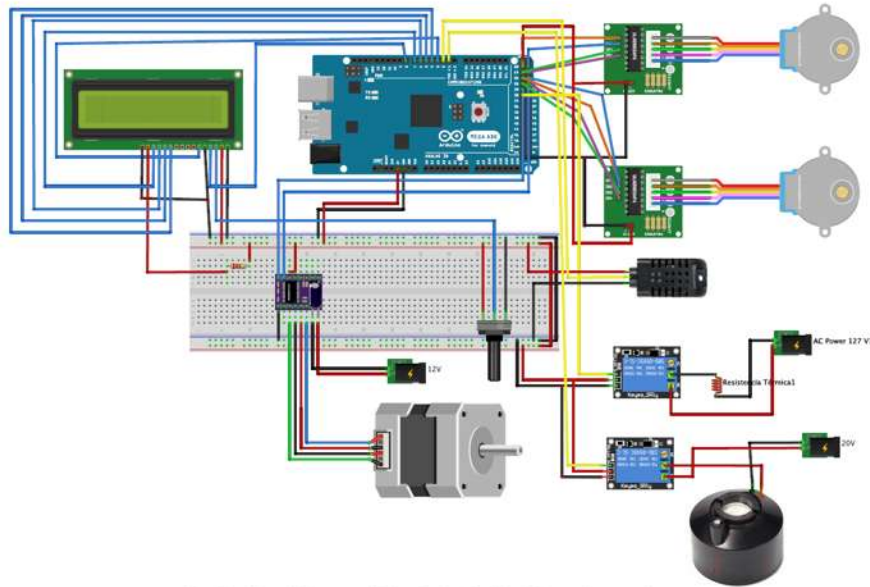


Fig. 2. Circuit diagram of the device for biaxial: tension-torsion tests

### 2.3 Software architecture

The control system used for the device MBTT runs in a file written in the software Arduino. In which, the user types the instructions. The code is written for different test modes like: oscillate the two motors used for torsion, oscillate each individual motor, move independent motors. The code is available on the Open Science Framework [16]

### 2.4 Calibration of tension motor

The motor NEMA 23 is the responsible to induce tension on the membrane, which is linked to the steps of the motor. The motor rotates 200 steps to complete a twist of 360 degrees, this generate a linear movement of 8 mm. In others words, the motor rotates  $1.8^\circ$  per step or it moves  $40 \mu\text{m}$  in linear displacement. The code written in Arduino is for controlling the steps of the motor, which are linked to the stress generated when the membrane is stretched (the displacement generated per step).

To make sure we have a good control of tension, it is verified the real displacement of the motor NEMA 23 (theoretically  $40 \mu\text{m}$  per step). This is checked by an inductive proximity sensor, the results showed a linear displacement of  $22 \mu\text{m}$  per step. To obtain the stress

generated per step, is carry out a numerical simulation in the software ANSYS 16.2. The results obtained indicates 6.2 MPa of stress per step ( $22 \mu\text{m}$ ). The algorithm for all the control used in the device MBTT is shown below. And in Fig. 3, is shown the Flowchart for the general programming logic used in the MBTT

1. Set variables with the physical configuration of the system (speed, steps per revolution of the motor and variables of the system control, humidity, temperature, movement parameter, parameter value, counter and displacement).
2. Set variables with the configuration of the Arduino microprocessor (reading delay of the serial port, output pins and data entry).
3. If the user does not finish the program, continue execution.
4. Write the temperature and humidity values.
5. Read parameter and movement value.
6. Convert the value of movement to number of steps of the engine.
7. If the movement is oscillation of both motors execute steps from 8 to 16.
8. Set initial sense and step counter to zero.
9. Start motors.

10. If the oscillation stops, turn off motors and return to step 3.
11. If the step counter is less than the number of steps to be taken.
12. Turn motors in the initial direction and increase the step counter by one.
13. If the step counter is greater than or equal to the number of steps.
14. Change the rotation direction of the motors.
15. Set counter steps to zero.
16. Return to step 10.
17. If the movement is tension, execute step 18 to 24.
18. Set the initial sense and step counter to zero.
19. If the step counter is less than the number of steps to move
20. Move the motor in the indicated direction
21. Increase the counter in one
22. Return to step 19
23. If the step counter is greater than or equal to the number of steps to be moved
24. Return to step 3
25. If the movement is oscillation of a single motor
26. Execute steps 8 through 16 for a single motor.
27. If the user ends the program, go to step
28. End of program.

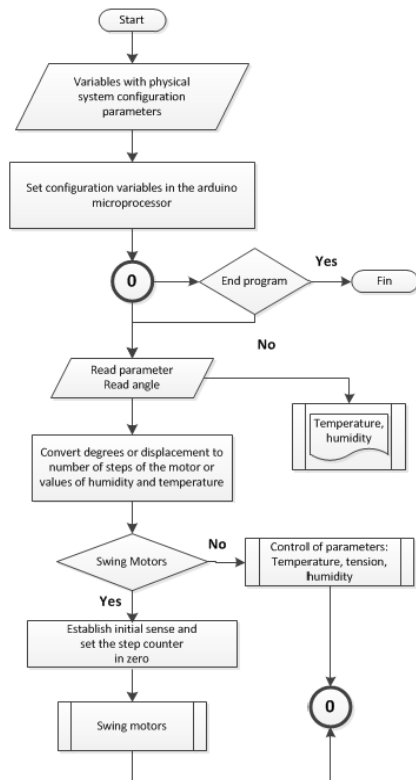


Fig. 3. Flowchart showing the general programming logic used in the MBTT

### III. RESULTS

To validate the operation of the MBTT were performed experiments on a proton exchange membrane Nafion 115 that are used as an electrolyte in fuel cells for electric energy generation. Fig. 4 shows dimensions of Nafion 115 strip used for the experimentation. And in Fig. 5 is shown a top view of the built MBTT.

The conditions which were performed the tests are to: environmental conditions (temperate 22-25 °C and relative humidity 50-55%), frequency of 1.2 Hz, tensions were varied from 40 to 60 MPa, the torsion angle was a constant value of 50 degrees (rotating 25 degrees for both side of the membrane). The results obtained using the MBTT were favorable, they were published in a science journal (for more information see the work presented by Luis M. et al [17].

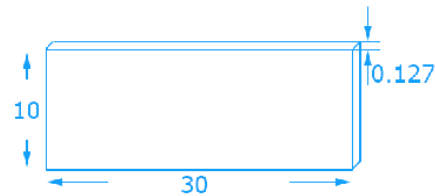


Fig. 4. Dimensions (mm) and specimen of Nafion 115 used in the experiments

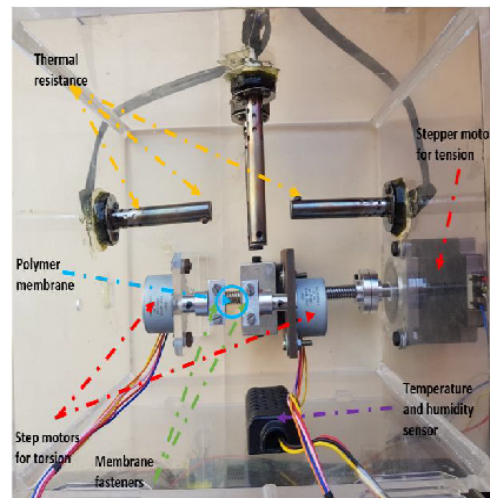


Fig. 5. Top view of the built MBTT

The design was simple but efficient, the elements used are easy to get. The device worked well during the different tests, all the elements responded to the control system. Some inconveniences could be the time spent to change the specimens for different tests and the time takes to increase the temperature inside the acrylic box.

Due to the fact that the device is a new design, there are not published results in membranes under the described conditions to compare the result. However, the result obtained using the built device are shown in Fig. 6.

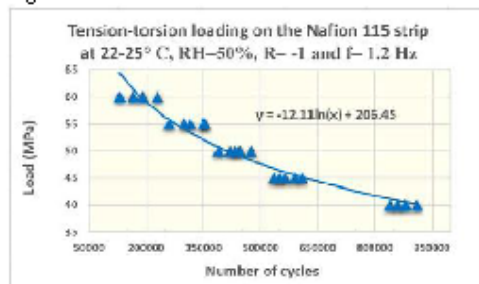


Fig. 6. Fatigue endurance results for the Nafion 115 strip, under biaxial tension and torsion tests and environmental conditions

#### IV. CONCLUSION

It is developed an innovate device for mechanical tests in membranes under the modality biaxial tension: torsion. Furthermore, the device has environmental parameters control (temperature and relative humidity).

The design is simple and is built with a low cost, most of the elements are commercially available and inexpensive.

An interface is developed to a better interaction between the user and the device (MBTT)

All the code for the system control is written in a free and open source software (Arduino), the code is available on the Open Science Framework.

With the built device tests were performed to find the fatigue endurance for the membrane of Nafion 115 used in fuel cells.

#### REFERENCE

[1] S. M. Jawad Zaidi, Takeshi Matsura, *Polymer Membranes for Fuel Cells*. Springer. 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-73532-0>

[2] Felix N. B. Mirono Inaba Thomas J. S. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Springer. 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-85536-3>

[3] Dawid M. W. Sudip C, Emily W. T, Megan H. P, Christopher B, Savvina L, Leila K, Anne M. M, Andrea A, Abbas G, Lokesh P, Padhyek, Shane A, Snyder J, Stefano C, Chad D. V, Hassan A. A, John H, Lienhard V, A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. *Progress in Polymer Science*. 2018;81:209-237. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004>

[4] Yang H, W.S. Winston H. Recent advances in polymeric membranes for CO<sub>2</sub> capture. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.010>

[5] Masanobu W, Omourtay A. V, Supramaniam S. Analysis of Proton Exchange Membrane Fuel cell Performance with alternate membranes. *Electrochimica*. (1995);40(3):335-344. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00269-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00269-7)

[6] M. A. Hickner, B. S. Pivovar. *Fuel Cells: Polymer Membranes*. 2005;5(2):213-229. <https://doi.org/10.1002/fuce.200400064>

[7] Chris Y, S. Srinivasan, A. B. Bocarsly, S. Tubyani, J. B. Benziger. A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes. *Journal of Membrane Science*. 2004;237:145-161. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.03.009>

[8] L. Zeng, T. S. Zhao, L. An, G. Zhao, X. H. Yan. Physicochemical Properties of Alkaline Doped Polybenzimidazole Membranes for Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Membrane Science*. 2015;493:340-348. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.06.013>

[9] Je-D. K, Yojiro O, Masato O, Mura-S. J, Yoshinori T, Toshiyuki M, Young-W C, Young-G. Y. Physico-Chemical Properties of Highly Flexible Temperature Tolerant Anhydrous Nafion-1,2,3-Triazole Blend Membranes. *J. Electrochem. Soc*. 2010; 157(12): B1872-B1877

[10] Roham S, Xinyu H, Kenneth R. Creep and stress-rupture of Nafion® membranes under controlled environment. *Mechanics of Materials*. 2010;42(7):678-685. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2010.04.005>

[11] Ramin M.H.K, Alireza S. A., Erik K, G. G. Wang, R. K. N. D. Rajapakse. Mechanical degradation of fuel cell membranes under fatigue fracture tests. *Journal of Power Sources*. 2015;274:1208-1216. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.135>

[12] Alireza S. A, S. V. Venkatesan, R. M. H. Khorasany, W. H. J. Kim, E. Kjeang. Ex-situ tensile fatigue-creep testing: A powerful tool to simulate in-situ mechanical degradation in fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2016;312:123-127. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.053>

[13] T. T. Aindow, J. O' Neill. Use of mechanical tests to predict durability of polymer fuel cell membranes under humidity cycling. *Journal of Power Sources*. 2011;196(8):3851-3854. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.031>

[14] Gang C, Qiang L, Shan C, Xu C. In-phase biaxial ratcheting behavior of PVDF UF membrane. *Polymer Testing*. 2016;50:41-48. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.12.003>

[15] Eric Q. P, Nathan D, Anthony B, Matthew W, Michael R, Robin N. K. Tensile and Torsional Structural Properties of the Native Scapholunate Ligament. *The Journal of Hand Surgery*. 2018;43(9):864.e1-864.e7. <https://doi.org/10.1016/j.jhsa.2018.01.004>

[16] Duarte, L. M. T., & Pacheco, C. J. T. (2018, November 13). Open source mechanical testing under the biaxial modality: tension and torsion. Retrieved from [osf.io/bm7dj](https://osf.io/bm7dj)

[17] Torres Duarte, L. M., Domínguez Almaraz, G. M., & Torres Pacheco, C. J. (2019). Fatigue tests on the proton exchange membrane Nafion 115 (perfluorosulfonic acid) of fuel cells, under the biaxial modality: Tension and torsion. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(1), 22-38. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.10.002>

\*\*\*

7.5 Apéndice E.- Factura de compra de membranas de Nafion



1902 Pinon, Suite B  
College Station, TX 77845  
P: +1 979 703 1925  
sales@fuelcellstore.com

Sales Receipt

Date	Sale No.
1/9/2019	12559

Sold To
Universidad Michoacana De San Nicolas De Santiago Tapia #403 Col. Centro Morelia, Michoacan 58000 Mexico

Ship To
Luis Miguel Torres Duarte 6505 Westheimer Rd #237 Houston, Texas 77075

PO Number	Ship Via	Tracking #	Payment Method	Check/Card No.	Rep
	UPS	1Z350V070353457027		Stipe	
Description			Qty	Rate	Amount
Nafion 1110 - 15 x 15			1	99.00	99.00T
Nafion 115 - 30 x 30			1	174.00	174.00T
Nafion 212 - 30 x 30			1	128.00	128.00T
Shipping/Handling			1	22.00	22.00T
Payment information: JP Morgan Chase SWIFT: CHASUS33 Account: 120778797			1	30.00	30.00
				<b>Subtotal</b>	\$453.00
				<b>Sales Tax (0.0%)</b>	\$0.00
				<b>Total (USD)</b>	\$453.00