

# **PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS A NIVEL MICRO Y MACRO CONSIDERANDO DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA**

Por

Juan C. Obando Fuertes

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS  
EN  
INGENIERÍA CIVIL**

**UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO  
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ  
JUNIO 2009**

Aprobada por:

\_\_\_\_\_  
Felipe J. Acosta, Ph.D.  
Miembro, Comité Graduado

\_\_\_\_\_  
Fecha

\_\_\_\_\_  
Luis A. Godoy, Ph.D.  
Miembro, Comité Graduado

\_\_\_\_\_  
Fecha

\_\_\_\_\_  
Miguel A. Pando, Ph.D.  
Presidente, Comité Graduado

\_\_\_\_\_  
Fecha

\_\_\_\_\_  
Jay Banerjee, Ph.D.  
Representante de la Escuela Graduada

\_\_\_\_\_  
Fecha

\_\_\_\_\_  
Ismael Pagán Trinidad, M.Sc.  
Director del Departamento de  
Ingeniería Civil y Agrimensura

\_\_\_\_\_  
Fecha

## **ABSTRACT**

Glass fiber reinforced polymers (GFRP) are widely used in civil engineering applications, however they are still not considered a main stream material. This is believed to be related to its relatively high cost and insufficient reliable data on its long term behavior and durability when exposed to environmental conditions. Considerable research efforts have been devoted to the study of durability of GFRP composites, the majority of these studies have been phenomenological in nature and a clear understanding of this complex issue has still not been achieved. This thesis involves a study of hygrothermal durability at the micro and macro levels. The results obtained show degradation of the 3 material types investigated and that the E-glass fiber composite degradation is greater than the vinylester resin degradation. This greater degradation was found to be related to the presence of localized damage near the interface between the fiber and resin matrix in the composite.

## **RESUMEN**

Los materiales compuestos de fibra de vidrio y matriz polimérica son ampliamente utilizados en aplicaciones de ingeniería civil, sin embargo aún no son considerados como materiales principales. Esto está relacionado a su relativo alto costo e incertidumbre en su comportamiento a largo plazo cuando son expuestos a condiciones ambientales. La mayoría de los estudios existentes relacionados con este tema han sido fenomenológicos y todavía no se ha desarrollado un claro entendimiento de este asunto. Esta tesis involucra un estudio de durabilidad detallado de materiales compuestos y de resina vinylester cuando son expuestos a humedad. Los resultados obtenidos muestran degradación de los tres materiales investigados y además que la degradación en los materiales compuestos es más grande que en la resina. Se encontró que la diferencia en las degradaciones está relacionada con la presencia de daño localizado en zonas cercanas a la interface entre la fibra y la resina del compuesto.

# AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme permitido culminar este trabajo, por estar presente en todo momento, evidenciando su grandeza, por todas las vivencias durante estos últimos años que han contribuido a mi crecimiento personal

A mi familia, por su amor y apoyo incondicional, especialmente a mi madre María, mi padre Fabio, mi hermano Fabio y mi hermanita Rosita

A mi comité graduado, especialmente al Profesor Miguel A. Pando por haber confiado en mí, por sus consejos, enseñanzas y colaboración a lo largo de todo este proceso

A los profesores con los que tuve la oportunidad de compartir un salón de clase y a los profesores que me colaboraron con sugerencias e ideas para el desarrollo de este trabajo

Al apoyo económico del DoD (Department of Defense) y al apoyo económico institucional de la Universidad de Puerto Rico

Al profesor Jack Lesko y a su grupo de trabajo por facilitarnos las labores en la universidad de Virginia Tech y permitirnos elaborar el material con el cual se desarrollo este trabajo

A mis compañeras del proyecto de investigación, por haber compartido como equipo en el desarrollo del proyecto al cual pertenece esta tesis

Al profesor Carlos Ariel por la motivación de seguir con estudios graduados

A mi novia Claudia por su importante presencia en el desarrollo de este logro

A mis amigos que de una u otra forma contribuyeron en el desarrollo de mi maestría y a todo el personal administrativo de Ingeniería Civil

# TABLA DE CONTENIDO

	Página
Abstract .....	ii
Resumen .....	iii
AGRADECIMIENTOS .....	iv
LISTA DE TABLAS .....	vii
LISTA DE FIGURAS .....	x
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 MOTIVACIÓN .....	1
1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN .....	2
1.3 ORGANIZACIÓN DEL DOCUMENTO .....	3
<b>2 REVISIÓN DE LITERATURA.....</b>	<b>5</b>
2.1 INTRODUCCIÓN .....	5
2.2 DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA DE MATERIALES COMPUESTOS A NIVEL MACRO .....	5
2.3 EFECTOS DE HUMEDAD EN DURABILIDAD DE RESINAS .....	13
2.4 ESTUDIOS ANALÍTICOS DE DIFUSIÓN DE HUMEDAD EN MATERIALES COMPUESTOS .....	15
2.5 RESUMEN DEL CAPÍTULO.....	21
<b>3 MATERIALES Y METODOLOGÍA .....</b>	<b>22</b>
3.1 INTRODUCCIÓN .....	22
3.2 MATERIALES .....	22
3.2.1 Resina Vinylester .....	22
3.2.1.1 Datos generales de la resina .....	22
3.2.1.2 Proceso de fabricación de la resina.....	23
3.2.2 Material Compuesto Unidireccional y Bidireccional.....	26
3.2.2.1 Datos de la fibra .....	26
3.2.2.2 Datos de la resina .....	27
3.2.2.3 Proceso de fabricación.....	28
3.3 METODOLOGÍA .....	32
3.3.1 Técnicas y Mediciones .....	32
3.3.1.1 Tanques de envejecimiento higrotérmico.....	32
3.3.1.2 Curvas de absorción de humedad de los distintos materiales .....	35
3.3.1.2.1 Teoría de difusión de Fick .....	36
3.3.1.2.2 Teoría de difusión de Langmuirian.....	37
3.3.1.3 Simulación de la difusión de humedad utilizando el método de elementos finitos.....	39
3.3.1.4 Pruebas de tensión.....	39
3.3.1.5 Ensayo de análisis dinámico mecánico (DMA).....	41
3.3.1.5.1 Introducción.....	41
3.3.1.6 Pruebas de microindentación.....	45
3.3.1.6.1 Procedimiento prueba de microindentación.....	47
<b>4 EVALUACIÓN DE DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA A NIVEL MACRO .....</b>	<b>49</b>
4.1 INTRODUCCIÓN .....	49
4.2 DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA MACRO DE LA RESINA VINYLESTER .....	49

4.2.1	Curvas de Absorción de Humedad Global.....	49
4.2.1.1	Características generales de absorción de humedad .....	49
4.2.1.2	Coefficientes de difusión .....	51
4.2.2	Degradación de propiedades de tensión.....	52
4.2.3	Degradación macro de los ensayos de DMA .....	58
4.3	DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA MACRO DEL COMPUESTO UNIDIRECCIONAL.....	62
4.3.1	Curvas de Absorción de Humedad Global.....	62
4.3.1.1	Características generales de absorción de humedad .....	62
4.3.2	Degradación de propiedades de tensión.....	64
4.3.3	Análisis Mecánico Dinámico DMA .....	69
4.4	RESULTADOS EN COMPUESTO BIDIRECCIONAL .....	72
4.4.1	Curvas de Absorción de Humedad .....	72
4.4.2	Pruebas de Tensión.....	74
4.4.3	Análisis Mecánico Dinámico DMA .....	78
5	EVALUACIÓN DE DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA A NIVEL MICRO .....	81
5.1	INTRODUCCIÓN .....	81
5.2	METODOLOGÍA PARA EVALUACIÓN MICRO .....	81
5.2.1	Relación Entre Microdureza y Módulo de Elasticidad .....	83
5.2.2	Evaluación de la Humedad Local .....	86
5.3	DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA .....	87
5.3.1	Degradación Micro de la Resina.....	87
5.3.2	Degradación Micro del Compuesto Bidireccional.....	94
5.4	DISCUSIÓN DE RESULTADOS CON ENFOQUE MIXTO A NIVELES MACRO Y MICRO.....	100
6	RESUMEN, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	104
6.1	RESUMEN.....	104
6.2	DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES .....	105
6.3	RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS .....	108
7	REFERENCIAS.....	110
APÉNDICE A - RESULTADOS DETALLADOS DE LA PRUEBA A TENSIÓN EN RESINA, COMPUESTO UNIDIRECCIONAL Y COMPUESTO BIDIRECCIONAL .....		114
APÉNDICE B - RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DE LA ABSORCIÓN DE HUMEDAD UTILIZANDO FEM PARA SECCIONES RECTANGULARES DE DIFERENTES RELACIONES ANCHO ESPESOR.....		131
APÉNDICE C - MICROGRAFÍAS SEM DE LOS COMPUESTOS UNIDIRECCIONAL, BIDIRECCIONAL Y RESINA VINYLESTER .....		136

# LISTA DE TABLAS

<b>Tablas</b>	<b>Página</b>
Tabla 2.1 Resumen de estudios experimentales fenomenológicos de durabilidad de compuestos a nivel macro .....	8
Tabla 2.2 Resumen de estudios experimentales de durabilidad higrotérmica de resina sola bajo los efectos de la humedad .....	14
Tabla 2.3: Resumen de artículos relacionados a estudios analíticos de difusión en materiales compuestos.....	16
Tabla 3.1 Valores típicos de las propiedades de la resina vinylester 8084 luego de postcurada según el fabricante <sup>(1)</sup> .....	23
Tabla 3.2 Aditivos utilizados para la elaboración de la resina vinylester 8084.....	24
Tabla 3.3 Gravedad específica y densidad de resina vinylester.....	26
Tabla 3.4 Características de la fibra de vidrio unidireccional <sup>(1)</sup> .....	27
Tabla 3.5 Características de la fibra de vidrio bidireccional <sup>(1)</sup> .....	27
Tabla 3.6 Gravedad específica, densidad y volumen de fibra del compuesto unidireccional	30
Tabla 3.7 Gravedad específica, densidad y volumen de fibra del compuesto bidireccional ..	30
Tabla 3.8 Dimensiones del material sumergido que se uso para realizar la prueba de DMA	43
Tabla 3.9 Dimensiones finales de las probetas para realizar el ensayo de DMA en material compuesto y resina.....	43
Tabla 4.1 Efecto de la humedad en las propiedades a tensión en resina vinylester sumergida en agua destilada a 40°C durante 55, 104, 211 y 392 días .....	53
Tabla 4.2 Efectos de la humedad en las propiedades a tensión del compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 57, 102, 206 y 410 días.....	65
Tabla 4.3 Efectos de la humedad en las propiedades a tensión del compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 0, 57, 102, 206 y 410 días.....	75

Tabla 5.1 Coeficientes de difusión y humedades de saturación .....	87
Tabla A.1 Resultados de los ensayos a tensión en resina sin envejecimiento .....	115
Tabla A.2 Valores de los ensayos a tensión en resina después de 55 días de envejecimiento .....	115
Tabla A.3 Valores de los ensayos a tensión en resina después de 104 días de envejecimiento .....	116
Tabla A.4 Valores de los ensayos a tensión en resina después de 211 días de envejecimiento .....	117
Tabla A.5 Valores de los ensayos a tensión en resina después de 392 días de envejecimiento .....	118
Tabla A.6 Valores de los ensayos a tensión en compuesto unidireccional sin envejecimiento .....	120
Tabla A.7 Valores de los ensayos a tensión en compuesto unidireccional después de 52 días de envejecimiento .....	121
Tabla A.8 Valores de los ensayos a tensión en compuesto unidireccional después de 102 días de envejecimiento .....	122
Tabla A.9 Valores de los ensayos a tensión en compuesto unidireccional después de 211 días de envejecimiento .....	123
Tabla A.10 Valores de los ensayos a tensión en compuesto unidireccional después de 312 días de envejecimiento .....	124
Tabla A.11 Valores de los ensayos a tensión en compuesto unidireccional después de 430 días de envejecimiento .....	125
Tabla A.12 Valores de los ensayos a tensión en compuesto bidireccional sin envejecimiento .....	126
Tabla A.13 Valores de los ensayos a tensión en compuesto bidireccional después de 52 días de envejecimiento .....	126
Tabla A.14 Valores de los ensayos a tensión en compuesto bidireccional después de 102 días de envejecimiento .....	127

Tabla A.15 Valores de los ensayos a tensión en compuesto bidireccional después de 211 días de envejecimiento .....	128
Tabla A.16 Valores de los ensayos a tensión en compuesto bidireccional después de 312 días de envejecimiento .....	128
Tabla A.17 Valores de los ensayos a tensión en compuesto bidireccional después de 430 días de envejecimiento .....	129

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figuras</b>	<b>Página</b>
Figura 2.1 Ejemplo de degradación de resistencia a la tensión de un material compuesto sumergido en agua destilada (adaptado de Kajorncheappunngam 1999).....	6
Figura 2.2 Ejemplo de degradación de la resistencia de un compuesto sumergido en agua desionizada (Adaptado de Helbling y Karbhari, 2004) .....	12
Figura 2.3 Celda unitaria utilizada por Aditya y Sinha (1994) para analizar difusión de humedad en compuestos .....	19
Figura 2.4 Comparación entre una ecuación analítica y datos experimentales de humedad para un compuesto. (Adaptado de Shen y Springer, 1975).....	20
Figura 3.1 Fotos mostrando el proceso de fabricación de la resina .....	24
Figura 3.2 Régimen de temperatura aplicado para el postcurado .....	25
Figura 3.3 Fabricación del compuesto unidireccional y bidireccional .....	29
Figura 3.4 Fotografía del espesor del compuesto unidireccional .....	31
Figura 3.5 Fotografía del espesor del compuesto bidireccional .....	31
Figura 3.6 Configuración utilizada para el envejecimiento higrotérmico .....	33
Figura 3.7 Variación de la temperatura en función del tiempo para la condición del tanque a 40°C .....	34
Figura 3.8 Variación de la temperatura en función del tiempo para la condición del tanque a 56 °C .....	34
Figura 3.9 Medición de la absorción de humedad .....	36
Figura 3.10 Configuración típica de los ensayos de tensión.....	40
Figura 3.11 Curvas esfuerzo deformación a tensión características de compuesto unidireccional, bidireccional y resina vinylester .....	41
Figura 3.12 Fotografía del equipo utilizado para las pruebas de DMA.....	42

Figura 3.13 Dimensiones finales de las muestras utilizadas para la prueba de DMA .....	43
Figura 3.14 Curva de tangente de delta versus temperatura en un ensayo de DMA en compuesto unidireccional sin envejecimiento .....	44
Figura 3.15 Curva de módulo elástico versus temperatura en un ensayo de DMA en compuesto bidireccional a tiempo cero.....	45
Figura 3.16 Prueba de microindentación .....	46
Figura 3.17 Probeta de resina para prueba de microindentación .....	47
Figura 3.18 Ubicación de las indentaciones en las probetas de resina .....	48
Figura 4.1 Absorción de humedad en resina vinylester a 40°C y 56°C en agua destilada .....	50
Figura 4.2 Comparación teorías de Fick y Langmuir con datos de absorción de humedad para la resina vinylester .....	52
Figura 4.3 Degradación higrotérmica macro de la resistencia a la tensión para la resina vinylester sumergida en agua destilada a 40°C.....	54
Figura 4.4 Efecto de la humedad en la deformación unitaria máxima a tensión para la resina vinylester sumergida en agua destilada a 40°C.....	55
Figura 4.5 Efecto de la humedad en el módulo de elasticidad en resina vinylester sumergida en agua destilada a 40°C .....	55
Figura 4.6 Efecto de la humedad en el módulo de elasticidad en resina vinylester sumergida en agua destilada a 40°C .....	57
Figura 4.7 Degradación higrotérmica macro del módulo dinámico de DMA para resina vinylester sumergida por 429 días en agua destilada a 40 .....	59
Figura 4.8 Efecto de la humedad en tangente de delta de la resina después de sometida a 429 días de sumergimiento en agua destilada a 40°C .....	59
Figura 4.9 Variación del módulo dinámico en resina vinylester, después de ser secada y en condiciones iniciales .....	61
Figura 4.10 Variación de tangente de delta en resina vinylester, después de ser secada y en condiciones iniciales .....	61

Figura 4.11 Absorción de humedad en compuesto unidireccional a 40°C y 56°C en agua destilada .....	62
Figura 4.12 Comparación de teorías de Fick y Langmuirian con datos de absorción de humedad para la resina vinylester .....	64
Figura 4.13 Degradación higrotérmica macro de la resistencia a la tensión para el compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C .....	66
Figura 4.14 Degradación higrotérmica macro del módulo de elasticidad a la tensión para el compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C .....	66
Figura 4.15 Efecto de la humedad en la deformación unitaria máxima a tensión para el compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C .....	67
Figura 4.16 Micrografía SEM de compuesto unidireccional .....	68
Figura 4.17 Efecto de la humedad en el módulo elástico en compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 413 días .....	70
Figura 4.18 Efecto de la humedad en tangente de delta en compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 413 días .....	71
Figura 4.19 Absorción de humedad en compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C y 56°C .....	73
Figura 4.20 Absorción de humedad en compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C y 56°C comparada con las teorías de absorción de Fick y Langmuirian .....	74
Figura 4.21 Degradación higrotérmica macro de la resistencia a la tensión para el compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C .....	76
Figura 4.22 Efecto de la humedad en la deformación unitaria máxima a tensión para el compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C .....	76
Figura 4.23 Efecto de la humedad en el módulo de elasticidad en el compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 52, 102, 211,312 y 430 días .....	77
Figura 4.24 Micrografía SEM de compuesto bidireccional .....	78
Figura 4.25 Efecto de la humedad en el módulo elástico en compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 412 días .....	79

Figura 4.26 Efecto de la humedad en tangente de delta en compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 412 días .....	80
Figura 5.1 Ubicación de las indentaciones en las probetas de resina .....	82
Figura 5.2 Esquema de la prueba de microindentación .....	84
Figura 5.3 Modelo en elementos finitos para determinar humedades locales .....	86
Figura 5.4 Absorción de humedad en probetas de resina sumergidas en agua destilada a 40°C .....	88
Figura 5.5 Variación de la humedad local a lo largo del espesor de la resina vinylester .....	89
Figura 5.6 Variación de humedad en los distintos puntos de indentación en la resina vinylester.....	90
Figura 5.7 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en resina vinylester (4 días de sumergimiento).....	91
Figura 5.8 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en resina vinylester (16 días de sumergimiento).....	91
Figura 5.9 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en resina vinylester (71 días de sumergimiento).....	92
Figura 5.10 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en resina vinylester (190 días de sumergimiento).....	92
Figura 5.11 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en resina vinylester (Todos los tiempos).....	93
Figura 5.12 Variación de la microdureza en función del tiempo de sumergimiento para resina vinylester.....	94
Figura 5.13 Absorción de humedad en probetas de compuesto bidireccional en agua destilada a 56°C.....	95
Figura 5.14 Variación de la humedad local a lo largo del espesor del compuesto bidireccional .....	96
Figura 5.15 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en compuesto bidireccional (64 horas de sumergimiento) .....	98

Figura 5.16 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en compuesto bidireccional (11 días de sumergimiento) .....	98
Figura 5.17 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en compuesto bidireccional (26 días de sumergimiento) .....	99
Figura 5.18 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en compuesto bidireccional (Todos los tiempos) .....	99
Figura 5.19 Variación de la microdureza en función del tiempo de sumergimiento para compuesto bidireccional (microindentaciones realizadas sobre la resina) .....	100
Figura A.1 Fotografías de probetas de resina falladas a tensión después de 55 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C .....	116
Figura A.2 Fotografías de probetas de resina falladas a tensión después de 100 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C .....	117
Figura A.3 Fotografías de probetas de resina falladas a tensión después de 211 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C .....	118
Figura A.4 Fotografías de probetas de resina falladas a tensión después de 392 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C .....	119
Figura A.5 Fotografías de probetas de compuesto unidireccional falladas a tensión a tiempo cero en agua destilada a 40 °C .....	120
Figura A.6 Fotografías de probetas de compuesto unidireccional falladas a tensión después de 57 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C .....	121
Figura A.7 Fotografías de probetas de compuesto unidireccional falladas a tensión después de 102 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C .....	122
Figura A.8 Fotografías de probetas de compuesto unidireccional falladas a tensión después de 206 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C .....	123
Figura A.9 Fotografías de probetas de compuesto unidireccional falladas a tensión después de 311 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C .....	124
Figura A.10 Fotografías de probetas de compuesto unidireccional falladas a tensión después de 410 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C .....	125

Figura A.11 Fotografías de probetas de compuesto bidireccional falladas a tensión después de 102 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C .....	127
Figura A.12 Fotografías de probetas de compuesto bidireccional falladas a tensión después de 312 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C .....	129
Figura A.13 Fotografías de probetas de compuesto bidireccional falladas a tensión después de 430 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C .....	130
Figura B.1 Resultados de la modelación de absorción de humedad para diferentes relaciones de ancho espesor en secciones rectangulares.....	134
Figura C.1 Micrografías SEM de resina vinylester a tiempo cero.....	137
Figura C.2 Micrografías SEM de resina vinylester después de 400 días de envejecimiento	137
Figura C.3 Micrografías SEM de compuesto unidireccional a tiempo cero.....	139
Figura C.4 Micrografías SEM de compuesto unidireccional después de 400 días de envejecimiento .....	139
Figura C.5 Micrografías SEM de compuesto bidireccional a tiempo cero.....	143
Figura C.6 Micrografías SEM de compuesto bidireccional después de 400 días de envejecimiento .....	145

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 MOTIVACIÓN

Los materiales compuestos de fibra de vidrio y matriz polimérica son ampliamente usados en aplicaciones de ingeniería civil. Su buen desempeño mecánico y bajo peso hacen de los GFRP, por sus siglas en inglés (glass fiber reinforced polymers), una opción atractiva. Sin embargo aún no son considerados como materiales principales para ingeniería civil. Esto está relacionado con su relativo alto costo e incertidumbre en su comportamiento a largo plazo cuando son expuestos a condiciones ambientales tales como agua, radiación UV, ambientes marinos y otros más. En los últimos años muchos trabajos de investigación se han encaminado en el estudio de la durabilidad de los GFRP. Existen varios trabajos importantes sobre este tema como Karbhari (2005), Kajorncheappunngam (1999) y Ray (2005), pero, la gran mayoría de los estudios existentes de durabilidad se han enfocado al estudio de la degradación de las propiedades a nivel macro y principalmente en forma fenomenológica que depende de una arquitectura del compuesto dada.

Esta investigación se enfoca al estudio del problema de la durabilidad usando un enfoque mixto a niveles micro y macro y estudiando los constituyentes como la resina y el compuesto. La revisión de literatura llevada a cabo para este trabajo, y presentada en el Capítulo 2 revela una ausencia de estudios que traten el fenómeno de degradación por humedad en materiales compuestos usando un enfoque mixto a nivel macro y micro. Por lo tanto esta investigación se considera justificada.

## **1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

El objetivo principal de esta investigación es estudiar en forma combinada los efectos de degradación higrotérmica en las propiedades mecánicas a nivel macro y a nivel micro de dos materiales compuestos y una resina. Como objetivos específicos se establecen los siguientes:

- Diseñar y fabricar dos materiales compuestos y una resina para el estudio propuesto de degradación.
- Evaluar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos y la resina sin exposición o degradación higrotérmica.
- Determinar las características de absorción de humedad de dos materiales compuestos y una resina utilizados en este trabajo.
- Evaluar las propiedades mecánicas a nivel macro mediante ensayos de tensión y DMA de los materiales compuestos y la resina bajo distintos estados o tiempos de degradación higrotérmica.
- Evaluar las propiedades mecánicas a nivel micro mediante ensayos de microdureza en la resina bajo distintos estados o tiempos de degradación higrotérmica.
- Implementar un modelo que simule la absorción de humedad en un material homogéneo y poder estimar la humedad local a lo largo de la sección transversal.

## 1.3 ORGANIZACIÓN DEL DOCUMENTO

Esta tesis se divide en 8 capítulos y 2 apéndices los cuales se describen brevemente a continuación:

- En el Capítulo 1 se realiza una introducción de este trabajo, así como también una justificación, los objetivos de la investigación y se presenta la organización del documento.
- En el Capítulo 2 se realiza una revisión de literatura que justifica la realización de la tesis.
- En el Capítulo 3 se hace una descripción de los materiales utilizados, se describen las características de los componentes de los materiales y su fabricación. La metodología llevada a cabo para el desarrollo de esta tesis también se explica en este capítulo.
- En el Capítulo 4 se muestran y discuten los resultados experimentales a nivel macro de las diferentes metodologías usadas para cumplir con los objetivos de este trabajo.
- En el Capítulo 5 se muestran y discuten los resultados experimentales a nivel micro de las diferentes metodologías usadas para cumplir con los objetivos de este trabajo, además se presenta una discusión de resultados con enfoque mixto a niveles macro y micro.
- En el Capítulo 6 se presentan las conclusiones derivadas de esta investigación y las recomendaciones para trabajos futuros en el campo de estudio de esta tesis.
- En el Capítulo 7 se presentan las referencias citadas en este documento

- Se presentan dos apéndices que contienen información detallada sobre experimentación. El Apéndice A muestra resultados detallados de los ensayos a tensión en los tres materiales estudiados (resina, compuesto unidireccional y compuesto bidireccional). El Apéndice B presenta detalles de la simulación numérica del proceso de difusión usando el programa ABAQUS.

## **2 REVISIÓN DE LITERATURA**

### **2.1 INTRODUCCIÓN**

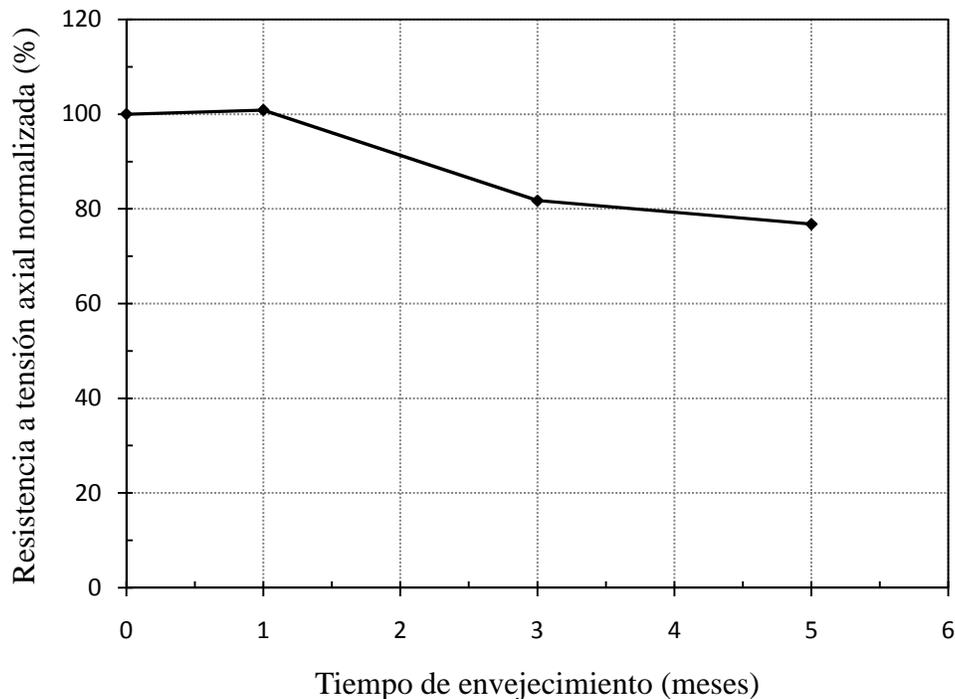
En esta parte se muestran de manera organizada, mediante una tabla y datos típicos, los estudios realizados en forma experimental encaminados a entender la degradación higrotérmica de materiales compuestos a nivel macro, así como también estudios de los efectos de humedad en la resina, el estudio de difusión de humedad en materiales compuestos y un resumen del capítulo. Para cada tema se presentan tablas y bibliografía que resumen las referencias más relevantes sobre el tema. Adicional a las tablas se presentan discusiones más detalladas sobre las referencias más importantes y en especial para aquellas que incluyan datos experimentales que ilustren las características de degradación higrotérmica de propiedades mecánicas de materiales similares a los estudiados en esta tesis.

### **2.2 DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA DE MATERIALES COMPUESTOS A NIVEL MACRO**

La revisión de la literatura revela que existen numerosos estudios que se han enfocado en la evaluación de la durabilidad higrotérmica de las propiedades mecánicas en materiales compuestos. Un listado de las referencias más importantes encontradas se presenta en la Tabla 2.1. En general, los estudios experimentales de la Tabla 2.1 presentan numerosas combinaciones de fibras de vidrio y matrices en la fabricación del compuesto. Las conclusiones y observaciones de muchos de estos estudios son de naturaleza fenomenológica y sus observaciones no son necesariamente generalizables para permitir el desarrollo de una metodología general para la predicción de niveles de degradación de materiales compuestos. Sin embargo, en general los estudios de la Tabla 2.1 reportan una

degradación de las propiedades mecánicas al ser expuestos a un ambiente higrotérmico y los niveles de degradación aumentan con el tiempo de exposición.

La Figura 2.1 ilustra resultados típicos de degradación. Esta figura muestra datos de degradación obtenidos por Kajorncheappunngam (1999) para un material compuesto sumergido en agua destilada a temperatura ambiente.



**Figura 2.1 Ejemplo de degradación de resistencia a la tensión de un material compuesto sumergido en agua destilada (adaptado de Kajorncheappunngam 1999)**

La Figura 2.1, como se indica en la Tabla 2.1 investigó la degradación mecánica de la resistencia a la tensión de un material compuesto sumergido en 4 tipos de solución (agua destilada, 5M NaOH, 1M NaCl, y 30g NaCl/100cc agua). La Figura 2.1 solo muestra la degradación medida para muestras sumergidas en agua destilada. En general, este estudio encontró que las pruebas de tensión realizadas en especímenes sumergidos en los 4 tipos de solución muestran una tendencia de reducción de la resistencia a la tensión a medida que aumenta el tiempo de sumergimiento. Las pruebas incluyen tiempos de

sumergimiento de hasta 5 meses. Sin embargo no se observó degradación en las muestras sumergidas en 30g NaCl/100cc de agua. Para el caso de agua destilada se observó una reducción de 23% en la resistencia a la tensión después de 5 meses de sumergimiento.

**Tabla 2.1 Resumen de estudios experimentales fenomenológicos de durabilidad de compuestos a nivel macro**

Referencia	Tipo de Material	Descripción del Estudio	Conclusiones del Estudio
Kajorncheappunngam (1999)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resina epoxica</li> <li>• Compuesto de fibra de vidrio y matriz epoxica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cuatro efectos fueron usados para reproducir las condiciones de desgaste:               <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Inmersión en diferentes soluciones</li> <li>2. Efecto de temperatura</li> <li>3. Efecto de esfuerzos sustanciales</li> <li>4. Combinación de esfuerzos sustanciales y efecto de temperatura</li> </ol> </li> <li>Para cada condición se estudio la matriz epoxica y el compuesto con fibras de vidrio por separado. Bajo las cuatro condiciones anteriores se realizaron las siguientes pruebas:               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Resultados del análisis mecánico dinámico: Tanto para la resina como para el compuesto con fibra de vidrio y en las diferentes condiciones de desgaste se analiza: La temperatura de transición Tg (glass transition temperature) y el módulo elástico de material.</li> <li>• Resultados de la prueba a tensión: Módulo inicial, resistencia tensión, deformación unitaria última.</li> </ul> </li> </ul>	<p>A temperatura de salón, después de cinco meses, las muestras presentaron una degradación mecánica más grande cuando fueron sometidas a la solución acida, conservando tan solo un 26% de la resistencia inicial a tensión del compuesto. En agua destilada y solución alcalina la reducción de la resistencia última fue más moderada, por otro lado, para temperaturas de 60°C la degradación se acelera; teniendo la reducción más grande en la solución alcalina con un 26% de la resistencia inicial. Las mejores condiciones se presentaron en la solución saturada de sal, donde las reducciones de resistencia a tensión fueron más pequeñas.</p>

**Tabla 2.1 Resumen de estudios experimentales fenomenológicos de durabilidad de compuestos (Continuación)**

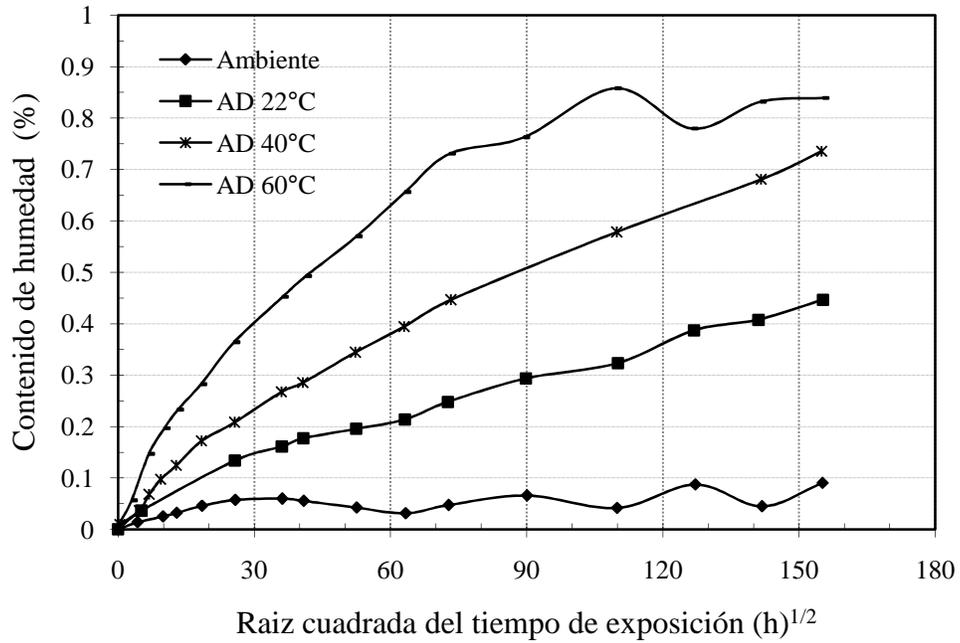
Referencia	Tipo de Material	Descripción del Estudio	Conclusiones del Estudio
Helbling, y Karbhari, (2005)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compuesto unidireccional de fibra de vidrio</li> <li>• Matriz vinylester</li> <li>• Fracción de fibra por volumen (<math>V_f</math>): 68%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Las muestras fueron sumergidas en agua destilada a tres diferentes temperaturas (22°C, 40°C, 60°C), con un grupo de muestras separadas en condiciones ambientales controladas (22°C, 60% RH).</li> <li>• El uso de un sistema especial permitió aplicar deformaciones unitarias a flexión en las muestras de 0%, 30%, 45% en cada una de las condiciones ambientales mencionadas anteriormente.</li> </ul>	<p>Las muestras siguen el modelo de Langmuirian en la difusión en todos los ambientes.</p> <p>La resistencia de las muestras decrece con el incremento en el tiempo de inmersión y con la temperatura, además con deformaciones unitarias grandes a flexión.</p> <p>La pérdida en la resistencia inicial del compuesto es asociada a la plastificación de la matriz, mientras que futuras pérdidas son asociadas a fallas en la adherencia de la fibra y matriz.</p> <p>Cambios en la resistencia a la tensión fueron reversibles para muestras de hasta un año de inmersión a temperatura de 22°C, pero la recuperación es mucho menor para periodos largos de exposición y para temperaturas altas. El módulo de elasticidad casi no se ve afectado por la exposición ambiental, mientras que la deformación en la falla presenta un comportamiento similar que la resistencia a tensión.</p>

**Tabla 2.1 Resumen de estudios experimentales fenomenológicos de durabilidad de compuestos (Continuación)**

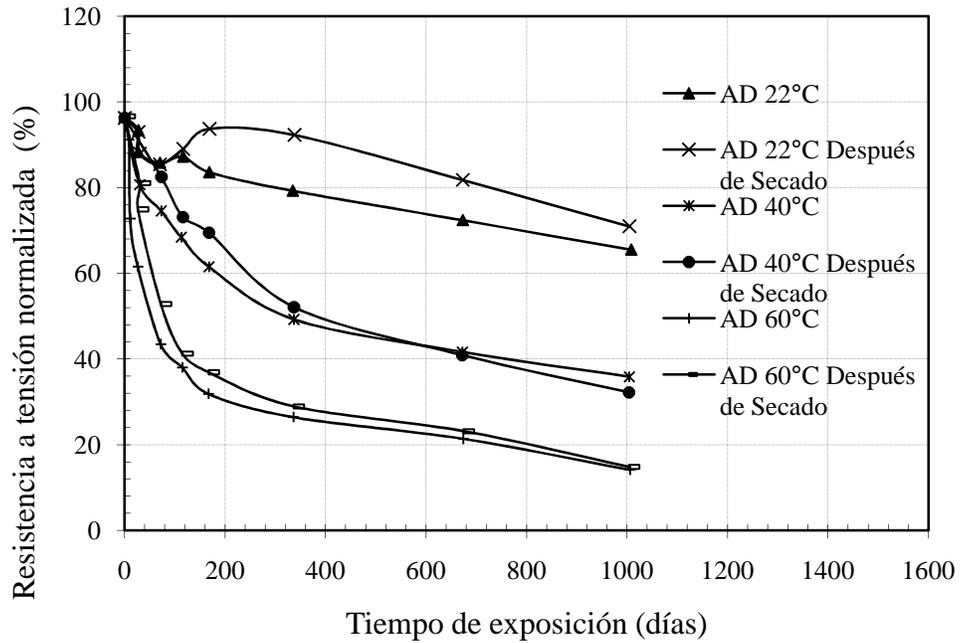
Referencia	Tipo de Material	Descripción del Estudio	Conclusiones del Estudio
Vauthier et al. (1995)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compuesto unidireccional con fibra de vidrio y matriz epoxica.</li> <li>• La fabricación se realiza mediante un proceso de compresión y moldeo usando un ciclo específico de curado de 5 minutos a 165°C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El material fue sumergido en agua destilada a diferentes temperaturas 50°C, 60°C, 70°C y 90°C, El efecto ambiental en la fatiga a flexión fue estudiado en muestras sumergidas durante 340 días en agua destilada a 60°C.</li> </ul>	<p>Durante el ensayo de fatiga, la interacción entre la humedad circundante y las fisuras producen una velocidad de propagación de fisuras grande, especialmente a temperaturas elevadas (70°C). La disminución en el tiempo de servicio es debida a la plastificación en la matriz epoxica así como también al debilitamiento higrotérmico por la exposición de las fibras en las fisuras.</p> <p>La aparición de efectos higrotérmicos en el volumen del compuesto debida al proceso de absorción de agua, genera una drástica disminución en la vida útil del compuesto. Las pérdidas en las propiedades se midieron con las características de la resistencia estática en las fibras, usando un análisis micro mecánico de las primeras fallas en el compuesto en forma concentrada bajo cargas mecánicas. Los resultados generan discrepancias entre sumergir el material o someterlo a vapor de humedad, los efectos se generan de una manera más fuerte cuando el material es sumergido.</p>

**Tabla 2.1 Resumen de estudios experimentales fenomenológicos de durabilidad higrotérmica de compuestos (Continuación)**

Referencia	Tipo de Material	Descripción del Estudio	Conclusiones del Estudio
Karbhari, Chu, Wellington (2005)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compuesto unidireccional</li> <li>• Fibra de vidrio Hybon 2001 en forma de hilos trenzados</li> <li>• Proceso de poltrusión con un volumen de fibra aproximado del 62% y con un espesor total de 1.6 mm</li> <li>• Resina utilizada fue Derakane 441-400 vinylester.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Los compuestos fueron sumergidos en soluciones alcalinas formadas por la adición de 10.89 g/L de <math>\text{CaCO}_3</math> y 5.95 g/L de <math>\text{Ca(OH)}_2</math> en agua des ionizada tal que produzca un pH de 11.5. Para simular las condiciones de porosidad del concreto se adicionaron iones de Calcio. Muestras también fueron conservadas en condiciones ambientales a 22°C a una humedad relativa de 60% para tener punto de comparación durante las 75 semanas de investigación y simular condiciones ambientales.</li> <li>• Para cuantificar el nivel de daño irreversible en las muestras después del periodo de inmersión las muestras fueron secadas durante 28 días a 23°C y a una humedad relativa de 46%.</li> </ul>	<p>Efectos de plastificación inicial reversibles, son seguidos en ocasiones por una rápida degradación mecánica hidrolítica, además flexibilización del material que causa un peso molecular bajo en algunos segmentos y pérdida de material con perforación de las fibras.</p> <p>La recuperación de la resistencia, de muestras secadas, después de sumergidas, es válida sobre el periodo de 75 semanas para las características de tensión mientras que para las características ínter laminares se presenta en menor medida, se puede observar además el inicial nivel alto de mecanismos irreversibles en la resina y la adherencia entre la fibra y la matriz.</p> <p>El análisis modificado de Arrhenius muestra que la aceleración debida a la temperatura es válida para los rangos mecánicos observados.</p>



(a) Variación de la resistencia a la tensión con el tiempo de envejecimiento



(b) Variación de la humedad con el tiempo de sumergimiento, (AD: Agua desionizada)

**Figura 2.2 Ejemplo de degradación de la resistencia de un compuesto sumergido en agua desionizada (Adaptado de Helbling y Karbhari, 2004)**

Resultados del estudio de degradación de Helbilng and Karbhari (2004) se muestran en las Figuras 2.2 (a) y (b). La Figura 2.2 (a) muestra la variación de la resistencia a la tensión con tiempo de sumergimiento en agua desionizada y la Figura 2.2 (b), la evolución de humedad en las mismas condiciones de envejecimiento para las mismas probetas, en estos datos se evidencia una degradación considerable en la resistencia a tensión de las probetas. El incremento de la temperatura acelera y genera una degradación más grande en el compuesto, así como también permite alcanzar humedades mas altas.

En general los estudios experimentales presentan numerosas combinaciones de fibras de vidrio y matrices en la fabricación del compuesto; el cual es sometido a envejecimiento en variedad de condiciones que buscan simular efectos ambientales, para luego analizar principalmente el cambio en las propiedades mecánicas en función del tiempo de exposición. La Tabla 2.1 resume algunos ejemplos de estos estudios.

### **2.3 EFECTOS DE HUMEDAD EN DURABILIDAD DE RESINAS**

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos a largo plazo dependen en gran medida de las propiedades que tenga la matriz polimérica al estar expuesta a factores ambientales. En esta tesis nos interesa estudiar la degradación higrotérmica de la resina y el material compuesto constituido por resina y fibras de vidrio. Esta subsección resume la literatura que se encontró con resultados de degradación higrotérmica de la resina sola, (es decir sin fibras). En la Tabla 2.2 se resumen algunos de los estudios enfocados en la matriz polimérica.

**Tabla 2.2 Resumen de estudios experimentales de durabilidad higrotérmica de resina sola bajo los efectos de la humedad**

<b>Referencia</b>	<b>Tipo de Material</b>	<b>Descripción del Estudio</b>	<b>Conclusiones del Estudio</b>
Xiao y Shanathan, (1998)	• Resina epoxica DGEBA/DDA	Muestras de resina epoxica fueron sumergidas en agua destilada a 50, 70 y 90°C. Se realizaron lecturas de peso a diferentes intervalos de tiempo. Después de inmersión en agua por distintos periodos. Las muestras fueron secadas a 70 y 90°C. Se determinó la temperatura de transición (Tg) del polímero para varias condiciones empleando un analizador térmico mecánico, DMTA por sus siglas en inglés en el modo de tensión. Los ensayos se realizaron entre las temperaturas de 10 y 250°C con una variación de 10°C/min. Los valores de Tg fueron relacionados con la expansión de la resina durante el envejecimiento.	El envejecimiento higrotérmico a 50, 70 y 90°C genera cambios irreversibles en la estructura molecular de la resina DGEBA/DDA con la introducción de grupos de carbonyl y separación de las cadenas. Los autores concluyen que la disminución de la temperatura de transición, Tg, de la resina DGEBA/DDA causada por envejecimiento higrotérmico es irreversible lo que confirma el rompimiento de las cadenas del polímero. Se concluye que el descenso de la temperatura de transición está relacionado con la expansión de la resina.
Netravali et al. (1985)	• Resina epoxica Ciba Geiby MY 720 Araldite	Muestras en forma de disco fueron preparadas para el ensayo de DSC (Differential Scanning Calorimetry). Las muestras fueron sumergidas en agua destilada a 25°C y 70°C durante diferentes periodos de tiempo y luego fueron ensayadas en el DSC con una variación de temperatura de 20°C/min. Todas las medidas fueron realizadas en una atmosfera de nitrógeno.	Los autores encontraron que agua absorbida a temperatura ambiente plastifica el epoxi pero dicha plastificación es en gran medida reversible. A 70°C se muestra una disminución de Tg hasta cuando se alcanza el 4% de humedad en el material. La humedad adicional ganada no representa una disminución de la temperatura de transición. Después del secado las probetas sumergidas a 70°C muestran un Tg apreciablemente menor que en las muestras sin envejecimiento. Se evidencia que el agua hace reaccionar a grupos de la resina que no lo han hecho causando cambios permanentes en su naturaleza física y química.

## **2.4 ESTUDIOS ANALÍTICOS DE DIFUSIÓN DE HUMEDAD EN MATERIALES COMPUESTOS**

En esta sección se resume la literatura encontrada relacionada a estudios analíticos del fenómeno de difusión aplicados a materiales compuestos y resinas. Los estudios encontrados se resumen en la Tabla 2.3. La mayoría de estos estudios toman al compuesto como una capa equivalente homogénea o bien analizan el proceso de difusión a través de una sola capa.

La mayoría de las referencias encontradas usan las teorías de difusión de Fick o Langmuirian las cuales se describen en las Secciones 3.3.1.2.1 y 3.3.1.2.2. Algunas referencias resuelven el problema en forma exacta (closed-form) y otras usan métodos numéricos como el método de los elementos finitos para la modelación del fenómeno.

Se encontraron solo dos estudios que se enfocaron específicamente en la matriz polimérica. Estos dos estudios se resumen en la parte final de la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3: Resumen de artículos relacionados a estudios analíticos de difusión en materiales compuestos**

Referencia	Descripción	Tipo del Análisis	Conclusiones del Estudio
Dewinmille y Bunsell (1982)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comparación entre las teorías de difusión y datos experimentales para compuestos de fibra de vidrio y matriz epoxica, durante inmersión en agua a diferentes temperaturas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difusión simple en una etapa usando la ley de Fick.</li> <li>• Difusión usando la ley de Fick en tres dimensiones.</li> <li>• Difusión usando modelo de Langmuirian.</li> </ul>	<p>No es adecuada la representación del fenómeno de absorción como un problema de difusión simple en la resina, siendo un fenómeno muy dependiente de la temperatura.</p> <p>Es posible encontrar una reacción química en el proceso y además pueden quedar atrapadas físicamente partículas de agua en la interface o en la superficie de las fibras.</p> <p>Se encontró que el modelo de Langmuirian es más adecuado que el modelo simple de Fick para describir el proceso de absorción.</p>
Aditya y Sinha (1994a)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Evaluar el efecto de la forma de las fibras en los coeficientes de difusión de un material compuesto.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Modelo teórico donde se utilizó el método de análisis de elementos finitos isoparamétricos basado en la formulación de Galerkin, con nueve nudos. Se estudian los coeficientes de difusión resultantes de un modelo sencillo de compuesto de fibra y matriz.</li> </ul>	<p>El modelo de elementos finitos muestra la misma tendencia que modelos analíticos previamente estudiados por los mismos autores.</p> <p>Los valores obtenidos con los métodos teóricos como este de elementos finitos son siempre menores que los encontrados con los métodos analíticos, particularmente si se compara con un modelo analítico utilizado por los mismos autores basado en la teoría de Langmuirian y en la simulación de caminos arbitrarios de difusión en una celda unitaria de fibra y resina, basados en la forma de la fibra.</p>

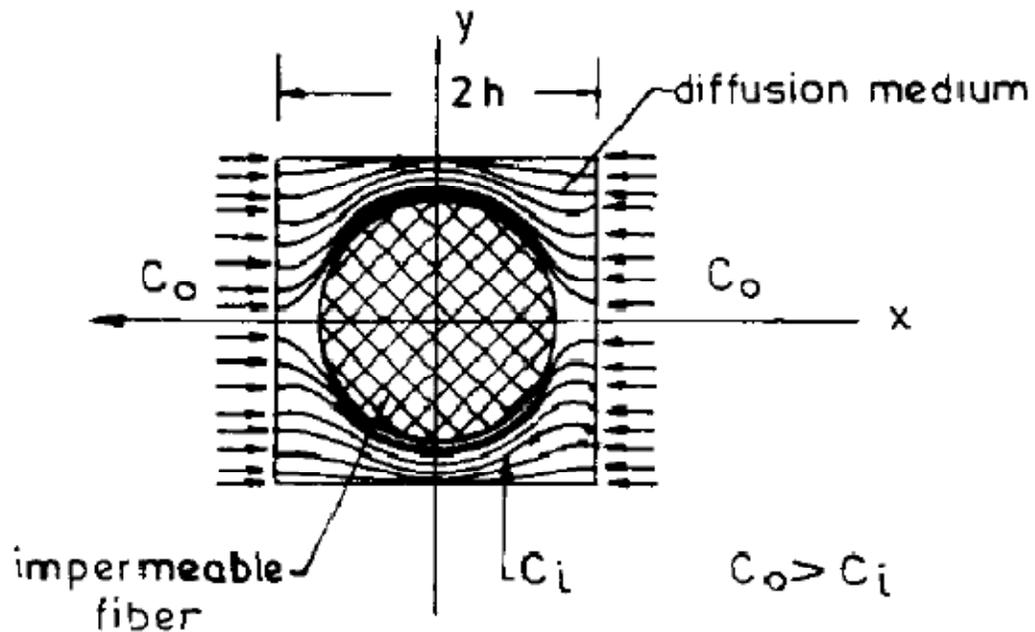
**Tabla 2.3: Resumen de artículos relacionados con estudios analíticos de difusión en materiales compuestos (continuación)**

Referencia	Descripción	Tipo del Análisis	Conclusiones del Estudio
Shen y Springer (1975)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Determinan el contenido de humedad en función del tiempo cuando el material está expuesto en sus dos caras a humedad o cuando solo una cara está expuesta.</li> <li>• El modelo toma una sola capa de fibra y matriz.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se determina el porcentaje de humedad en función del tiempo para un material que está expuesto a humedad ambiental en sus bordes.</li> <li>• Existen muchas limitaciones para el uso de las ecuaciones, (“closed form”). Principalmente está la imposibilidad de usarlas para materiales con varias capas que no sean idénticas, la humedad en función del tiempo que se determina en este estudio es para un material homogéneo.</li> </ul>	<p>Compararon predicciones analíticas con datos experimentales.</p> <p>Los resultados obtenidos con las ecuaciones de humedad y tiempo de saturación.</p> <p>Concluyen que el coeficiente de difusión está fuertemente influenciado por la humedad relativa del ambiente.</p>
Aditya y Sinha (1994b)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estudio que trata de evaluar la influencia de formas arbitrarias de las fibras en la absorción de la humedad en el compuesto.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilizando un modelo simple de una celda unitaria de compuesto reforzado con fibra y generando las ecuaciones de los caminos de difusión basándose en que los mismos rodean la fibra a través de la matriz. Se calcularon los coeficientes de difusión resultantes en la celda basándose en la teoría de Fick.</li> </ul>	<p>Se concluye que la forma de las fibras influye grandemente en el valor resultante del coeficiente de difusión del compuesto.</p>

**Tabla 2.3 Resumen de artículos relacionados con estudios analíticos de difusión en materiales compuestos (continuación)**

Referencia	Descripción	Tipo del Análisis	Conclusiones del Estudio
Augl y Berger (1996)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Presentan un programa para calcular la humedad, la difusión y la distribución interna de la humedad a través del espesor de un compuesto de varias capas en función del tiempo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se provee un código en Fortran basado en diferencias finitas y en la ley de Fick en una sola dimensión para el cálculo de la distribución de humedad en un compuesto de configuración tipo “sandwich”.</li> </ul>	<p>Se concluye que los valores obtenidos con el código difieren en tan solo un 0.6% con los obtenidos con la aplicación teórica de los elementos finitos</p> <p>Para elementos sólidos los tiempos computacionales son aproximadamente 1000 veces menores que los requeridos para el mismo modelo utilizando análisis de elementos finitos.</p>
Boukhoulda, Adda-Bedia, y Madani (2006)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se examina el efecto de la orientación del ángulo de las fibras de un material compuesto y las condiciones ambientales en la difusión de humedad.</li> <li>• Se predice la humedad y el tiempo necesario para alcanzar la saturación.</li> <li>• Se usan dos compuestos utilizando fibras de vidrio y de carbono respectivamente con matriz epoxica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilizando un método analítico basado en la ley de Fick se estudia el proceso de humedad a través del compuesto.</li> <li>• Para el cálculo del coeficiente de difusión se utiliza la ecuación de Arrhenius.</li> <li>• No se considera la interface entre la resina y la fibra como una zona con características diferentes de difusión a las de la fibra y la matriz.</li> </ul>	<p>La temperatura es un factor importante en el proceso de absorción de humedad.</p> <p>El incremento de la temperatura acelera el proceso de difusión en el tiempo corto e incrementa los coeficientes de difusión.</p> <p>La humedad es absorbida principalmente por la resina.</p> <p>Los procesos de manufactura son importantes ya que defectos en el proceso pueden facilitar la absorción de agua en el compuesto.</p> <p>Existe una relación entre envejecimiento y resistencia, que se define con la humedad.</p>

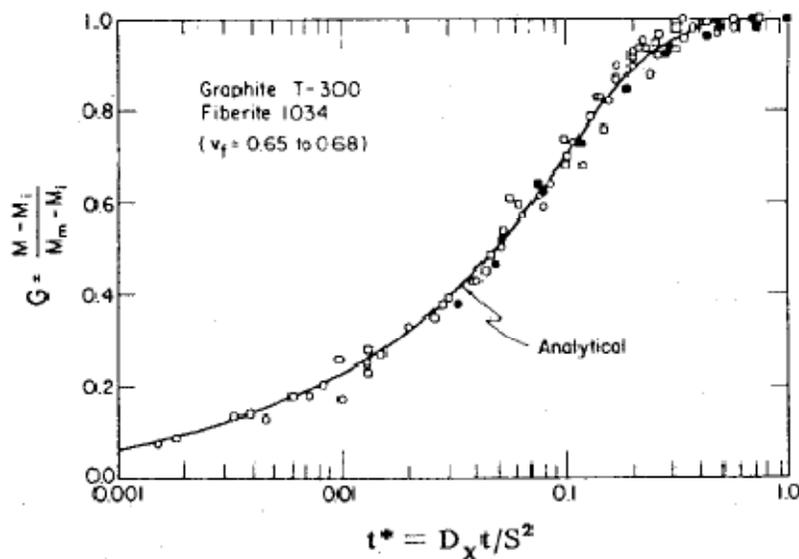
La celda unitaria utilizada en los análisis de difusión de Aditya y Sinha (1994) se muestra en la Figura 2.3. Se puede observar que estos autores asumieron que la fibra de vidrio es impermeable mientras que la matriz de resina es el medio de difusión.



**Figura 2.3 Celda unitaria utilizada por Aditya y Sinha (1994(a)) para analizar difusión de humedad en compuestos**

En el estudio de Aditya y Sinha (1994(a)), según se resumió en la Tabla 2.3, se realizan cálculos de los coeficientes de difusión utilizando un método analítico basado en la teoría de Fick y en el supuesto camino de difusión de humedad en la matriz bordeando las fibras que se consideran impermeables, se concluye que la forma de las fibras influye en los coeficientes resultantes del modelo, este estudio no considera la interface entre la fibra y la matriz con características de difusión diferentes a la fibra y la resina como tal.

Shen y Springer (1975), según se resumió en la Tabla 2.3, compararon datos experimentales con predicciones de humedad promedio de materiales compuestos usando ecuaciones analíticas basadas en la ley de Fick. La Figura 2.5 muestra un ejemplo de ese tipo de comparación para un compuesto dado (Graphite T.300, FVF: 0.65 a 0.68). Aunque estos autores reportan solo la humedad promedio del compuesto.



**Figura 2.4 Comparación entre una ecuación analítica y datos experimentales de humedad para un compuesto. (Adaptado de Shen y Springer, 1975)**

El estudio de Augl y Berger (1996) involucra la solución numérica del problema de difusión usando una formulación basada en la ley de Fick. Estos autores incluyen cómputos para estimar la variación de la humedad a lo largo del espesor del compuesto y utilizan distintos valores de coeficientes de difusión para representar variaciones del laminado del compuesto. Augl y Berger (1996) utilizan el método de diferencias finitas para resolver el problema de difusión basándose en la ley de Fick. El método fue programado en Fortran y sus resultados analíticos fueron comparados con predicciones usando el método de elementos finitos

El estudio de Boukhoulda, Adda-Bedia, y Madani (2006) como se resume en la Tabla 2.2 utiliza un método analítico basado en la ley de Fick y estudia el proceso de humedad a través de un material compuesto, para el cálculo del coeficiente de difusión se utiliza la ecuación de Arrhenius, que involucra la variable de temperatura en el proceso. No se considera la interface entre la resina y la fibra como una zona con características diferentes de difusión a las de la fibra y la matriz.

## **2.5 RESUMEN DEL CAPÍTULO**

En general se encontraron varios trabajos orientados a explicar en forma fenomenológica la degradación de materiales compuestos. Sin embargo, existen pocos estudios que se enfocan en la difusión de la humedad y su relación con la degradación mecánica a nivel macro y micro considerando la ubicación dentro de la sección transversal del material.

Debido a la importancia de la matriz en el desempeño del material compuesto a largo plazo, este trabajo se orienta en estudiar la distribución y variación de las propiedades mecánicas en función de la humedad que varía dentro de la sección transversal de una probeta de material compuesto o resina cuando estas son expuestas a humedad en sus bordes. La revisión de literatura no encontró estudios que relacionaran la degradación a nivel macro con la que posiblemente también ocurre a nivel micro.

## **3 MATERIALES Y METODOLOGÍA**

### **3.1 INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se describen los materiales y la metodología utilizada para el desarrollo de esta tesis. Se presenta información sobre las propiedades ingenieriles y características principales de los distintos materiales ensayados así como también la metodología de su fabricación. Este capítulo también presenta una descripción de la metodología experimental utilizada en esta investigación.

### **3.2 MATERIALES**

Esta tesis involucró el estudio experimental de la degradación higrotérmica de las propiedades mecánicas de tres tipos de materiales cuando son sumergidos en agua destilada a una temperatura constante de 40 °C. Los tres materiales estudiados son: resina vinylester, compuesto con fibra de vidrio orientado unidireccionalmente y compuesto con fibra de vidrio orientado bidireccionalmente. Las siguientes subsecciones describen cada uno de estos materiales.

#### **3.2.1 Resina Vinylester**

##### **3.2.1.1 Datos generales de la resina**

En este trabajo se utilizó una resina vinylester manufacturada por la compañía Ashland modelo Derakane 8084 Vinylester. En la Tabla 3.1 se presentan valores típicos de varias propiedades de la resina según el fabricante. Los valores típicos reportados en la Tabla 3.1 corresponden a la resina con un periodo de curado de 24 horas a temperatura ambiente y un

postcurado a 99 °C por un periodo de 2 horas. La resina investigada en este trabajo se fabricó en las facilidades de los laboratorios de Virginia Tech. El proceso utilizado se describe en la sección 3.2.1.2.

**Tabla 3.1 Valores típicos de las propiedades de la resina vinylester 8084 luego de postcurada según el fabricante <sup>(1)</sup>**

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>	<b>Norma de Ensayo</b>
Resistencia a la tensión	76 MPa (11 ksi)	ASTM D-638/ISO 527
Módulo de elasticidad a tensión	2.9 GPa (420 ksi)	ASTM D-638/ISO 527
Elongación de fluencia a tensión	8-10%	ASTM D-638/ISO 527
Resistencia a la flexión	130 MPa (19 ksi)	ASTM D-790/ISO 178
Módulo de elasticidad a flexión	3.3 GPa (480 ksi)	ASTM D-790/ISO 178
Densidad	1.14 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-792/ISO 1183
Volumen de encogimiento	8.20%	
Temperatura de transición	115°C (239°F)	ASTM D-3439/ISO 11359-2

(1) Obtenidos de la página web de la compañía manufacturera <http://www.derakane.com>

### **3.2.1.2 Proceso de fabricación de la resina**

El fabricante especifica que en el proceso de elaboración de la resina se requiere la adición de un catalizador, un acelerador y un iniciador en las proporciones indicadas en la Tabla 3.2. Para esta tesis la resina se mezcló con los reactivos usando un mezclador convencional de pintura por espacio de 20 segundos entre adición de cada una de estas sustancias. Una vez todas las sustancias fueron incorporadas se continuó el mezclado por un tiempo adicional de 5 minutos. Durante el proceso de mezclado de los reactivos la resina se introducen burbujas de aire. Por lo tanto fue necesario aplicar vacío para removerlas. Las Figuras 3.1 (a) y (b) muestran fotos del proceso de mezclado de la resina y el proceso utilizado para la extracción del aire mediante aplicación de vacío.

**Tabla 3.2 Aditivos utilizados para la elaboración de la resina vinylester 8084**

Componente	Relación de Mezcla
Resina Vinylester Ashland Derakane 8084 vinylester	w <sup>(1)</sup>
Catalizador Cobalt napthenate	0.3% w
Acelerador N, N-dimethyl aniline	0.025% w
Iniciador Peróxido Norox MEKP-925H	1.5% w

(1) w: Peso de la resina

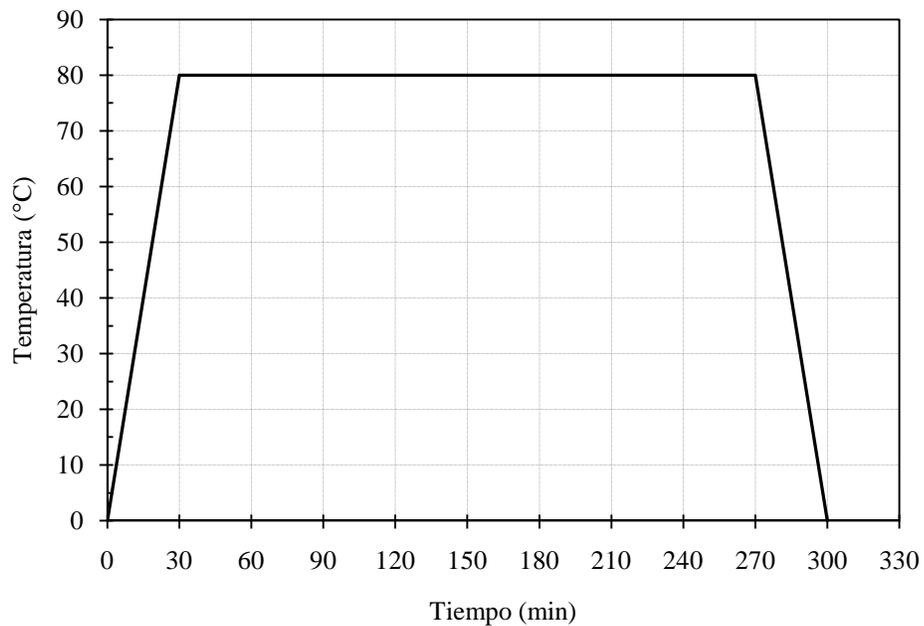


**Figura 3.1 Fotos mostrando el proceso de fabricación de la resina**

Una vez mezclada la resina con los reactivos y extraído el aire de la misma se vertió la resina fluida en moldes de vidrio de forma rectangular de aproximadamente 8x12 pulgadas de base y 2 pulgadas de profundidad. Previo al vertido de la resina en el molde se protegió el fondo con una capa de polímero para evitar la adhesión de la resina al molde y facilitar así su

extracción luego del curado. La configuración del molde y la capa del polímero se muestra en la Figura 3.1 (c).

Para esta investigación el curado de la resina se realizó usando un horno Isotemp Vacumm Oven Modelo 282A que permitió someter a la resina a una presión constante de 7.6 psi y a una temperatura constante de 21°C por un periodo de 24 horas. El horno se muestra en la Figura 3.1(d). Una vez completado el curado de 24 horas se realizó un proceso de postcurado en donde la resina se sometió a presión atmosférica y a una temperatura de 80°C por un periodo de 4 horas (el horno utilizado para el postcurado se muestra en la Figura 3.1 (e)). El ciclo de temperatura aplicado al molde de resina para el proceso de postcurado se indica en la Figura 3.2.



**Figura 3.2 Régimen de temperatura aplicado para el postcurado**

Los valores de gravedad específica y densidad medida de los tres materiales en estudio así como también el volumen de fibra experimental de los compuestos se toman de un trabajo (Roman et al., 2009) que hace parte de un proyecto mas abarcador al cual también pertenece esta tesis. Los valores de la gravedad específica y la densidad de la resina se obtuvieron siguiendo la norma ASTM D792. Los valores de gravedad específica y densidad para la resina se muestran en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3 Gravedad específica y densidad de resina vinylester**

<b>RESINA</b>	<b>Gravedad Específica</b>	<b>Densidad (gr/cm<sup>3</sup>)</b>
Promedio	1.13	1.13
Desviación estándar	0.00035	0.00035
Coefficiente de variación (%)	0.03	0.03

### **3.2.2 Material Compuesto Unidireccional y Bidireccional**

Para esta tesis se elaboraron dos clases de paneles de material compuesto unidireccional y bidireccional. El proceso de fabricación escogido fue el denominado transferencia de resina por vacío ó VARTM por sus siglas en inglés de Vacuum Assisted Resin Transfer Molding. Los paneles de material compuesto y la resina se elaboraron en las instalaciones de Virginia Tech.

#### **3.2.2.1 Datos de la fibra**

Las fibras utilizadas para la elaboración de los dos tipos de materiales compuestos fueron suministradas por la compañía V2 Composites Inc. Las Tablas 3.4 y 3.5 resumen las propiedades e información más relevante para las fibras de vidrio unidireccional y bidireccional, respectivamente. Cabe resaltar que en las probetas de compuesto bidireccional

la dirección escogida para los ensayos de resistencia a tensión fue la dirección en la cual se presentaba menor porcentaje de fibra, por esta razón en la Tabla 3.5 la dirección de 90°C presenta un porcentaje más alto de fibra.

**Tabla 3.4 Características de la fibra de vidrio unidireccional <sup>(1)</sup>**

<b>Característica</b>	<b>Descripción</b>
Vendedor	V2Composites Inc.
Nombre comercial	VT170
Peso (oz/yd <sup>2</sup> )	17
Espesor nominal	0.023 pulgadas (0.5842 mm)
Tipo de fibra	Hybon® 2022 Roving (de PPG)
Diámetro de fibra longitudinal	17 µm
Diámetro de fibra transversal	13 µm
Peso de la fibra en 0° (oz/yd <sup>2</sup> )	15.85 (6 Terminales/pulgada)
Peso de la fibra en 90° (oz/yd <sup>2</sup> )	0.64 (2 Terminales/pulgada)
Peso de las puntadas (oz/yd <sup>2</sup> )	0.27

<sup>(1)</sup> Datos obtenidos de la hoja de especificación del fabricante <http://www.v2composites.com/products.htm>

**Tabla 3.5 Características de la fibra de vidrio bidireccional <sup>(1)</sup>**

<b>Característica</b>	<b>Descripción</b>
Vendedor	V2Composites
Nombre comercial	VT360
Peso (oz/yd <sup>2</sup> )	36
Espesor nominal (1/1000 pulgadas)	0.044 pulgadas (1.12mm)
Tipo de fibra	Hybon® 2022 Roving (de PPG)
Tipo de “Roving”	1.5% W
Diámetro de fibras	17 µm
Peso de la fibra para 0° (oz/yd <sup>2</sup> )	15.85 (6 Terminales/pulgada)
Peso de la fibra para 90° (oz/yd <sup>2</sup> )	18.5 (7 Terminales/pulgada)
Peso de las puntadas (oz/yd <sup>2</sup> )	0.27

<sup>(1)</sup> Datos obtenidos de la hoja de especificación del fabricante <http://www.v2composites.com/products.htm>

### 3.2.2.2 Datos de la resina

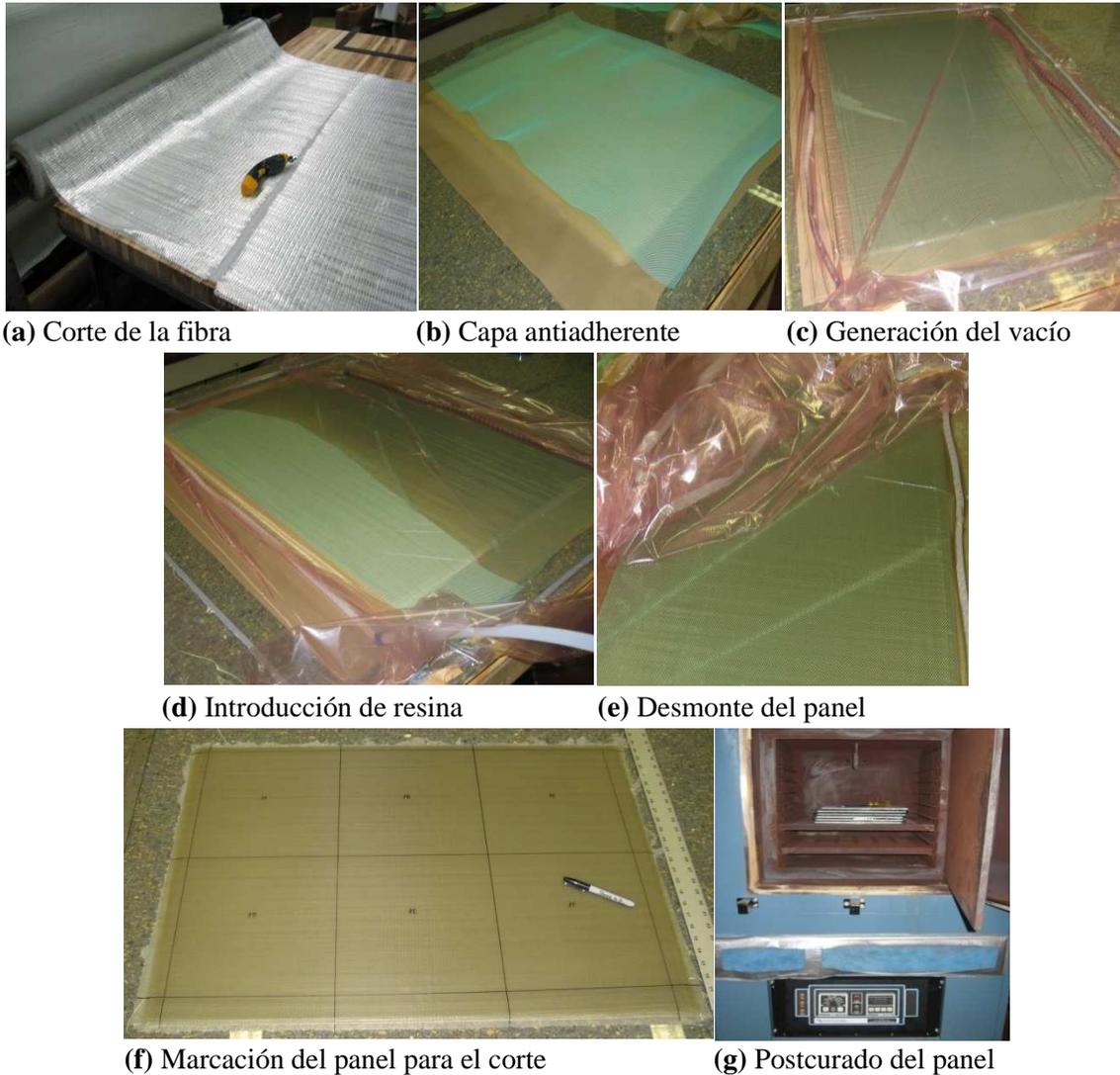
La resina utilizada en la fabricación de los materiales compuestos presenta las características descritas en la sección 3.2.1.2.

### **3.2.2.3 Proceso de fabricación**

Las dimensiones nominales de los paneles de material compuesto fueron de 25 x 36 pulgadas. Los paneles de material compuesto unidireccional tuvieron espesores que variaron entre 0.18 y 0.20 pulgadas mientras que para los paneles de material compuesto bidireccional variaron entre 0.20 y 0.23 pulgadas.

El proceso de elaboración del compuesto se ilustra mediante una serie de fotografías en la Figura 3.3. El proceso se inicia con el corte de la tela de fibras correspondiente a cada panel con sus dimensiones nominales, 25 x 36 pulgadas. Esto se ilustra en la Figura 3.3 (a). Luego se configuraron las láminas de fibras. Se utilizaron 10 capas para los paneles de compuesto unidireccional y 12 capas para los paneles de compuesto bidireccional, empezando y terminando con la orientación de 0° en los extremos. En ambos tipos de panel las capas son simétricas respecto al eje medio del espesor del panel. La configuración de las capas de fibra se colocó entre dos láminas de material antiadherente para evitar que la resina se fije al lugar de fabricación. El material antiadherente se muestra en la Figura 3.3 (b). Una vez configuradas las capas de fibra y material antiadherente se colocó en la parte superior una capa de material para la distribución de resina dentro del panel. Luego el perímetro del panel es cerrado con un polímero y cinta adhesiva que impiden el paso del aire. A continuación se aplica succión (presión equivalente a 45 mm de mercurio) la cual extrae el aire del interior del área cerrada y hace que empiece a introducirse la resina dentro del panel. Este proceso se muestra en las Figuras 3.3 (c) y 3.3 (d). Cuando la resina se distribuye totalmente dentro del panel se detiene el suministro de la resina disminuyendo la aplicación de succión a una

presión equivalente a 15 mm de mercurio. El panel se mantiene a temperatura ambiente para su curado por un tiempo de 24 horas.



**Figura 3.3 Fabricación del compuesto unidireccional y bidireccional**

Una vez curada la resina se procede a desmontar el panel y se corta en 6 pedazos de igual tamaño con el objetivo de facilitar su manipulación, como se presenta en las Figuras 3.3(e) y Figura 3.3(f). Finalmente como se presenta en la Figura 3.3(g), se someten los 6 pedazos de

panel a un proceso de postcurado que se realiza a 80°C durante 4 horas. El ciclo de temperatura de postcurado es el indicado en la Figura 3.2.

En las Tablas 3.6 y 3.7 se presentan las gravedades específicas y densidades de los compuestos unidireccional y bidireccional respectivamente, además de sus valores de volumen de fibra.

**Tabla 3.6 Gravedad específica, densidad y volumen de fibra del compuesto unidireccional**

<b>Compuestos Unidireccional</b>	<b>G. E.</b>	<b>Densidad (gr/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>vf (%) <sup>(1)</sup></b>	<b>vf (%) <sup>(2)</sup></b>
Promedio	1.88	1.88	50	46
Desviación estándar	0.023	0.023	1.5	1.7
Coefficiente de variación	1.2	1.2	3.1	3.7

(1): Volumen de fibra experimental, (BurnOut), (2): Volumen de fibra teórico

**Tabla 3.7 Gravedad específica, densidad y volumen de fibra del compuesto bidireccional**

<b>Compuesto Bidireccional</b>	<b>G. E.</b>	<b>Densidad (gr/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>vf (%) <sup>(1)</sup></b>	<b>vf (%) <sup>(2)</sup></b>
Promedio	1.93	1.92	52	50
Desviación estándar	0.019	0.019	1.2	1.1
Coefficiente de variación	1.0	1.0	2.3	2.2

(1): Volumen de fibra experimental, (BurnOut), (2): Volumen de fibra teórico

En las Figuras 3.4 y 3.5 se muestran dos fotografías de los compuestos unidireccional y bidireccional respectivamente. En ellas se aprecia el espesor y la configuración de las capas de fibra. La configuración de las capas de fibra es simétrica respecto al eje medio de los materiales.

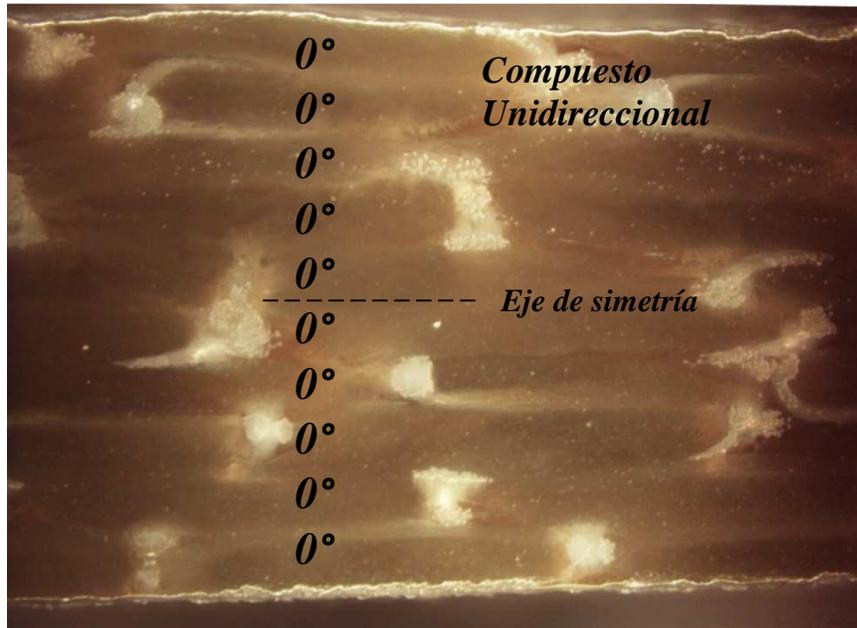


Figura 3.4 Fotografía del espesor del compuesto unidireccional



Figura 3.5 Fotografía del espesor del compuesto bidireccional

## **3.3 METODOLOGÍA**

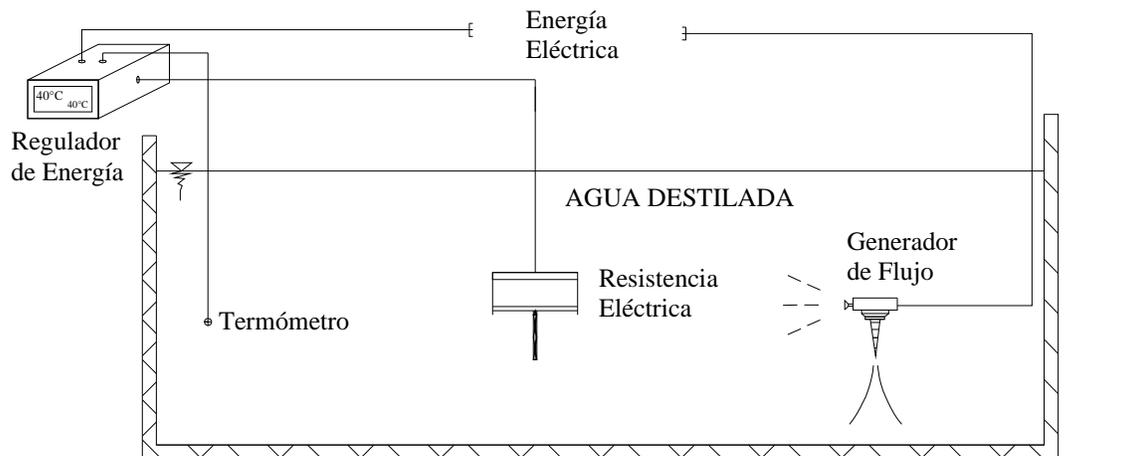
Esta tesis involucró el uso de varias pruebas experimentales que permitieron evaluar distintas propiedades mecánicas de los tres materiales estudiados (resina vinylester, compuesto unidireccional y compuesto bidireccional), a distintos periodos de exposición higrotérmica. Las siguientes subsecciones describen las distintas técnicas y mediciones realizadas en este estudio.

### **3.3.1 Técnicas y Mediciones**

#### **3.3.1.1 Tanques de envejecimiento higrotérmico**

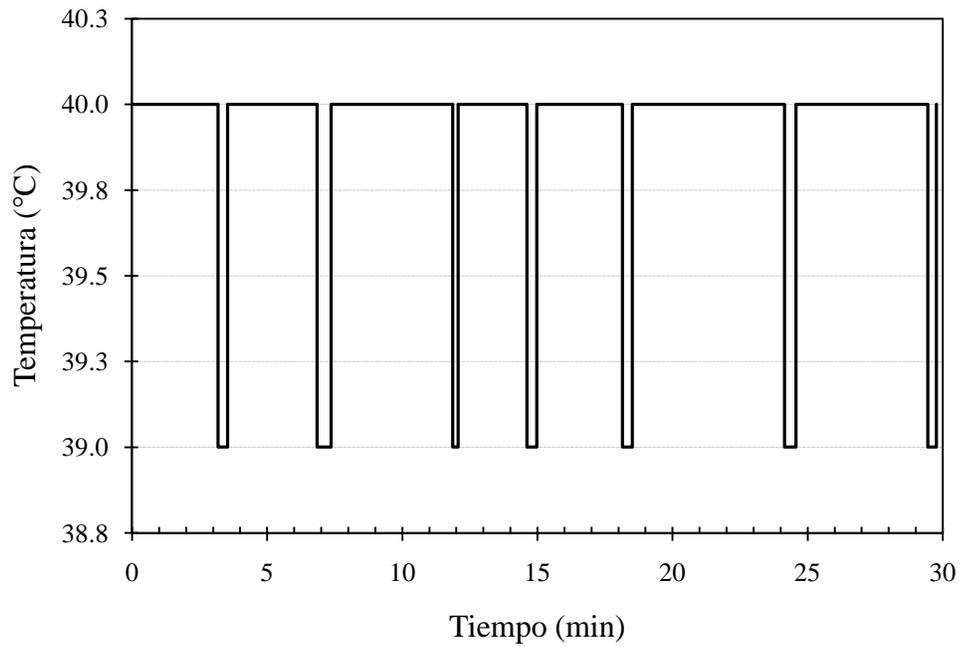
Para producir el envejecimiento en el material compuesto y la resina se generó un ambiente controlado de agua destilada a temperatura constante. En esta tesis se utilizaron dos temperaturas de agua (40 °C y 56 °C). Para lograr un baño de agua a temperatura constante se utilizaron controladores de temperatura, resistencias eléctricas y generadores de circulación de agua.

La configuración utilizada para los tanques de agua destilada a temperatura constante se muestra en forma esquemática en la Figura 3.6. Las probetas de compuesto unidireccional y bidireccional ensayadas a tensión después de 400 días de envejecimiento no tuvieron un control tan riguroso en la temperatura del agua durante los primeros 30 días de sumergimiento en estos días el sistema de control de temperatura tenía una precisión de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ , por lo tanto la temperatura osciló entre los 35 y 45°C, para el tanque de envejecimiento.

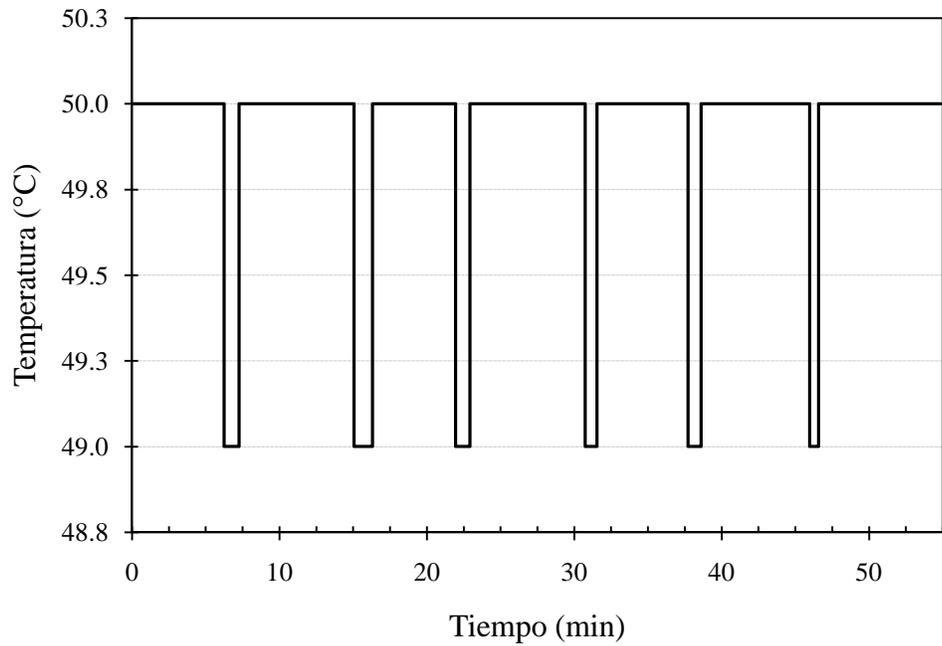


**Figura 3.6 Configuración utilizada para el envejecimiento higrotérmico**

En la configuración utilizada la resistencia eléctrica es activada por el controlador que de esta manera suministra calor al agua destilada cuando la temperatura del agua disminuye en más de un grado centígrado de la temperatura requerida. Variaciones típicas de la temperatura del agua de los tanques de 40 °C y 56 °C se muestran en las Figuras 3.7 y 3.8, respectivamente.



**Figura 3.7 Variación de la temperatura en función del tiempo para la condición del tanque a 40°C**



**Figura 3.8 Variación de la temperatura en función del tiempo para la condición del tanque a 56 °C**

### 3.3.1.2 Curvas de absorción de humedad de los distintos materiales

En esta prueba se obtiene la evolución de la humedad del material mediante la medición del peso de sus probetas a diferentes tiempos de sumergimiento en agua destilada. Estas mediciones se realizaron en los 3 materiales para 2 temperaturas diferentes 40°C y 56°C. La humedad para cada lectura se calcula usando la siguiente expresión:

$$C(\%) = \frac{(PesoActual - PesoSeco)}{PesoSeco} * 100 \quad 3.1$$

donde:

$$C = HumedadGravimétrica.$$

Posteriormente estos datos se usan para estimar el coeficiente de difusión de humedad de los materiales para el análisis del fenómeno de difusión mediante las teorías de Fick y Langmuirian (este último modelo descrito por Gurtin y Yatomi, 1979).

Para llevar a cabo el estudio de absorción de agua o humedad en los tres tipos de material se utilizaron los tanques de envejecimiento higrotérmico descritos en la sección anterior. La humedad de las probetas sumergidas en estos tanques de agua a 40°C y 56°C se calculó usando la ecuación 3.1 y los pesos usando el equipo mostrado en la Figura 3.9.

Las probetas utilizadas de material compuesto unidireccional y bidireccional fueron de una pulgada de ancho por siete pulgadas de largo. Antes de iniciar la prueba las probetas son lijadas en sus bordes para eliminar fibras sobrantes que pudieran afectar las lecturas de peso, luego son secadas en un horno a temperatura de 40°C por espacio de una semana o hasta que el peso se estabilice. Las muestras de resina ensayadas median 0.5 pulgadas de espesor, 0.7

pulgadas de ancho y tres pulgadas de largo las medidas del espesor tienen una variación equivalente al 10% respecto de el valor promedio. Adicionales a estas muestras de resina, se utilizó un grupo de 5 probetas de resina cortadas en un taller de alta precisión, estas probetas median cuatro pulgadas de largo, una pulgada de ancho y 0.200 pulgadas de espesor. Las probetas de dimensiones mas precisas se sumergieron en el tanque de 40°C., las mediciones de variación de peso de las distintas probetas se realizaron usando una balanza con una precisión de un diezmilésimo de gramo, ver Figura 3.9(a).



(a) Balanza de precisión (b) Configuración del ensayo

**Figura 3.9 Medición de la absorción de humedad**

### 3.3.1.2.1 Teoría de difusión de Fick

Para materiales isotrópicos la difusión se presenta en la forma de Fick, donde el coeficiente de difusión  $D$ , es constante, y la humedad a un tiempo infinito también tiende a un valor constante. La ecuación diferencial que gobierna este fenómeno es la siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( D_{ij} * \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) \quad 3.2$$

donde:

$C = \text{Concentración De Humedad, y}$

$D_{ij} = \text{Coeficiente De Difusión.}$

La solución de esta ecuación al considerar una sola dimensión toma la siguiente forma:

$$C = G * C_m \quad 3.3$$

donde:

$$G = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+1)^2} * e^{\left[ -\frac{(2j+1)^2 \pi^2 * D * t}{s^2} \right]} \quad 3.4$$

$$D = \frac{\pi}{16} \left( \frac{C_1 - C_2}{\sqrt{t_1} - \sqrt{t_2}} \right)^2 * \left( \frac{s}{C_m} \right)^2 \quad 3.5$$

donde:

$D = \text{Coeficiente De Difusión,}$

$S = \text{Espesor,}$

$C_m = \text{Humedad Final De Equilibrio,}$

$C = \text{Humedad Para Un Tiempo}(t),$

$C_1, C_2 = \text{Humedades De La Parte Proporcional De La Curva Humedad Tiempo, y}$

$\sqrt{t_1}, \sqrt{t_2} = \text{Tiempos Para } C_1 \text{ y } C_2 \text{ En La Curva Humedad Tiempo.}$

Se tomaron los siete primeros términos de la serie siendo suficientes para tener una buena aproximación de los valores con la teoría de Fick.

### **3.3.1.2.2 Teoría de difusión de Langmuirian**

Esta teoría suele ser aplicada para casos en los cuales el modelo de Fick es inadecuado para predecir la difusión. Por ejemplo suele usarse este modelo cuando la humedad de saturación no es alcanzada ó cuando se observan dos partes planas en la curva de absorción, o cuando se

encuentra que la absorción también depende del espesor del compuesto. Este modelo plantea las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D * \frac{\delta^2 y}{\delta x^2} - \frac{\delta s}{\delta t} \quad 3.6$$

$$\frac{\delta s}{\delta t} = \beta * C - \alpha * S \quad 3.7$$

La solución aproximada de estas dos ecuaciones diferenciales se encuentra en el trabajo de Gurtin y Yatomi (1979). Estos autores desarrollaron una solución aproximada para aplicarse a materiales compuestos en donde la absorción de humedad se presenta en dos fases. Una fase hace referencia al agua que queda atrapada en la interface entre la fibra y matriz y la otra fase corresponde a la humedad que se absorbe en la matriz. La solución propuesta por estos autores es la siguiente:

$$\frac{C}{C_{\infty}} = 1 - \left( \frac{\beta}{\alpha + \beta} \right) * e^{-\alpha t} - \left( \frac{\alpha}{\beta + \alpha} \right) * \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2} * e^{-D \cdot t \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{l^2}} \quad 3.8$$

donde:

$C = Humedad,$

$C_{\infty} = HumedadParaTiempoInfinito,$

$D = CoeficienteDeDifusión, SeDeter min aIgualQueEnLaTeoríaDeFick,$

$t = Tiempo,$

$l = Espesor, y$

$\alpha, \beta = Cons tan tesDe Re gresión, SeDeter min anUsandoDatosExperimentales.$

### **3.3.1.3 Simulación de la difusión de humedad utilizando el método de elementos finitos**

El fenómeno de difusión de humedad se puede estudiar en una o en varias dimensiones utilizando modelos de elementos finitos. La escogencia de ellos dependerá de las condiciones en las cuales se esté desarrollando la difusión.

En esta tesis se evaluó la diferencia entre el análisis de difusión de humedad usando las ecuaciones de las 2 subsecciones anteriores (basados en difusión unidireccional), con resultados que usaron modelos en dos dimensiones utilizando el programa de elementos finitos ABAQUS. Detalles de esta comparación se presentan en el Apéndice B.

### **3.3.1.4 Pruebas de tensión**

En esta tesis se llevaron a cabo pruebas de tensión para las distintas clases de material compuesto unidireccional, bidireccional y resina en estado inicial y bajo distintos niveles de exposición higrotérmica a agua destilada a 40°C. Estas pruebas se realizaron siguiendo un procedimiento basado en las normas ASTM D3039 y ASTM D638, con un desplazamiento constante del cabezal superior de la máquina de prueba igual a 0.05 pulgadas por minuto.

Las probetas de los materiales compuestos eran de forma rectangular con un largo entre 10 y 11 pulgadas, un ancho de una pulgada y un espesor que variaba dependiendo del tipo de compuesto (ver Tabla 3.4). Las probetas de resina tenían una sección transversal variable (tipo “dogbone”), un espesor de 0.4 pulgadas y el ancho en el centro de la probeta de 1.5 pulgadas. Antes de cada prueba se midió la humedad de la misma probeta y se trato de minimizar el tiempo fuera del tanque de agua antes de ser falladas a tensión. Las mediciones de la deformación unitaria se realizaron mediante un extensómetro (CATALOG 2620-831),

los extremos de las muestras se fijaron a las mordazas de la máquina utilizando una malla fina metálica para mejorar el agarre. La configuración de los ensayos de tensión se muestra en las Figuras 3.10(a) y 3.10(b).



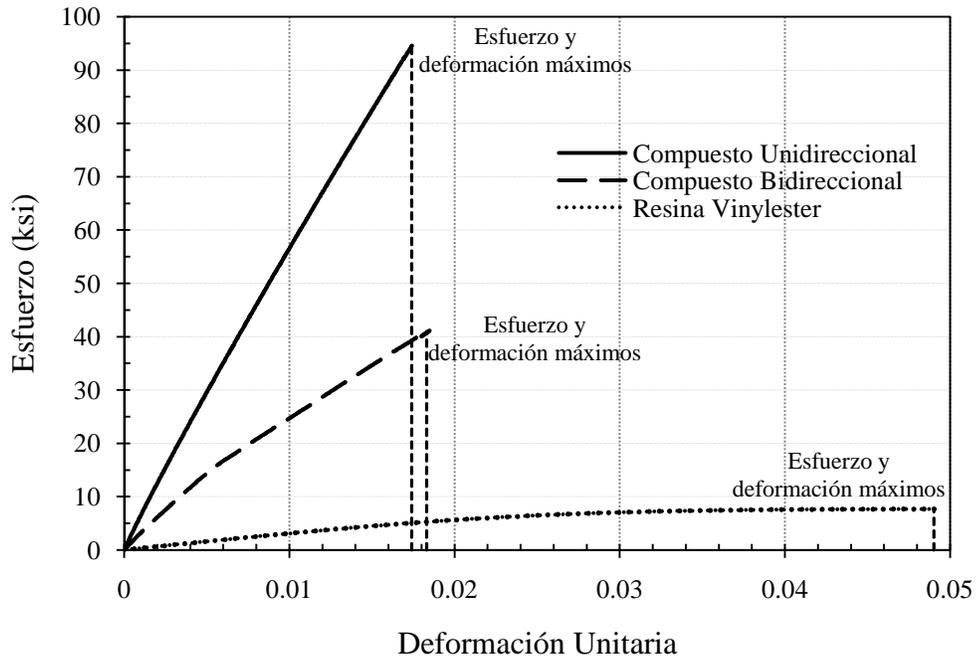
(a) Equipo utilizado en la prueba



(b) Muestra fallada a tensión

### Figura 3.10 Configuración típica de los ensayos de tensión

En la Figura 3.11 se muestran las curvas características a tensión de los tres materiales estudiados, compuesto unidireccional, bidireccional y resina vinylester. Se determinaron tres propiedades de los materiales en esta prueba, su resistencia a tensión, deformación unitaria máxima y su módulo de elasticidad. El módulo de elasticidad se calculó como la pendiente entre los puntos correspondientes a las deformaciones unitarias de 0.001 y 0.003. El compuesto bidireccional presenta un cambio en la pendiente de la curva debido a la presencia de fibra en la dirección perpendicular a la carga además se puede observar que la resina vinylester falla a una deformación mucho mayor que la deformación de falla de los compuestos y el compuesto unidireccional tiene un comportamiento lineal hasta la falla.



**Figura 3.11 Curvas esfuerzo deformación a tensión características de compuesto unidireccional, bidireccional y resina vinylester**

### 3.3.1.5 Ensayo de análisis dinámico mecánico (DMA)

#### 3.3.1.5.1 Introducción

Las pruebas de análisis dinámico mecánico (DMA, por sus siglas en inglés) son ensayos no destructivos que evalúan las características dinámicas de los materiales así como también la naturaleza visco-elástica de los polímeros.

La prueba de DMA se puede realizar manteniendo la temperatura o la frecuencia constantes, siendo el de frecuencia constante la configuración más comúnmente utilizada. El equipo de DMA empleado es un Mettler Toledo DMA/SDTA 861e, el equipo se muestra en la Figura 3.12.



**Figura 3.12 Fotografía del equipo utilizado para las pruebas de DMA**

Los materiales evaluados con el ensayo de DMA fueron: compuesto unidireccional, compuesto bidireccional y resina vinylester. La disposición de las probetas para los tres materiales fue la de una viga simplemente apoyada con una carga dinámica aplicada en la mitad de su luz libre entre apoyos.

La prueba de DMA fue utilizada para medir la degradación mecánica a flexión de los compuestos y la resina sometidos a un envejecimiento higrotérmico a 40°C. Las probetas fueron ensayadas para diferentes tiempos de sumergimiento alcanzando periodos de hasta 300 días de envejecimiento.

Diferentes tiempos fueron considerados para evaluar la evolución y los efectos de la humedad en los compuestos y en la resina. Antes de ser ensayadas las probetas se cortaban hasta alcanzar las dimensiones que se muestran en la Tabla 3.9. Las dimensiones de las probetas en el periodo de envejecimiento se presentan en la Tabla 3.10. En la Figura 3.12 se presentan algunas probetas de los tres materiales antes de ser ensayadas.

**Tabla 3.8 Dimensiones del material sumergido que se uso para realizar la prueba de DMA**

Material	Dimensiones (mm)		
	Largo	Ancho	Espesor
Resina Vinylester	120-130	12.3-12.5	19.5-19.7
Compuesto Unidireccional	250-360	24-26	4.60-4.78
Compuesto Bidireccional	250-360	24-26	5.33-5.59

**Tabla 3.9 Dimensiones finales de las probetas para realizar el ensayo de DMA en material compuesto y resina**

Material	Dimensiones (mm)		
	Largo	Ancho	Espesor
Resina Vinylester	50-70	5-12	2-5
Compuesto Unidireccional	50-70	3-7	2-5
Compuesto Bidireccional	50-70	3-7	2-5

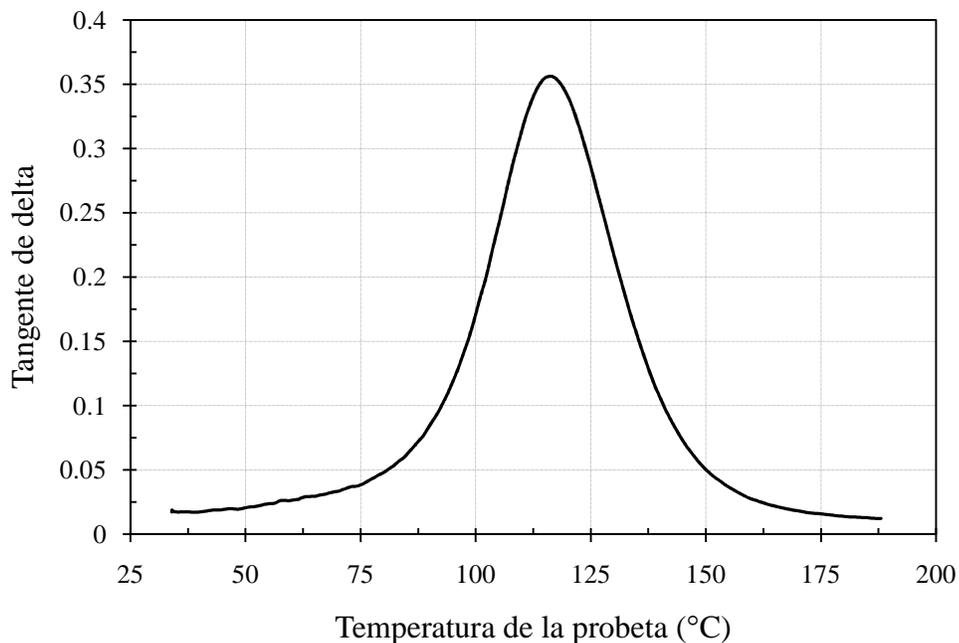


**Figura 3.13 Dimensiones finales de las muestras utilizadas para la prueba de DMA**

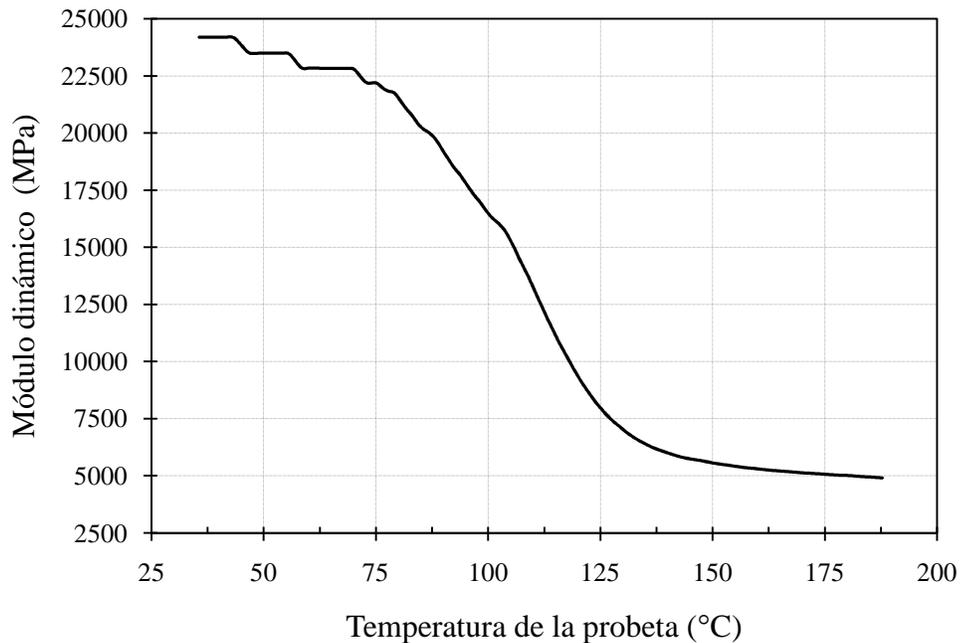
La configuración del ensayo es el de una viga simplemente apoyada y se definió con los siguientes parámetros:

Rango de Temperatura:	40°C-120°C
Variación de la Temperatura:	2 °C/min
Carga Dinámica Utilizada:	12 N
Deformación:	120 μm
Frecuencia:	10 Hz
Duración de la Prueba	80 min

Resultados típicos obtenidos de los ensayos de DMA se presentan en las Figuras 3.14 y 3.15. La Figura 3.14 muestra la variación de ángulo de desfase o delta ( $\Delta$ ) con la temperatura, la cual es una medida del amortiguamiento mecánico o la fricción interna en la probeta a lo largo del ensayo, en otras palabras es un indicativo de la capacidad del material de disipar energía, la temperatura a la cual se presenta el valor máximo de tangente de delta durante el ensayo representa el cambio del material de un estado rígido a uno más flexible, esta temperatura es denominada temperatura de transición, comúnmente denominada  $T_g$ . En la Figura 3.15 se presenta la variación del módulo dinámico del material en función de la temperatura. Este valor se obtiene a partir de un coeficiente de geometría de la probeta y de las mediciones de desplazamiento y carga durante el ensayo.



**Figura 3.14 Curva de tangente de delta versus temperatura en un ensayo de DMA en compuesto unidireccional sin envejecimiento**



**Figura 3.15 Curva de módulo elástico versus temperatura en un ensayo de DMA en compuesto bidireccional a tiempo cero**

### 3.3.1.6 Pruebas de microindentación

Esta prueba fue utilizada para evaluar las propiedades a nivel micro dentro de la sección transversal de los materiales estudiados en esta tesis. Este ensayo consiste en realizar indentaciones en las probetas con un indentador de diamante de forma geométrica conocida. La forma del indentador se ilustra en la Figura 3.16(a). El indentador es empujado contra la cara del material lentamente, sin impacto. Luego de remover la carga las diagonales resultantes de la huella son medidas y el promedio de ellas es usado para calcular la microdureza en el sistema Vickers ( $H_v$ ) que se define mediante la siguiente expresión:

$$MHv = \frac{2000 * P * \text{sen}\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} \quad 3.9$$

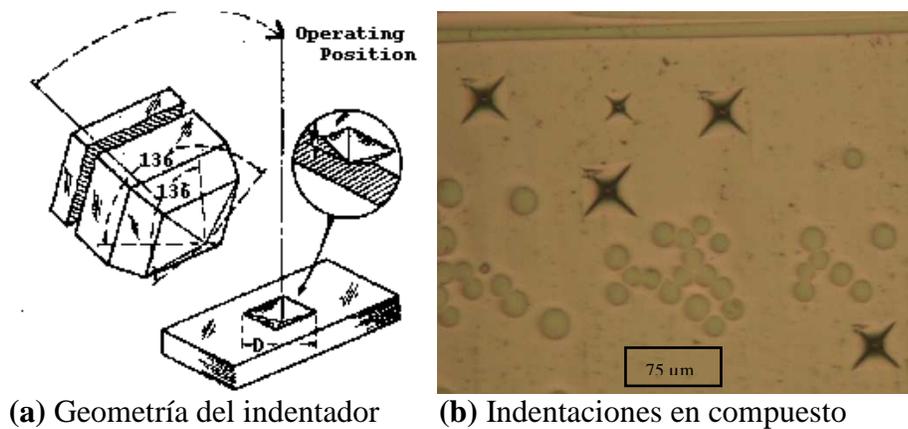
donde:

$Hv = \text{Microdureza En Vickers}$ ,

$d = \text{Diagonal Promedio} (\mu\text{m})$ ,

$P = \text{Carga Máxima Aplicada} (\text{gf})$ , y

$\alpha = \text{Angulo De La Cara Del Indentador} (136^\circ)$ .



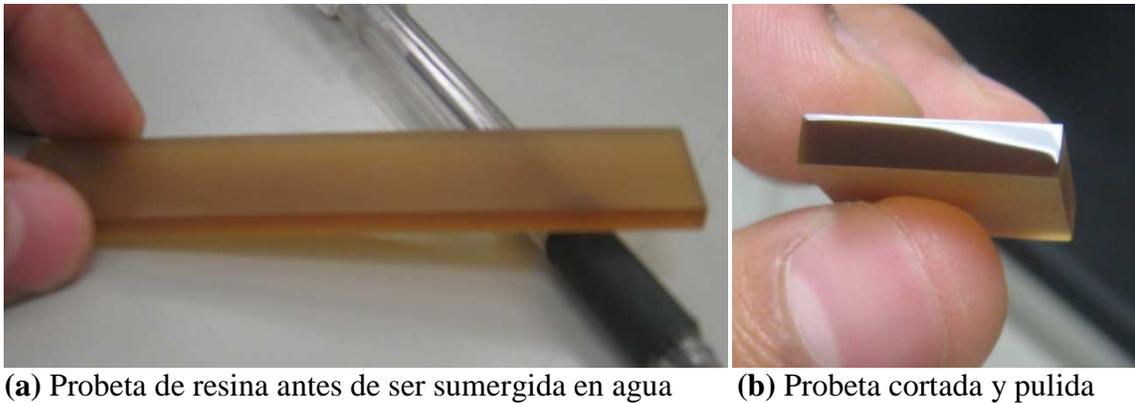
**Figura 3.16 Prueba de microindentación**

En la Figura 3,16(b) se presentan ejemplos de las huellas resultantes después de una microindentación. Para esta tesis el nivel de carga utilizado fue de 25gf y el tiempo de aplicación de la carga de 15s.

Los ensayos se realizaron en probetas de resina sola y material compuesto bidireccional, en el material compuesto unidireccional no fue posible realizar las indentaciones debido a la dificultad de encontrar zonas ricas en resina donde se pudieran realizar.

### ***3.3.1.6.1 Procedimiento prueba de microindentación***

A determinados tiempos se extrajeron tres probetas de cada material bajo una condición de envejecimiento determinada. Las probetas utilizadas tenían forma prismática, como se muestra en la Figura 3.17(a). Antes de ensayar la probeta prismática se cortó en su sección media y las microindentaciones se realizaron en una de las caras pulidas de este corte central. La Figura 3.17(b) muestra una cara pulida de una probeta de resina antes de ser indentada.

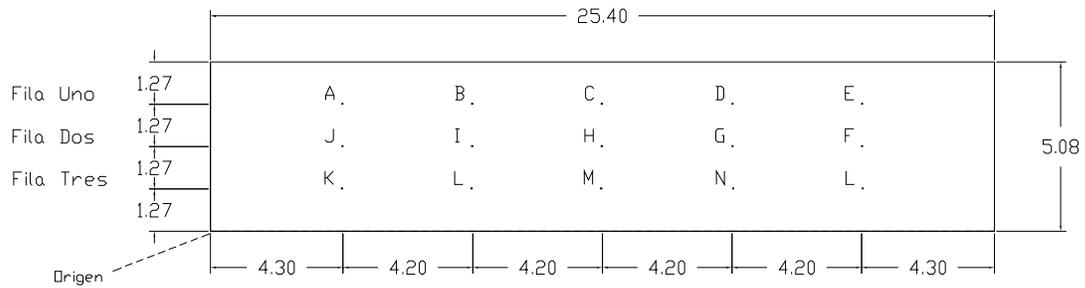


**Figura 3.17 Probeta de resina para prueba de microindentación**

Para cada probeta de resina se realizaron un total de 15 microindentaciones siguiendo la distribución que se muestra en la Figura 3.18.

Las microindentaciones en el compuesto bidireccional estaban limitadas a la existencia de zonas ricas en resina y para acelerar el proceso de absorción de humedad en este material las pruebas se realizaron en probetas sumergidas en agua destilada a 56°C. Debido a la aleatoriedad de estos lugares que abarcaran solamente matriz en la microindentación en el compuesto, primero se buscaban dichas áreas y después se determinaban las coordenadas de

la microindentación resultante. Los tiempos de evaluación se basaron en la evolución de la humedad de la resina y el compuesto bidireccional respectivamente.



Sección Transversal Muestra de Resina.

NOTA: Todas las dimensiones están en milímetros.

**Figura 3.18 Ubicación de las indentaciones en las probetas de resina**

## **4 EVALUACIÓN DE DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA A NIVEL MACRO**

### **4.1 INTRODUCCION**

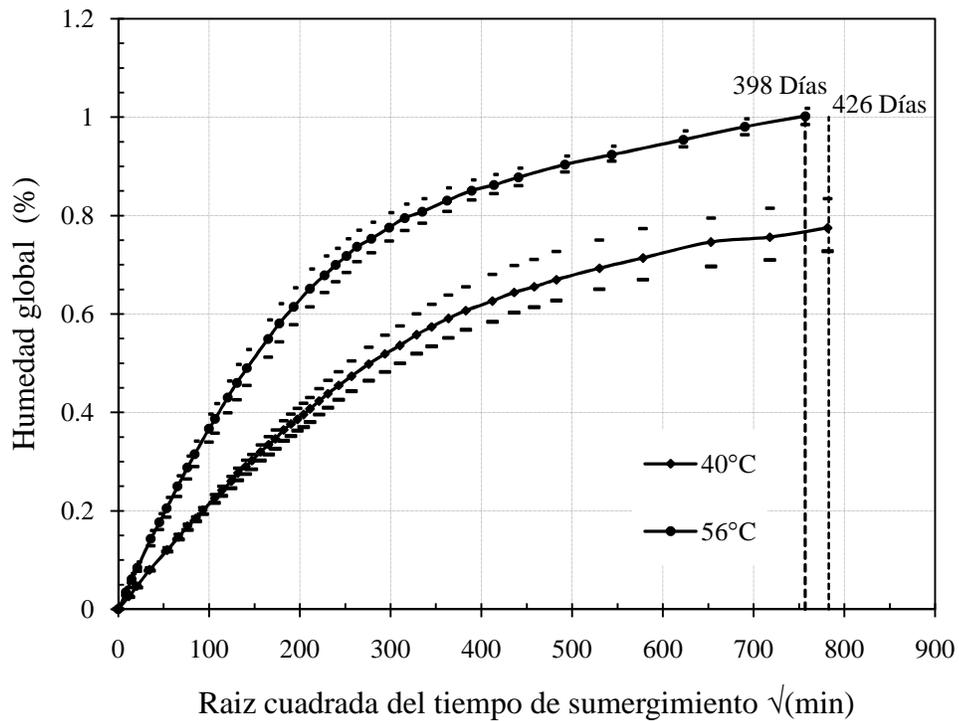
Este capítulo presenta los resultados de la evaluación experimental de la degradación higrotérmica a nivel macro de los tres materiales en estudio. En este capítulo se evaluó la degradación de propiedades como la resistencia a la tensión, módulo elástico a tensión y módulo dinámico a flexión, mediante los ensayos de tensión y de DMA. Esta evaluación se realizó a diferentes tiempos de exposición higrotérmica, estos valores se relacionaron a la humedad global del material.

### **4.2 DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA MACRO DE LA RESINA VINYLESTER**

#### **4.2.1 Curvas de Absorción de Humedad Global**

##### **4.2.1.1 Características generales de absorción de humedad**

Las características de absorción de humedad de la resina vinylester se evaluaron mediante el monitoreo de la humedad global en muestras de resina sumergidas en agua destilada a 40 y 56°C. Según el procedimiento descrito en el Capítulo 3 se le dio seguimiento continuo a la humedad de cinco probetas de resina vinylester para cada condición de temperatura. La variación promedio de humedad global versus tiempo obtenida se muestra en la Figura 4.1.



**Figura 4.1** Absorción de humedad en resina vinylester a 40°C y 56°C en agua destilada

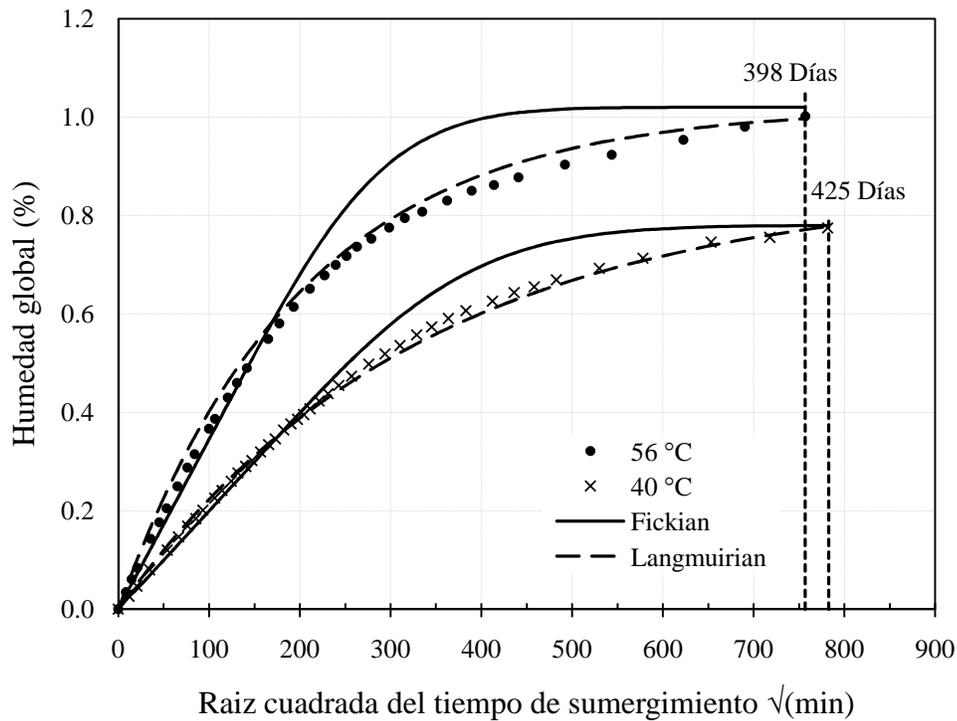
Los resultados de absorción de humedad de la Figura 4.1 se presentan en función de la raíz cuadrada del tiempo de sumergimiento en minutos y presentan las barras correspondientes a los valores máximos y mínimos de humedad de las 5 probetas del material para cada tiempo de evaluación.

Los datos presentados incluyen un monitoreo de hasta 426 días y 398 días para los tanques de agua destilada a 40°C y 56°C respectivamente. Los datos disponibles indican que no se ha alcanzado una humedad de saturación en ninguna de las temperaturas. Las curvas en la Figura 4.1, también muestran una absorción más rápida y también una tendencia hacia una humedad de saturación de mayor valor en las muestras sumergidas a 56°C.

#### **4.2.1.2 Coeficientes de difusión**

Usando los datos experimentales presentados en la sección anterior se estimaron los coeficientes de difusión para la resina sumergida en agua destilada a 40 °C y a 56°C. Las teorías consideradas fueron la de Fick y Langmuirian las cuales se describen en las Secciones 3.3.1.2.1 y 3.3.1.2.2 respectivamente.

Las curvas generadas mediante estas dos teorías se comparan con los datos experimentales en la Figura 4.2. Se observa en esta figura que para la resina vinylester sumergida en agua destilada a 40°C y 56°C, la teoría de Langmuirian se ajusta mejor a los datos experimentales de humedad versus la raíz cuadrada del tiempo de sumergimiento. Como se mencionó en el Capítulo 3 esta teoría considera que el fenómeno de difusión ocurre en dos fases. La estructura de la resina se compone de moléculas y un medio que las rodea, la difusión de humedad es más fácil a través del medio que rodea a las moléculas, con el tiempo finalmente la difusión de humedad se genera en las moléculas más densas, generando dos fases de difusión en el proceso de absorción de humedad.



**Figura 4.2 Comparación teorías de Fick y Langmuirian con datos de absorción de humedad para la resina vinylester**

#### **4.2.2 Degradación de propiedades de tensión**

La totalidad de los resultados de los ensayos de tensión para probetas de resina, compuesto unidireccional y compuesto bidireccional ensayadas a distintos periodos de exposición higrotérmica (agua a 40°C) se presentan en el Apéndice A. Mediante este ensayo se realizó el seguimiento de tres propiedades de los materiales en estudio (resistencia máxima,  $\sigma_{max}$ ; deformación unitaria máxima,  $\epsilon_{max}$ , módulo de elasticidad inicial,  $E$ ). Los valores promedios con sus desviaciones estándar respectivas en función del tiempo de sumergimiento se presentan en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1 Efecto de la humedad en las propiedades a tensión en resina vinylester sumergida en agua destilada a 40°C durante 55, 104, 211 y 392 días**

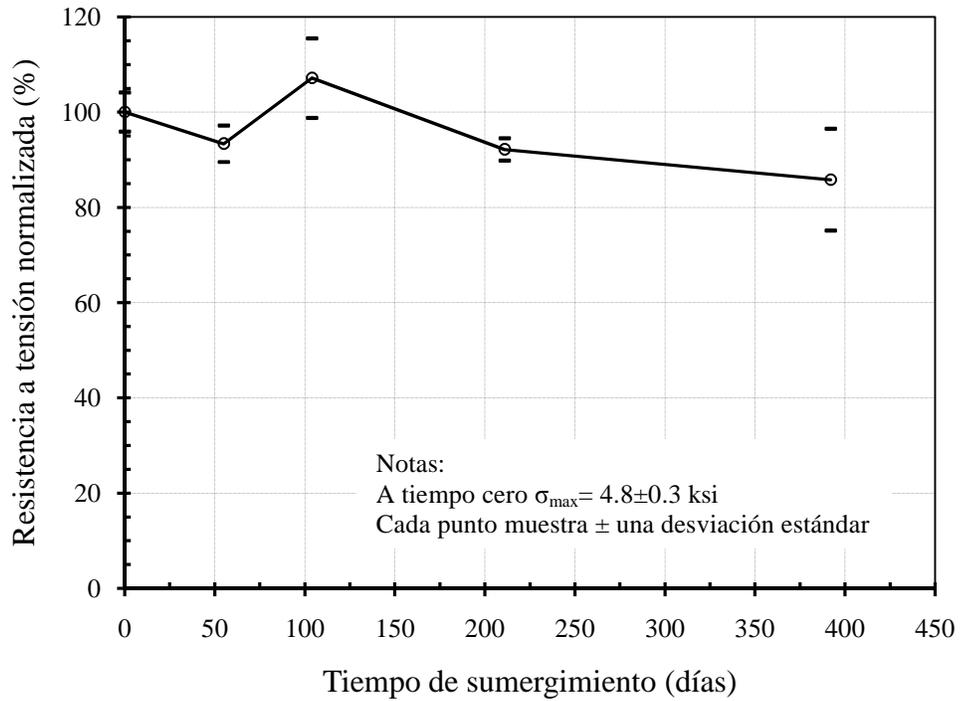
Tiempo de Sumergimiento (días)	Probetas (número)	Resistencia a la tensión ( $\sigma_{max}$ ) (ksi)		Deformación unitaria en $\sigma_{max}$ ( $\mu\epsilon$ ) <sup>(1)</sup>		Módulo de Elasticidad (ksi) <sup>(1)</sup>		Humedad Global Promedio (%)	
		Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.
0	5	7.33	0.30	44189	2458	356	21	0	0
55	5	6.84	0.38	42085	6463	326	11	0.501	0.020
104	5	7.85	0.61	49660	2557	347	28	0.572	0.030
211	4	6.76	0.17	43597	3440	327	8	0.705	0.016
392	5	6.29	0.78	34363	13755	357	16	0.719	0.017

<sup>(1)</sup> ksi: miles de libras por pulgada cuadrada,  $\mu\epsilon=1 \times 10^{-6}$  Strain, Módulo de elasticidad medido entre 100  $\mu\epsilon$  y 300  $\mu\epsilon$

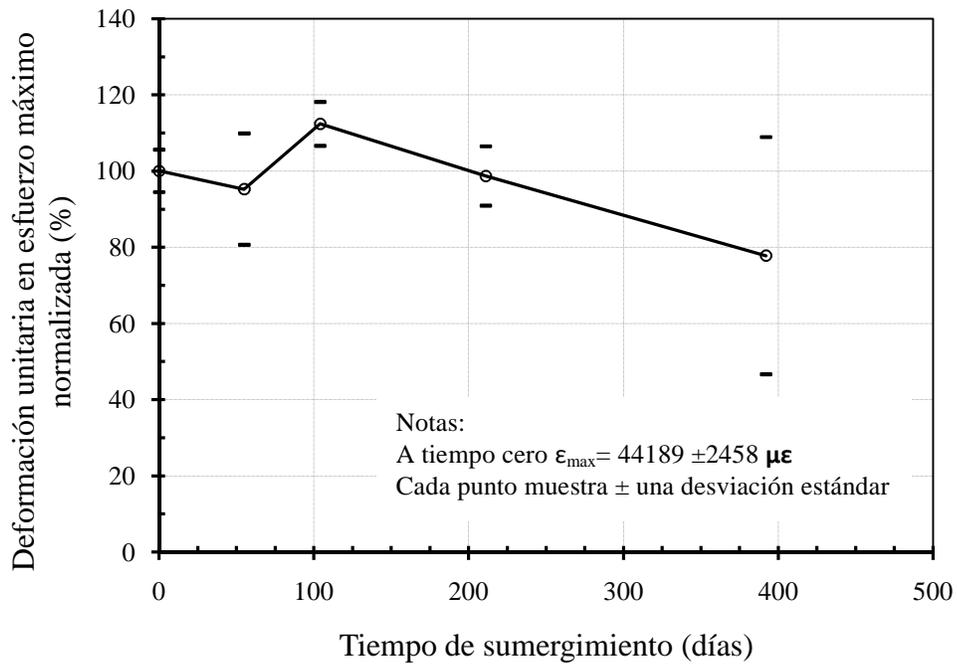
Las variaciones de la resistencia a la tensión ( $\sigma_{max}$ ), la deformación unitaria máxima ( $\epsilon_{max}$ ) y del módulo de elasticidad a la tensión con el tiempo de sumergimiento se muestran en las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5. Estas tres figuras muestran la degradación higrotérmica a nivel macro de estas tres propiedades expresadas en forma normalizada con respecto a los valores iniciales (sin exposición), estos valores se listan en la Tabla 4.3.

La Figura 4.3 muestra un nivel máximo de la degradación de la resistencia a la tensión de 14% correspondiente a un tiempo de sumergimiento de 392 días. Los valores de resistencia a la tensión medidos de 104 días de exposición resultaron ser 7% mayores que los medidos en las muestras sin exposición al ambiente higrotérmico (condición sin envejecimiento). Esto indicaría una ganancia de resistencia a la tensión y no una degradación. Finalmente los valores medidos en las muestras sumergidas a 211 y 392 días vuelven a mostrar degradación de esta propiedad. Un comportamiento similar en la variación de la resistencia a la tensión versus el tiempo de sumergimiento fue reportado por Kajorncheappunngam (1999).

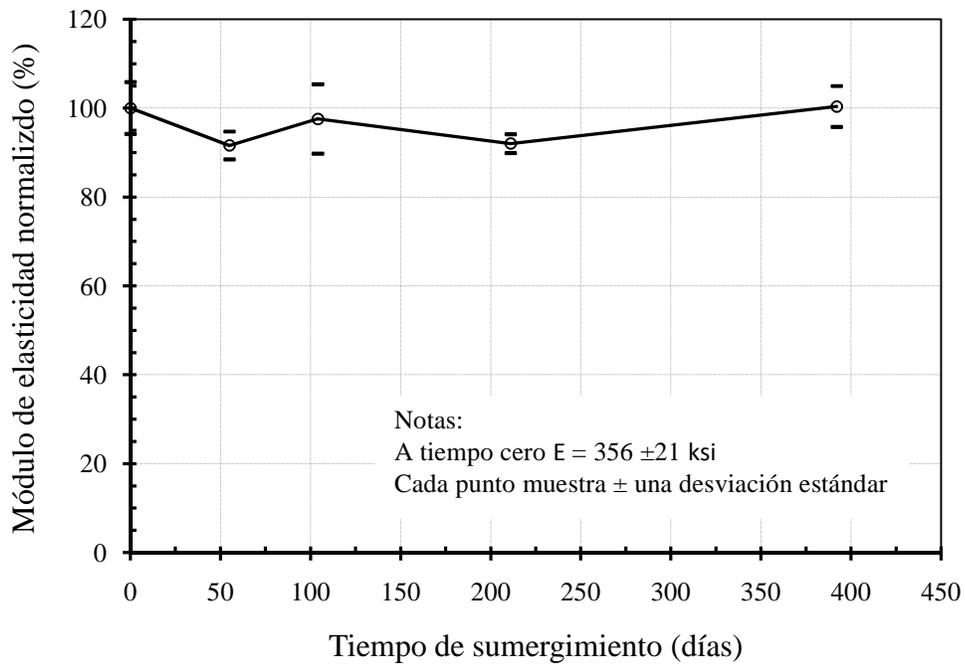
Kajorncheappunngam (1999) midió la resistencia a la tensión de resina epoxica expuesta a agua destilada a 20°C por un periodo máximo de 150 días. Este autor reportó aumentos de resistencia a la tensión de 6%, 21% y 2% para muestras sumergidas por 1, 3 y 5 meses respectivamente.



**Figura 4.3 Degradación higrótérmica macro de la resistencia a la tensión para la resina vinylester sumergida en agua destilada a 40°C**



**Figura 4.4 Efecto de la humedad en la deformación unitaria máxima a tensión para la resina vinylester sumergida en agua destilada a 40°C**



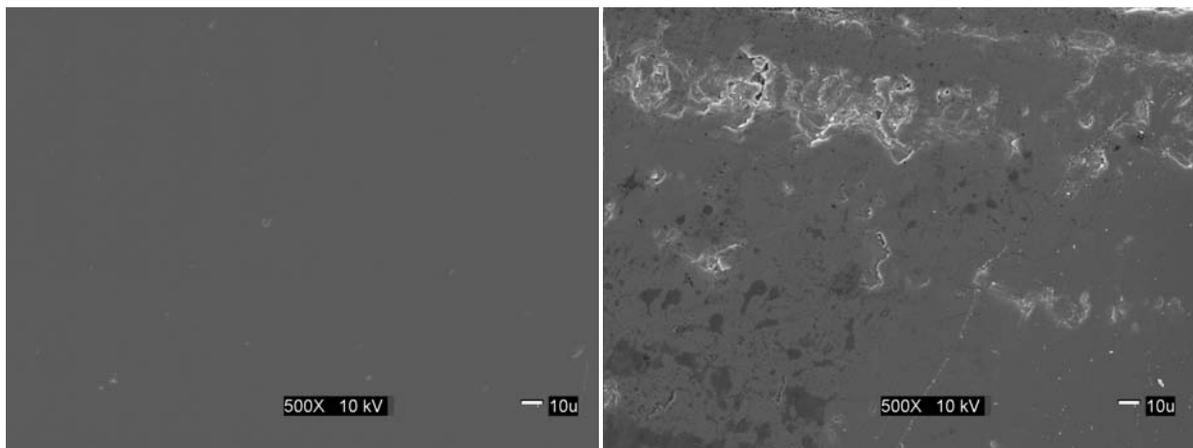
**Figura 4.5 Efecto de la humedad en el módulo de elasticidad en resina vinylester sumergida en agua destilada a 40°C**

La Figura 4.4 muestra la variación de la deformación unitaria máxima medida en los ensayos a tensión de las probetas de resina expuestas a agua destilada a 40°C. Esta figura en general muestra que la deformación unitaria máxima disminuye con el tiempo de envejecimiento. Esto parece indicar que la resina se vuelve frágil a medida que aumenta el tiempo de exposición al agua destilada a 40 °C. Sin embargo, los ensayos de las probetas sumergidas por 104 días muestran un aumento promedio del 12% de los niveles de deformación unitaria máxima con respecto a los medidos en las muestras a tiempo cero. Esto concuerda con lo observado en la variación de la resistencia a la tensión donde las muestras a este nivel de exposición mostraron un aumento en la resistencia.

La Figura 4.5 presenta gráficamente la variación de la rigidez a la tensión con el tiempo de envejecimiento en probetas de resina. Se puede observar en esta figura que la rigidez mostró niveles pequeños de degradación (entre el 2 y 8%) para el rango de tiempos de sumergimiento entre 55 y 211 días. Finalmente los resultados de los ensayos de tensión de las probetas sumergidas por 392 días indican que los niveles de rigidez a la tensión en la resina son similares a los obtenidos a tiempo cero (97% del valor inicial). En el estudio de Kajorncheappunngam (1999), se observa que los valores de módulo de elasticidad a tensión en resina presentan un aumento en el primer mes de sumergimiento equivalente al 4% de su valor inicial y de un detrimento del 14% y 18% para tres y cinco meses de sumergimiento en agua destilada a 20°C respectivamente, presenta una oscilación en sus resultados. En este estudio el tiempo de sumergimiento es muy corto para tener comparación con los resultados de este trabajo sin embargo los valores muestran la misma tendencia.

En la Figura 4.6 se presentan dos micrografías de la resina antes y después de 400 días de exposición. Se observa que la superficie de la misma presenta un deterioro notable a esta escala. En particular la micrografía de la Figura 4.6(b) fue tomada en un lugar cercano al borde de la probeta y fue la que mayor degradación mostró entre otras micrografías mas que se anexan en el Apéndice C de este trabajo.

En general las micrografías presentan daño en la superficie de la resina, las zonas más afectadas son las cercanas a los bordes. Otras micrografías presentan poca degradación al cabo del periodo de exposición. Como se podrá observar más adelante en otras micrografías, en los compuestos la degradación es más acentuada, debido a que el efecto de la humedad se manifiesta en mayor medida en la interface de la resina con la fibra.



(a) Sin envejecimiento

(b) 400 días de envejecimiento

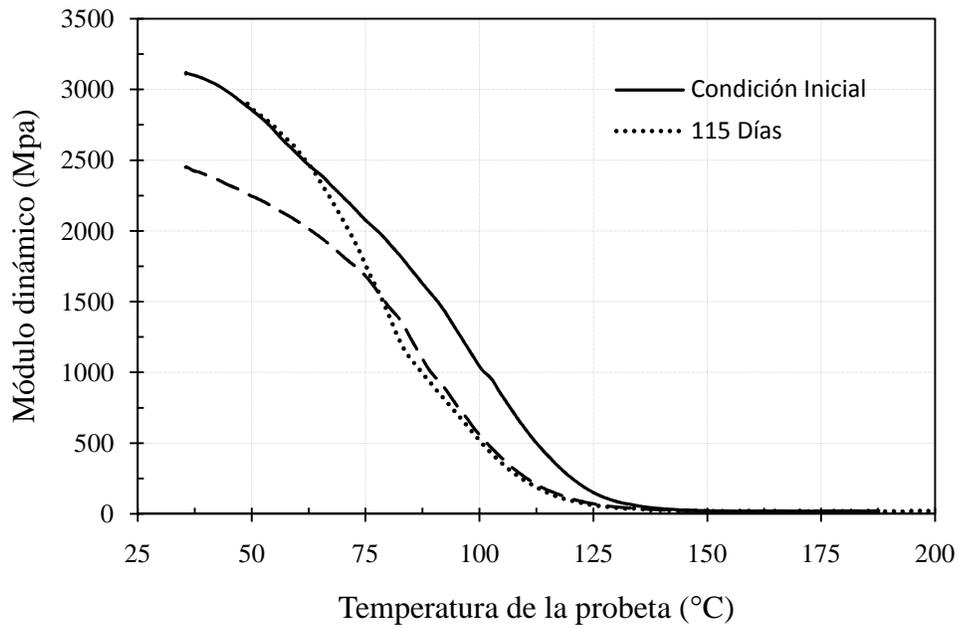
**Figura 4.6 Efecto de la humedad en el módulo de elasticidad en resina vinylester sumergida en agua destilada a 40°C**

### **4.2.3 Degradación macro de los ensayos de DMA**

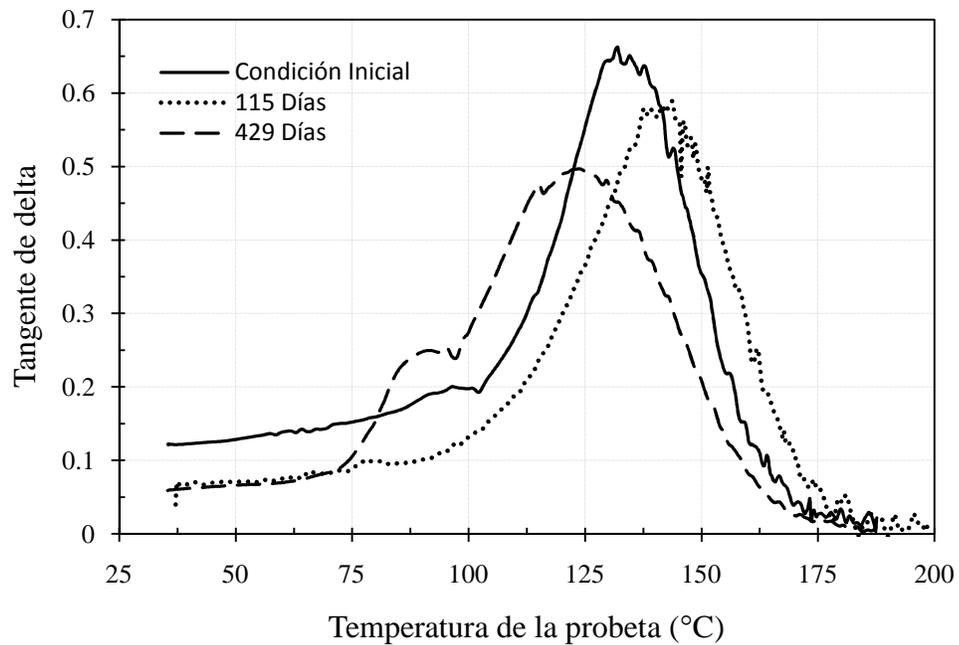
La degradación higrotérmica de la resina vinylester a nivel macro también se evaluó mediante ensayos de análisis dinámico mecánico (DMA). Las generalidades de la prueba se describen en detalle en la sección 3.3.1.5 del Capítulo 3.

La variación del módulo dinámico a flexión del DMA con el tiempo de sumergimiento se muestra en la Figura 4.7. Esta figura muestra 3 curvas de módulo DMA versus temperatura de las probetas. Las tres curvas corresponden a condición sin envejecimiento (condición inicial) y condición de 115 y 429 días de sumergimiento en agua destilada a 40°C. Se observa que hay una disminución en el módulo dinámico. Si comparamos los valores de este módulo para una temperatura en las probetas de 40°C tenemos: 2848 MPa, 2864 MPa y 2241 MPa para los niveles de exposición de 0, 115 y 429 días respectivamente. Al cabo de los 429 días se presenta un deterioro equivalente al 21% del módulo dinámico inicial.

La temperatura de transición también se ve afectada por el tiempo de sumergimiento. Como se puede observar en la Figura 4.8 la temperatura de transición de la resina disminuye 8°C después de 429 días de sumergimiento. Estas tendencias también se encontraron por De Neve, and Shanahan (1992) en un estudio realizado en un adhesivo epoxico sometido a altas temperaturas y humedades relativas.



**Figura 4.7 Degradación higrotérmica macro del módulo dinámico de DMA para resina vinylester sumergida por 429 días en agua destilada a 40**

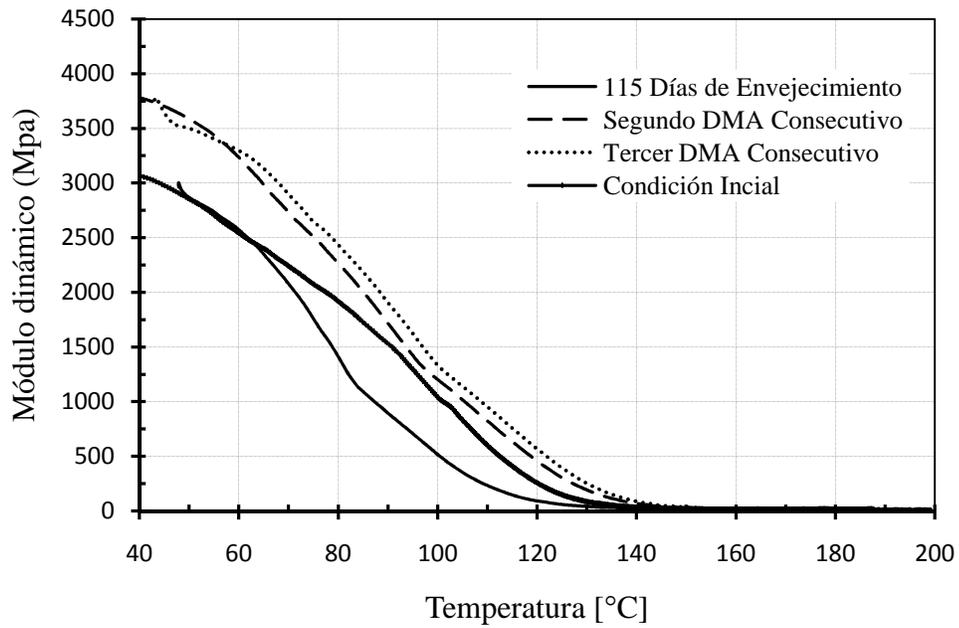


**Figura 4.8 Efecto de la humedad en tangente de delta de la resina después de sometida a 429 días de sumergimiento en agua destilada a 40°C**

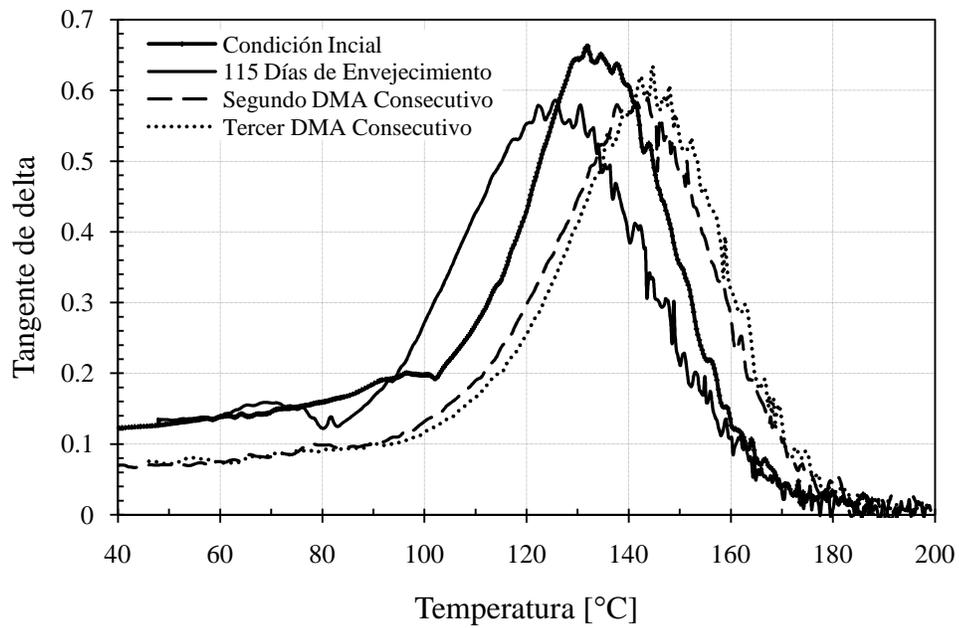
Para evaluar si la degradación del módulo de DMA era reversible con el secado se realizaron 3 ensayos consecutivos de DMA en una misma probeta luego de ser sumergida durante 115 días en agua destilada a 40°C. En el primer ensayo de DMA, la probeta es expuesta a un rango de temperaturas dentro de la cámara del DMA que va desde 40 °C hasta 200 °C. Las Figuras 4.9 y 4.10 reportan las temperaturas que alcanza la muestra durante el periodo de ensayo y la variación del módulo dinámico y tangente de delta con la temperatura.

Al finalizar el primer ensayo de DMA la muestra sometida a envejecimiento está en una condición seca (debido a que su sección transversal es pequeña, además por haber sido expuesta a temperaturas cercanas a los 200°C). Al finalizar esta primera prueba, se procedió a realizar una segunda y una tercera prueba de DMA sin remover la muestra del equipo. En las Figuras 4.9 y 4.10 también se muestran los valores para una muestra sin envejecer. Se observa que los ensayos de DMA realizados después del primer ensayo (segundo y tercer ensayo) en la probeta sumergida durante 115 días presentan valores más altos de módulo dinámico de DMA y una recuperación de la temperatura de transición inicial. Los valores se acercan a los obtenidos en condiciones iniciales o tiempo cero.

Esto parece indicar que la degradación del módulo de DMA es reversible. Una recuperación similar fue observada por Kjorncheappunngam (1999) para una resina epoxica ensayada en un DMA luego de 5 meses de sumergimiento en agua destilada a 20°C, esta degradación reversible es atribuida a la plastificación de la resina. Es importante mencionar que las probetas de resina vinylester terminan con una pequeña deflexión permanente luego del primer ensayo de DMA debido a la aplicación de carga a temperaturas cercanas a los 200°C.



**Figura 4.9 Variación del módulo dinámico en resina vinylester, después de ser secada y en condiciones iniciales**



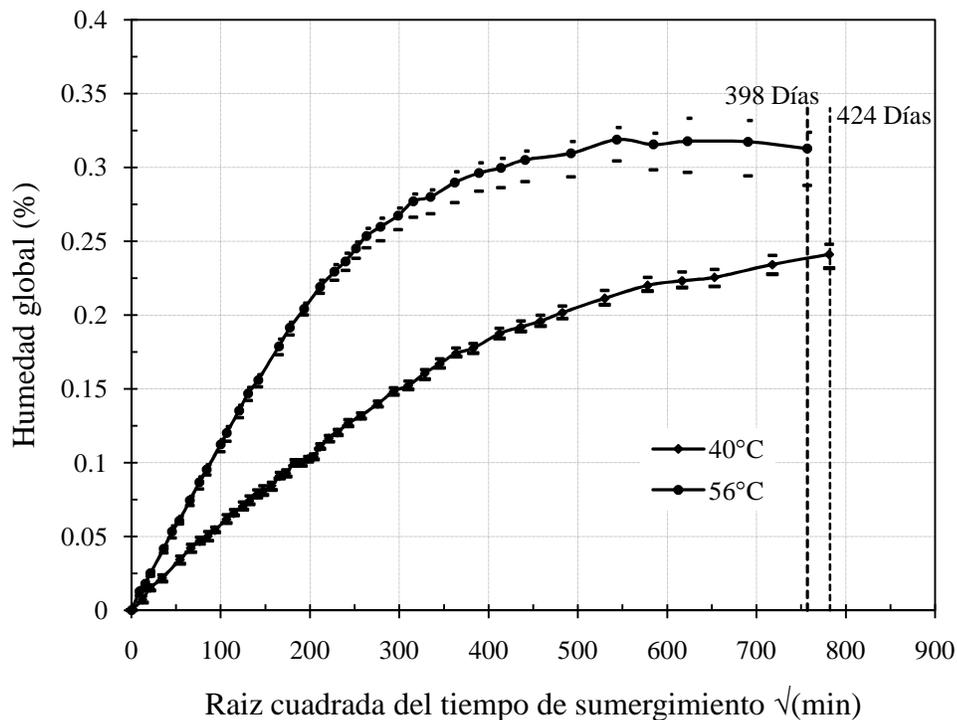
**Figura 4.10 Variación de tangente de delta en resina vinylester, después de ser secada y en condiciones iniciales**

## 4.3 DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA MACRO DEL COMPUESTO UNIDIRECCIONAL

### 4.3.1 Curvas de Absorción de Humedad Global

#### 4.3.1.1 Características generales de absorción de humedad

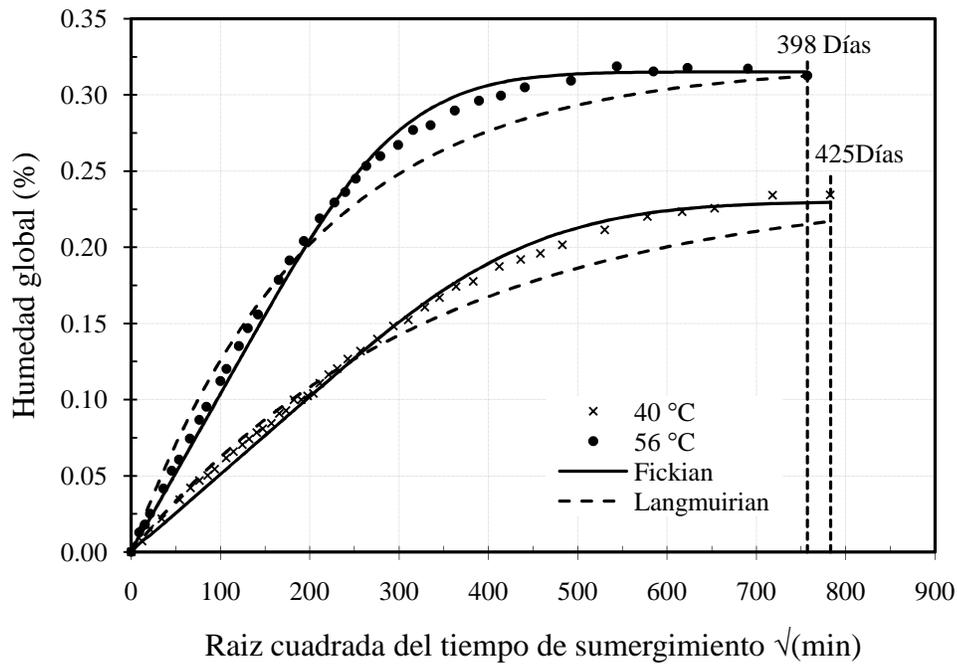
Las características de absorción de humedad del compuesto unidireccional se evaluaron mediante el monitoreo del cambio de peso en muestras sumergidas en agua destilada a 40 y 56°C. Según el procedimiento descrito en el Capítulo 3, se utilizaron cinco muestras para cada condición de temperatura. La variación promedio de humedad global versus tiempo obtenida para el compuesto unidireccional a 40°C y 56°C se muestra en la Figura 4.11.



**Figura 4.11** Absorción de humedad en compuesto unidireccional a 40°C y 56°C en agua destilada

Los resultados de absorción de humedad de la Figura 4.11 se presentan en función de la raíz cuadrada del tiempo de sumergimiento en minutos y presentan los valores promedio de humedad de las 5 probetas de material compuesto unidireccional, acompañados por sus respectivos valores máximos y mínimos para cada periodo de evaluación. Los datos presentados incluyen un monitoreo de hasta 424 días y 398 días para los tanques de agua destilada a 40°C y 56°C respectivamente. Los datos indican que se alcanza una humedad de saturación para el compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 56 °C a los 206 días de sumergimiento, esta humedad de saturación es igual a 0.32%. Al igual que para la resina vinylester las curvas de la Figura 4.11 de compuesto unidireccional, presentan una absorción más rápida en las muestras sumergidas a 56°C y también una tendencia hacia una humedad de saturación de mayor valor.

En la Figura 4.12 se presentan los resultados de las teorías de Fick y Langmuirian comparados con los datos experimentales, se observa claramente que la teoría de Fick predice de mejor manera los valores de humedad experimental en el compuesto unidireccional, generando un coeficiente de correlación de 0.9997 para la temperatura de 40°C y de 0.9998 para la temperatura de 56°C.



**Figura 4.12 Comparación de teorías de Fick y Langmuirian con datos de absorción de humedad para la resina vinylester**

### 4.3.2 Degradación de propiedades de tensión

Como se mencionó en el Capítulo 3, el programa experimental incluyó tensión en el compuesto unidireccional a diferentes tiempos de sumergimiento en agua destilada a 40 °C.

La totalidad de los resultados de los ensayos de tensión de las probetas de compuesto unidireccional ensayadas a distintas etapas de exposición higrotérmica (agua a 40°C) se presentan en el Apéndice A. De esta prueba se obtuvieron tres propiedades a tensión del material compuesto unidireccional (resistencia máxima,  $\sigma_{max}$ ; deformación unitaria máxima,  $\epsilon_{max}$  y módulo de elasticidad inicial,  $E$  ). Los valores promedios, con sus desviaciones estándar respectivas, para estas propiedades en función del tiempo de sumergimiento se listan en la Tabla 4.2.

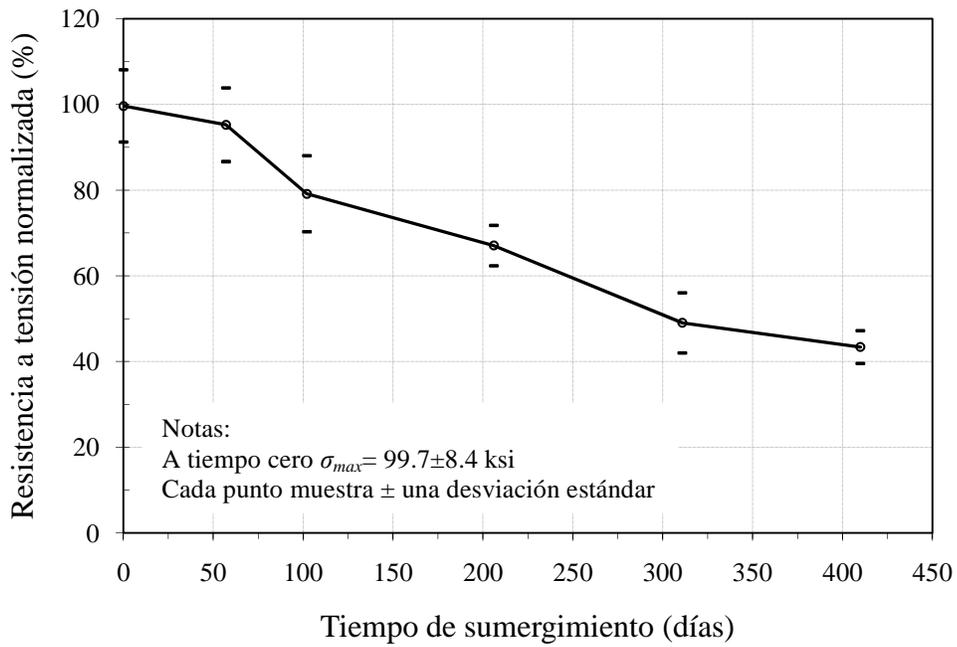
**Tabla 4.2 Efectos de la humedad en las propiedades a tensión del compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 57, 102, 206 y 410 días**

Tiempo de Sumergimiento (días)	Probetas #	Resistencia a la tensión ( $\sigma_{max}$ ) (ksi)		Deformación unitaria en $\sigma_{max}$ ( $\mu\epsilon$ ) <sup>(1)</sup>		Módulo de elasticidad (ksi) <sup>(1)</sup>		Humedad Global Promedio (%)	
		Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.
0	5	99.7	8.4	18390	1130	5893	616	0	0
57	10	95.4	8.6	17930	1510	5520	273	0.159	0.005
102	10	79.3	8.8	15510	2300	5523	445	0.194	0.005
206	10	67.3	4.7	12100	1700	5672	420	0.228	0.021
311	10	49.3	7.0	9200	1700	5319	273	0.244	0.008
410	9	43.6	3.8	7500	900	5804	413	0.286	0.007

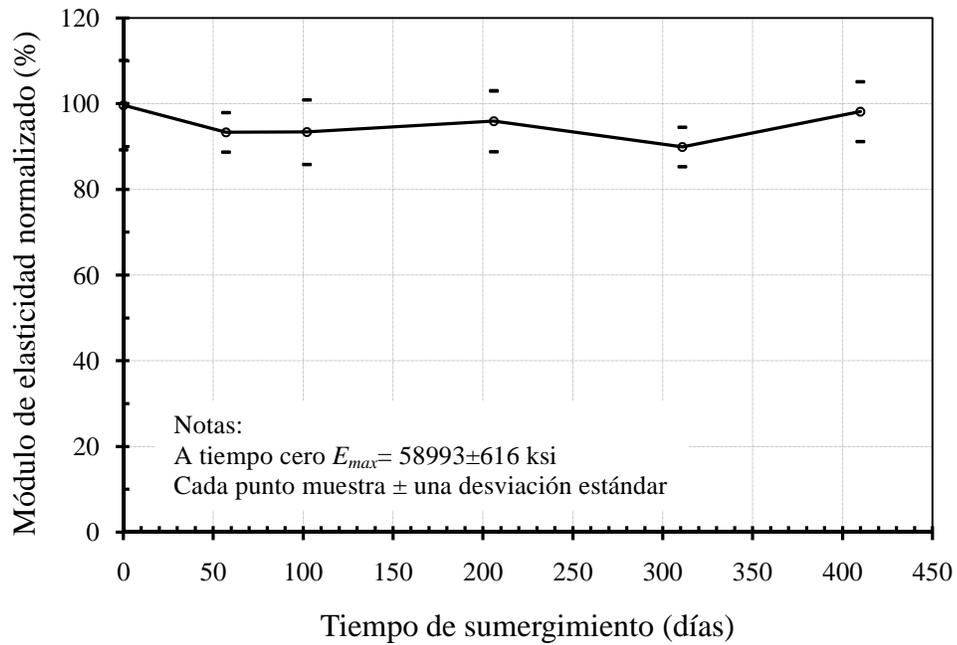
<sup>(1)</sup> ksi: miles de libras por pulgada cuadrada,  $\mu\epsilon=1 \times 10^{-6}$  Strain, Módulo de elasticidad medido entre 100  $\mu\epsilon$  y 300  $\mu\epsilon$

Las variaciones de la resistencia a la tensión ( $\sigma_{max}$ ), de la deformación unitaria en esfuerzo máxima ( $\epsilon_{max}$ ) y del módulo de elasticidad a la tensión con el tiempo de sumergimiento se muestran en las Figuras 4.13, 4.14 y 4.15 respectivamente. Estas tres figuras se presentan en forma normalizada respecto al tiempo cero.

La Figura 4.13 muestra un nivel máximo de la degradación de la resistencia a la tensión de 55% correspondiente a un tiempo de sumergimiento de 410 días. En la gráfica se muestra una degradación sostenida con el incremento del tiempo de sumergimiento.

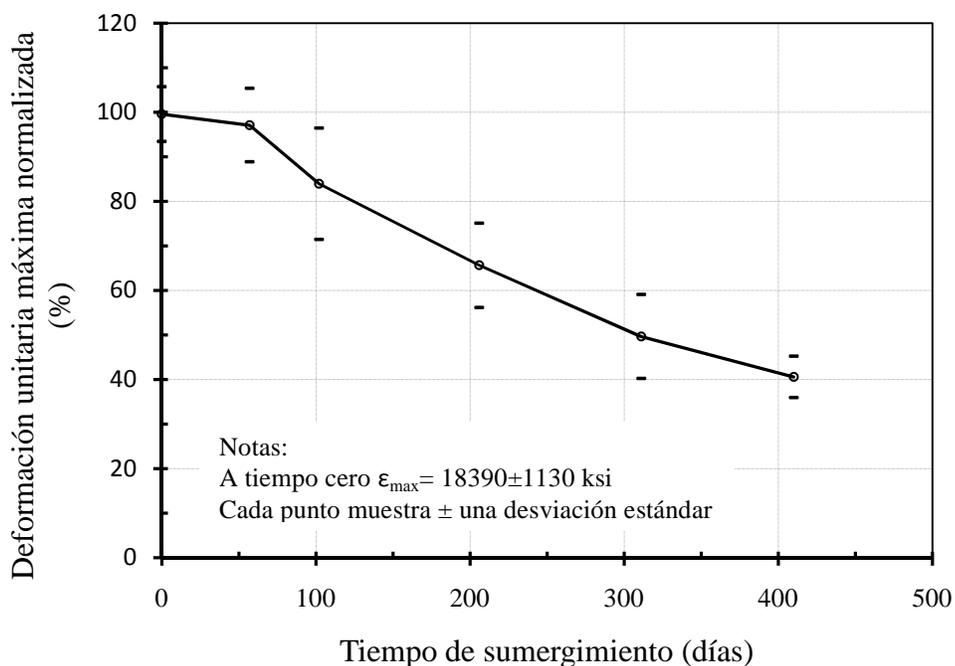


**Figura 4.13 Degradación higrotérmica macro de la resistencia a la tensión para el compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C**



**Figura 4.14 Degradación higrotérmica macro del módulo de elasticidad a la tensión para el compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C**

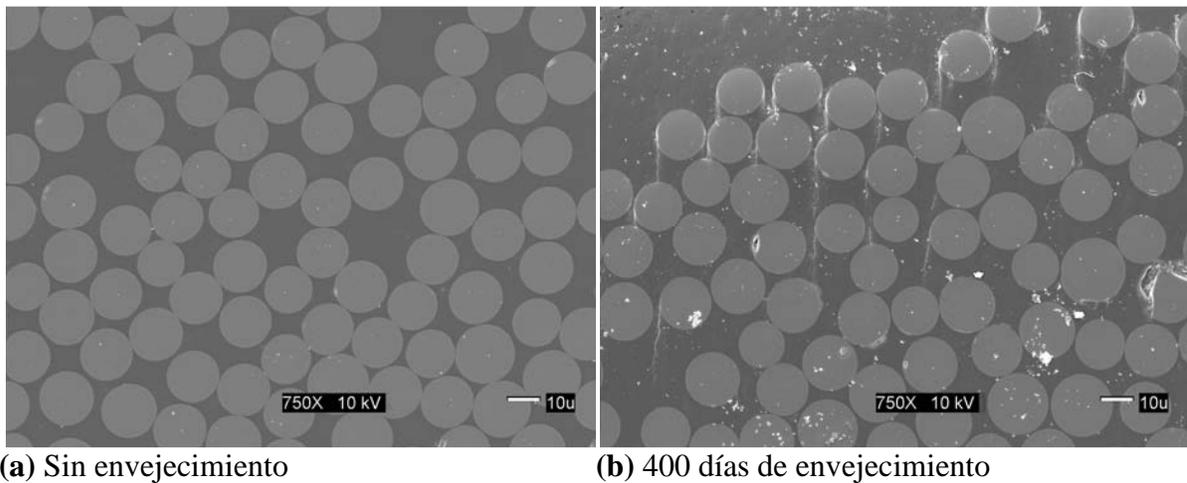
Para los diferentes tiempos de ensayo la variación del módulo de elasticidad es menos apreciable. Como se puede apreciar en la Figura 4.13 los valores oscilan alrededor del módulo de elasticidad a tiempo cero. Como se observa en la Figura 4.15 la deformación unitaria presenta el mismo comportamiento que la resistencia a la tensión, una degradación continua a medida que se incrementa el tiempo de degradación higrotérmica,.



**Figura 4.15 Efecto de la humedad en la deformación unitaria máxima a tensión para el compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C**

Cuando los esfuerzos se incrementan, los problemas causados por la humedad comienzan a ser más evidentes produciendo una reducción en la capacidad de carga última a tensión en el compuesto. En este punto la transmisión de carga por parte de la resina a las fibras no es tan efectiva como lo era en tiempo cero, conclusiones similares se encuentran en Bionard and Pethirck (2000), donde se concluye que el envejecimiento en agua de los compuestos de fibra

de vidrio es debido a hidrólisis de la resina y al debilitamiento de la interface entre la resina y la fibra. Resultados similares también se encuentran en el estudio de Helbling, C. y Karbhari, V. M. (2005) donde un compuesto unidireccional es sumergido en agua desionizada a diferentes temperaturas, la resistencia a la tensión se ve afectada grandemente mientras que el módulo elástico a tensión presenta fluctuaciones respecto al valor inicial. Al igual que en el estudio de Karbhari, los resultados del módulo de elasticidad a tensión en el compuesto unidireccional en este trabajo presentan poca variación al finalizar el periodo de exposición. La transmisión de cargas para esfuerzos pequeños correspondientes a deformaciones unitarias de 0.001 y 0.003, donde se calcula el módulo de elasticidad, no resulta afectada en gran medida al final del periodo de exposición se reduce un 1% al cabo de 410 días de exposición.



**Figura 4.16 Micrografía SEM de compuesto unidireccional**

En las micrografías presentadas en la Figura 4.16, se muestra la degradación máxima que se puede presentar en la interface de la fibra y la resina cuando el compuesto unidireccional es

sumergido por 400 días en agua destilada a 40°C, la micrografía de la Figura 4.16(b) es la que muestra mayor degradación en una serie de varias micrografías mas, que se presentan en el Apéndice C. En particular, en la Figura 4.16(b) el porcentaje de fibras afectadas es de un 35%. Las fotografías se realizaron donde el porcentaje de fibra es más alto debido a que en la interface entre resina y fibra se presenta mayor degradación, en estas zonas el volumen de fibra alcanza valores de aproximadamente el 50%, ligeramente más altos que el valor promedio de la sección transversal completa (46%, valor teórico). La degradación mostrada en la Figura 4.16(b), no es repetitiva a lo largo de toda la sección transversal, esta degradación se presentó en la zonas cercanas a los bordes. En otras zonas, al cabo del periodo de degradación el material se conservó en buen estado, como se puede observar en el Apéndice C.

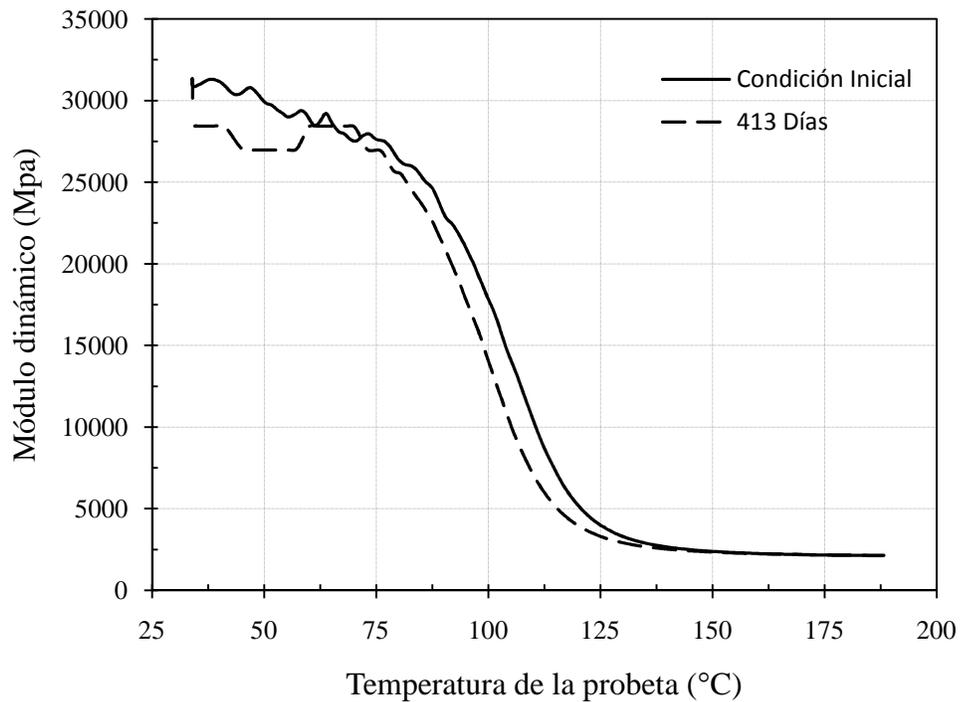
El estudio analítico de este daño mediante diferentes aproximaciones se puede encontrar en el trabajo de Mondragon et al. (2008), donde se reporta que el efecto de tener vacios localizados en la interface de la fibra y la resina de un material compuesto unidireccional genera una redistribución de esfuerzos que tienen un pequeño impacto en las propiedades elásticas (menor a un 15%). Estos resultados son consistentes con los encontrados experimentalmente en este trabajo mediante los ensayos de tensión.

### **4.3.3 Análisis Mecánico Dinámico DMA**

Mediante análisis mecánico dinámico se evaluaron probetas de compuesto unidireccional sometidas a un envejecimiento de más de 400 días y probetas en condición inicial. Las

condiciones de envejecimiento se muestran en la Sección 3.3.1.1. Las generalidades de la prueba de DMA se describen en detalle en la sección 3.3.1.5 del Capítulo 3.

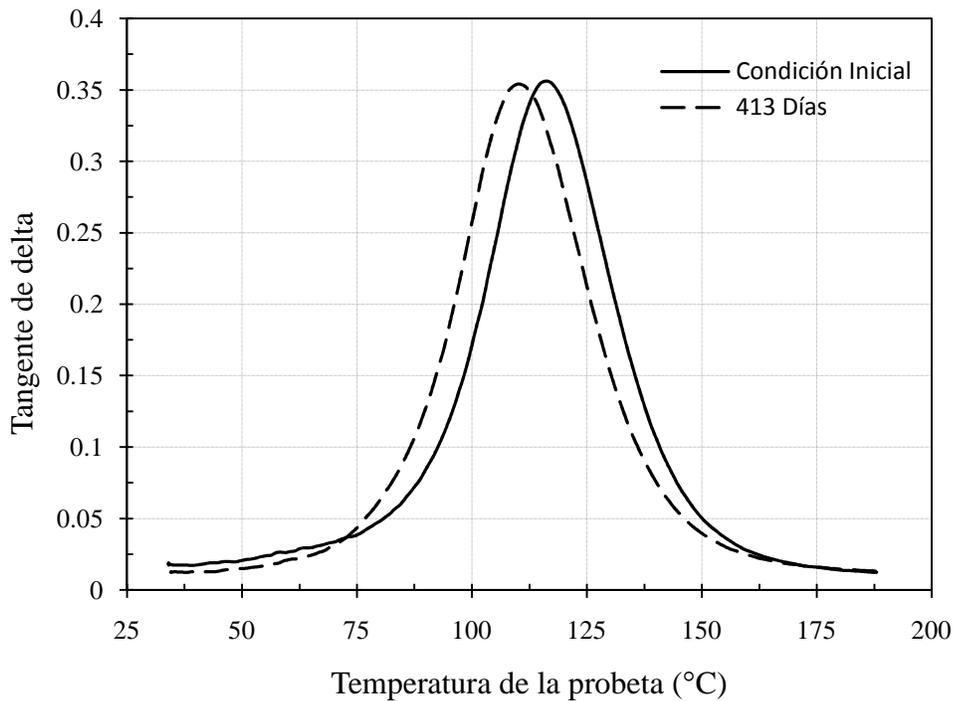
En la Figura 4.17 se muestra la curva de módulo elástico versus temperatura de la muestra para probetas sin envejecimiento y para una probeta que fue sumergida en agua destilada a 40 °C por cerca de 429 días. Se observa que el módulo presenta un deterioro menos notorio que el presentado en la resina vinylester a la temperatura de 40°C pasando de 31000 MPa a 28500 MPa.



**Figura 4.17 Efecto de la humedad en el módulo elástico en compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 413 días**

En la Figura 4.18 se muestra el efecto de la humedad en tangente de delta del material compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C por un periodo de 413 días. Los valores de tangente de delta máximos asociados a la temperatura de transición presentan

una disminución. Este efecto ha sido atribuido ampliamente en la literatura al fenómeno de plastificación (Helbling and Karbhari, 1999). Las moléculas de agua generan varios cambios en la estructura del polímero como la generación de soluciones en la matriz. Otras moléculas de agua entran a ocupar espacios entre las cadenas de los polímeros generando mayor movilidad molecular que se traduce en flexibilidad, y ablandamiento, fenómeno que se denominada como plastificación. La humedad de la muestra después de 413 días de sumersión fue de 0.239 % y la disminución de la temperatura de transición,  $T_g$ , fue de 6 °C.



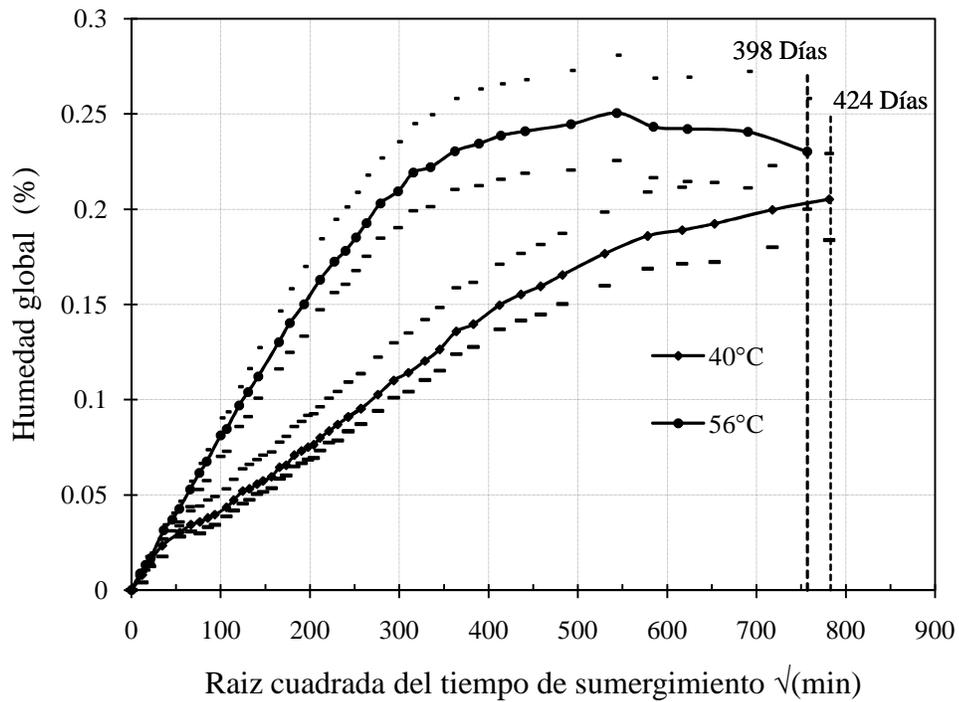
**Figura 4.18 Efecto de la humedad en tangente de delta en compuesto unidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 413 días**

## **4.4 RESULTADOS EN COMPUESTO BIDIRECCIONAL**

### **4.4.1 Curvas de Absorción de Humedad**

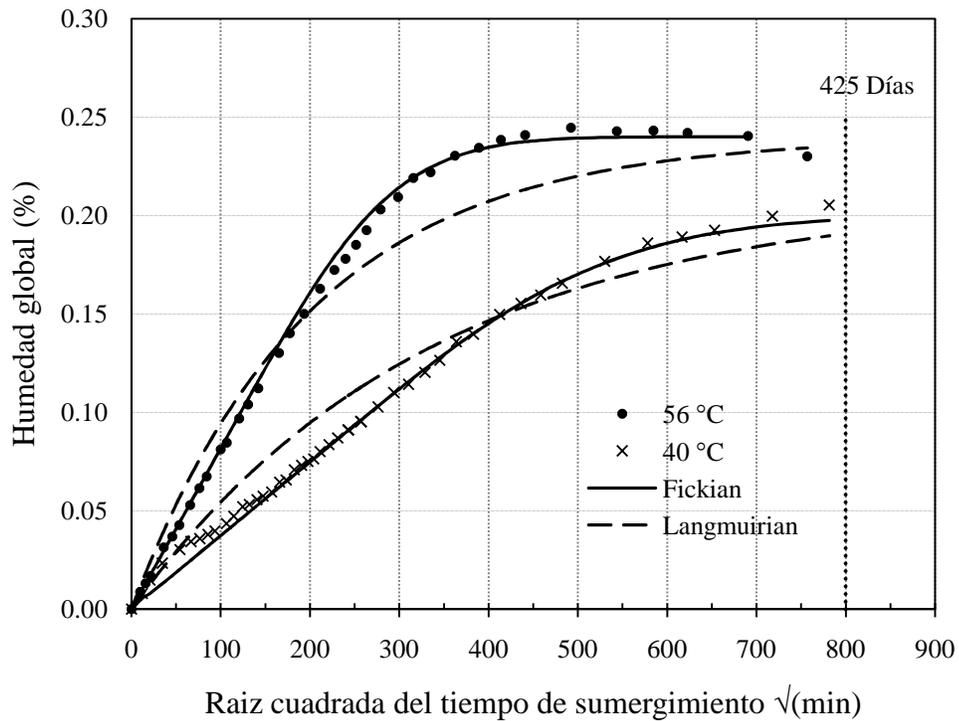
Se llevo a cabo un monitoreo de la humedad en muestras de compuesto bidireccional sumergidas en agua destilada a 40 y 56°C. Para cada temperatura se utilizaron 5 probetas. En la Figura 4.20 se presentan los resultados de las humedades en función de la raíz cuadrada del tiempo de sumergimiento en minutos, junto con los valores máximos y mínimos de humedad de las cinco probetas para cada tiempo de evaluación. Los resultados muestran las humedades hasta los 424 y 398 días de sumergimiento para las temperaturas de 40 y 56°C respectivamente, la saturación para la temperatura de 40°C no es alcanzada aún. Como se esperaba, al igual que en la resina vinylester y en el compuesto unidireccional, la humedad es mayor para las condiciones de temperatura más alta y la humedad de saturación tiende a un valor más alto también. El incremento de la temperatura dilata en mayor medida el material y facilita el acomodo del agua dentro del mismo.

En este caso la temperatura de 56°C produce una degradación química que se evidencia por la disminución del peso del material bidireccional después de alcanzada la saturación (0.25%) que puede también ser un equilibrio entre el peso ganado por humedad y el peso perdido por este fenómeno.



**Figura 4.19** Absorción de humedad en compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C y 56°C

Los datos de la Figura 4.20 fueron comparados con las teorías de Fick y Langmuir para la absorción. La Figura 4.21 muestra los resultados de estas comparaciones. Claramente se observa que para las dos temperaturas de 40 y 56°C, al igual que para el compuesto unidireccional, la teoría de Fick se ajusta mucho mejor a los datos experimentales de absorción de humedad del compuesto bidireccional, generando coeficientes de correlación del orden de 0.9998 y de 0.9999 para las temperaturas de 40 y 56°C respectivamente.



**Figura 4.20** Absorción de humedad en compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C y 56°C comparada con las teorías de absorción de Fick y Langmuirian

#### 4.4.2 Pruebas de Tensión

Se realizaron ensayos de resistencia a la tensión en el compuesto bidireccional a diferentes tiempos de sumergimiento en agua destilada a 40 °C, el medio en el cual se efectuó el envejecimiento se configuró según se explica en la Sección 3.3.1.1. La Figura 3.9 muestra una curva característica de una prueba de tensión en compuesto bidireccional, así como también las distintas propiedades del material que se obtuvieron del ensayo para cada tiempo de prueba. Los valores de estas propiedades se enumeran en la Tabla 4.3.

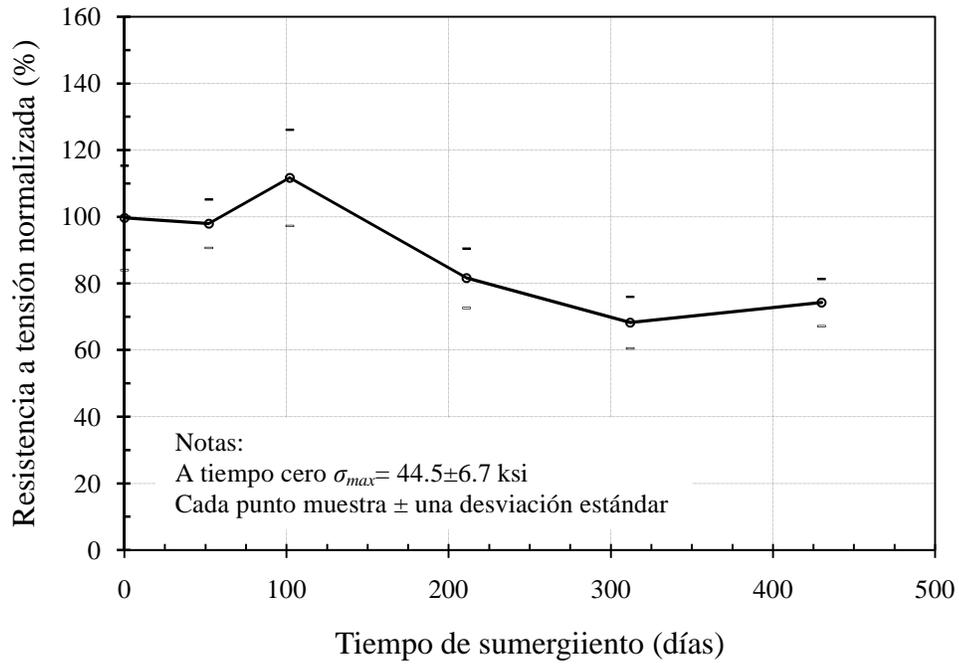
**Tabla 4.3 Efectos de la humedad en las propiedades a tensión del compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 0, 57, 102, 206 y 410 días**

Tiempo de Sumergimiento (días)	Probetas #	Resistencia a la tensión ( $\sigma_{max}$ ) (ksi)		Deformación unitaria en $\sigma_{max}$ ( $\mu\epsilon$ ) <sup>(1)</sup>		Módulo de elasticidad (ksi) <sup>(1)</sup>		Humedad Global Promedio (%)	
		Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.
0	10	44.49	6.70	19406	3196	3033	325	0	0
52	8	43.74	3.24	18430	1686	3271	211	0.132	0.003
102	10	49.85	6.42	18090	2090	3789	493	0.171	0.009
211	10	36.45	3.98	14431	1631	3226	160	0.220	0.008
312	10	30.52	3.45	12124	2044	2358	135	0.225	0.006
430	7	33.2	3.17	13453	1521	2397	202	0.263	0.017

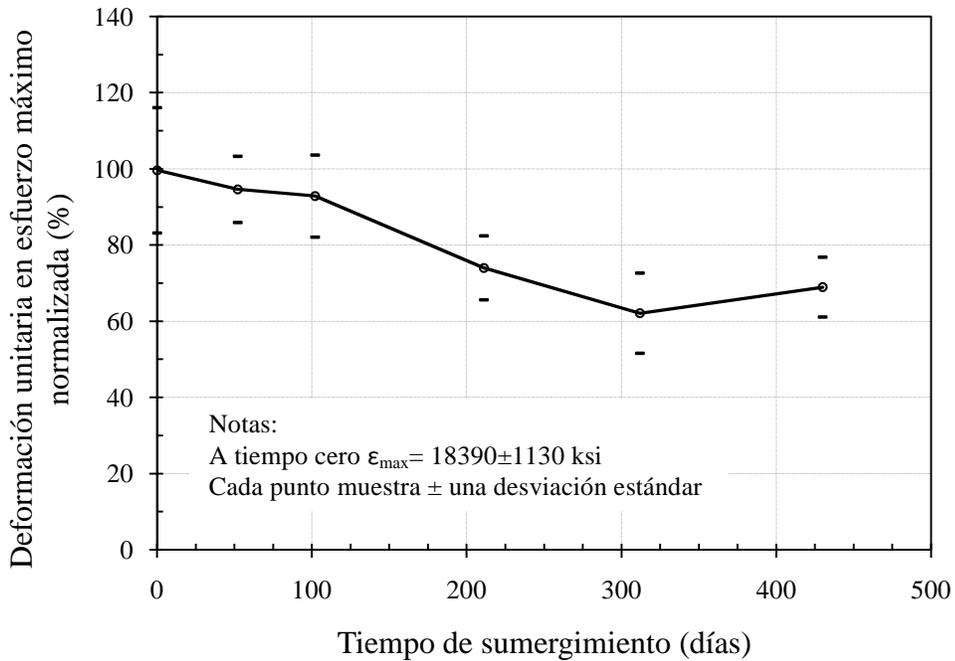
En la Figura 4.23 se muestra el efecto de la humedad en la resistencia a la tensión normalizada del compuesto bidireccional. En esta figura se puede observar que después de un incremento inicial en la resistencia se presenta una disminución considerable en esta propiedad alcanzando el 75% de su capacidad inicial. El porcentaje de reducción en la resistencia a tensión en el compuesto bidireccional es menor que en el compuesto unidireccional.

El compuesto bidireccional fue ensayado en la dirección donde la cantidad de fibra es menor. Si se compara el compuesto bidireccional con el compuesto unidireccional se puede afirmar que existe menor área de interface entre fibra y resina, esto genera un menor deterioro en las propiedades iniciales del laminado bidireccional.

En la Figura 4.23 se presenta el efecto de la humedad en la deformación unitaria asociada al esfuerzo máximo, esta tiene un detrimento progresivo hasta llegar a un 69% de su valor inicial. Esta tendencia se observa también en la resina y el compuesto unidireccional.

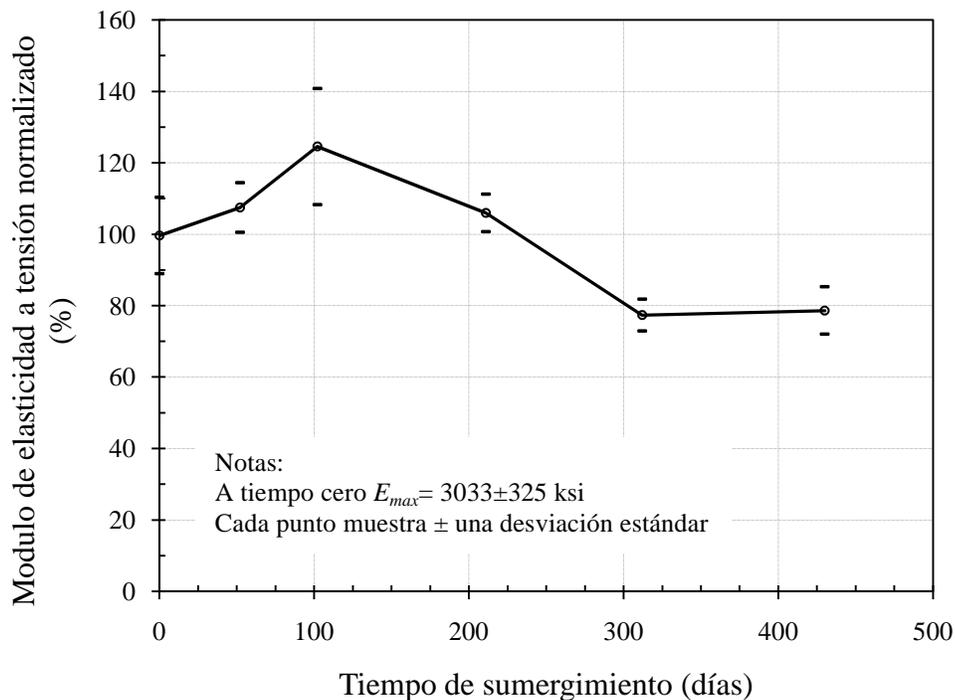


**Figura 4.21 Degradación higrótérmica macro de la resistencia a la tensión para el compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C**



**Figura 4.22 Efecto de la humedad en la deformación unitaria máxima a tensión para el compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C**

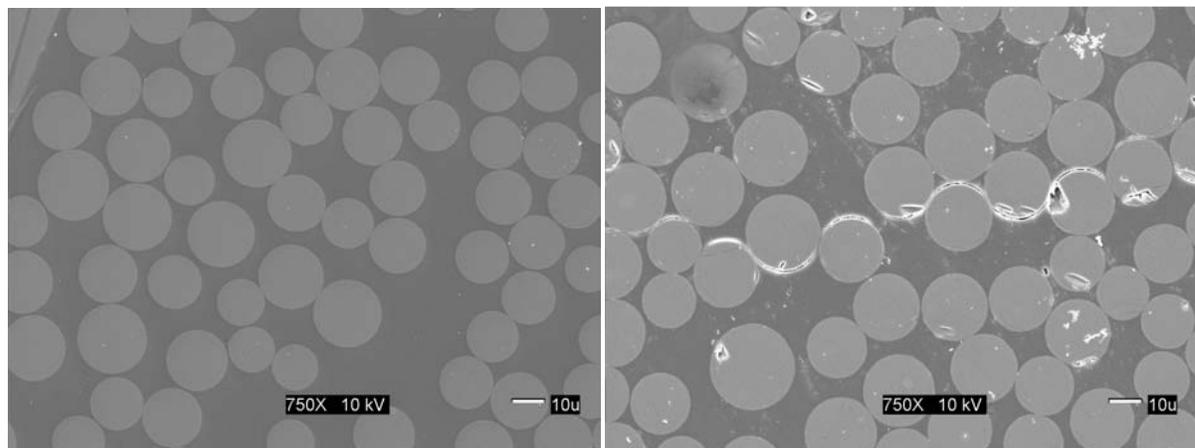
En la Figura 4.24 se muestra el efecto de la humedad en el módulo de elasticidad del compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40 °C, en este caso, contrario a lo que sucede en el compuesto unidireccional, el módulo de elasticidad varía de la misma forma que la resistencia a la tensión, llegando a disminuir en un 21% del valor inicial.



**Figura 4.23 Efecto de la humedad en el módulo de elasticidad en el compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 52, 102, 211, 312 y 430 días**

En la Figura 4.25 se muestra el deterioro que puede llegar a generarse en el compuesto bidireccional después de 400 días de sumergimiento en agua destilada a 40°C. En la Figura 4.5(b) el porcentaje de fibras afectadas en su interface con la resina es de un 27%, siendo el porcentaje más alto entre varias fotografías tomadas en las mismas condiciones. Las zonas donde se realizaron las fotografías presentan concentración de fibras debido a que se busco mayor área de interface entre la resina y la fibra. Como se muestra en las fotografías, en estas

zonas el volumen de fibra es un poco más alto que el promedio del material (50%, valor teórico), los valores son cercanos al 60% de volumen de fibra. La degradación mostrada en la Figura 4.15(b) no es repetitiva a lo largo de toda la sección transversal del compuesto, estas zonas son más frecuentes en lugares cercanos a los bordes, por el contrario, en otras zonas el compuesto permanece casi intacto después del periodo de exposición. Micrografías adicionales de este tipo se muestran en el Apéndice C.



(a) Sin envejecimiento

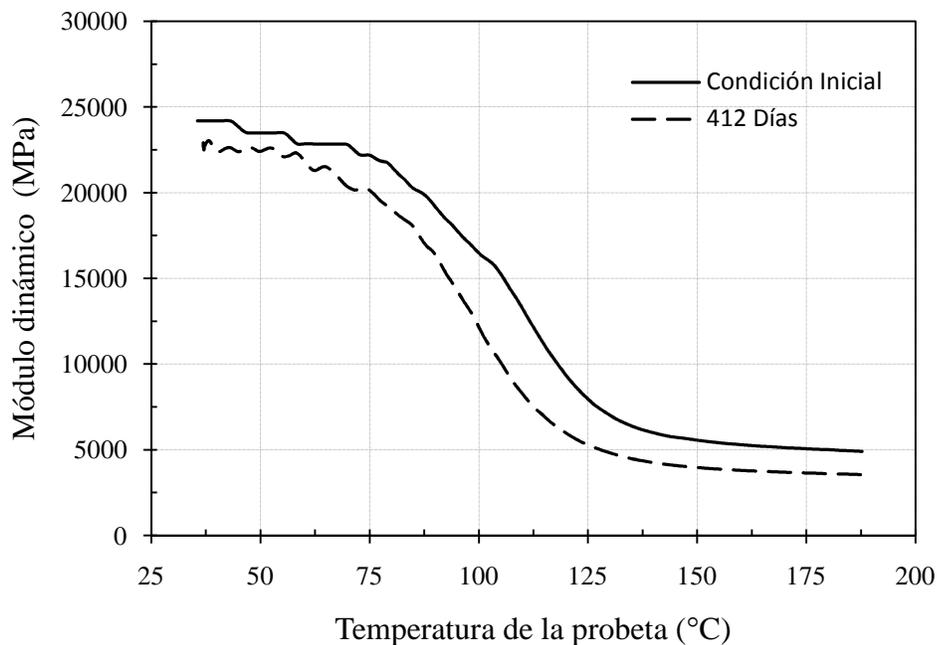
(b) 400 días de envejecimiento

**Figura 4.24 Micrografía SEM de compuesto bidireccional**

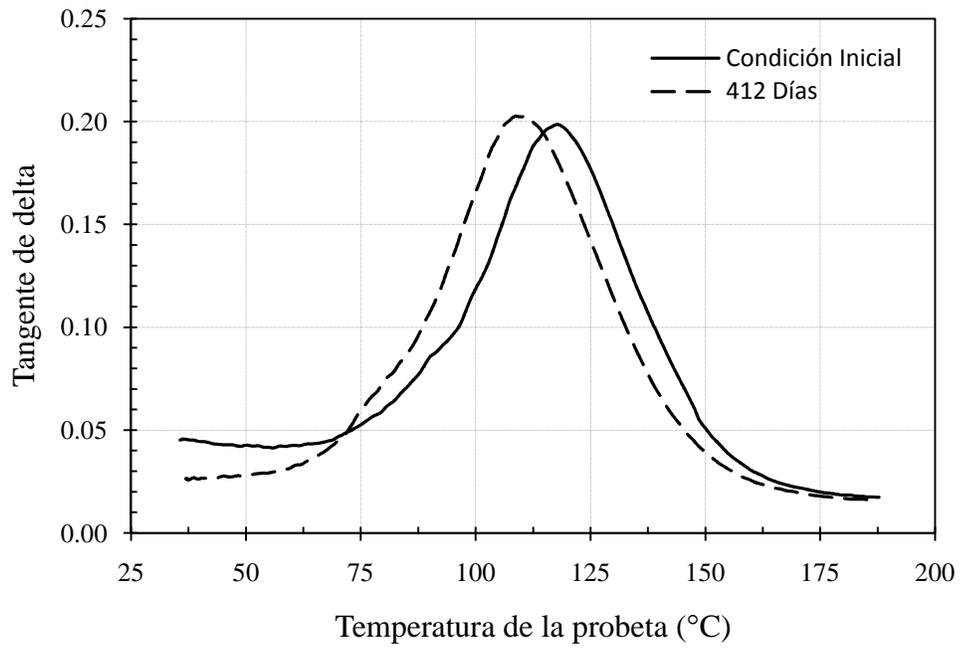
#### **4.4.3 Análisis Mecánico Dinámico DMA**

Mediante este análisis se evaluaron muestras de compuesto bidireccional sometidas a un envejecimiento de más de 400 días y muestras en condiciones iniciales. La configuración del medio de envejecimiento se muestra en la Sección 3.3.1.1. La Figura 4.26 representa la curva de módulo dinámico versus temperatura para probetas de compuesto bidireccional a tiempo cero y para una probeta sumergida durante 429 días en agua destilada a 40 °C.

En esta curva se observa que el módulo dinámico disminuye a lo largo del ensayo. Este comportamiento también se presenta en la prueba de tensión y es particular de este material. La curva de tangente de delta en el compuesto bidireccional para condición inicial y para 412 días se sumergimiento se muestra en la Figura 4.27. Esta figura presenta las mismas características que el compuesto unidireccional. La temperatura de transición disminuye desde un valor de 118 °C a 109 °C para una humedad en la probeta de 0.221%.



**Figura 4.25 Efecto de la humedad en el módulo elástico en compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 412 días**



**Figura 4.26 Efecto de la humedad en tangente de delta en compuesto bidireccional sumergido en agua destilada a 40°C durante 412 días**

## **5 EVALUACIÓN DE DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA A NIVEL MICRO**

### **5.1 INTRODUCCIÓN**

Este capítulo describe y presenta la evaluación de la degradación higrotérmica a nivel micro que se llevo a cabo para la resina vinylester y el material compuesto bidireccional. Además se presenta una discusión de los resultados del estudio de la degradación higrotérmica a nivel macro presentada en el Capítulo 4.

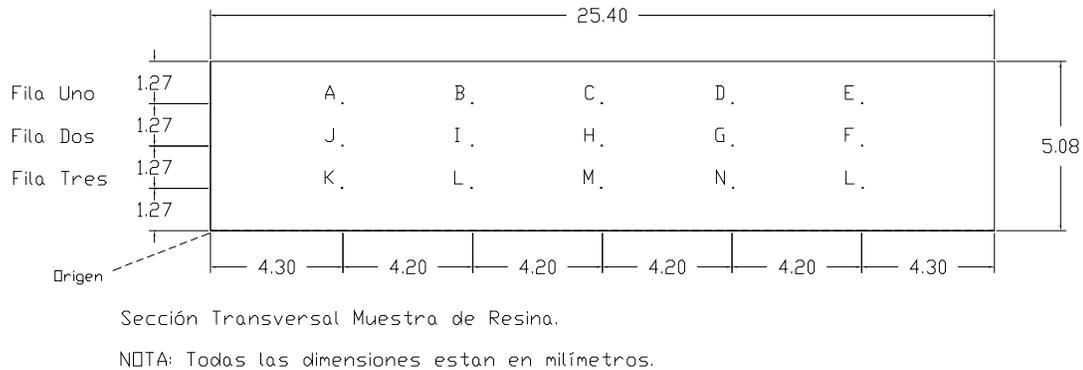
### **5.2 METODOLOGÍA PARA EVALUACIÓN MICRO**

La degradación higrotérmica a nivel micro se basó en ensayos de microindentación llevados a cabo en diferentes puntos dentro de la sección transversal de las probetas de los distintos materiales. Los ensayos de microindentación se hicieron siguiendo un procedimiento consistente y se ensayaron probetas bajo distintos tiempos de sumergimiento en agua destilada a 40°C. Los resultados de las microindentaciones se relacionaron con la humedad local estimada para cada punto de microindentación. La humedad local fue estudiada utilizando análisis de elementos finitos donde se modeló el problema de difusión en el programa Abaqus.

El objetivo de esta evaluación de degradación higrotérmica a nivel micro es probar la hipótesis de que las propiedades mecánicas de los materiales compuestos y resina disminuyen con el tiempo de sumergimiento y a medida que aumenta la humedad local. Una diferencia importante de este estudio con respecto a la mayoría de los estudios de la literatura es que aquí se evaluó la variación de las propiedades mecánicas de los materiales con

respecto a la humedad local correspondiente a la ubicación del ensayo de micro indentación y no con la humedad global (promedio). Las generalidades de la prueba de microindentación se describen en la sección 3.3.1.6.

Las microindentaciones se hicieron para cada tipo de material siguiendo un patrón predeterminado. La Figura 5.1 muestra la ubicación de los puntos de microindentación para la resina. En los compuestos las microindentaciones se realizaron en puntos donde se abarca solo resina, debido a la aleatoriedad de estos sectores en la sección transversal del compuesto, primero se determinaban los puntos de indentación y luego sus coordenadas correspondientes, considerando como origen las esquinas de la sección transversal. El procedimiento consistió en repetir estos ensayos para distintos periodos de sumergimiento.



**Figura 5.1 Ubicación de las indentaciones en las probetas de resina**

En la siguiente subsección (5.2.1) se describe como se relacionaron los valores de microdureza Vickers ( $MH_v$ ) medidos con el módulo de elasticidad del material evaluado (denominado módulo de elasticidad a nivel local o micro).

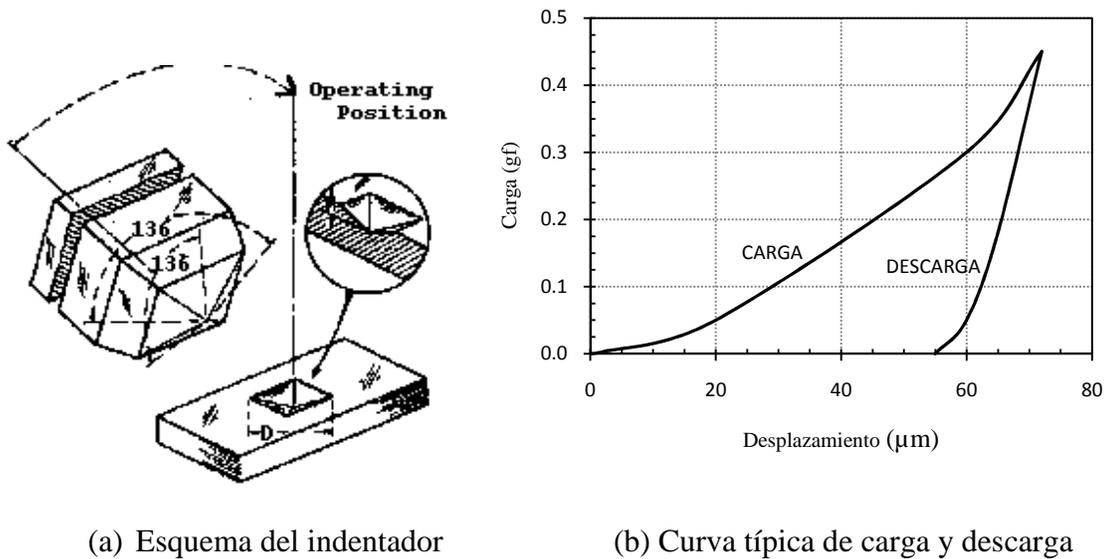
La última etapa del procedimiento propuesto consistió en correlacionar los valores de módulo de rigidez local con los valores de humedad local correspondientes a la ubicación del punto de microindentación y al tiempo de sumergimiento de la probeta en el momento del ensayo de microdureza. Los valores de humedad local se estimaron mediante análisis de elementos finitos del proceso de difusión con el programa Abaqus. Este procedimiento se describe en la subsección 5.2.2.

### **5.2.1 Relación Entre Microdureza y Módulo de Elasticidad**

Para estimar la degradación higrotérmica a nivel micro en las probetas de resina y los materiales compuestos unidireccional y bidireccional, se relacionaron los resultados de microdureza Vickers ( $MH_v$ ) ,con el módulo de elasticidad a tensión de estos materiales a nivel local.

El ensayo de microindentación consiste en aplicar con un indentador una carga predefinida a un material. Este material sufre una microindentación como resultados de la penetración del indentador. Si el microindentador estuviese instrumentado podríamos obtener una relación entre carga aplicada y profundidad de indentación. En la Figura 5.2(a) se muestra la huella que deja el indentador al finalizar el ensayo y en la Figura 5.2(b) también se muestra esquemáticamente una curva de carga versus deformación de un microindentador. Podemos ver que la profundidad de la huella corresponde a la deformación final del ensayo, es decir al

completarse la descarga. El módulo de elasticidad del material ensayado se puede estimar con la información de esta curva de carga y descarga.



**Figura 5.2 Esquema de la prueba de microindentación**

Desafortunadamente el microindentador utilizado para esta investigación no estaba instrumentado. Por lo tanto solo sabemos la carga máxima aplicada ( $P_{m\acute{a}x}$ ) y podemos estimar la profundidad final de la indentación usando las dimensiones de la sección transversal de la huella que se observa con un microscopio enfocado en la superficie del material (con microscopios atómicos se podría evaluar mejor la profundidad pero no se pudo hacer para esta tesis).

Por lo tanto se estimaron los valores de módulo de elasticidad usando regresiones exponenciales de la siguiente forma:

$$MHv = aE^b \quad 5.1$$

donde:

$MH_v = \text{Microdureza En MPa,}$   
 $a, b = \text{Constantes De La Correlación, y}$   
 $E = \text{Módulo Elástico En Tensión.}$

Este tipo de regresión exponencial fue utilizado exitosamente por Zamfirova y otros (2003) y Lorenzo y otros (1989). Estos estudios encontraron que este tipo de regresión era adecuado para polímeros y se basaron en mediciones de módulo del material mediante diferentes métodos como ensayos de DMA, ensayos de esfuerzo versus deformación unitaria y ensayos de módulos obtenidos a partir de ensayos de ultrasonido. Todos estos resultados se compararon con microdureza  $MH_v$  en MPa. Específicamente los autores obtuvieron un valor del coeficiente  $b$  de la Ecuación 5.1 igual a 1.113 para el caso de un polímero de alto peso molecular. Este valor se utilizó en este trabajo para estimar la relación entre microdureza  $MH_v$  y módulo de elasticidad a tensión. Teniendo el valor de la constante  $b$  se determinó la constante restante  $a$  de la Ecuación 5.1 mediante los valores de módulo de elasticidad a tensión a tiempo cero y los valores a tiempo cero de microdureza obtenidos en esta tesis.

Para esta tesis hubiese sido útil intentar obtener una regresión entre los valores de  $E$  obtenidos por los ensayos de tensión o DMA y los valores de microdureza ( $MH_v$ ). Sin embargo la cantidad de datos no fue suficiente para permitir una regresión confiable, se debían tener una réplica de los mismos valores para un material similar de resina que pudiera tener una variación en los valores de módulo de elasticidad y microdureza con respecto al material que utilizamos.

De esta manera para la resina vinylester en estudio y con unidades del sistema internacional (MPa), la Ecuación 5.1 toma la siguiente forma:

$$MH_V = 0.026796 * E_{HV}^{1.113}$$

donde:

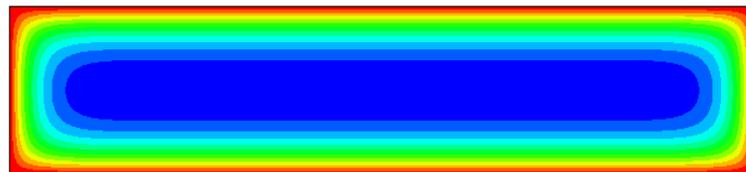
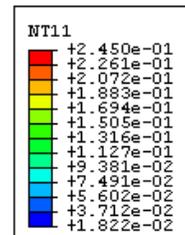
$MH_V$  = Microdureza Del Material (MPa), y

$E_{HV}$  = Módulo Obtenido De Ecuación 5.1 (MPa).

## 5.2.2 Evaluación de la Humedad Local

Como se mencionó antes, la humedad local para cada tipo de material se estudio usando análisis de difusión basados en coeficientes de Fick obtenidos a partir de datos experimentales y el programa Abaqus. En la Figura 5.3 se muestra el modelo realizado. En la Tabla 5.1 se presentan los valores de los coeficientes de difusión y humedades de saturación empleados para cada material.

Valores de humedad local (%):



Nota: Compuesto bidireccional en agua destilada a 56 °C después de 7 días

**Figura 5.3 Modelo en elementos finitos para determinar humedades locales**

**Tabla 5.1 Coeficientes de difusión y humedades de saturación**

<b>Material</b>	<b>Coeficiente de difusión (mm<sup>2</sup>/min)</b>	<b>Humedad de saturación (%)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
Resina	$1.92 \times 10^{-4}$	0.78	40
Compuesto Bidireccional	$6.47 \times 10^{-5}$	0.24	56

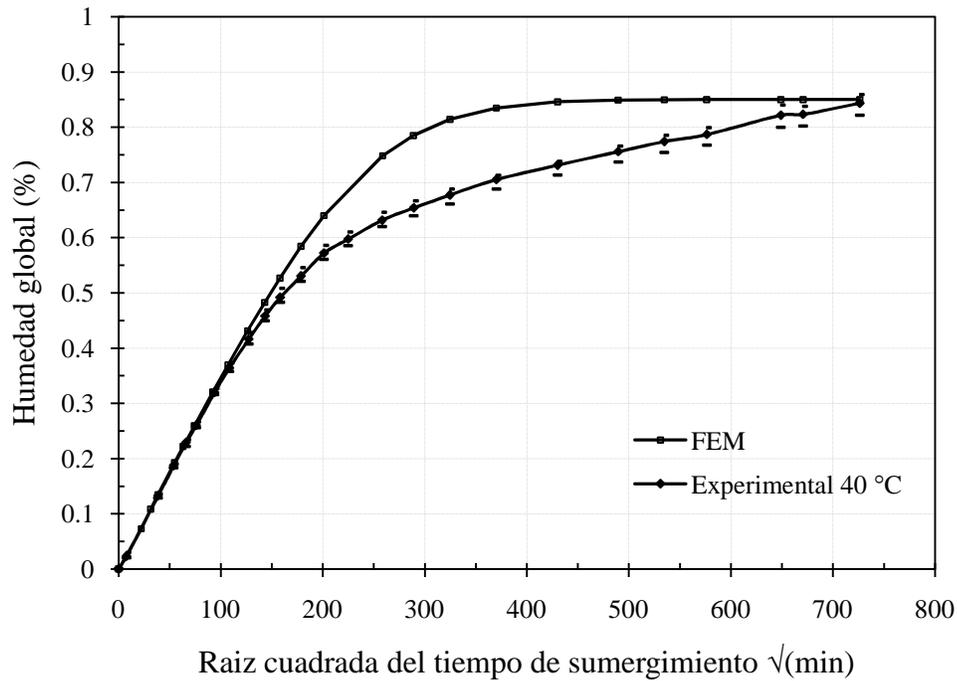
## **5.3 DEGRADACIÓN HIGROTÉRMICA**

Basados en la metodología descrita en la sección anterior se presenta en esta sección los resultados del estudio de degradación higrotérmica a nivel micro de los dos materiales estudiados: resina vinylester y compuesto bidireccional.

### **5.3.1 Degradación Micro de la Resina**

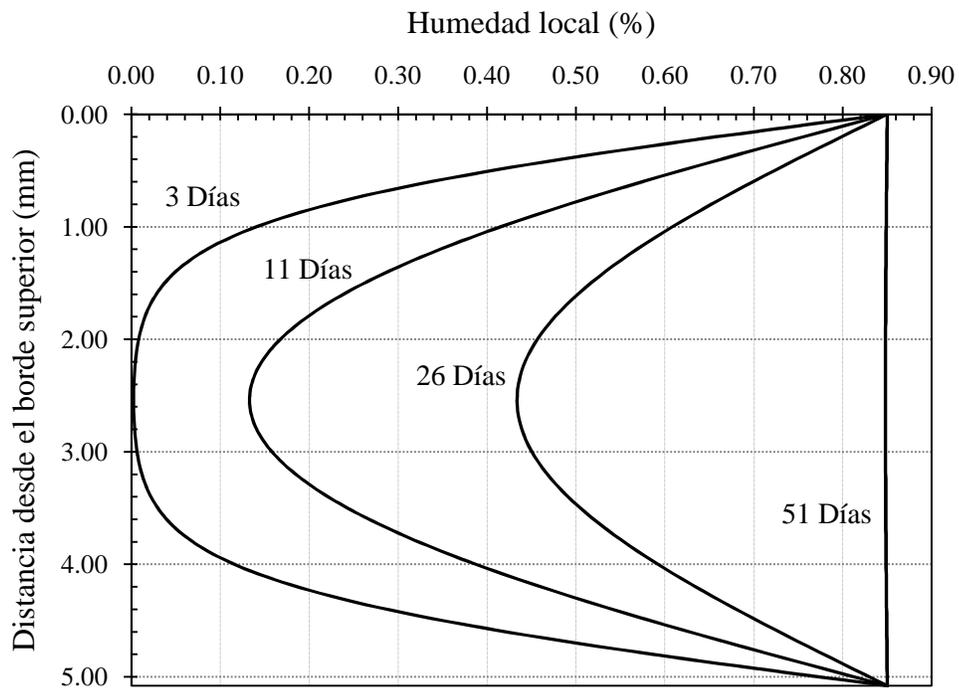
En la Figura 5.4 se presenta la variación de humedad global medida en función del tiempo de sumergimiento en agua destilada a 40°C. Esta figura también muestra la predicción obtenida con el análisis de elementos finitos usando Abaqus con un coeficiente de difusión de Fick igual a  $1.92 \times 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>/min.

La sección transversal de la probeta de resina vinylester mide 25.4 mm por 5.08 mm. Para poder evaluar la humedad local con suficiente precisión, acorde con los ensayos de microindentación, se usaron elementos finitos de 50 micrones de lado lo cual resulto en una malla con 51816 elementos y 52427 nodos. Los elementos utilizados fueron del tipo isoparamétricos de cuatro nodos.



**Figura 5.4 Absorción de humedad en probetas de resina sumergidas en agua destilada a 40°C**

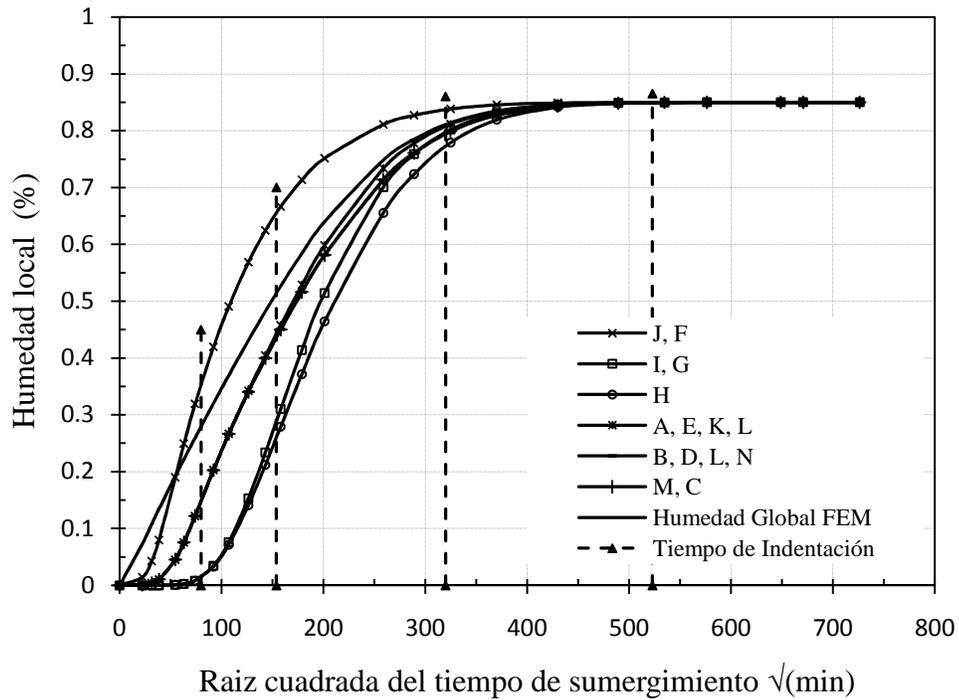
La predicción de humedad global con Abaqus se baso en un promedio ponderado de los valores de humedad obtenido en cada nodo (ponderado tomando en cuenta el área de influencia) y para cada periodo de evaluación. Se puede observar que las predicciones son bastante buenas hasta una humedad de 0.5%. Por encima de este valor, los valores estudiados en Abaqus sobreestiman los valores medidos para un tiempo dado. Esto se debe a las limitaciones del modelo de Fick ya que como se explicó en el Capítulo 4, la absorción de humedad en la resina vinylester siguió mejor al modelo de Langmuirian.



**Figura 5.5 Variación de la humedad local a lo largo del espesor de la resina vinylester**

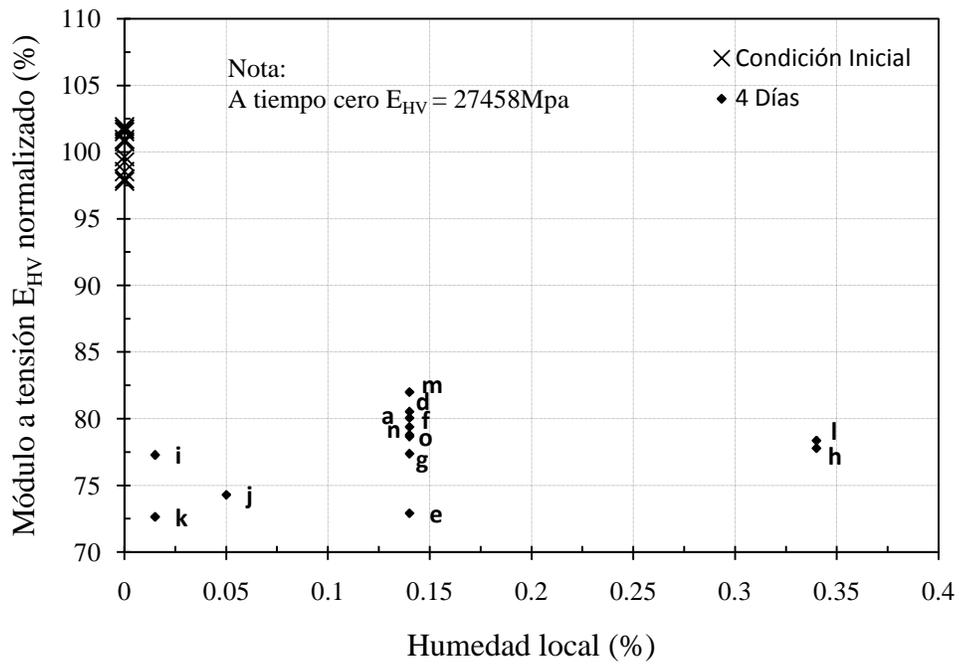
La Figura 5.5 muestra como a medida que pasa el tiempo de sumergimiento los valores de humedad a lo largo del espesor tienden a la humedad de saturación. Para la resina vinylester, la humedad de saturación presentó un valor igual a 0.85%.

Los resultados de los análisis de elementos finitos se pueden obtener en forma de contornos como se muestra en la Figura 5.3. Esta figura corresponde a un tiempo de sumergimiento de 7 días a 56°C en compuesto bidireccional. Con figuras como esas se pueden obtener curvas de variación de la humedad local para cada punto de indentación como se muestra en la Figura 5.6. Las curvas de variación de humedad local para los 15 puntos de microindentación (A a L) en la resina vinylester se presentan en la Figura 5.6. Esta figura también muestra con líneas verticales los tiempos en los cuales se llevaron a cabo las microindentaciones.

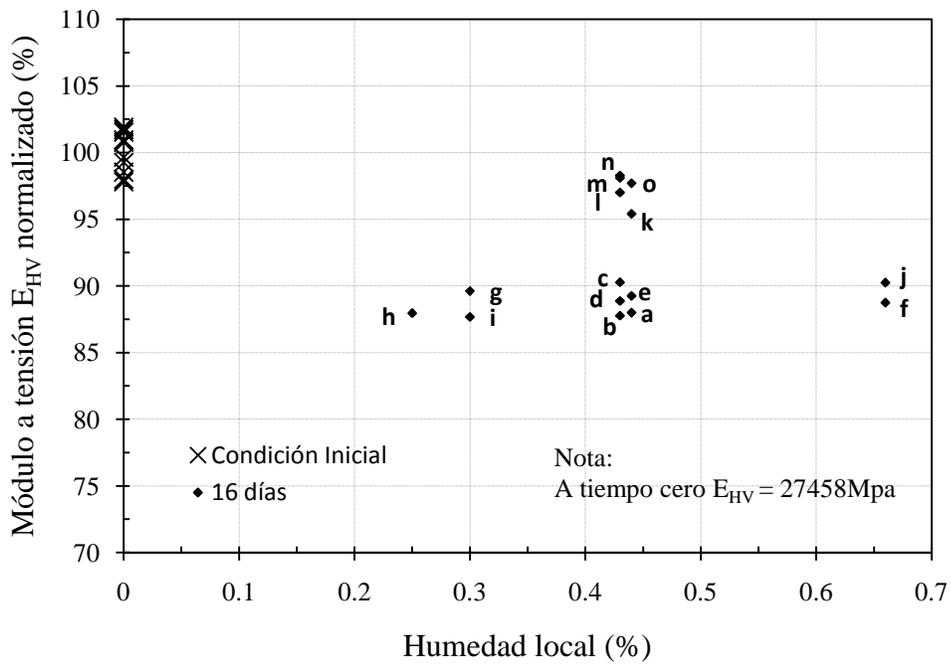


**Figura 5.6 Variación de humedad en los distintos puntos de indentación en la resina vinylester**

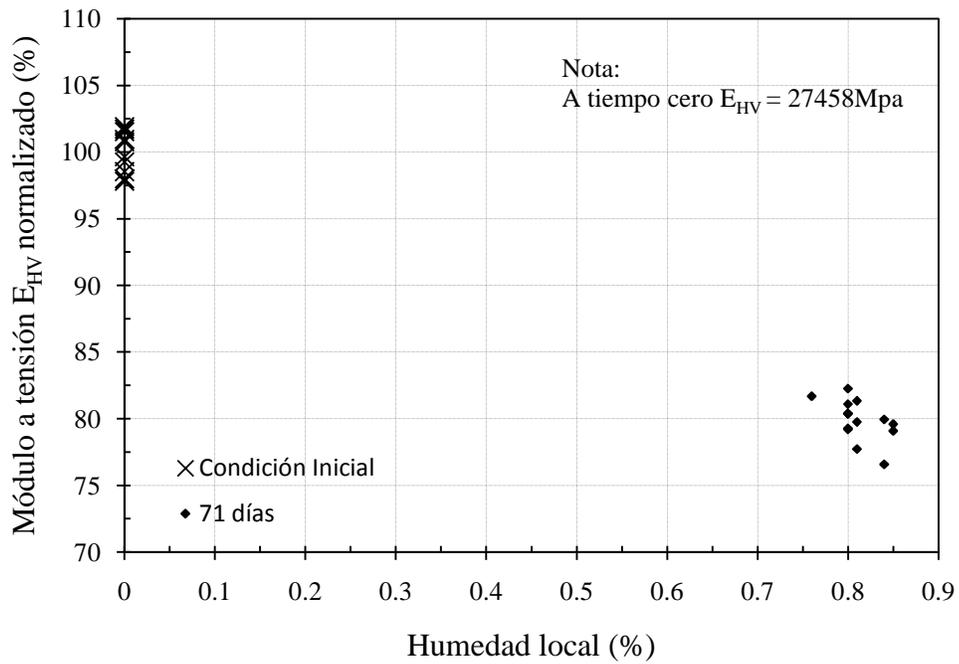
Usando los resultados de los ensayos de microindentación para estimar los valores locales de  $E$  y las humedades locales estimadas con Abaqus obtenemos curvas de degradación de módulo local versus humedad local. Las Figuras 5.7 a 5.10 presentan estas relaciones para tiempos de sumergimiento de 4, 16, 71 y 190 días, respectivamente, comparadas con los valores a tiempo cero. La Figura 5.11 muestra todos los valores obtenidos considerando todos los tiempos de sumergimiento. Se puede observar en estas figuras que no hay buena correlación entre el módulo de elasticidad local y la humedad local. Esto parece ser consistente con lo observado a nivel macro en la resina.



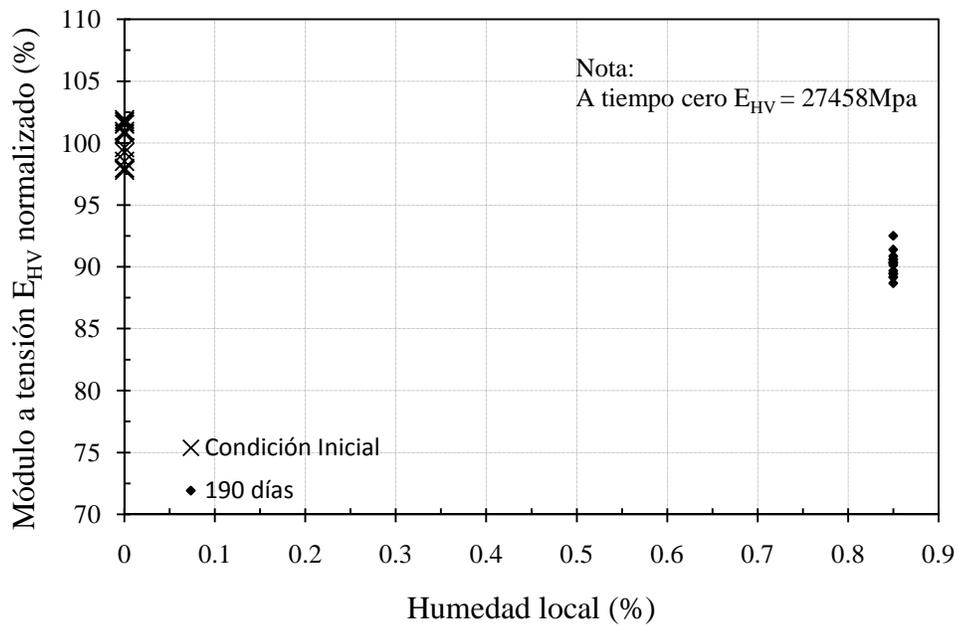
**Figura 5.7 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en resina vinylester (4 días de sumergimiento)**



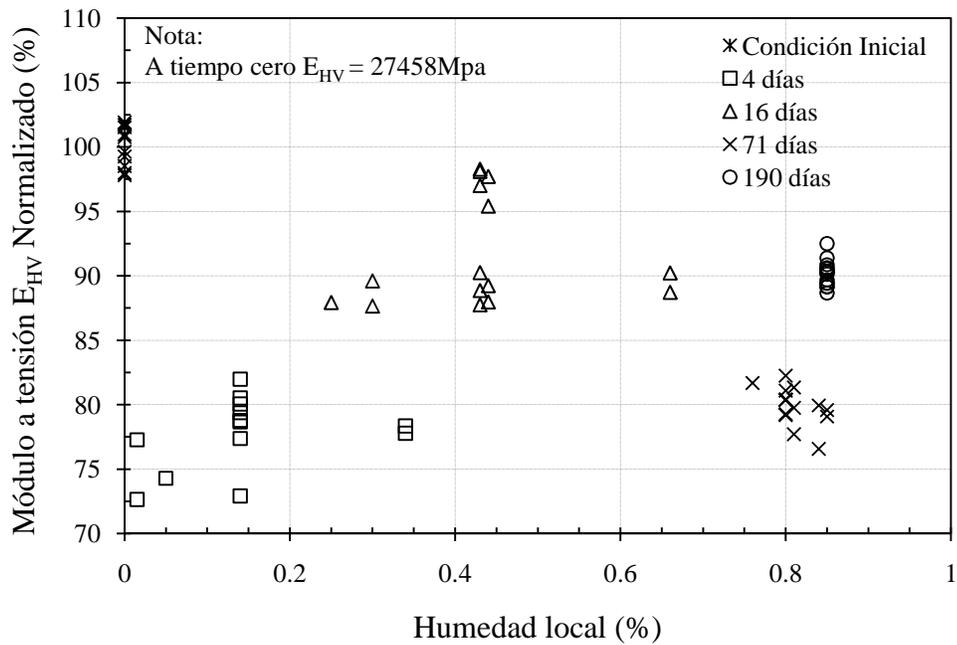
**Figura 5.8 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en resina vinylester (16 días de sumergimiento)**



**Figura 5.9 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en resina vinylester (71 días de sumergimiento)**

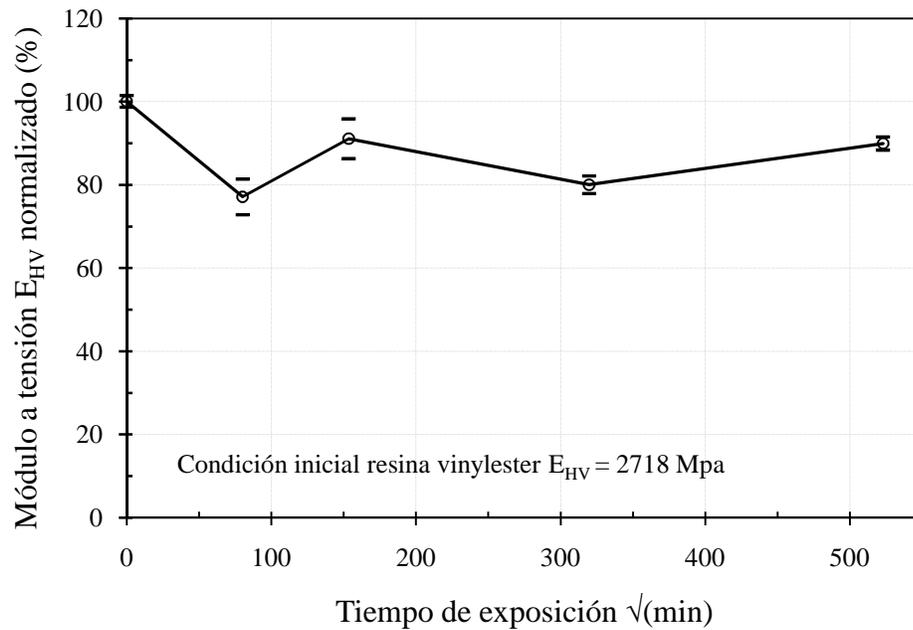


**Figura 5.10 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en resina vinylester (190 días de sumergimiento)**



**Figura 5.11 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en resina vinylester (Todos los tiempos)**

Por último, en la Figura 5.12 se muestra la variación del módulo de elasticidad local con el tiempo de sumergimiento. Esta gráfica muestra los valores promedio del módulo y mas menos una desviación estándar de las 15 posiciones de indentación realizadas en cada tiempo. En esta figura se evidencia una degradación cercana al 20% después de 190 días de sumergimiento, además que la variación en los datos es menor para tiempo cero y para 190 días, evidenciando que en estos tiempos se tienen humedades similares en la sección transversal, a tiempo cero humedad cero y a 190 días la sección completa presenta valores de humedad iguales a los de saturación.

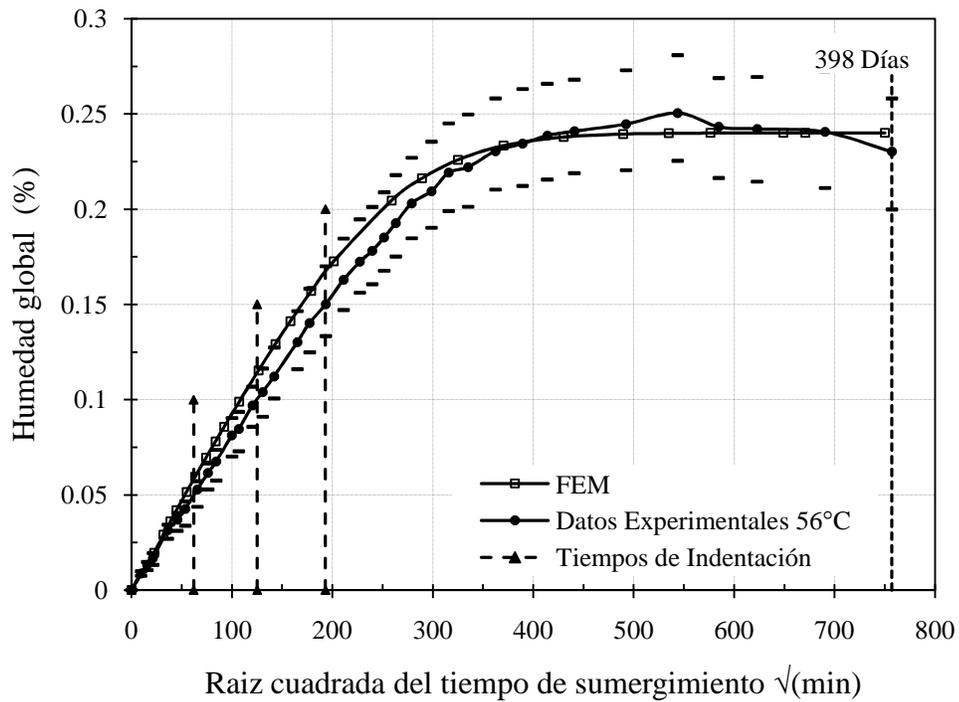


**Figura 5.12 Variación de la microdureza en función del tiempo de sumergimiento para resina vinylester**

### 5.3.2 Degradación Micro del Compuesto Bidireccional

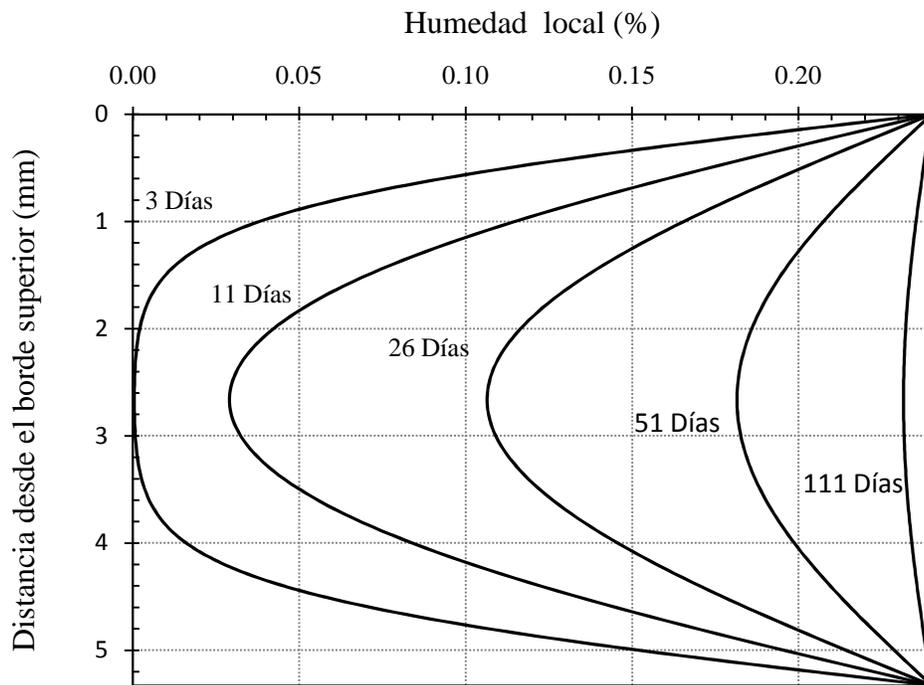
En la Figura 5.13 se presenta la variación de humedad global medida en función del tiempo de sumergimiento en agua destilada a  $56^{\circ}\text{C}$  para el compuesto bidireccional. Esta figura también muestra la predicción obtenida con el análisis de elementos finitos usando Abaqus con un coeficiente de difusión de Fick igual a  $6.467 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{min}$  para el compuesto bidireccional a  $56^{\circ}\text{C}$ , además de los tiempos de indentación considerados para este material.

La sección transversal de la probeta de compuesto bidireccional media 25.4 mm por 5.33 mm. La sección se subdividió en rectángulos de 40 micrones de lado resultando en una malla con un total de 84455 elementos y 85224 nodos.



**Figura 5.13 Absorción de humedad en probetas de compuesto bidireccional en agua destilada a 56°C**

Se puede observar que las predicciones se ajustan muy bien a los datos experimentales, evidenciando que el material compuesto bidireccional sigue el modelo de Fick para la absorción de humedad. La variación de la humedad local a lo largo del espesor de la sección transversal de la probeta de compuesto bidireccional para diferentes tiempos de sumergimiento, obtenida con la aplicación Abaqus se muestra en la Figura 5.14.



**Figura 5.14 Variación de la humedad local a lo largo del espesor del compuesto bidireccional**

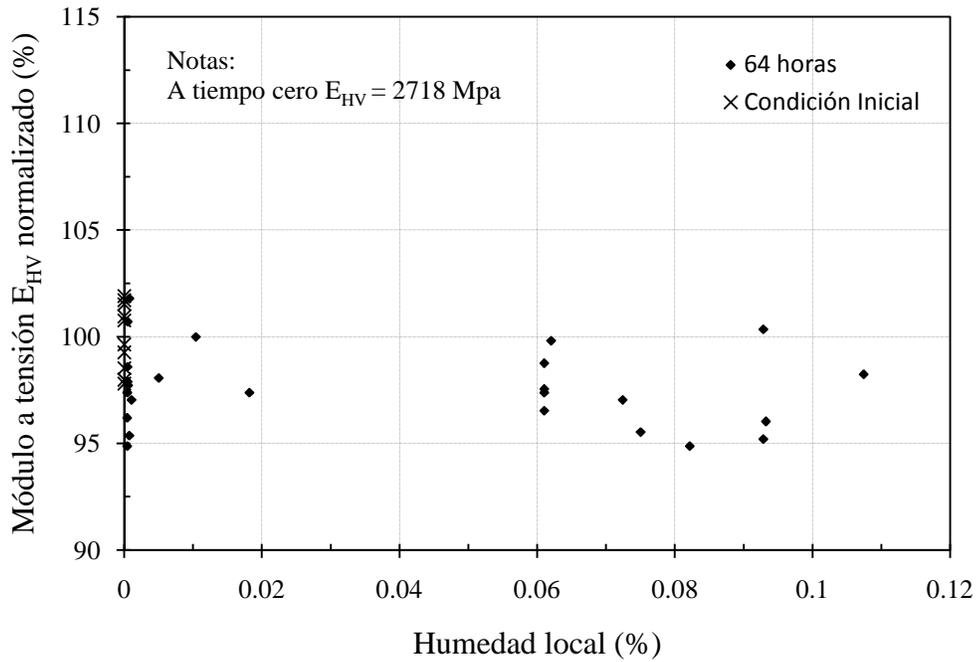
Para el compuesto bidireccional se utilizaron los valores de los perfiles de humedad de la Figura 5.14. Para cada tiempo de indentación se estimaba la humedad local de las microindentaciones mediante su posición respecto al espesor del material.

Al igual que en la resina vinylester se usaron los resultados de microindentación para estimar los valores locales de módulo elástico a tensión  $E_{Hv}$ . Las humedades locales se estimaron con Abaqus de estos resultados obtenemos curvas de degradación de módulo local versus humedad local. Las Figuras 5.15 a 5.17 presentan estas relaciones para tiempos de sumergimiento de 64 horas, 11 días y 26 días, respectivamente.

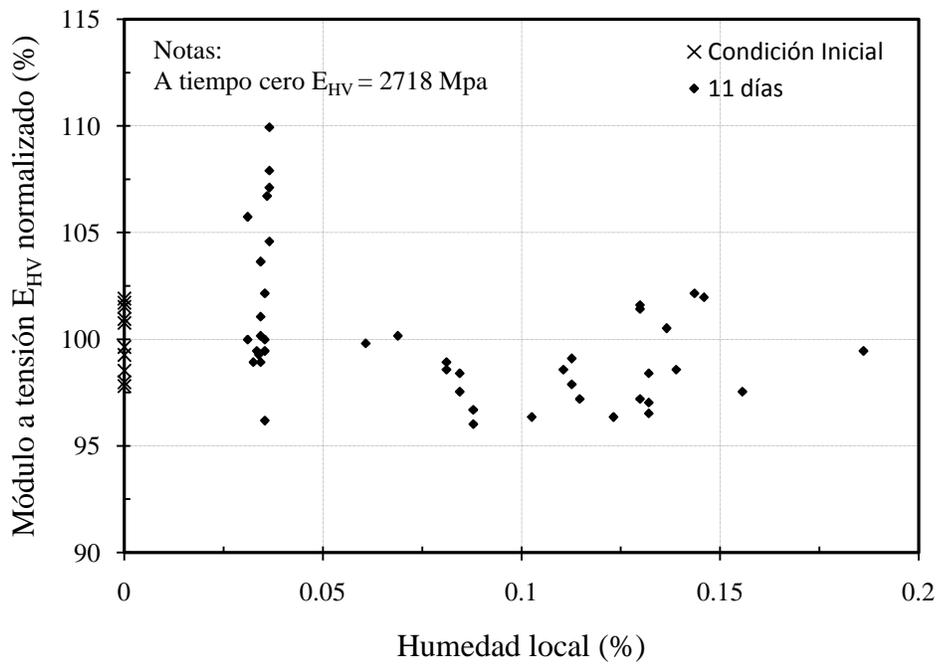
El cálculo de las humedades locales para cada indentación se realizó utilizando los perfiles de humedad que se muestran en la Figura 5.14. Según se pudo concluir después de analizar varias secciones transversales con diferentes relaciones ancho/espesor sometidas a humedad en sus bordes, la difusión de humedad se presenta primordialmente en una dimensión para secciones transversales con relaciones de ancho/espesor mayores a tres. Detalles de estos resultados se anexan en el Apéndice B.

Las Figuras 5.15 a 5.17 muestran los resultados de las indentaciones versus la humedad local para cada periodo de evaluación, comparados con el tiempo cero. Al igual que en las probetas de resina los resultados no muestran una buena correlación entre el módulo de elasticidad local y la humedad local.

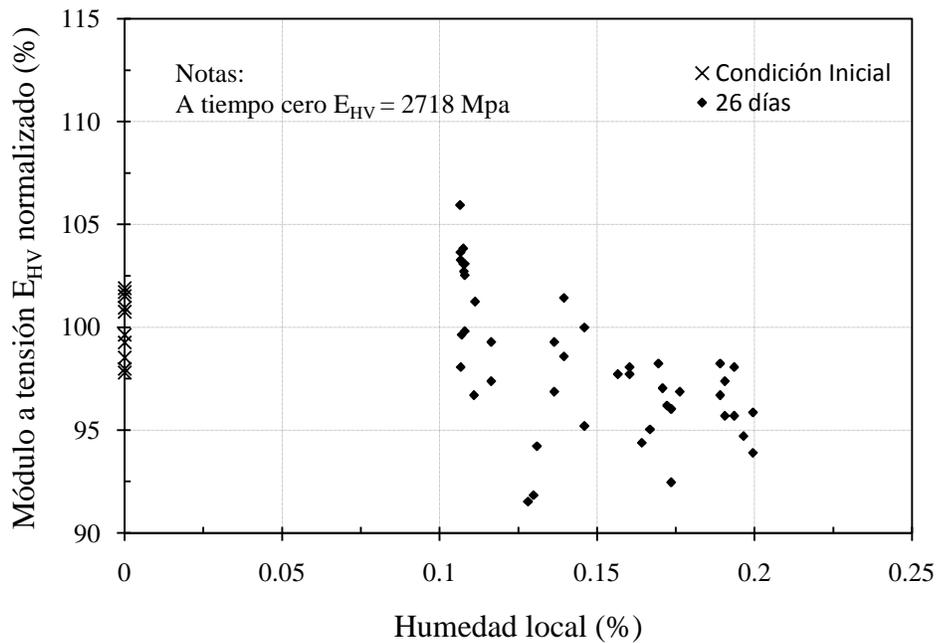
La Figura 5.18 muestra los valores de módulo de elasticidad para todos los periodos de microindentación relacionados con la humedad local. En la Figura 5.19 se muestra la variación del módulo de elasticidad local con el tiempo de sumergimiento. Esta gráfica muestra los valores promedio del módulo mas la desviación estándar de los datos de indentación en cada tiempo. El valor promedio del módulo  $E_{HV}$  para el último periodo de microindentación es muy cercano al de tiempo cero.



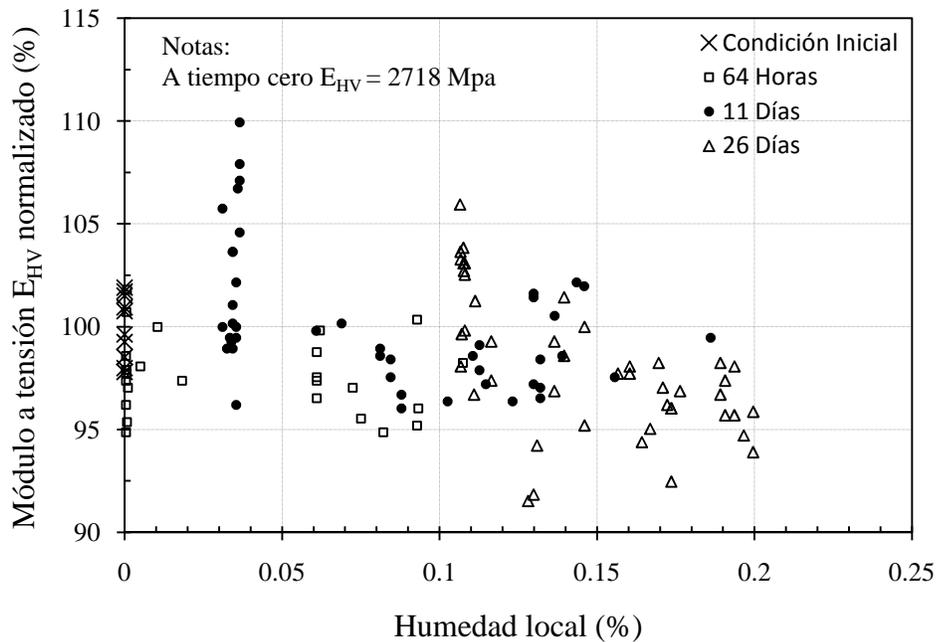
**Figura 5.15 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en compuesto bidireccional (64 horas de sumergimiento)**



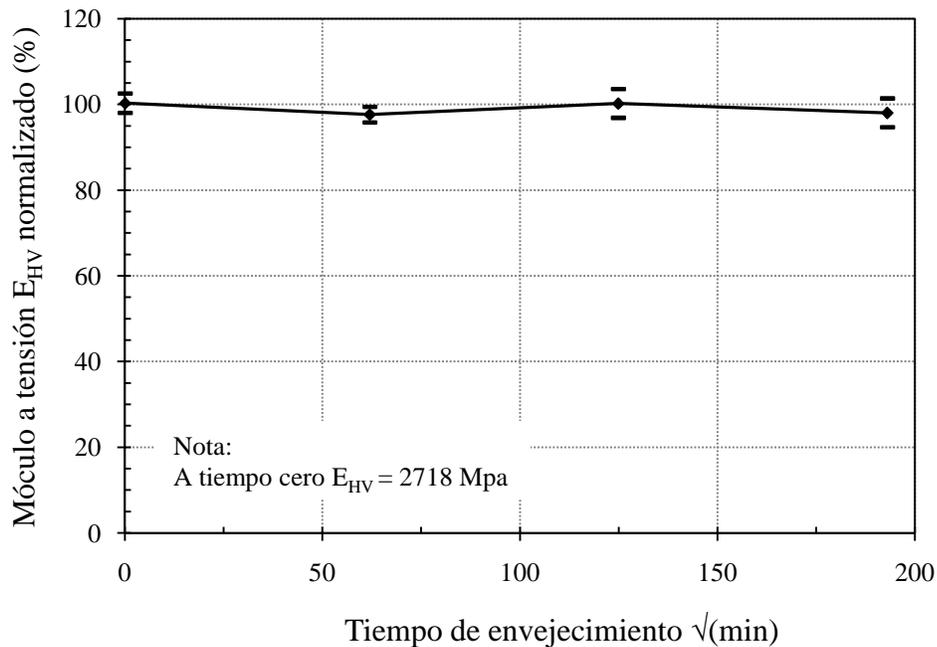
**Figura 5.16 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en compuesto bidireccional (11 días de sumergimiento)**



**Figura 5.17 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en compuesto bidireccional (26 días de sumergimiento)**



**Figura 5.18 Variación del módulo de elasticidad en función de la humedad local en compuesto bidireccional (Todos los tiempos)**



**Figura 5.19 Variación de la microdureza en función del tiempo de sumergimiento para compuesto bidireccional (microindentaciones realizadas sobre la resina)**

## **5.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS CON ENFOQUE MIXTO A NIVELES MACRO Y MICRO**

La degradación higrotérmica en la resina a nivel macro y a nivel micro es menos evidente que la presentada en el compuesto unidireccional y bidireccional. El envejecimiento higrotérmico afecta en mayor medida a las propiedades de la interface entre la resina y la fibra, que a las propiedades de la resina como tal. En la interface se genera un debilitamiento en la adherencia entre los dos materiales y a la postre un detrimento considerable en las propiedades mecánicas de los compuestos.

La degradación higrotérmica en la resina resultó ser menos significativa, los resultados encontrados en el estudio realizado por Kajorncheappunngam, (1999), donde se estudio el efecto higrotérmico en agua destilada a temperatura ambiente en matriz epoxica y compuesto

unidireccional de fibra de vidrio evidencian las mismas tendencias que en este estudio. Al cabo de 5 meses la resistencia a tensión de la resina no se ve afectada, por el contrario, presenta un incremento del 2% de su resistencia inicial a tensión. Cuando el compuesto es expuesto a las mismas condiciones presenta una reducción en la resistencia a tensión equivalente al 23% de su resistencia inicial. En este trabajo, la resina vinylester, al cabo de 392 días de envejecimiento, presenta un detrimento del 15% de su valor inicial de resistencia a la tensión mientras que el compuesto unidireccional que es el material que tiene más área de interface entre fibra y resina en su sección transversal sometida a tensión, presenta para un periodo similar de envejecimiento higrotérmico (410 días), una reducción equivalente al 56% de su resistencia inicial. Por otro lado el compuesto bidireccional, que contiene un porcentaje de interface entre resina y fibra más bajo que el compuesto unidireccional, para un periodo de envejecimiento higrotérmico de 430 días presenta una reducción equivalente al 25% de su resistencia inicial.

El módulo de elasticidad a tensión en la resina vinylester y el compuesto unidireccional no se ve afectado considerablemente con la degradación higrotérmica, se presenta una reducción del 3 y 1% del valor a tiempo cero respectivamente. Esto nos hace pensar que la capacidad de transferencia de carga de la resina a las fibras no presenta degradación para esfuerzos iniciales equivalentes a una deformación unitaria comprendida entre 0.001 y 0.003, que es donde se calcula el módulo elástico a tensión. Caso contrario ocurre en el compuesto bidireccional donde la aparición de fibras en sentido perpendicular a las cargas y la

consecuente degradación en la interface generan un debilitamiento de la resina que se manifiesta en la disminución del módulo de elasticidad.

Las microindentaciones en zonas ricas en resina en el compuesto bidireccional evidencian un comportamiento similar al presentado en el módulo de elasticidad a tensión en probetas de resina. Este comportamiento se caracteriza por presentar una fluctuación de sus propiedades mecánicas tanto a nivel macro como a nivel micro. Esto puede ser debido a distintos fenómenos producidos por la absorción de humedad y la temperatura que han sido observados por diferentes autores durante el proceso de la degradación higrotérmica en resina vinylester como la plastificación, hidrolisis y post curado. Estos fenómenos generan efectos contrarios en las propiedades mecánicas de la resina, (Apicella, 1989) y pueden ocurrir en diferentes etapas de la misma. La plastificación ha sido atribuida a las etapas iniciales del proceso de absorción de humedad generando un detrimento en las propiedades mecánicas de la resina. Este fenómeno se presenta debido a que pequeñas moléculas de agua ocupan posiciones entre las cadenas del polímero, esto incrementa la distancia intermolecular, resultando en una disminución de las fuerzas cohesivas intermoleculares. Este proceso es reversible y también es causante de la disminución en la temperatura de transición  $T_g$  como se observa en la Figura 4.10 y como se concluye en otros trabajos como el de Xiao, G Z. y Shanahan (1998) o Netravali, y otros, (1985). El efecto del postcurado por su parte genera un aumento en las propiedades mecánicas de la resina debido al mejoramiento del enlace entre las cadenas del polímero y su consiguiente incrementando en la resistencia. Finalmente para largos tiempos de exposición en agua la hidrolisis genera una degradación química en el

polímero, esta degradación genera un detrimento en las propiedades mecánicas. La combinación de todos estos fenómenos resultan en la fluctuación observada en las propiedades mecánicas a nivel macro y micro de la resina vinylester. Al final del proceso se presenta una degradación de su resistencia pero en una proporción mucho menor que la presentada en los compuestos.

La variación de las propiedades mecánicas a nivel micro dependen principalmente del tiempo, la posición dentro de la sección transversal no demostró ser una variable influyente en los resultados de microdureza. Al final del tiempo de evaluación el módulo de elasticidad asociado a la microdureza  $E_{HV}$  resulta ser cercano al 90% del valor inicial.

Por último vale la pena mencionar que el comportamiento de absorción de humedad que muestra la resina se ajusta mejor al modelo de Langmuiriano establecido para dos fases de absorción. Una parte de la humedad se queda atrapada en el material y la otra parte se presenta como un flujo de humedad, (Gurtin y Yatomi, 1979). Esto sugeriría que la resina presenta dos fases en su estructura. Estos resultados también evidencian la variabilidad del comportamiento mecánico de la resina durante el periodo de envejecimiento higrotérmico.

## **6 RESUMEN, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **6.1 RESUMEN**

En este trabajo se han mostrado los resultados de pruebas experimentales realizadas a nivel macro y micro en dos materiales compuestos y una resina vinylester, este trabajo hace parte de un proyecto mas abarcador, Obando et al. (2009). El proceso de fabricación de los materiales fue el denominado transferencia de resina por vacio ó VARTM (por sus siglas en inglés de Vacuum Assisted Resin Transfer Molding). Se realizó un programa experimental con el objetivo de evaluar la degradación higrotérmica en las propiedades mecánicas de estos tres materiales. La evaluación se hizo a nivel macro y a nivel micro.

La evaluación de las propiedades mecánicas a nivel macro se realizaron mediante pruebas de resistencia a tensión y análisis mecánicos dinámicos en los tres materiales a diferentes tiempos de exposición a degradación higrotérmica. La evaluación a nivel micro se realizó mediante pruebas de microdureza en la resina vinylester y los dos tipos de material compuesto a diferentes tiempos de exposición a degradación higrotérmica. La degradación higrotérmica consistía en sumergir las probetas de los distintos materiales en agua destilada a temperaturas de 40 o 56°C.

Las propiedades mecánicas obtenidas se relacionaron con la humedad de las probetas al tiempo de ensayo. A nivel macro la humedad global de las probetas se determinó mediante la variación gravimétrica de las muestras. A nivel micro las humedades locales se estimaron mediante análisis de difusión con el programa Abaqus de elementos finitos. Estos análisis

permitieron estimar la variación de humedad dentro de la sección transversal considerando las probetas como un material homogéneo con un coeficiente de difusión según la teoría de Fick. Estos análisis fueron en dos dimensiones, por lo que ignorar los efectos de borde se considero aceptable dadas las dimensiones de la probeta con un largo de por lo menos tres veces el ancho. Las propiedades locales a nivel micro se estimaron mediante regresiones experimentales entre la microdureza Vickers (*MHV*) y el módulo de elasticidad local. Este tipo de regresión aunque aproximado se considera razonable para el alcance de esta investigación.

## **6.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

El programa experimental de esta tesis mostró que la degradación de los materiales compuestos se centra primordialmente en la interface entre la resina y la fibra. La evidencia más clara de esto fueron las imágenes de microscopio electrónico. Los ensayos de tensión, a nivel macro, de los tres materiales mostraron degradación principalmente en términos de resistencia a la tensión y en menor grado en términos del módulo de rigidez axial. La degradación más grande de la resistencia a tensión se presentó en forma más evidente en el compuesto unidireccional comparado con la degradación mostrada por los otros dos materiales. Al final de este componente experimental de ensayos de tensión, las resistencias ultimas del compuesto unidireccional, bidireccional y resina vinylester fueron 44, 75 y 85% de la resistencia inicial respectivamente. Estos valores de degradación corresponden a una exposición higrotérmica de alrededor de 400 días de sumergimiento en agua destilada a temperatura constante de 40°C. Los módulos de elasticidad de estos ensayos permanecieron

casi constantes (sin degradación) para los materiales compuesto unidireccional y resina vinylester mientras que para el compuesto bidireccional se presentó una reducción promedio del módulo de elasticidad a tensión de aproximadamente 23% con respecto a los valores iniciales. Esta degradación de rigidez para este tipo de compuesto se cree estar relacionada a la presencia de gran porcentaje de fibra en la dirección perpendicular a la de la aplicación de la carga y la consecuente degradación de la interface. Este fenómeno afecta el aporte de resistencia de la resina generando la expansión temprana de grietas y disminuyendo los valores del módulo de elasticidad en la dirección de la carga.

En términos de los ensayos de DMA, se pudo medir degradación de los tres materiales estudiados. Específicamente se midieron reducciones del módulo dinámico de 19.9, 9.7, y 6.3% con respecto a los valores medidos en muestras sin degradar para la resina, el compuesto unidireccional y el bidireccional, respectivamente. Estas reducciones corresponden a muestras sumergidas 429 días en agua destilada a 40 grados centígrados. Los ensayos de DMA también revelan una reducción en la temperatura de transición Tg para los tres materiales estudiados. A base de unos cuantos ensayos en muestras secadas luego de haber sido expuestas a degradación higrotérmica se puede decir en forma preliminar que esta reducción de Tg es un efecto reversible.

A nivel micro también se observó evidencia de degradación en las fotos con microscopio electrónico (SEM). La degradación se vio principalmente en las fotos del compuesto bidireccional y en menor grado en el unidireccional. Las fotos de las muestras de resina mostraron poca evidencia de daño.

A nivel micro el estudio se basó en microindentaciones de los tres materiales. La evidencia encontrada fue poco concluyente. Sin embargo se encontró que las propiedades de la resina muestran un comportamiento similar al observado a nivel macro.

La resina vinylester presenta una fluctuación en sus propiedades mecánicas tanto a nivel macro como a nivel micro debido a fenómenos que aparecen en diferentes etapas del proceso de degradación higrotérmica como la plastificación, el efecto del postcurado y la hidrólisis. Este comportamiento también se mantiene en los resultados de las microindentaciones realizadas en material compuesto sobre resina. A nivel micro también cabe resaltar que la variación de las propiedades del módulo de elasticidad relacionado con la microdureza dependen en gran medida del tiempo de exposición mas no de la posición de la microindentación en la sección transversal, es decir los valores de las microindentaciones no variaron considerablemente dentro de la sección transversal en cada tiempo de ensayo.

Una conclusión importante en el comportamiento de las secciones transversales rectangulares expuestas a humedad en sus bordes que se rigen por la teoría de Fick es que la absorción de humedad se presentara primordialmente en una dimensión siempre y cuando la relación entre ancho y espesor sea mayor a tres. Además que los resultados experimentales de absorción de humedad de los materiales compuestos estudiados en este trabajo se ajustan mejor al modelo de Fick y los datos experimentales de absorción de humedad obtenidos con la resina vinylester se ajustan mejor al modelo de Langmuir.

### **6.3 RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS**

Debido al alcance limitado de ésta investigación, hay varios temas que no han podido ser analizados y que se sugieren como posibles temas para investigación en un futuro:

- Las pruebas de microindentación estaban encaminadas al estudio de las propiedades a nivel micro del material. El equipo utilizado solo permitía realizar lecturas de la huella de la indentación, hoy en día existen microindentadores que permiten obtener la deformación y la variación de la fuerza mientras se realiza la indentación y mientras se retira el indentador. Se recomienda obtener esta clase de datos para observar mejor el comportamiento del material a nivel micro y tener una idea más certera del módulo de elasticidad del material en el punto de indentación. Otra alternativa podría ser el uso de un nanoindentador para el estudio de las propiedades locales esto para ayudar al entendimiento del fenómeno de la absorción de humedad a ese nivel.
- Para el estudio de la humedad local en materiales que siguen la teoría de absorción de humedad de Langmuir se recomienda la implementación de un modelo en elementos finitos que simule la absorción de humedad basándose en esta teoría.
- Se sugiere extender el estudio de DMA para temperatura constante y evaluar de manera más eficaz el comportamiento del módulo dinámico de los materiales compuestos y la resina mediante esta prueba.
- Así como se realizó el estudio de una resina en particular se podría realizar la extensión del estudio a diferentes clases de resina y configuración de materiales

compuestos, para tener más criterio a la hora de plantear una posible causa de la degradación de los materiales compuestos, relacionada con la orientación de las fibras y el tipo de matriz a nivel micromecánico.

## 7 REFERENCIAS

- Abdel-Magid, B., Ziaee, S., Gass, K., y Schneider, M. (2005). "The Combined Effects of Load, Moisture and Temperature on the Properties of E-glass/epoxy Composites." *Composite Structures*, 71(3-4), 320-326.
- Aditya P. K. y P. K., Sinha. (1993). "Effects of Fiber Shapes on Moisture Diffusion Coefficients." *Journal of Plastic Composites*, 12, 973-986.
- Aditya, P. K. y Sinha, P. K. (1994(a)). "Effects of Arbitrary Shaped Fibers on Moisture Diffusion Coefficients of Polymeric Composites." *Journal of Reinforced Plastic Composites*, 13, 142-154.
- Aditya, P. K. y Sinha, P. K. (1994(b)). "Moisture Diffusion in Various Shaped Fibre Reinforced Composites." *Computers and Structures*, 59, 157-166.
- Augl, J. M., Berger, A. E. (1996). "Moisture Diffusion Analysis in Multilayer Composite Materials by Finite Element Analysis." Naval Surface Warfare Center, Carderock Division, Technical Report.
- Boinard, E., Pethrick, R. A., Dalzel-Job, J. y Macfarlane, C. J. (2000). "Influence of Resin Chemistry on Water Uptake and Environmental Ageing in Glass Fibre Reinforced Composites-Polyester and Vinyl Ester Laminates." *Journal of materials science*, 35(8), 1931-1937.
- Boukhoulida, B. F., Adda-Bedia, E., Madani, K. (2006). "The Effect of Fiber Orientation Angle in Composite Materials on Moisture Absorption and Material Degradation After Hygrothermal Ageing." *Journal of Composites for Structures*, 74(4), 406-418.
- Buck, S. E., Lischer, D. W. y Nemat-Nasser, Sia. (1998). "The Durability of E-Glass/Vinyl Ester Composite Materials Subjected to Environmental Conditioning and Sustained

Loading." *Journal Composites Materials*, 32(9), 874-892.

Dewimille, B. y Bunsell, A. R. (1982). "The Modeling of Hydrothermal Aging in Glass Fiber Reinforced Epoxy Composites." *Journal of Physics D: Applied Physics*, 15(10), 2079-2091.

De Neve, B. y Shanahan, M. E. R. (1992). "Effects of Humidity on an Epoxy Adhesive." *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 12(3), 191-196.

Ellyin, F., y Maser, R. (2004). "Environmental Effects on the Mechanical Properties of Glass-Fiber Epoxy Composite Tubular Specimens." *Composites Science and Technology*, 64(12), 1863-1874.

Gurtin, Morton E. y Yatomi, Chikayoshi (1979). "On a Model for Two Phase Diffusion in Composite Materials." *Journal of Composite Materials*, 13, 126-130.

Helbling, C., Karbhari, V. M. (2005). "Durability Assessment of Combined Environmental Exposure and Bending," *ACI Special Publications*, 2(230), 1397-1418.

Kajorncheappunngam, S. (1999). "The Effects of Environmental Aging on the Durability of Glass/Epoxy Composites," PhD Dissertation, Department of Chemical Engineering, West Virginia University, Morgantown, West Virginia, p.244.

Karbhari, V. M. y Chu, W. (2005). "Degradation Kinetics of Pultruded E-Glass/Vinylester in Alkaline Media." *ACI Materials Journal*, 102(1), 34-41.

Lorenzo V., Pereña J. M., Fatou J. M. G. (1989). "Relationships Between Mechanical Properties and Microhardness of Polyethylenes." *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 172, 25-35.

Mondragon, V., Godoy, L., Pando, M. y Acosta, F. (2008). "Stress Redistributions in Unit Cells of Fiber-Reinforced Composites with Interface Degradation", In Proc. SAMPE

Fall Technical Conference, Memphis, Tennessee, September 8-11, 18 p.

Netravali, A. N., Fornes, R. E., Gilbert, R. D., y Memory, J. D. (1985). "Effects of Water Sorption at Different Temperatures on Permanent Changes in an Epoxy." *Applied Polymer Science*, 30(4), 1573-1578.

Obando J. C., Pando, M. A., Godoy, L. A., y Acosta, F. J. (2009). "Assessment at the macro and micro level of the hygrothermal degradation of fiber reinforced polymer materials". In *proc. ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, November 13-19, 2009, Lake Buena Vista, Florida, USA

Ray, B. C. (2005). "Effect of Hydrothermal Shock Cycles on Shear Strength of Glass Fiber–polyester Composites." *Reinforced Plastics and Composites*, 24(12), 1335-1340.

Roman, R. (2009) "Efecto del envejecimiento por humedad en la resistencia a fatiga en materiales compuestos", MS tesis, Departamento de Ingeniería Civil y Agrimensura, Universidad de Puerto Rico, Mayaguez.

Shen, C-H., Springer G. S. (1976). "Moisture Absorption and Desorption of Composites Materials." *Journal of Composites Materials.* 10(1), 2-20.

Vauthier, E., Chateauinois, A. y Bailliez, T. (1995). "Hygrothermal Aging and Durability of Unidirectional Glass-epoxy Composites." *Tenth International Conference on Composite Materials. VI. Microstructure, Degradation, and Design*; Whistler, British Columbia; Canada, 185-192.

Xiao, G. Z. y Shanahan, M. E. R. (1998). "Irreversible Effects of Hygrothermal Aging on DGEBA/DDA Epoxy Resin." *Journal of Applied Polymer Science*, 69(2), 363-369.

Yu, Y., Yang, X., Wang, L. y Liu, H. (1976). "Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials." *Journal of Composites Materials*, 10(1), 2-20.

Zanfirova G., Lorenzo V., Benavente R. y Pereña J. M. (2003). "On the Relationship Between Modulus of Elasticity and Microhardness." *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 1794-1798.

**APÉNDICE A - RESULTADOS DETALLADOS DE LA  
PRUEBA A TENSIÓN EN RESINA, COMPUESTO  
UNIDIRECCIONAL Y COMPUESTO  
BIDIRECCIONAL**

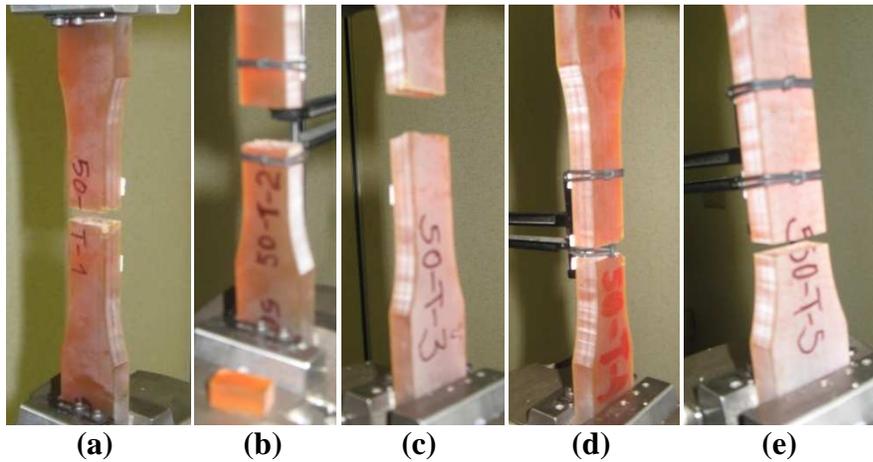
## RESINA

**Tabla A.1 Resultados de los ensayos a tensión en resina sin envejecimiento**

Muestra	Esfuerzo Máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación En Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E1 [ksi]
a	7.06	0.04530	358.0
b	7.11	0.04495	351.8
c	7.17	0.04162	377.6
d	7.64	0.04732	369.0
e	7.68	0.04175	323.5
Promedio	7.33	0.044189	356.0
Desviación Estándar	0.30	0.002458	20.7
C. V. (%)	4.1	5.6	5.8

**Tabla A.2 Valores de los ensayos a tensión en resina después de 55 días de envejecimiento**

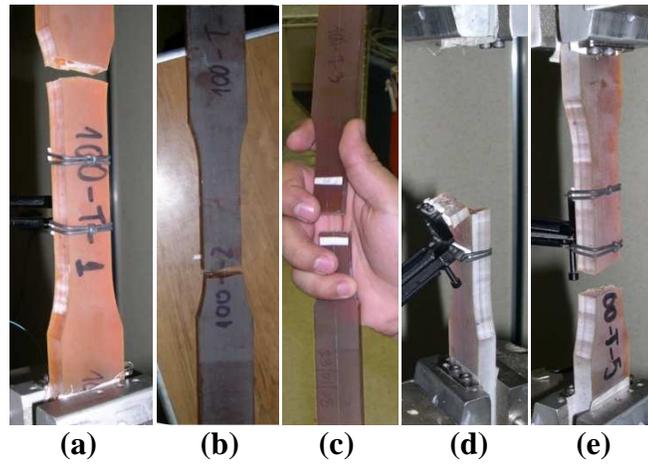
Probeta	Esfuerzo máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación en esfuerzo máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de elasticidad E1 [ksi]	Humedad H [%]
a	7.10	0.04537	336.7	0.493
b	6.98	0.04891	329.2	0.472
c	6.64	0.04001	309.0	0.507
d	7.04	0.04412	334.0	0.508
e	6.46	0.03202	321.0	0.525
Promedio	6.84	0.04209	326.0	0.501
Desviación estándar	0.28	0.00646	11.2	0.020
C. V. (%)	4.1	15.4	3.4	4.0



**Figura A.1** Fotografías de probetas de resina falladas a tensión después de 55 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C

**Tabla A.3** Valores de los ensayos a tensión en resina después de 104 días de envejecimiento

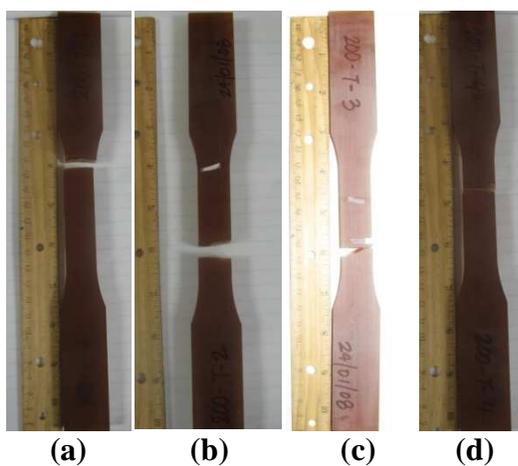
Fecha de ensayo	Esfuerzo máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación en esfuerzo máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de elasticidad E1 [ksi]	Humedad H [%]
a	7.53	0.04902	324.4	0.577
b	8.48	0.05022	348.4	0.613
c	7.89	0.05345	362.7	0.586
d	8.37	0.04924	384.1	0.538
e	7.00	0.04636	316.4	0.549
Promedio	7.85	0.049660	347.2	0.572
Desviación estándar	0.61	0.002557	27.7	0.030
C. V. (%)	7.8	5.1	8.0	5.2



**Figura A.2** Fotografías de probetas de resina falladas a tensión después de 100 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C

**Tabla A.4** Valores de los ensayos a tensión en resina después de 211 días de envejecimiento

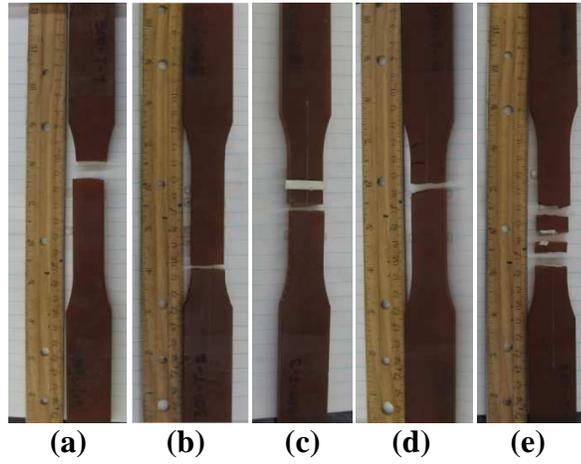
Probeta	Esfuerzo máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación en esfuerzo máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de elasticidad E1 [ksi]	Humedad H [%]
a	6.76	.	324.6	0.705
b	6.58	0.03981	336.0	0.727
c	6.93	0.04653	321.7	0.693
d	.	0.04445	.	0.695
Promedio	6.76	0.043597	327.4	0.705
Desviación estándar	0.17	0.003440	7.5	0.016
C. V. (%)	2.5	7.9	2.3	2.2



**Figura A.3 Fotografías de probetas de resina falladas a tensión después de 211 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C**

**Tabla A.5 Valores de los ensayos a tensión en resina después de 392 días de envejecimiento**

Probeta	Esfuerzo máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación en esfuerzo máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de elasticidad $E1$ [ksi]	Humedad $H$ [%]
a	5.32	0.01844	354.4	0.734
b	5.60	0.02023	353.8	0.733
c	7.08	0.04499	354.3	0.692
d	6.63	0.04499	339.4	0.721
e	6.83	0.04316	384.0	0.717
Promedio	6.29	0.034363	357.2	0.719
Desviación estándar	0.78	0.013755	16.3	0.017
C. V. (%)	12.5	40.0	4.6	2.4

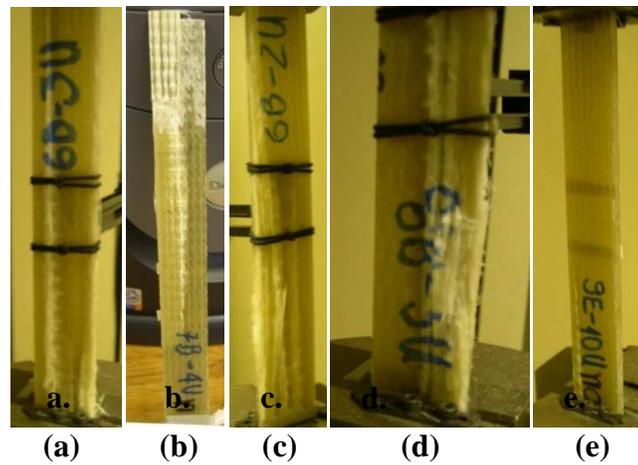


**Figura A.4 Fotografías de probetas de resina falladas a tensión después de 392 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C**

## COMPUESTO UNIDIRECCIONAL

**Tabla A.6 Valores de los ensayos a tensión en compuesto unidireccional sin envejecimiento**

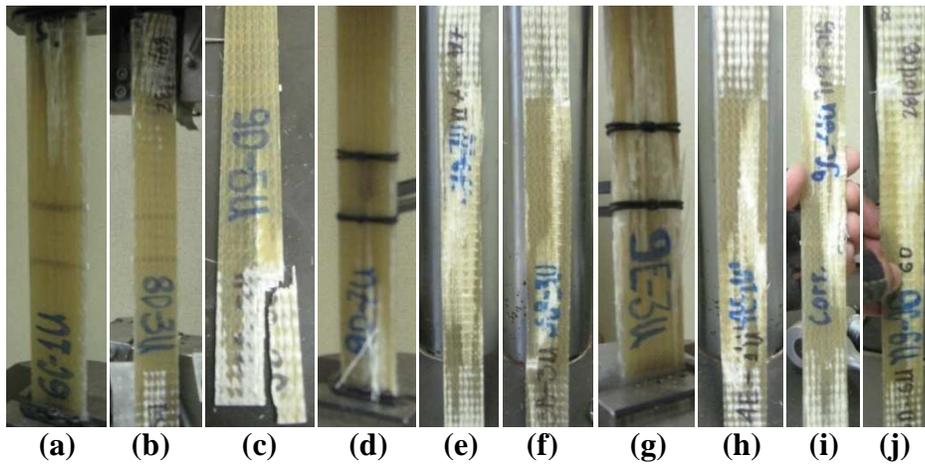
Muestra	Máximo Esfuerzo $\sigma$ [ksi]	Deformación en Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E1 [psi]
a	107.2	0.02001	5859
b	110.5	0.01838	6856
c	94.6	0.01740	5951
d	92.5	0.01727	5620
e	94.0	0.01887	5178
Promedio	99.7	0.01839	5893
Desviación estándar	8.40	0.00113	616
C. V. (%)	8.4	6.1	10.5



**Figura A.5 Fotografías de probetas de compuesto unidireccional falladas a tensión a tiempo cero en agua destilada a 40 °C**

**Tabla A.7 Valores de los ensayos a tensión en compuesto unidireccional después de 52 días de envejecimiento**

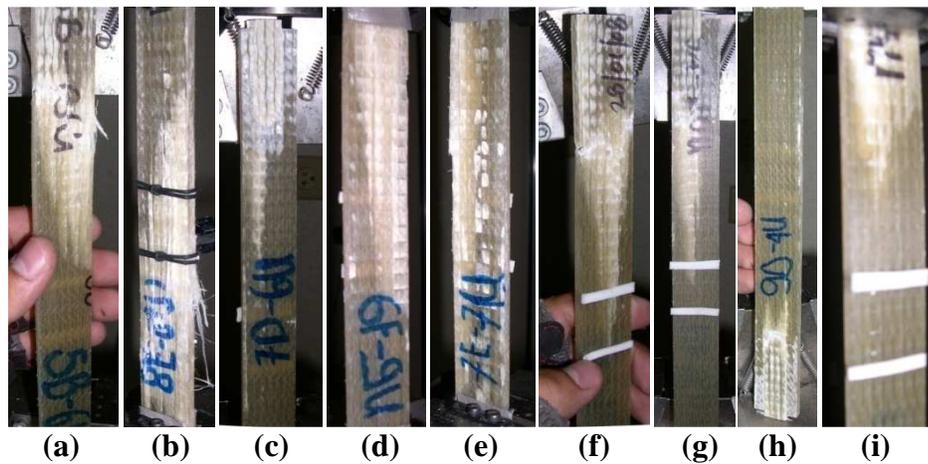
Muestra	Máximo Esfuerzo $\sigma$ [ksi]	Deformación En Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E1 [ksi]	Humedad H [%]
a	90.0	0.01765	5261	0.164
b	90.0	0.01696	5693	0.164
c	77.5	0.01582	5099	0.158
d	93.0	0.01810	5428	0.152
e	99.6	0.01986	5381	0.159
f	100.7	0.01838	5689	0.161
h	98.4	0.01987	5428	0.156
i	109.9	0.01569	5882	0.166
j	95.9	0.01755	5947	0.159
k	98.6	0.01942	5388	0.153
Promedio	95.4	0.01793	5520	0.159
Desviación Estándar	8.6	0.00151	273	0.005
C. V. (%)	9.0	8.4	4.9	2.9



**Figura A.6 Fotografías de probetas de compuesto unidireccional falladas a tensión después de 57 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C**

**Tabla A.8 Valores de los ensayos a tensión en compuesto unidireccional después de 102 días de envejecimiento**

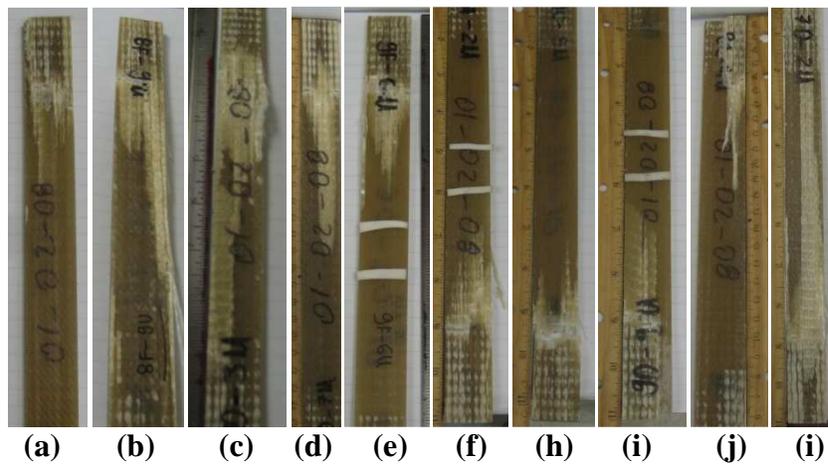
Muestra	Esfuerzo Máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación En Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E1 [ksi]	Humedad [%]
a	75.2	0.01483	5277	0.196
b	87.5	0.01731	5557	0.195
c	83.9	0.01717	5185	0.195
d	82.0	0.01785	4917	0.191
e	82.6	0.01603	5499	0.201
f	88.8	0.01804	5610	0.187
g	59.4	0.01157	5298	0.197
h	84.1	0.01558	5796	0.191
i	78.7	0.01479	5518	0.186
j	70.9	0.01193	6576	0.197
Promedio	79.3	0.01551	5523	0.194
Desviación Estándar	8.8	0.00230	445	0.005
C. V. (%)	11.2	14.8	8.1	2.5



**Figura A.7 Fotografías de probetas de compuesto unidireccional falladas a tensión después de 102 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C**

**Tabla A.9 Valores de los ensayos a tensión en compuesto unidireccional después de 211 días de envejecimiento**

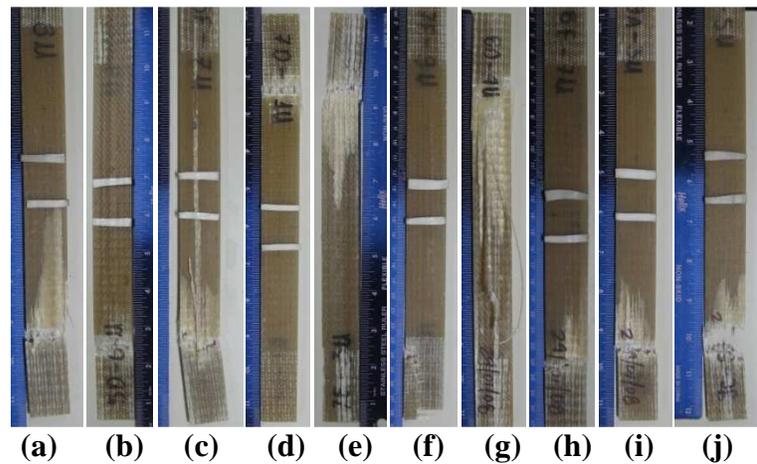
Muestra	Esfuerzo Máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación En Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E1 [ksi]	Humedad [%]
a	63.5	0.0103	6661	0.241
b	66.6	0.0090	---	0.251
c	72.0	0.0137	5494	0.230
d	58.7	0.0111	5426	0.191
e	75.2	0.0148	5359	0.193
f	66.9	0.0125	5519	0.240
g	70.2	0.0131	5741	0.236
h	69.2	0.0135	5253	0.231
i	64.0	0.0115	5739	---
j	66.4	0.0118	5857	0.239
Promedio	67.3	0.0121	5672	0.228
Desviación Estándar	4.67	0.0017	420	0.021
C. V. (%)	6.9	14.3	7.4	9.3



**Figura A.8 Fotografías de probetas de compuesto unidireccional falladas a tensión después de 206 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C**

**Tabla A.10 Valores de los ensayos a tensión en compuesto unidireccional después de 312 días de envejecimiento**

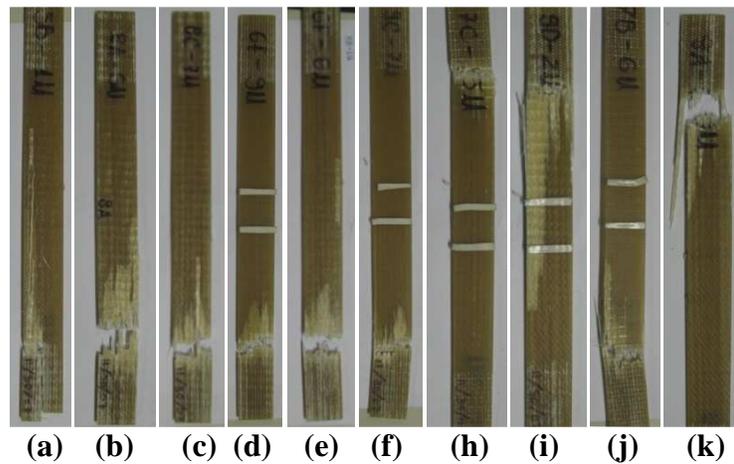
Muestra	Esfuerzo Máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación En Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E1 [ksi]	Humedad [%]
a	56.73	0.0114	5122	0.251
b	42.54	0.0083	5104	0.237
c	53.96	0.0103	5245	0.248
d	38.29	0.0067	5744	0.241
e	53.97	-	-	0.253
f	43.93	0.0074	5753	0.243
g	59.34	0.0116	5067	0.256
h	44.26	0.0081	5379	0.242
i	52.89	0.0097	5392	0.244
j	46.87	0.0094	5067	0.228
Promedio	49.3	0.0092	5319	0.244
Desviación Estándar	6.99	0.0017	273	0.008
C. V. (%)	14.2	18.8	5.1	3.4



**Figura A.9 Fotografías de probetas de compuesto unidireccional falladas a tensión después de 311 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C**

**Tabla A.11 Valores de los ensayos a tensión en compuesto unidireccional después de 430 días de envejecimiento**

Muestra	Esfuerzo Máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación En Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E1 [ksi]	Humedad [%]
a	49.73	0.0087	5820	0.278
b	38.55	0.0063	6719	0.279
c	40.39	0.0073	5541	0.293
d	44.67	0.0086	5104	0.294
e	42.69	0.0068	5960	0.292
f	39.95	0.0067	5844	0.278
g	45.00	0.0075	5838	0.289
h	-	-	5868	0.279
i	48.51	0.0082	5863	0.294
j	43.32	0.0078	5487	0.282
Promedio	43.6	0.0075	5804	0.286
Desviación Estándar	3.79	0.0009	413	0.007
C. V. (%)	8.7	11.3	7.1	2.5



**Figura A.10 Fotografías de probetas de compuesto unidireccional falladas a tensión después de 410 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C**

## COMPUESTO BIDIRECCIONAL

**Tabla A.12 Valores de los ensayos a tensión en compuesto bidireccional sin envejecimiento**

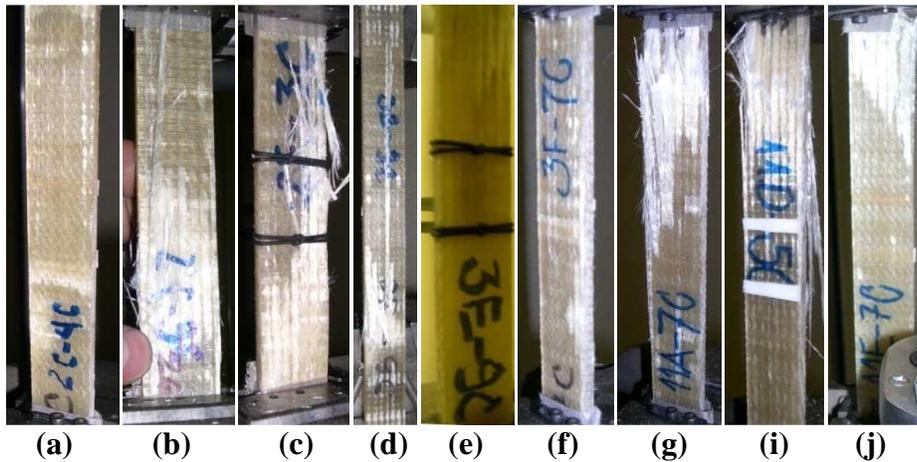
Muestra	Esfuerzo Máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación En Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E1 [ksi]
a	41.11	0.0185	2839
b	35.68	0.0149	2644
c	44.55	0.0203	2970
d	47.91	0.0218	2966
e	53.19	0.0242	2453
f	45.84	0.0194	3355
g	35.36	0.0157	3287
h	51.77	0.0213	3498
i	52.54	0.0224	3186
j	36.97	0.0156	3132
Promedio	44.49	0.019406	3033
Desviación Estándar	6.96	0.003196	325
C. V. (%)	15.6	16.5	10.7

**Tabla A.13 Valores de los ensayos a tensión en compuesto bidireccional después de 52 días de envejecimiento**

Muestra	Esfuerzo Máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación En Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E [ksi]	Humedad H [%]
a	42.51	0.01749	3225	0.127
b	38.76	0.01578	3305	0.130
c	39.49	0.01802	2978	0.129
d	47.57	0.0204	3251	0.130
e	46.85	0.0209	3137	0.135
f	45.51	0.0190	3285	0.136
g	44.17	0.0172	3723	0.134
h	45.02	0.0187	3267	0.130
Promedio	43.74	0.018430	3271	0.132
Desviación Estándar	3.24	0.001686	210.98	0.003
C.V. (%)	7.4	9.1	6.4	2.5

**Tabla A.14 Valores de los ensayos a tensión en compuesto bidireccional después de 102 días de envejecimiento**

Muestra	Esfuerzo Máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación En Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E1 [ksi]	Humedad [%]
a	57.00	0.0197	4002	0.159
b	57.69	0.0185	4300	0.167
c	50.86	0.0196	3478	0.169
d	37.68	0.0157	3210	0.176
e	48.10	0.0159	4062	0.170
f	54.19	0.0176	4303	0.165
g	47.89	0.0182	3713	0.183
h	-	-	3537	0.185
i	43.58	0.0218	2936	-
j	51.66	0.0158	4349	0.165
Promedio	49.85	0.018090	3789	0.171
Desviación Estándar	6.42	0.002090	493	0.009
C. V. (%)	12.9	11.6	13.0	5.0



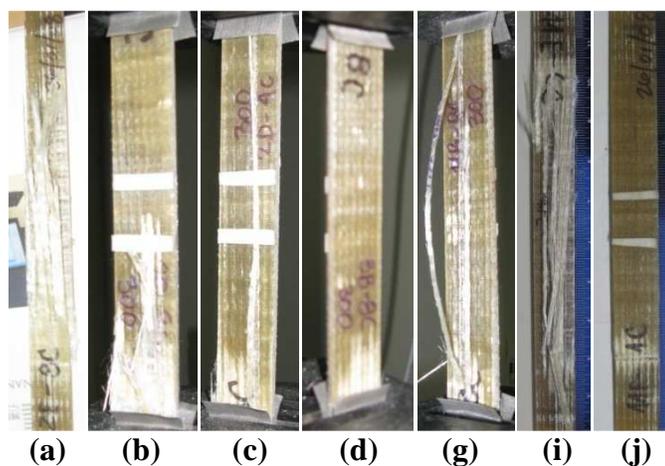
**Figura A.11 Fotografías de probetas de compuesto bidireccional falladas a tensión después de 102 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C**

**Tabla A.15 Valores de los ensayos a tensión en compuesto bidireccional después de 211 días de envejecimiento**

Muestra	Esfuerzo Máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación En Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E1 [ksi]	Humedad [%]
a	42.42	0.01462	3536	0.219
b	32.56	0.01265	3072	0.214
c	32.10	0.01334	3071	0.220
d	---	---	---	0.223
e	38.73	0.01501	3335	0.212
f	35.55	0.01334	3112	0.217
g	32.88	0.01299	3203	0.213
h	33.85	0.01421	3152	0.235
i	38.15	0.01605	3385	0.232
j	41.79	0.01769	3165	0.220
Promedio	36.45	0.014431	3226	0.220
Desviación Estándar	3.98	0.001631	160	0.008
C. V. (%)	10.9	11.3	4.9	3.5

**Tabla A.16 Valores de los ensayos a tensión en compuesto bidireccional después de 312 días de envejecimiento**

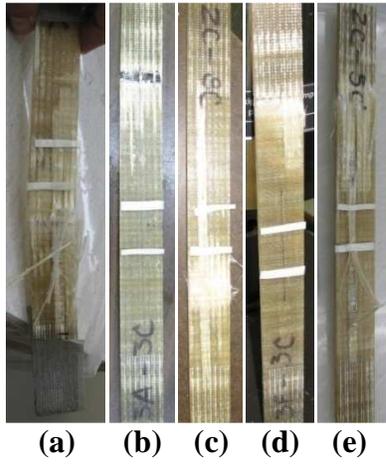
Muestra	Esfuerzo Máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación En Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E1 [ksi]	Humedad [%]
a	33.60	0.01242	2474	0.221
b	31.28	0.01224	2407	0.218
c	31.67	0.01318	2262	0.219
d	29.12	0.01180	2293	0.222
e	-	-	-	0.223
g	22.16	0.00733	2486	0.222
h	31.09	0.01476	2115	0.233
i	33.07	0.01325	2342	0.234
j	32.73	0.01274	2295	0.224
k	29.96	0.01139	2549	0.234
Promedio	30.52	0.012124	2358	0.225
Desviación Estándar	3.45	0.002044	135	0.006
C. V. (%)	11.3	16.9	5.7	2.8



**Figura A.12 Fotografías de probetas de compuesto bidireccional falladas a tensión después de 312 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C**

**Tabla A.17 Valores de los ensayos a tensión en compuesto bidireccional después de 430 días de envejecimiento**

Muestra	Esfuerzo Máximo $\sigma$ [ksi]	Deformación En Esfuerzo Máximo $\epsilon$ [in/in]	Módulo de Elasticidad E1 [ksi]	Humedad [%]
a	35.42	0.0166528	2047	0.280
b	30.67	0.0131645	2588	0.258
c	31.28	0.0127105	2297	0.259
d	39.18	0.0137959	2656	0.246
e	-	-	-	0.239
f	30.53	0.0118884	2405	0.285
g	31.74	0.0129789	2324	-
h	33.59	0.0129789	2460	0.273
Promedio	33.20	0.013453	2397	0.263
Desviación Estándar	3.17	0.001521	202	0.017
C. V. (%)	9.5	11.3	8.4	6.6



**Figura A.13 Fotografías de probetas de compuesto bidireccional falladas a tensión después de 430 días de envejecimiento en agua destilada a 40 °C**

**APÉNDICE B - RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DE  
LA ABSORCIÓN DE HUMEDAD UTILIZANDO FEM  
PARA SECCIONES RECTANGULARES DE  
DIFERENTES RELACIONES ANCHO ESPESOR**

Se desarrollo un modelo basado en elementos finitos en el cual se establecían, el coeficiente de difusión del material (obtenido de la prueba experimental de absorción de humedad), las dimensiones de la sección transversal y las condiciones de borde, en este caso las condiciones de borde del material correspondían a la humedad de saturación.

Este proceso se iniciaba y se monitoreaba para diferentes tiempos hasta llegar a la saturación. Los valores de humedad en los nodos de la malla generada en la sección para cada tiempo se promedian ponderándolos y se estimaba una humedad global, de esta manera los resultados se podían comparar con la data experimental de la prueba de absorción y también se podía establecer la diferencia para diferentes secciones transversales, todas ellas se comparan con el análisis en una sola dimensión que para un material homogéneo se estima con la teoría de Fick. El estudio de estos resultados nos permite estimar de manera aproximada la influencia de la sección transversal en el análisis de la difusión en distintas dimensiones.

## **B.1 BASES TEÓRICAS DEL MODELO**

La analogía entre la ley de Fick para la difusión de masa y la ley de Fourier para la transferencia de calor fue empleada para modelar la difusión de humedad. El coeficiente de difusión de masa utilizado en la teoría de Fick es análogo al coeficiente de difusión de temperatura para la transferencia de calor de Fourier.

La ecuación de difusión de calor en coordenadas cartesianas en su forma general toma la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} = \rho^* c_p^* \frac{\partial T}{\partial t} \quad 3.10$$

Que no es otra cosa que la ecuación de equilibrio de energía para un diferencial de volumen en el cual hay difusión de calor.

$$\dot{E}_{in} + \dot{E}_g - \dot{E}_{out} = \dot{E}_{st} \quad 3.11$$

En nuestro caso no existe el término asignado a la energía generada en el material, por lo tanto la ecuación se reduce a lo siguiente, en tres dimensiones:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \rho * c_p * \frac{\partial T}{\partial t} \quad 3.12$$

Donde :

$k$  : Conductividad Termica, Coeficiente de Difusión =  $1.922E - 7 \frac{mm^2}{s}$

\*(Tomado De P.K. Aditya, 1994).

$T$  : Humedad, Concentración De Humedad

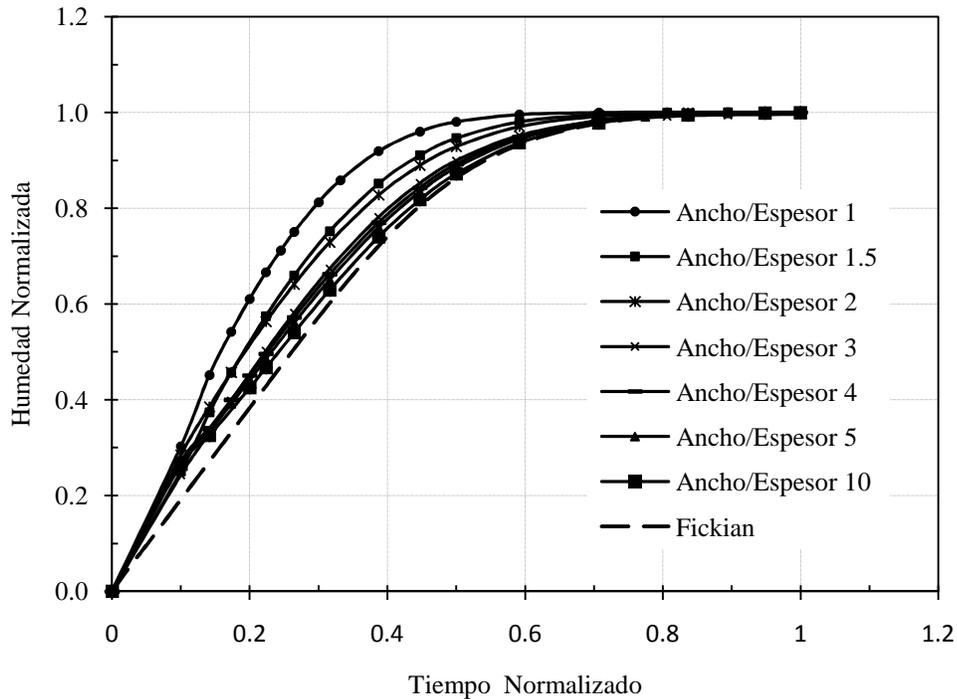
$\rho$  : Densidad, No Aplica = 1.0

$C_p$  : Calor Específico, No Aplica = 1.0

En este análisis los nodos tienen un grado de libertad asociado al flujo de calor, al cambio en la temperatura, que para nuestro caso es el cambio de humedad. Para el modelo de elementos finitos definimos la condición de borde de la sección como una humedad igual a la de saturación del material en otras palabras la humedad equivalente a un tiempo infinito para unas condiciones específicas de temperatura y humedad.

Con el objetivo de calcular la humedad local en la sección transversal de un material homogéneo sometido a humedad en sus bordes se implemento un modelo sencillo que se basa en el método de los elementos finitos para la estimación de la variación de la humedad en la sección a lo largo del tiempo. Mediante la ponderación de los valores de humedades

locales en cada nodo y para cada tiempo, se puede obtener un valor de humedad promedio de la sección. Con estos valores se estudio el efecto de la absorción de humedad en dos dimensiones en secciones rectangulares de diferentes relaciones de ancho y espesor.



**Figura B.1 Resultados de la modelación de absorción de humedad para diferentes relaciones de ancho espesor en secciones rectangulares**

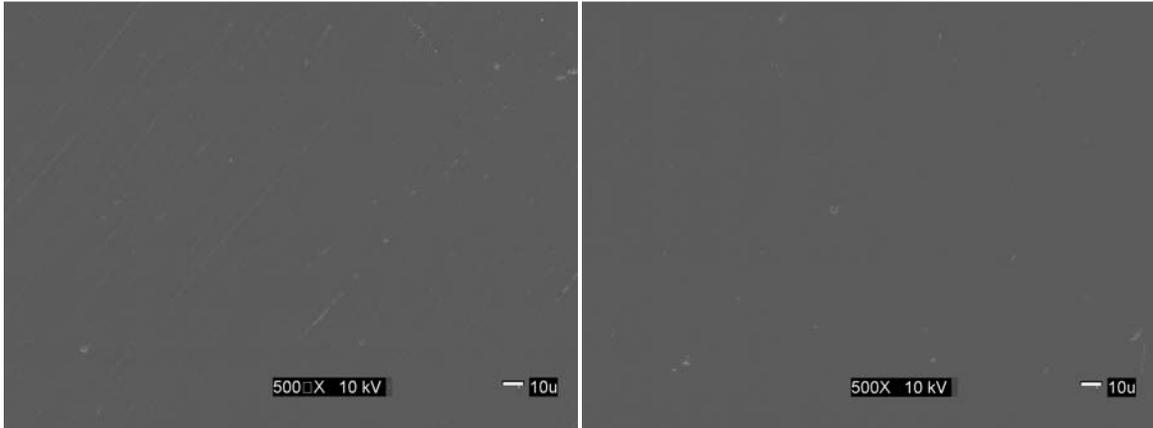
La Figura B.1 muestra los resultados de la modelación realizada para diferentes relaciones de ancho y espesor de una sección rectangular sometida a humedad en sus bordes, estos resultados se comparan con el modelo de Fick en una sola dimensión. Se observa que para relaciones de Ancho y Espesor mayores a 3 en secciones transversales rectangulares la difusión se presenta primordialmente en una sola dimensión.

La humedad se normalizó con respecto a la de saturación y el tiempo con respecto al periodo en el cual se realiza el análisis. Para todos los modelos se utilizaron los mismos datos de

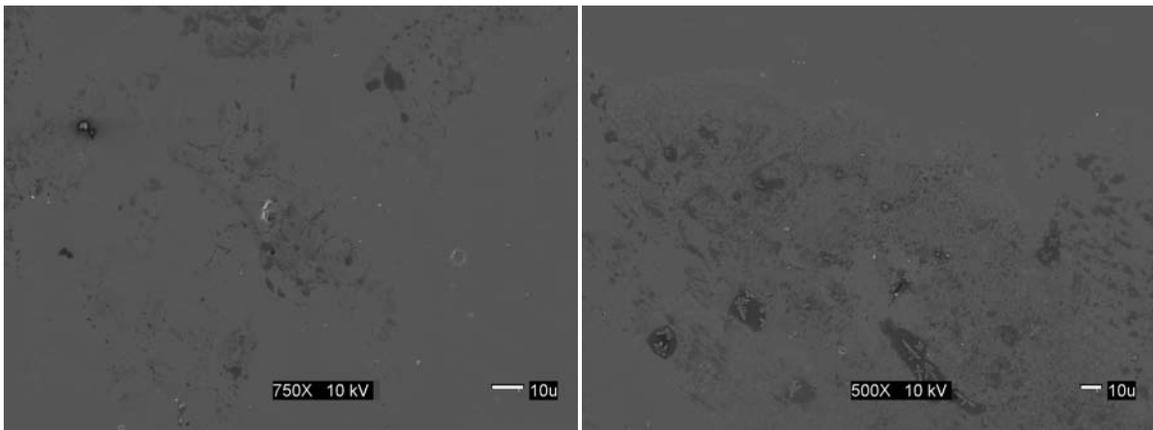
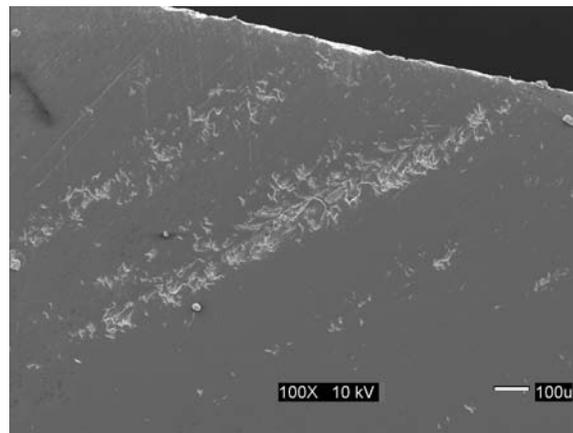
coeficiente de difusión ( $1.24042 \text{ mm}^2/\text{min}$ ) y de espesor de la sección transversal (5.08 mm ó 0.2 pulg), el número de incrementos de tiempo en los modelos fue de 100 y la humedad en los bordes de las secciones fue de 0.7%. Como se observa en la Figura A.1 para relaciones de ancho y espesor mayores a 3 la difusión se asemeja a la presentada por el modelo de Fick en una sola dimensión, por lo tanto para valores de ancho espesor mayores a 3 la difusión se presentara primordialmente en una sola dimensión.

**APÉNDICE C - MICROGRAFÍAS SEM DE LOS  
COMPUESTOS UNIDIRECCIONAL, BIDIRECCIONAL  
Y RESINA VINYLESTER**

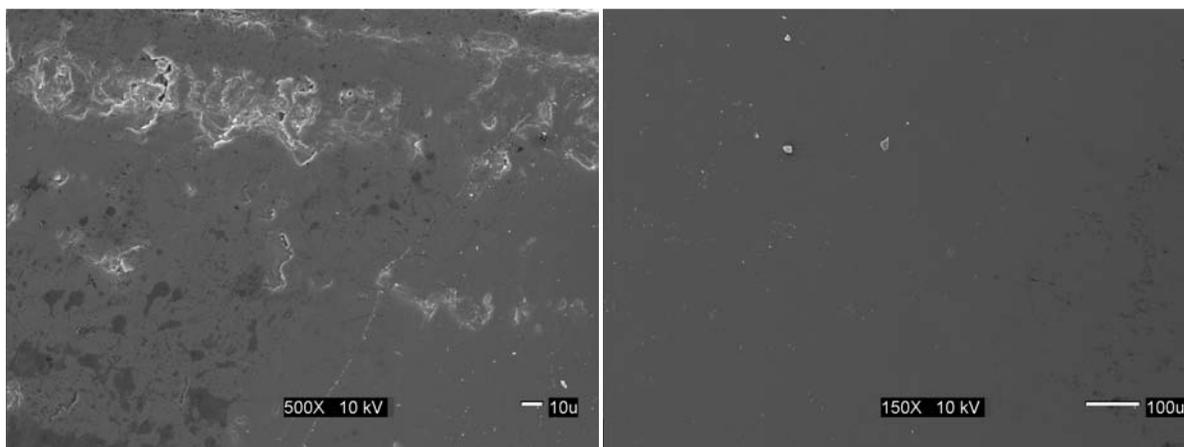
## RESINA



**Figura C.1 Micrografías SEM de resina vinylester a tiempo cero**



**Figura C.2 Micrografías SEM de resina vinylester después de 400 días de envejecimiento**



**Figura C.2 Micrografías SEM de resina vinylester después de 400 días de envejecimiento**

## COMPUESTO UNIDIRECCIONAL

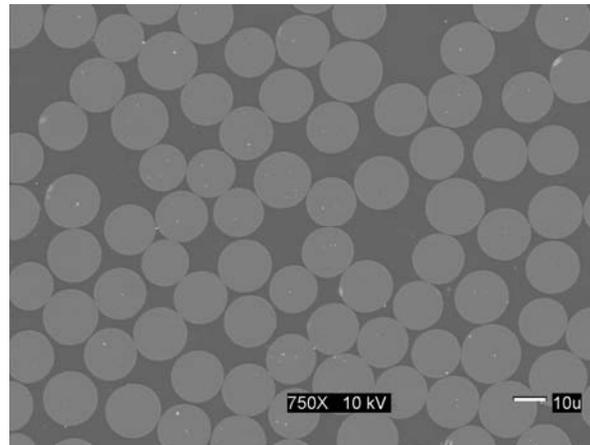


Figura C.3 Micrografías SEM de compuesto unidireccional a tiempo cero

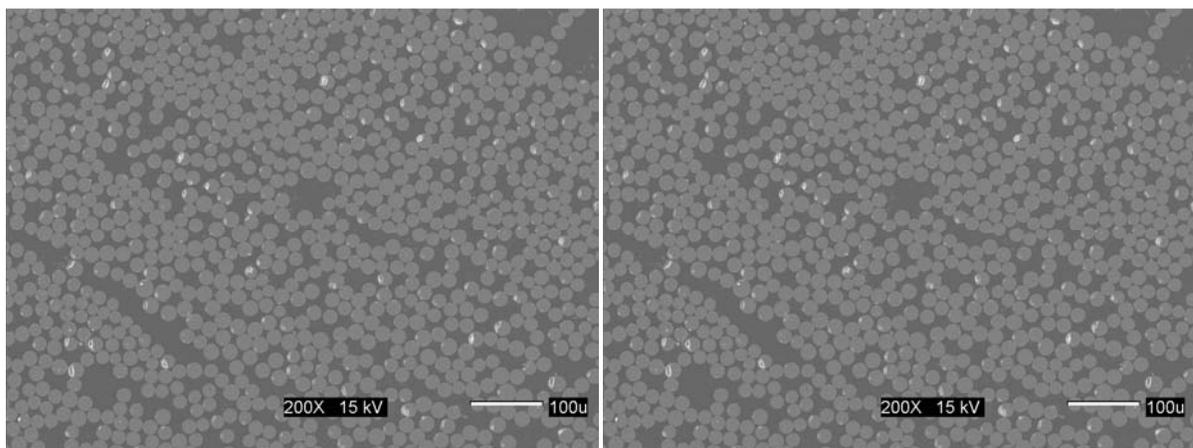
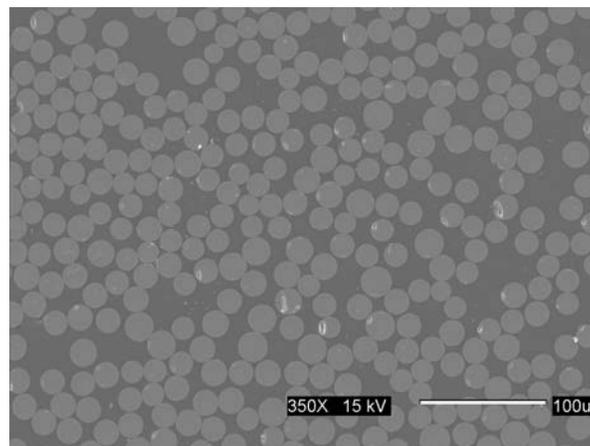
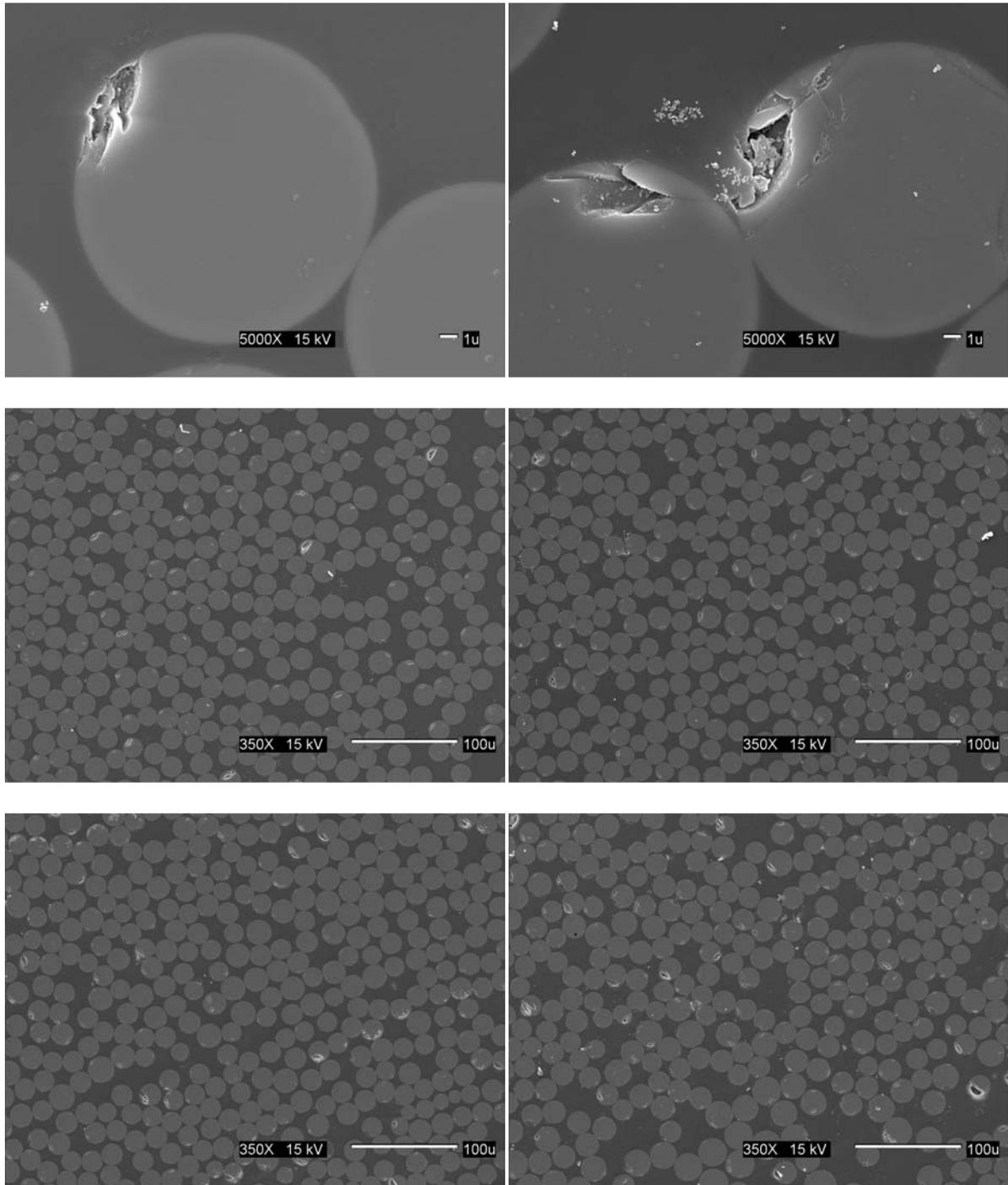
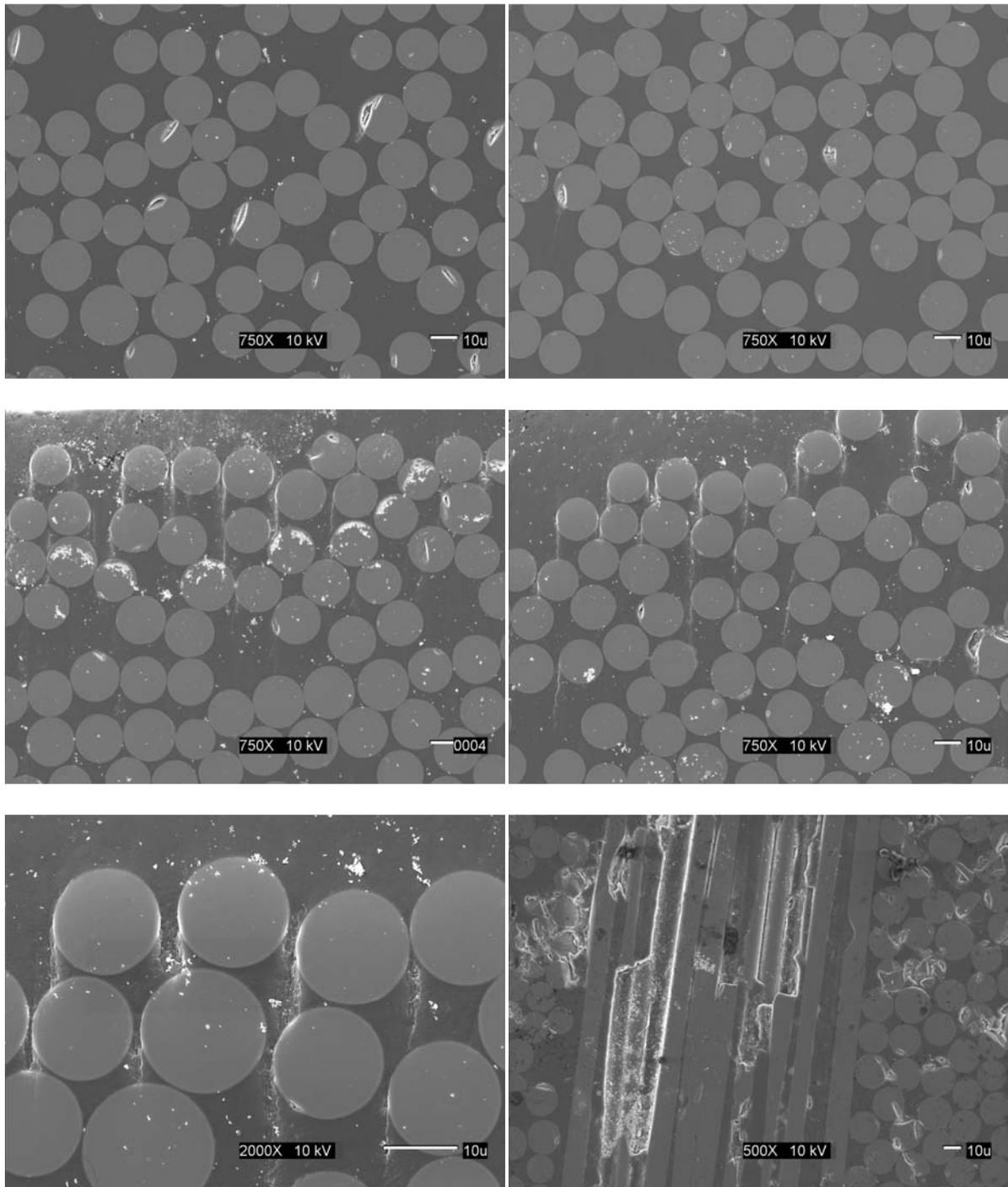


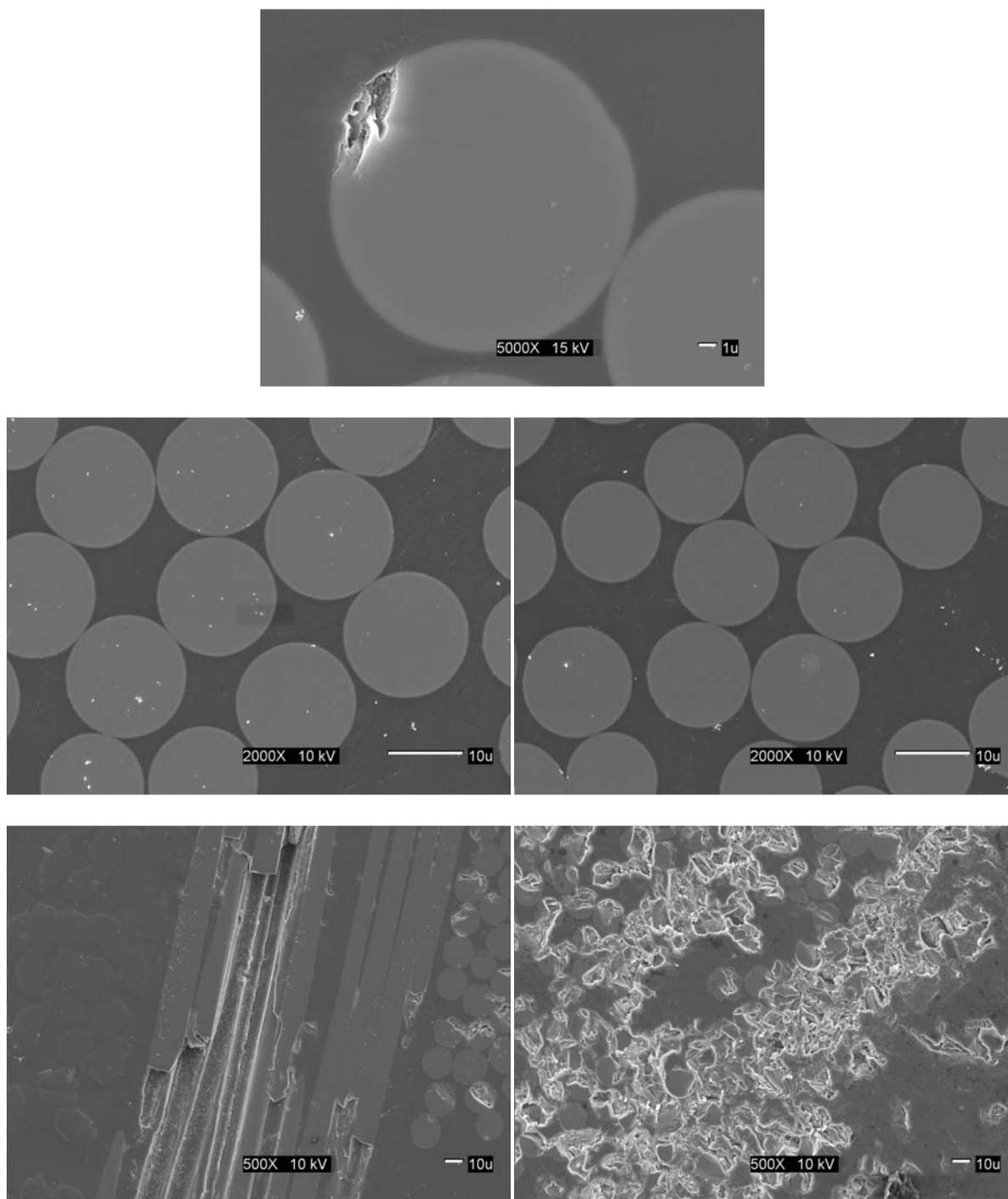
Figura C.4 Micrografías SEM de compuesto unidireccional después de 400 días de envejecimiento



**Figura C.4 Micrografías SEM de compuesto unidireccional después de 400 días de envejecimiento**



**Figura C.4 Micrografías SEM de compuesto unidireccional después de 400 días de envejecimiento**



**Figura C.4 Micrografías SEM de compuesto unidireccional después de 400 días de envejecimiento**

## COMPUESTO BIDIRECCIONAL

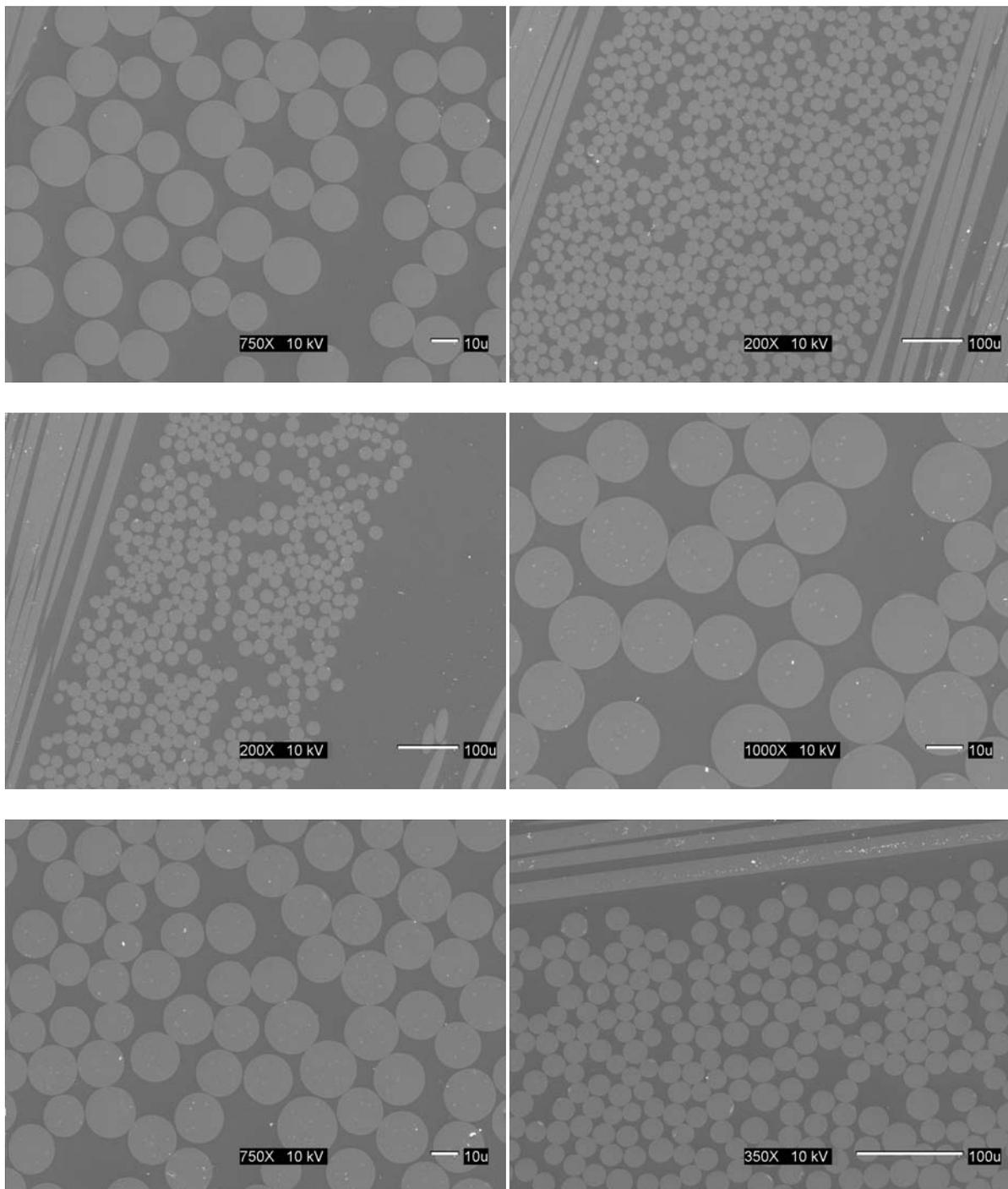
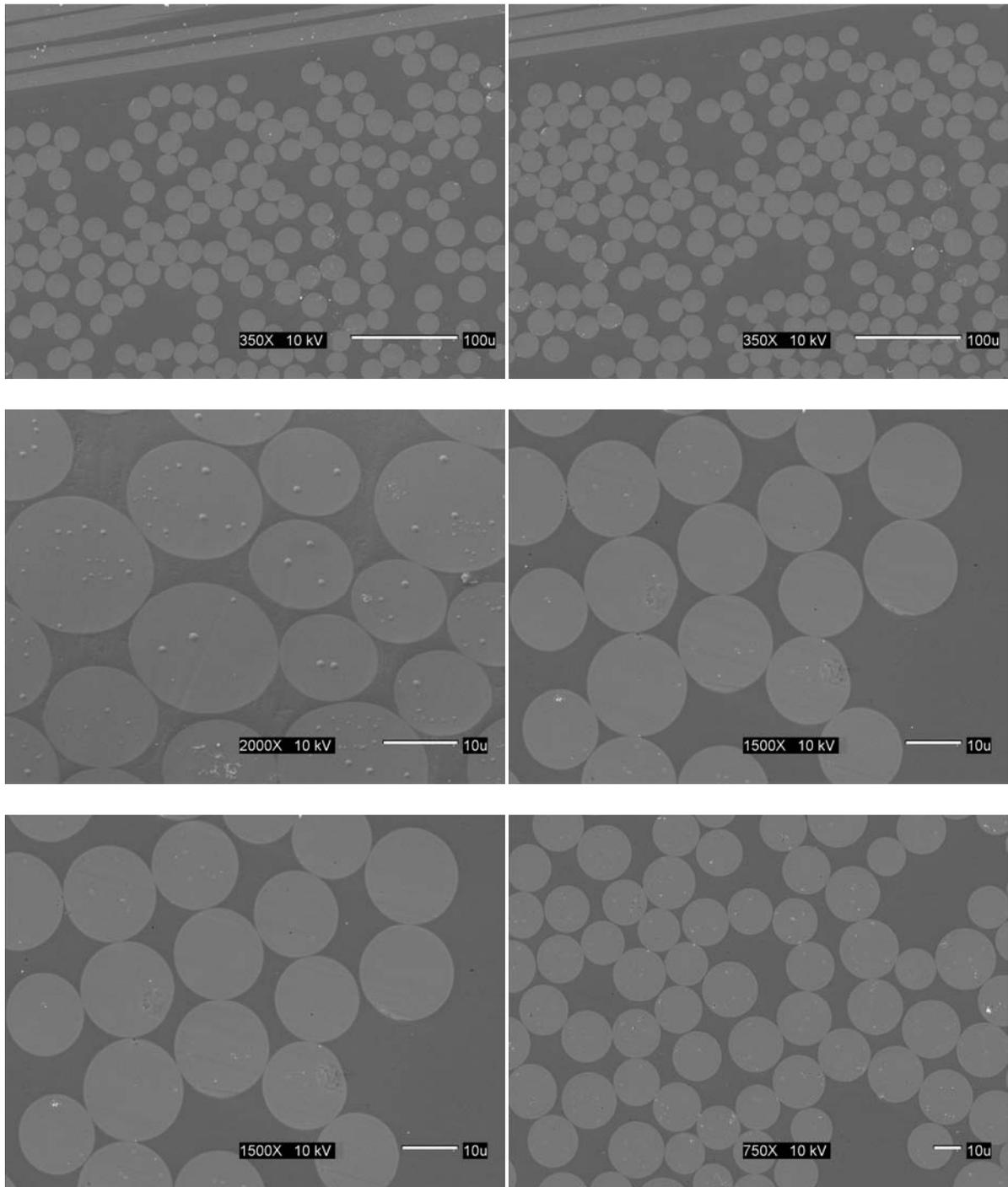
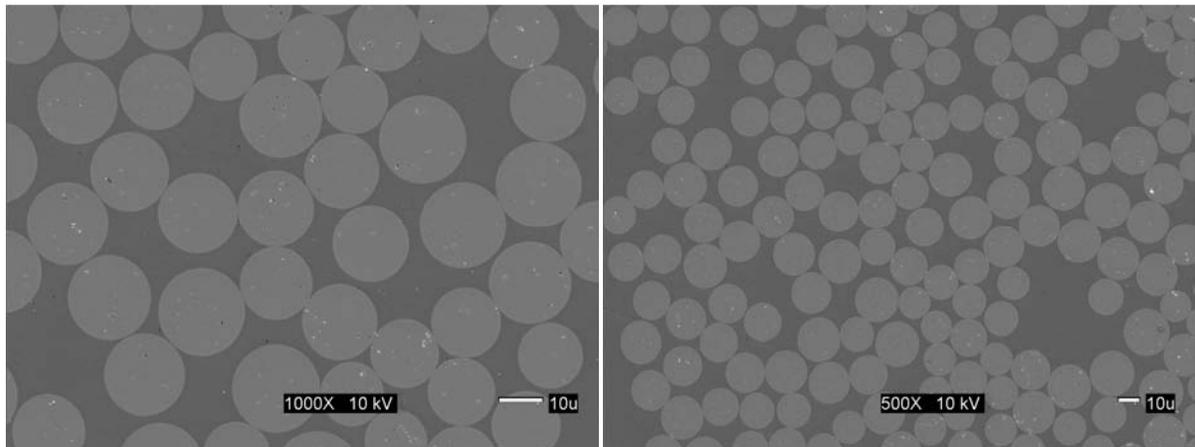


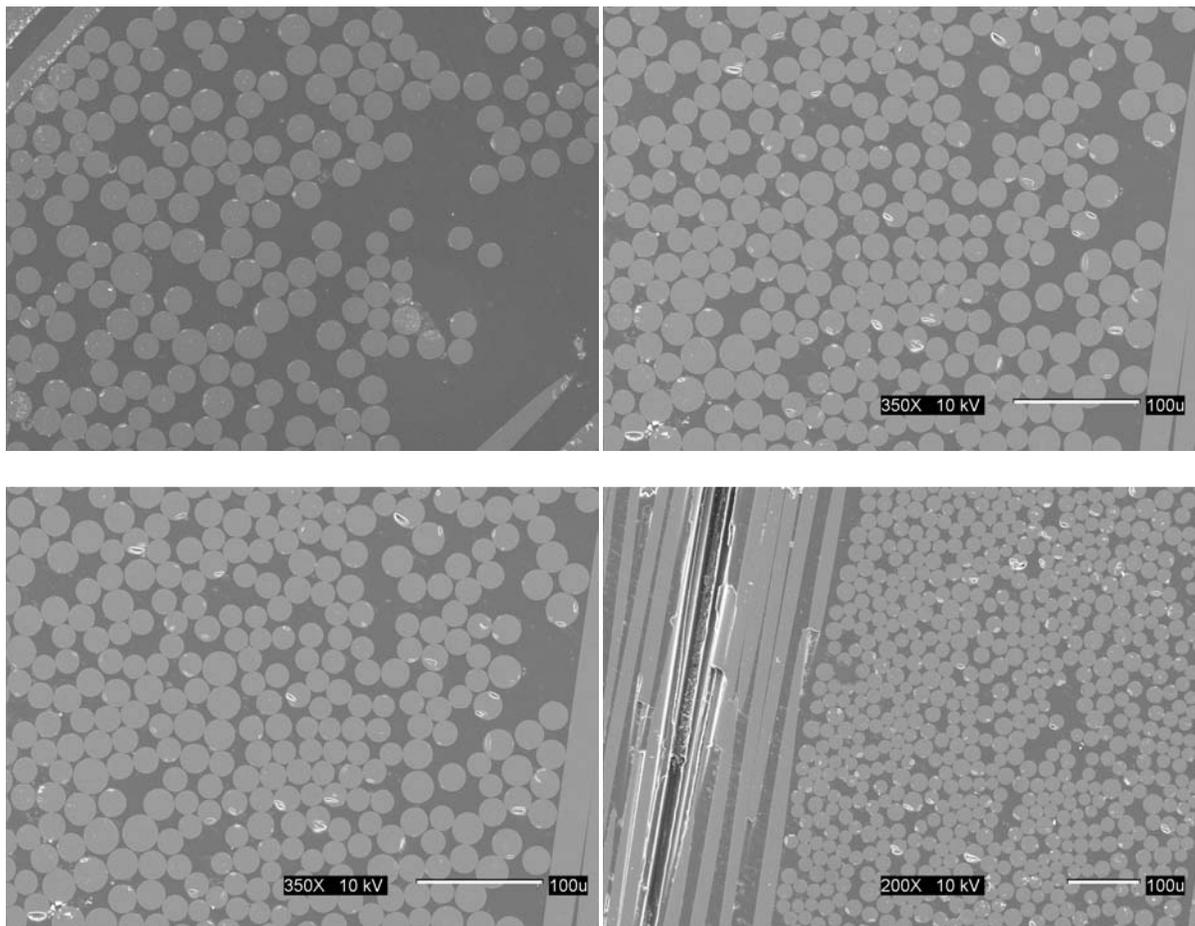
Figura C.5 Micrografías SEM de compuesto bidireccional a tiempo cero



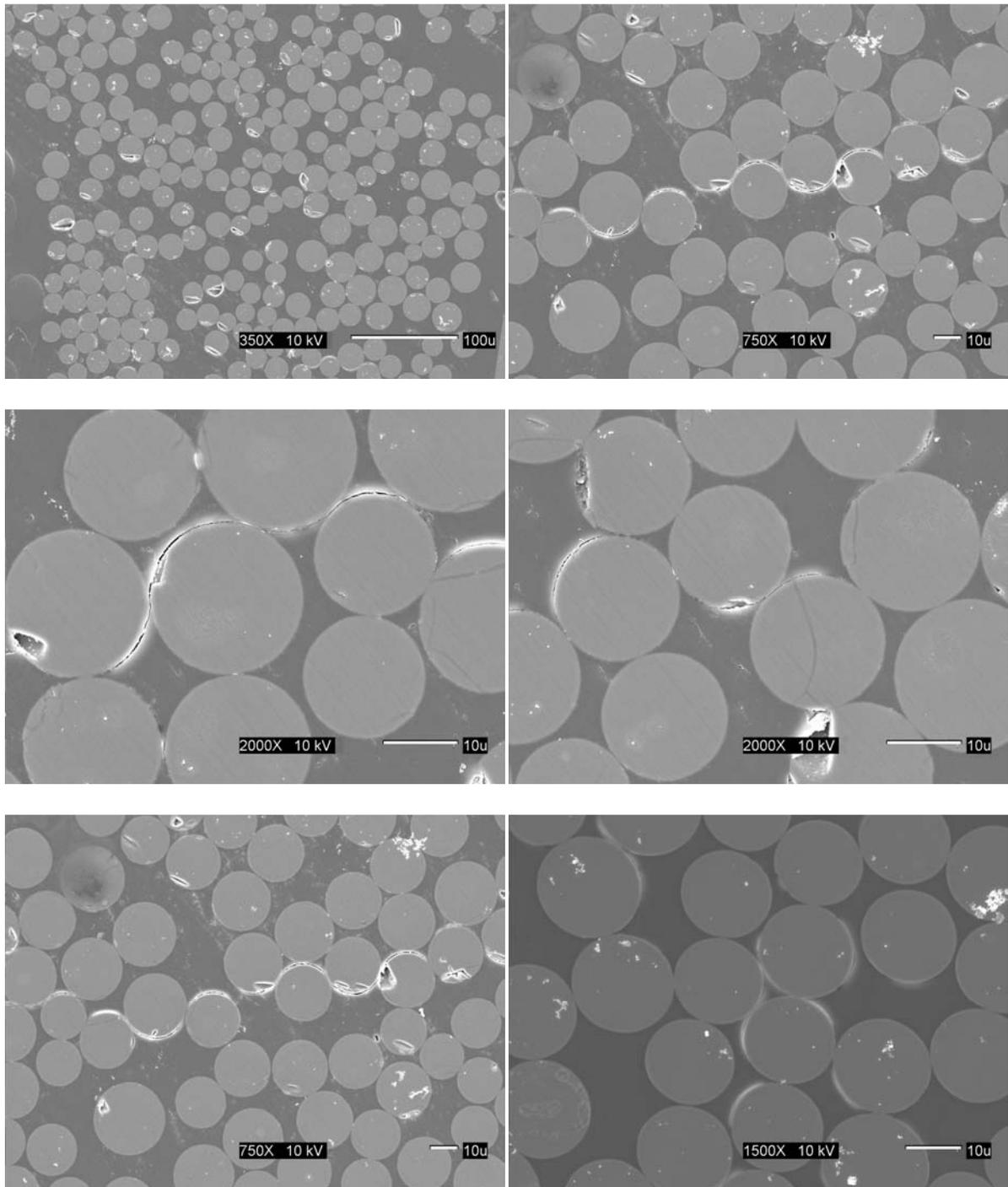
**Figura C.5 Micrografías SEM de compuesto bidireccional a tiempo cero**



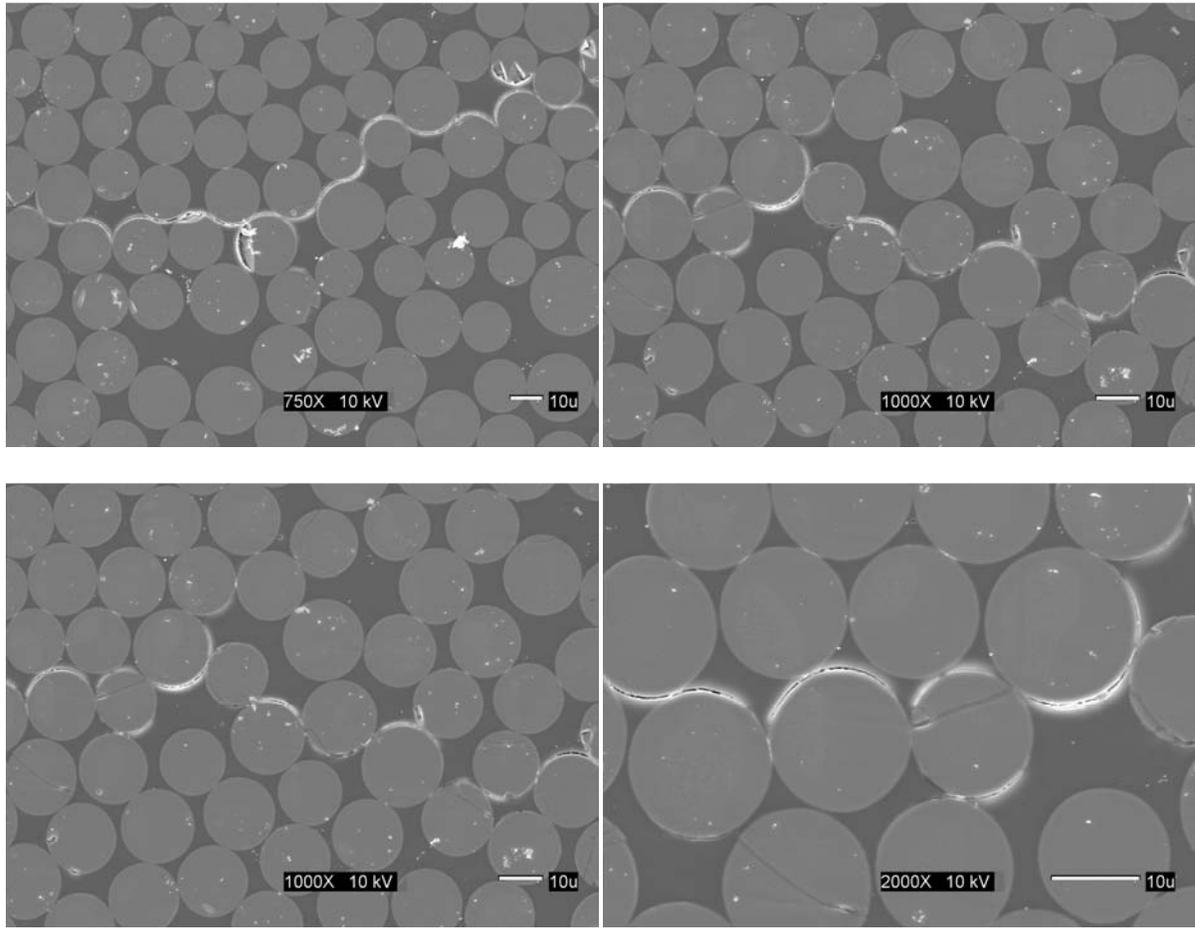
**Figura C.5 Micrografías SEM de compuesto bidireccional a tiempo cero**



**Figura C.6 Micrografías SEM de compuesto bidireccional después de 400 días de envejecimiento**



**Figura C.6 Micrografías SEM de compuesto bidireccional después de 400 días de envejecimiento**



**Figura C.6 Micrografías SEM de compuesto bidireccional después de 400 días de envejecimiento**