



**Centro de Investigación Científica de
Yucatán, A. C.**

Posgrado en Materiales Poliméricos

**“ ESTUDIO DE LA DEGRADACION HIGROSCOPICA
DE UN MATERIAL COMPUESTO DE FIBRA DE
CARBON Y RESINA EPOXICA ”**

TESIS QUE PRESENTA:

EMILIO PEREZ PACHECO

En opción al título de:

MAESTRO EN CIENCIAS

**MERIDA YUCATAN MEXICO
FEBRERO DE 2004**



120204

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto del contenido de humedad sobre las propiedades mecánicas de un material compuesto elaborado a base de resina epóxica de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)/metafenilén diámina (mPDA por sus siglas en inglés) cargado con 56% en peso de fibras continuas unidireccionales de carbón. Se realizaron experimentos para medir la absorción de humedad en el material compuesto para relacionarla con el cambio en el comportamiento mecánico del material. Las propiedades mecánicas analizadas fueron la resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y su resistencia a la fatiga. Se realizaron también ensayos en un analizador dinámico mecánico (DMA por sus siglas en inglés) para observar los cambios en las propiedades viscoelásticas del material compuesto al estar expuesto a humedad relativa. Por último, se empleó la técnica de emisión acústica (EA) para detectar los daños sufridos en el material durante su tiempo de exposición y conocer el mecanismo de fractura.

Los materiales compuestos se prepararon para dos niveles de adherencia. Los niveles de adherencia que se usaron para la preparación de los materiales compuestos son:

- 1) Fibras de carbón sin tratamiento superficial (como llega del fabricante).
- 2) Fibras de carbón con tratamiento superficial (tratamiento con un agente de acoplamiento del tipo silano).

Los cambios observados en el material compuesto elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial al estar sometidos a humedad relativa, fueron de disminución en las propiedades mecánicas y disminución del módulo de almacenamiento cuando el contenido de humedad en el material aumentaba.

Los materiales compuestos elaborados con las fibras de carbón con tratamiento superficial, presentaron mejorías en las mediciones de las propiedades mecánicas y módulo de almacenamiento cuando el material presentaba contenidos de humedad significativos (cantidades entre 0.8 y 2% en peso de humedad absorbida).

La técnica de emisión acústica reveló que la humedad afecta la adhesión interfacial entre fibra y matriz y que al tratar químicamente a la fibra de carbón la adhesión es mejorada presentando fallas por rompimiento de fibras y en menor grado por adhesión interfacial.

RESUMEN EN INGLÉS

In this work, the effect of the moisture absorption on the mechanical parameters of a composite material was studied. Such material was based of an epoxy resin diglicidil ether of bisfenol A (DGEBA)/metaphenilene diamine (mPDA) reinforced with 56% in weight of unidirectional continuous carbon fibers. Experiments were undertaken in order to measure the moisture absorption in the composite material and to relate it to mechanical behavior. Tensile strenght, elasticity modulus and fatigue were the mechanical parameters analyzed. Tests were also carried out in a dynamic mechanical analyzer (DMA) to observe the changes in viscoelastic properties in the composite material when is exposure in moisture environmet. Finally, the acoustic emission (AE) technique was used to detect the damages in the material during the moisture exposure and to analyze the fracture mechanism. The composite material was prepared for two levels of adhesion. The adhesion levels are:

- 1) Carbon fibers without superficial treatment (as arrived from the manufacturer).
- 2) Carbon fibers with superficial treatment (treatment with silane coupling agent).

The changes observed in the composite material elaborated with carbon fibers without superficial treatment and exposure in moisture environment, were of diminution in the mechanical properties and decrement in the storage module when the humidity content in the material was increased.

The composite material elaborated with superficially treated carbon fibers exhibited an improvement in the mechanical properties and storage module when the material presented significant moisture contents (amounts between 0,8 and 2% in weight of moisture absorbed).

The acoustic emission technique showed that the moisture absortion affect the adhesion between fiber and matrix. The treatement with silane coupling agent improve the adhesion detecting fiber breaking failure and little adhesion failure.

EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO EN LA UNIDAD DE MATERIALES DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.C. BAJO LA ASESORÍA DEL DR. PEDRO JESÚS HERRERA FRANCO Y DEL DR. ALEX VALADEZ GONZÁLEZ.

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mis padres, Pablo y Heddy Melba, por todo el apoyo brindado durante los momentos difíciles.

A Dios por permitirme alcanzar una de mis metas propuestas.

A mis hermanos, Patricia y Pablo, por brindarme su apoyo y comprensión.

A todas las personas que de alguna manera contribuyeron para la realización de la tesis.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Humberto Vázquez de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) por su generosidad al permitirme realizar unas pruebas en el analizador mecánico dinámico.

Agradezco al Dr. Pedro J. Herrera Franco por permitirme colaborar en su grupo de investigación.

Agradezco al Dr. Alex Valadez González por sus consejos durante la realización de este trabajo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado durante la realización de este trabajo.

Y en general, agradezco al personal de la unidad de materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán por todo el apoyo que me brindaron.

CONTENIDO

	Página
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Alcance y estructura de la tesis	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Objetivo general	2
1.2.2 Objetivos particulares	2
CAPÍTULO 2. CONCEPTOS FUNDAMENTALES	3
2.1 Introducción	3
2.2 Generalidades	5
2.3 Fibras de carbón	7
2.4 Agente de acoplamiento	14
2.5 Resina epóxica	22
2.6 Análisis mecánico dinámico	24
2.7 Emisión acústica (EA)	30
2.8 Fatiga	34
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	39
3.1 Materiales	39
3.1.1 Fibras de carbón	39
3.1.2 Resina epóxica	40
3.1.3 Agente de acoplamiento	40
3.2 Tratamiento superficial a las fibras de carbón	41
3.3 Preparación de los materiales compuestos	43
3.3.1 Barras cilíndricas	43
3.3.2 Laminados	45
3.4 Determinación de la fracción volumétrica	48
3.5 Exposición higroscópica	50

3.5.1 Barras cilíndricas	51
3.5.2 Laminados	52
3.6 Equipos	53
3.6.1 Analizador mecánico dinámico	53
3.6.2 Emisión acústica	53
3.6.3 Pruebas de tensión	53
3.6.4 Pruebas de fatiga	53
3.7 Técnicas experimentales	54
3.7.1 Análisis dinámico mecánico	54
3.7.2 Emisión acústica	55
3.7.3 Pruebas de Tensión	57
3.7.3.1 Barras cilíndricas	57
3.7.3.2 Laminados	57
3.7.4 Pruebas de fatiga	57
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	60
4.1 Barras cilíndricas	60
4.1.1 Fracción volumétrica	60
4.1.2 Exposición higroscópica	62
4.1.3 Análisis Mecánico Dinámico	65
4.1.4 Propiedades Mecánicas	67
4.1.5 Propiedades mecánicas de muestras sometidas a fatiga	72
4.2 Laminados	77
4.2.1 Fracción volumétrica	77
4.2.2 Exposición higroscópica	78
4.2.3 Propiedades Mecánicas	80
4.2.4 Emisión acústica	85
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	99
REFERENCIAS	101

LISTADO DE FIGURAS.	Página
Figura 2.1. Estructura del cristal de grafito.	7
Figura 2.2 Representación esquemática de la estructura de la fibra de carbón.	9
Figura 2.3. Lámina de una sección de grafito.	9
Figura 2.4 Esquema inicial de la obtención de la fibra de carbón a partir de la fibra PAN.	10
Figura 2.5 Mecanismo de evolución al incrementar la temperatura a 400°C durante el proceso de obtención de la fibra de carbón.	11
Figura 2.6 Secuencia cíclica de entrecruzamiento de las fibras de PAN durante la etapa de carbonización.	12
Figura 2.7 Esquema de la etapa final de polimerización de la fibra de PAN.	13
Figura 2.8 Reacción del silano con superficies inorgánicas.	17
Figura 2.9 Esquema de la condensación de grupos hidroxil en la superficie de la fibra.	20
Figura 2.10 Representación vectorial de los módulos complejos y $\tan \delta$.	27
Figura 2.11 Variación de G_1 , G_2 y $\tan \delta$ con la frecuencia.	28
Figura 2.12. Características de una onda.	32
Figura 2.13. Carga sinusoidal de una prueba de fatiga	36
Figura 3.1. Fibra de carbón IM7 utilizada para la elaboración de los materiales compuestos.	40
Figura 3.2 Proceso esquemático del tratamiento superficial aplicado a la fibra de carbón.	42
Figura 3.3 Procedimiento de impregnación de la fibra.	43
Figura 3.4 Probeta cilíndrica de material compuesto.	44
Figura 3.5. Laminado de fibra de carbón y resina epóxica.	45
Figura 3.6 Secuencia del moldeo al vacío de un laminado	46
Figura 3.7 Dimensión de la terminal según la norma ASTM D3039-76.	47
Figura 3.8 Equipo utilizado para la realización de las pruebas de fatiga.	54
Figura 3.9 Viga en modo de flexión en tres puntos.	55
Figura 3.10 Ilustración esquemática del monitoreo y adquisición de datos del sistema de emisión acústica.	56
Figura 3.11 a) Material compuesto sometido a fatiga en modo de viga en cantilever con carga en el extremo libre. b) Viga en modo de flexión en tres puntos.	59
Figura 4.1 Absorción de humedad en el material compuesto en forma de barra cilíndrica.	62
Figura 4.2. Esquema de las posibles uniones del hidroxil de una resina epóxica con el hidrógeno.	64
Figura 4.3 Resultados de las mediciones del módulo de almacenamiento realizadas al material compuesto después de someterse a degradación higroscópica.	65

Figura 4.4 Resultado de las mediciones de resistencia a la tensión realizadas al material compuesto después de sufrir degradación higroscópica.	68
Figura 4.5 Comportamiento del módulo elástico con respecto a la humedad absorbida para el material compuesto con la fibra tratada y no tratada, respectivamente.	69
Figura 4.6 Comportamiento de la respuesta del material compuesto al someterlo un número programado de ciclos.	72
Figura 4.7. Gráfica del comportamiento del material compuesto después de someterlo a degradación higroscópica y fatiga cíclica.	73
Figura 4.8 Absorción de humedad en los laminados sometidos a degradación higroscópica.	78
Figura 4.9 Resultado de las mediciones de resistencia a la tensión realizada a los laminados después de que fueron sometidos a degradación higroscópica.	80
Figura 4.10 Resultados de las mediciones del módulo de elasticidad realizados a los laminados después de someterlos a degradación higroscópica.	82
Figura 4.11. Gráfica de la prueba de emisión acústica efectuada a los laminados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con -0.16% de humedad absorbida.	87
Figura 4.12. Fotografías del modo de falla que presentaron los laminados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con -0.16% de humedad absorbida.	87
Figura 4.13. Gráfica de la prueba de emisión acústica efectuada a los laminados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con 0.1% de humedad absorbida.	89
Figura 4.14. Fotografías del modo de falla que presentaron los laminados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con 0.1% de humedad absorbida.	89
Figura 4.15. Gráfica de la prueba de emisión acústica efectuada a los laminados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con 1.03% de humedad absorbida.	91
Figura 4.16. Fotografías del modo de falla que presentaron los laminados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con 1.03% de humedad absorbida.	91
Figura 4.17. Gráfica de la prueba de emisión acústica realizada a los laminados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con -0.16% de humedad absorbida.	93
Figura 4.18. Fotografías del modo de falla que presentaron los laminados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con -0.16% de humedad absorbida.	93
Figura 4.19. Gráfica de la prueba de emisión acústica realizada a los laminados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con 0.1%	95

de humedad absorbida.

Figura 4.20. Fotografías del modo de falla que presentaron los laminados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con 0.1% de humedad absorbida. 95

Figura 4.21. Gráfica de la prueba de emisión acústica realizada a los laminados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con 1.03% de humedad absorbida. 97

Figura 4.22. Fotografías del modo de falla que presentaron los laminados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con 1.03% de humedad absorbida. 97

LISTADO DE TABLAS.	Página
Tabla I. Modos de Carga	37
Tabla II. Propiedades físicas de la fibra de carbón	39
Tabla III. Resumen de las muestras expuestas a humedad relativa sin tratamiento.	51
Tabla IV. Resumen de las muestras expuestas a humedad relativa con tratamiento.	51
Tabla V. Resumen de muestras expuestas a humedad relativa sin tratamiento.	52
Tabla VI. Resumen de muestras expuestas a humedad relativa con tratamiento.	52
Tabla VII Resumen de las muestras de material compuesto, utilizadas en los diferentes ciclos.	58
Tabla VIII. Resultados obtenidos de la cuantificación de la fracción volumétrica de fibra, matriz y espacios vacíos para las barras cilíndricas.	61
Tabla IX. Resultados de cuantificación volumétrica de fibra, matriz y espacios vacíos de los laminados.	77
Tabla X. Correlación del daño físico en el material.	86

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.1 ALCANCE Y ESTRUCTURA DE LA TESIS.

Los materiales compuestos avanzados de fibra de carbón y resina epóxica se caracterizan por tener buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, tales propiedades se ven disminuidas por la acción del medio ambiente (humedad y temperatura) afectando el comportamiento mecánico de estos materiales. Esta degradación es debida al daño causado en la matriz del polímero y en la interfase.

En este estudio se pretende conocer el cambio en las propiedades mecánicas del material compuesto al estar sometidos a ambientes de humedad relativa. Para conocer esos cambios en propiedades del material compuesto se hicieron pruebas mecánicas al material para diversos contenidos de humedad relativa. Los mecanismos de fallas fueron detectados empleando la técnica de emisión acústica.

Esta tesis contiene cinco capítulos. El capítulo uno es una breve introducción donde se describe de manera general los alcances, estructura y los objetivos de la investigación.

El capítulo dos es una recopilación de conceptos fundamentales necesarios para el desarrollo de la investigación.

En el capítulo tres se describen las características de los materiales y equipos así como las técnicas experimentales utilizadas. En este capítulo también se describe la elaboración de los materiales compuestos y las pruebas a los que fueron sometidos.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados obtenidos de las diversas pruebas realizadas a los materiales compuestos.

El capítulo cinco son las conclusiones a las que se llegaron después de haber llevado a cabo la investigación.

Las referencias bibliográficas serán citadas con números consecutivos, en orden de aparición y entre corchetes, ejemplo [1-6].

1.2 OBJETIVOS.

1.2.1 OBJETIVO GENERAL.

Estudiar la degradación higroscópica de materiales compuestos de fibra de carbón y resina epóxica.

1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

- Determinar cambios en las propiedades mecánicas del material compuesto:
 - Por efecto de su exposición a la humedad
 - Para dos niveles de adherencia entre la fibra y la matriz.

- Evaluación de los mecanismos de falla de estos materiales por la técnica de emisión acústica.

CAPÍTULO 2

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

2.1 INTRODUCCIÓN.

Debido a su bajo peso, combinado con su alta resistencia y rigidez, los materiales compuestos avanzados han sido ampliamente utilizados en sustitución de los materiales estructurales tradicionales en una amplia gama de aplicaciones. La gran aceptación de estos materiales en aplicaciones aeronáuticas y espaciales se debe al hecho de que los materiales compuestos ofrecen alta resistencia y rigidez, lo cual es requerido por los componentes estructurales. Así mismo, la posibilidad de poder diseñar materiales con propiedades específicas para satisfacer requerimientos mecánicos, los hace aun más atractivos.

Los materiales compuestos poliméricos que son expuestos a un medio ambiente húmedo pueden sufrir cambios en sus propiedades locales y efectivas, debido a que las moléculas de agua, al igual que otras sustancias de bajo peso molecular, pueden migrar fácilmente hacia la matriz y/o la interfase fibra-matriz. De hecho, existen evidencias experimentales indiscutibles sobre la degradación de las matrices de tipo orgánico y de la interfase fibra-matriz debido a la absorción de la humedad [1-6]. Dicha migración puede ocurrir incluso a temperatura ambiente y producir cambios en las propiedades físicas y químicas del material compuesto. La absorción de agua por un polímero es acompañada generalmente por una expansión del material polimérico (hinchamiento) que altera el estado de esfuerzos residuales en el material compuesto. Esto puede ser atribuido a:

- (1) Al carácter hidrofóbico de las fibras de ingeniería.
- (2) A la diferencia de las propiedades físico-químicas y mecánicas entre la fibra y la matriz.
- (3) A una plastificación evidenciada por un reblandecimiento del material compuesto y una disminución de su temperatura de transición vítrea (T_g).

Se ha reportado [7] que la interfase fibra-matriz de materiales compuestos a base de fibra de carbón y una matriz de resina epóxica es degradada por la

humedad, y que dicha degradación tiene componentes que son reversibles (la plastificación de la matriz conduce a disminución de la temperatura de transición vítrea, y al remover la humedad esta temperatura es reversible) y otras que son irreversibles (la porción irreversible se refiere a las pérdidas de propiedades mecánicas debido a la pérdida en resistencia interfacial entre la fibra y la matriz), y que dependen de la temperatura de exposición, el esfuerzo mecánico aplicado, y el tipo de tratamiento superficial aplicado a la fibra.

En un material compuesto sometido a una carga cíclica, la mayor parte de la energía de deformación es disipada en la matriz por procesos viscoelásticos y por la interfase a través de mecanismos tales como fricción. Estas pérdidas de energía se manifiestan como un aumento en la capacidad de amortiguamiento del material y pueden observarse mediante un Análisis Mecánico Dinámico (DMA por sus siglas en inglés).

Durante su deformación, un material perfectamente elástico almacena la energía de deformación, mientras que un material viscoso la disipa toda en forma de calor. Un material viscoelástico, con propiedades entre lo elástico y lo viscoso, disipará una fracción de la energía de deformación. En un material compuesto que consiste de: fibras (que son esencialmente elásticas), una matriz que es viscoelástica, y una interfase fibra matriz; la energía de deformación, en su mayoría, será disipada por la matriz y posiblemente en la interfase por algún otro mecanismo tal como la fricción. En el DMA estas pérdidas de energía se manifiestan como un incremento en la componente viscosa del material. Durante la deformación, una interfase fuerte disipará menos energía que una débil, y en la práctica, dependiendo de la interfase y el tipo de adhesión entre fibra y matriz se tendrán distintas contribuciones a la amortiguación.

2.2 GENERALIDADES.

Los materiales compuestos estructurales se manufacturan generalmente con matrices poliméricas tales como las resinas de tipo epóxico. Las resinas epóxicas son materiales muy atractivos en términos de la relación resistencia mecánica-peso, resistencia a altas temperaturas, baja constante dieléctrica y facilidad en su procesamiento. Las resinas epóxicas son ampliamente usadas como matrices para materiales compuestos estructurales, adhesivos y recubrimientos orgánicos debido a sus propiedades mecánicas atractivas. Una desventaja importante de estas resinas es el hecho de que pueden llegar a absorber hasta un 7% en peso de humedad [1, 6]. Esta absorción de humedad plastifica la matriz polimérica, induce hinchamiento en el material compuesto, lo cual altera el estado de esfuerzos en el material y generalmente degrada las propiedades físicas [1, 2, 4].

El transporte de agua, en resinas epóxicas, esta relacionada con la disponibilidad del tamaño de las cavidades en la estructura del polímero y con la afinidad polímero-agua. La disponibilidad de las cavidades depende de la microestructura del polímero, morfología y densidad de entrecruzamiento [3].

La afinidad polímero-agua se relaciona con la presencia de sitios, a lo largo de la cadena del polímero, capaces de establecer enlaces del tipo puente de hidrógeno. Las moléculas de agua que son libres de moverse a través de las cavidades (o el volumen libre) son a menudo denotadas como una molécula suelta o no-enlazada [3]. Las moléculas sueltas llenan el volumen libre en la matriz, pero no causan cambios dimensionales en el polímero. En contraste, las moléculas de agua que se unen a la cadena del polímero vía enlaces puente de hidrógeno, rompen los enlaces puente de hidrógeno entre cadenas, induciendo hinchamiento y plastificación del polímero [3].

En las resinas epóxicas, existen cantidades significativas de volumen libre, particularmente a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea, T_g . También la afinidad epoxi-agua es relativamente fuerte por la reacción de los grupos polares hidroxilo (-OH) con las aminas primarias y secundarias. Los grupos

hidroxilo tienen una cierta cantidad de libertad estérica, es decir, los hidrógenos pueden unirse con grupos similares ubicados cerca de los segmentos de las cadenas del polímero. Sin embargo, los hidrógenos de las moléculas polares del agua pueden unirse con esos grupos hidroxilo, rompiendo los enlaces de hidrogeno entre cadenas. La estructura molecular es por lo tanto alterada por la presencia de humedad, y los resultados son a menudo observados en forma de cambios dimensionales y por una reducción en la Tg [8, 9].

Un análisis dinámico mecánico, para un material polimérico expuesto a humedad, reflejará una disminución de la componente elástica (módulo de almacenamiento) y un aumento de la componente viscosa (módulo de pérdida) por efecto de la plastificación del material.

En un material compuesto sometido a una carga cíclica, la mayor parte de la energía de deformación será disipada en la matriz por procesos viscoelásticos y por la interfase a través de otros mecanismos tales como fricción de tipo Coulomb. En un DMA estas pérdidas se manifiestan como un aumento en la capacidad de amortiguamiento del material [10-11].

2.3 FIBRAS DE CARBÓN.

El carbón es un elemento abundante en este planeta y su utilización por la industria ha sido y continúa siendo sujeto de muchos estudios.

En un cristal de grafito, los átomos de carbono están en un arreglo hexagonal, apilados en una secuencia regular ABABAB. Los átomos en los planos basales (ver figura 2.1) son mantenidos unidos por enlaces covalentes y por enlaces de van der Waals entre ellos. Las unidades de cristal básicas son por eso altamente anisotrópicas.

Las propiedades de las fibras de carbón (módulo tensil, resistencia a la tensión, resistividad eléctrica y conductividad térmica) dependen fuertemente de su estructura. Entre los aspectos estructurales que son particularmente importantes se encuentran:

- a) grado de cristalinidad.
- b) espaciamiento entre capas.
- c) tamaño del cristal.
- d) textura (orientación preferida de las capas de carbón) paralela y perpendicular al eje de las fibras.
- e) radio de curvatura transversal y longitudinal de las capas de carbón.
- f) fracción de volumen, forma y orientación de microvacíos.

Las fibras de carbón consisten de pequeños cristales de grafito turbostrático, una de las formas alotrópicas del carbón. El grafito turbostrático se asemeja a un cristal de grafito, excepto que las capas planas no están regularmente empacadas en la dirección del eje de las fibras. La estructura es representada esquemáticamente en la figura 2.2.

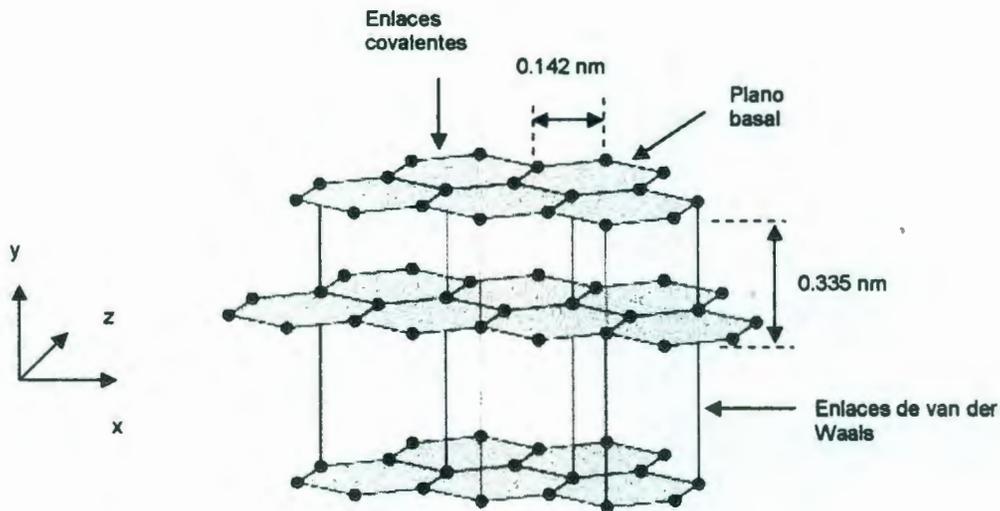


Figura 2.1. Estructura del cristal de grafito.

El alto módulo de una fibra de carbón radica en el hecho de que las capas que lo forman tienden a estar paralelas al eje de la fibra (eje x, figura 2.1). Esta orientación cristalográfica da lugar a la textura de la fibra. Las capas de carbón en el grafito están en una secuencia AB, tal que la mitad de los átomos de carbón tienen átomos directamente arriba y abajo en capas adyacentes. La forma cristalina tiene la estructura de cristal de grafito (figura 2.1), el cual consiste en átomos de carbono hibridados sp^2 arreglados en dos dimensiones en una estructura de panal en el plano x-z. Los átomos de carbono dentro las capas se encuentran unidas por enlaces covalentes y enlaces metálicos. Los enlaces entre capas son secundarios del tipo de Van der Waals por lo que las capas pueden deslizarse fácilmente una con respecto de la otra.

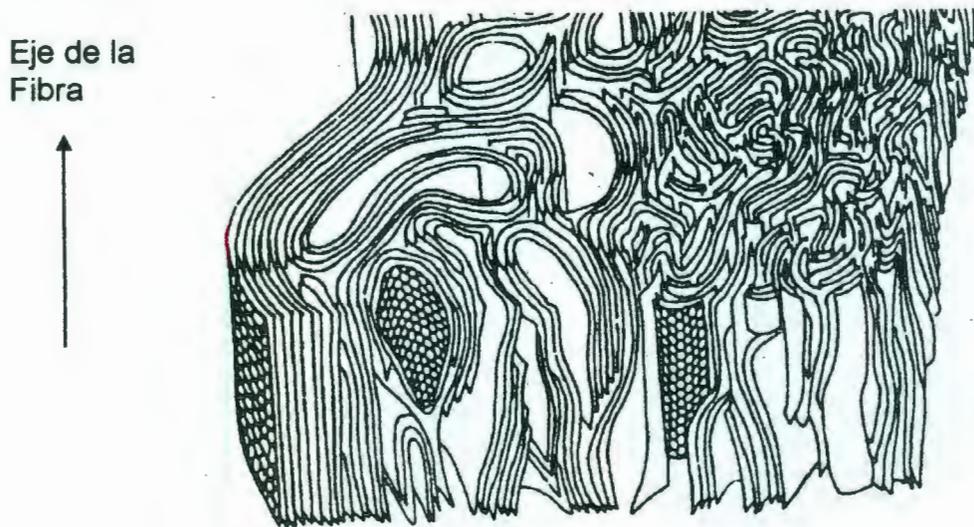


Figura 2.2 Representación esquemática de la estructura de la fibra de carbón.

La fibra de carbón es un polímero de una cierta forma de grafito. En el grafito los átomos de carbono están dispuestos en grandes láminas de anillos aromáticos hexagonales, figura 2.3.

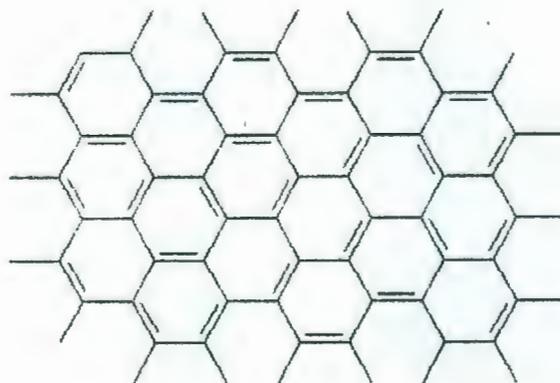


Figura 2.3. Lámina de una sección de grafito.

Los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono son muy resistentes en relación a su peso. Son a menudo más fuertes que el acero, pero mucho más livianos que éste. Debido a esto, pueden ser utilizados para sustituir a los metales en muchas aplicaciones, desde piezas para aviones y trasbordadores espaciales hasta raquetas de tenis y palos de golf.

La fibra de carbón se obtiene a partir de otro polímero, llamado poliacrilonitrilo (PAN) a través de un proceso de polimerización por etapas (condensación). La reacción para obtener las fibras de carbón a partir del poliacrilonitrilo ocurre de la siguiente manera: cuando se calienta el PAN, el calor hace que las unidades repetitivas del grupo ciano formen anillos; tal y como se ilustra en la figura 2.4.

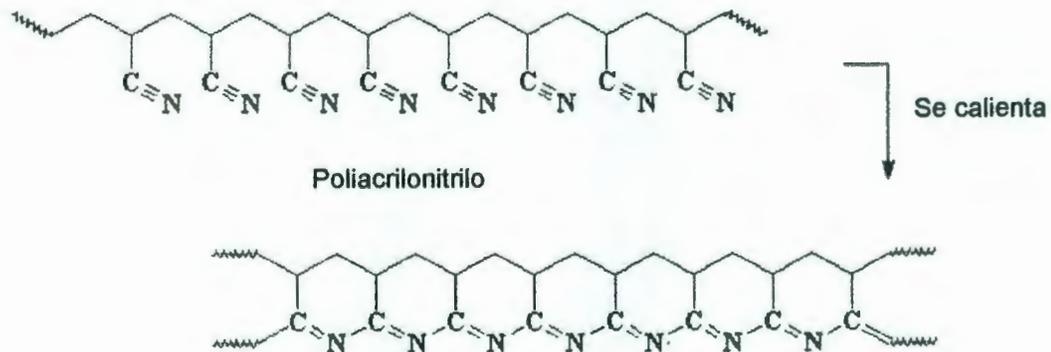


Figura 2.4 Esquema inicial de la obtención de la fibra de carbón a partir de la fibra PAN.

Al incrementar el calor, los átomos de carbono se deshacen de sus hidrógenos y los anillos se vuelven aromáticos (figura 2.5). Este polímero constituye una serie de anillos piridínicos fusionados.

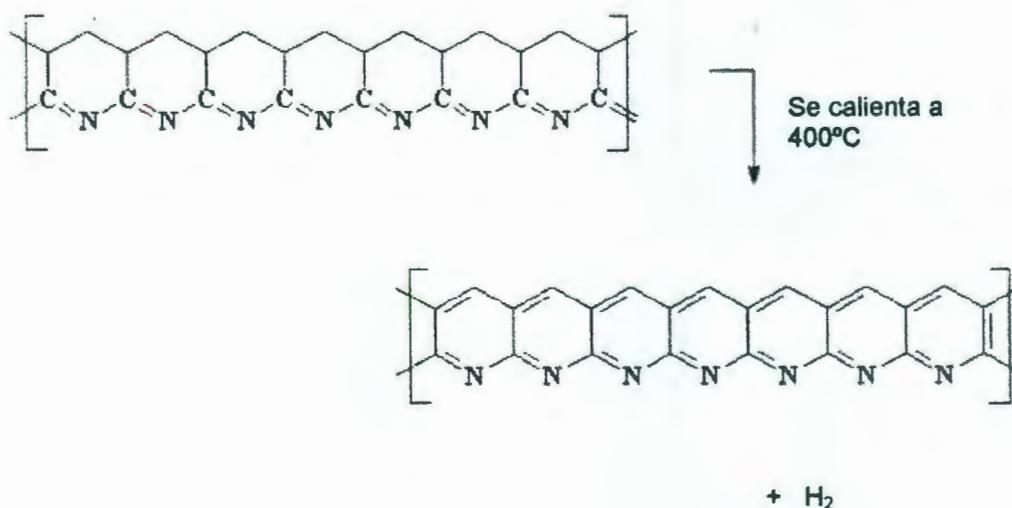


Figura 2.5 Mecanismo de evolución al incrementar la temperatura a 400°C durante el proceso de obtención de la fibra de carbón.

Al incrementar de nuevo la temperatura, en un intervalo de entre 400 y 600° C se logra que las cadenas adyacentes se unan para formar "cintas", tal y como se muestra en la figura 2.6.

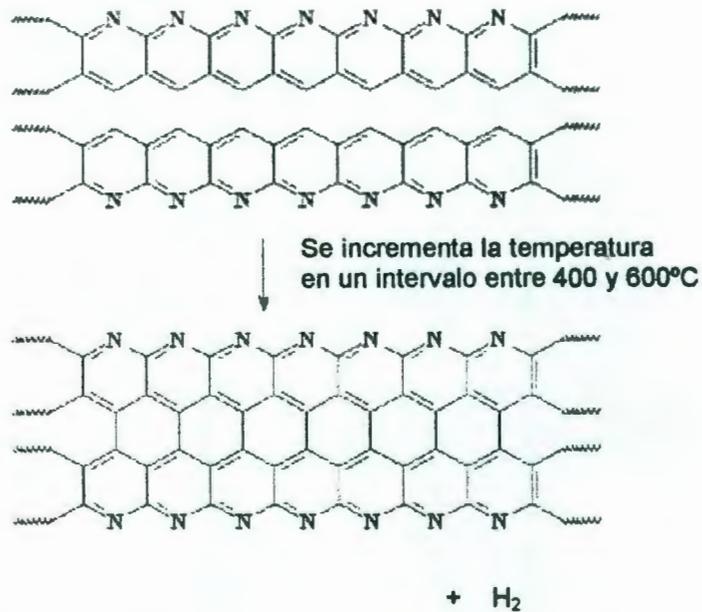


Figura 2.6 Secuencia cíclica de entrecruzamiento de las fibras de PAN durante la etapa de carbonización.

En esta última etapa se libera hidrógeno y resulta un polímero de anillos fusionados en forma de cinta. La temperatura de polimerización es incrementada de 600°C hasta alcanzar 1300°C, proceso en el que sucede la pérdida subsecuente de nitrógeno y la formación de cintas poliméricas mas anchas, como se muestra en la figura 2.7.

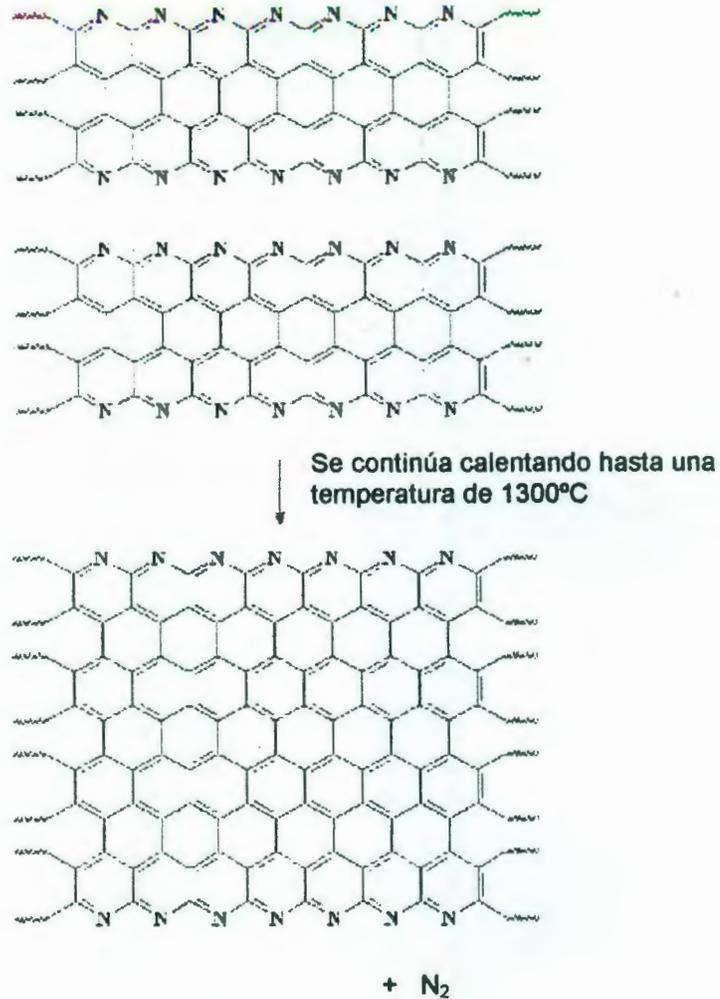


Figura 2.7 Esquema de la etapa final de polimerización de la fibra de PAN.

El polímero obtenido, contiene átomos de nitrógeno en los extremos y estas nuevas cintas pueden unirse para formar cintas aún más anchas. A medida que esto ocurre, se libera más y más nitrógeno. Finalmente, las cintas son extremadamente anchas y la mayor parte del nitrógeno es liberado, quedando una estructura de alta pureza de carbono en su forma de grafito [12-15].

2.4 AGENTE DE ACOPLAMIENTO.

El uso de polímeros como matrices para materiales compuestos ha aumentado en fechas recientes y se han encontrado nuevas aplicaciones para los mismos, los cuales van remplazando a los metales donde estos han sido empleados tradicionalmente. Los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio y fibra de carbono entre otros, tienen alta resistencia y bajo peso que superan los valores de resistencia y peso de los metales y sus aleaciones. Esta propiedad hace que los materiales compuestos de matriz polimérica sean ideales para aplicaciones estructurales. Muchas de las investigaciones en el área de los materiales compuestos se han centrado en matrices termofijas tales como la resina epóxica y poliésteres insaturados. Las investigaciones en polímeros termoplásticos es un área que continúa en crecimiento. Sin importar que tipo de matriz polimérica sea usada en combinación con rellenos inorgánicos, la propiedad más importante es el estado de la interfase fibra-matriz.

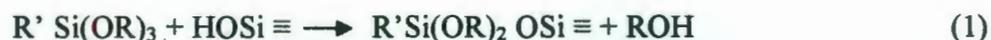
La introducción de las fibras de vidrio en la década de los 40's abrió nuevas posibilidades en cuanto a materiales de refuerzo en matrices poliméricas. La alta resistencia y alto módulo de la fibra de vidrio pareció muy prometedor para el refuerzo de polímeros. Sin embargo, se encontró que la fibra de vidrio presentaba propiedades de refuerzo insatisfactorias para polímeros funcionales metilol, y nuevamente se desarrollaron resinas poliéster insaturadas. Aunque hubo buena unión de la resina al vidrio seco, los enlaces alkoxisilano formados fueron fácilmente hidrolizados por agua. La resistencia específica y el módulo de plásticos reforzado con fibra de vidrio seca (sin contenido de humedad) fue mucho mejor que el aluminio y el acero, pero las propiedades disminuían drásticamente bajo condiciones ambientales de humedad. Esto se encontró en la fibra de vidrio y muchos otros rellenos inorgánicos los cuales fueron incompatibles para esas matrices poliméricas [16].

Un agente acoplante puede ser definido como un material que actúa en la interfase de un material disimilar en un compuesto para proveer una unión estable,

resultando en un mejoramiento en las propiedades del compuesto y en la retención de esas propiedades bajo condiciones corrosivas.

Los compuestos químicos orgánicos con una estructura RSiX_3 (organosilicones) conocidos generalmente como organosilanos fueron seleccionados como agentes de acoplamiento para hacer compatible a la fibra de vidrio con polímeros orgánicos. Un grupo organofuncional R unido al silicio por una unión estable C-Si proveería compatibilidad con el polímero, mientras parte de la molécula SiX_3 podría formar enlaces con las superficies minerales [16].

Según Plueddemann [16] la unión de alcoxisilanos con la superficie de la fibra se lleva a cabo siguiendo la reacción (1):



R es típicamente un grupo metil o etil, y R' contiene una funcionalidad que puede reaccionar fácilmente con el polímero. $\text{HOSi} \equiv$ puede ser una superficie silanol aislada o un grupo hidroxil unido a un hidrogeno. El acoplamiento de silanos a superficies inorgánicas es usualmente hecho por pre-hidrólisis. El agua reacciona con los grupos metoxi o etoxi para formar silanol y liberar metanol/etanol como se muestra en la ecuación (2).



Entonces el silanol formado puede reaccionar con un silanol en la superficie de la fibra que nos da la reacción total (3).



La estructura y propiedad de las capas del silano sobre rellenos inorgánico dependen tanto de la funcionalidad unida al silicio y también del método empleado para aplicar el silano a la superficie. El caso ideal sería formar monocapas de agente acoplante a la superficie, donde todos los grupos silanol han reaccionado ya sea con los grupos hidroxil de la superficie o los grupos silanol sobre silanos cercanos. La reacción ideal es esquematizada en la figura 2.8. Usualmente una capa de silano consiste de varias monocapas dependiendo del método de aplicación.

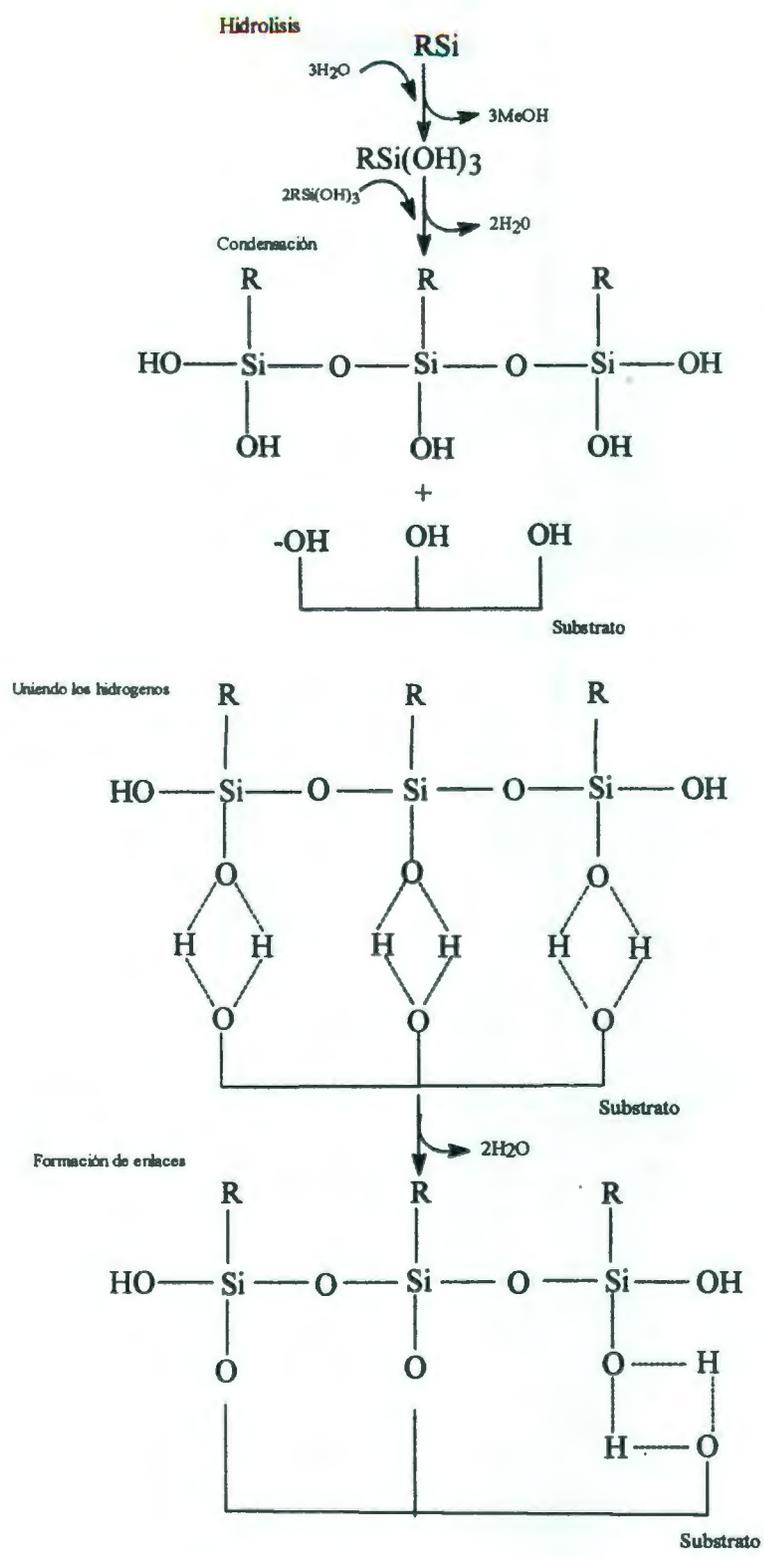


Figura 2.8 Reacción del silano con superficies inorgánicas.

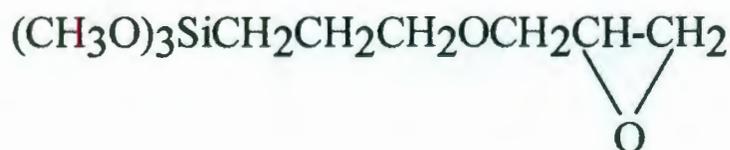
Existen varias teorías propuestas para explicar el mecanismo de unión interfacial del agente de acoplamiento silano, el cual es responsable del mejoramiento mecánico y estabilidad higrotérmica. Entre esas teorías la más aceptada es la teoría de la unión química. Según esta teoría, las moléculas bifuncionales de silano actúan como un vínculo entre la resina y la fibra debido a:

- 1) La formación de uniones químicas con la superficie de la fibra a través de puentes siloxanos.
- 2) Formación de uniones químicas del grupo organofuncional con el polímero.

Esta co-reactividad con la fibra y el polímero vía enlaces covalentes primarios da continuidad molecular a través de la región interfacial del material compuesto.

La fórmula química general del silano es X_3Si-R , la cual es una molécula multifuncional que reacciona en un extremo con la superficie de la fibra y en el otro extremo con el polímero. R es un grupo que puede reaccionar con la resina y X es un grupo que puede hidrolizar para formar un grupo silanol en una solución acuosa. Este grupo silanol formado reacciona con un grupo hidroxil en la superficie de la fibra. Los grupos R pueden ser: vinil, γ -aminopropil, γ -metacresilpropil, etc. Los grupos X pueden ser: cloro, metoxi, etoxi, etc [17].

El silano Z-6040 (agente de acoplamiento usado en la investigación) contiene grupos reactivos glicidoxi y metoxi. Este silano tiene la fórmula química



y es designado 3-glicidoxi propil trimetoxi silano. El silano Z-6040 puede ser aplicado en superficies en una solución acuosa diluida (de 0.1 a 0.5 % de concentración de silano). Las soluciones se preparan ajustando primero en un

medio ácido el pH del agua entre 3.5 y 4.5 con cerca de 0.1 % de ácido acético y posteriormente se le agrega la cantidad de silano requerida. Posteriormente, se agita la mezcla por 15 min.

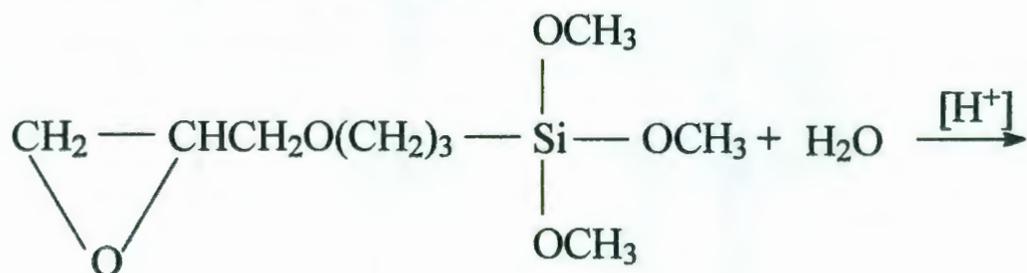
Los tipos de reactividad que pueden ser considerados en un silano organofuncional son dos:

- 1) reactividad con el grupo orgánico
- 2) reactividad con el grupo alcoxisilil

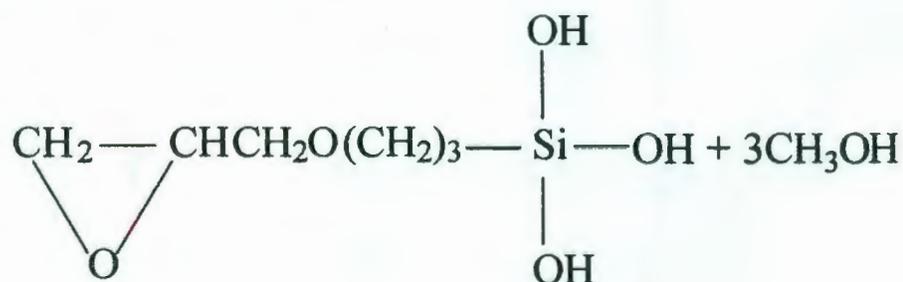
El grupo epoxi en el silano Z-6040 tiene una reactividad similar a aquellos epóxidos orgánicos; esto es, experimentará una reacción de apertura de anillos con ácidos, aminas, alcoholes thioles y otros epóxidos. La presencia de catálisis de ácidos y bases facilita esa reactividad.

La porción trimetoxisilil del silano experimenta una reacción química típica de alcoxil-silanos. El grupo metoxisilil es sujeto a hidrólisis en agua en una solución agua/alcohol.

El producto inicial de la hidrólisis es:



Obteniéndose como producto final:



Los silanotrioles son moderadamente estables a concentraciones diluidas en solventes polares tales como agua y alcoholes. La dispersión del silano es más estable y tienen una orientación más favorable sobre superficies silíceas si son aplicadas en soluciones ligeramente ácidas.

El grupo silanol es capaz de condensar con grupos hidroxil en la superficie de la fibra como se muestra en la figura 2.9.

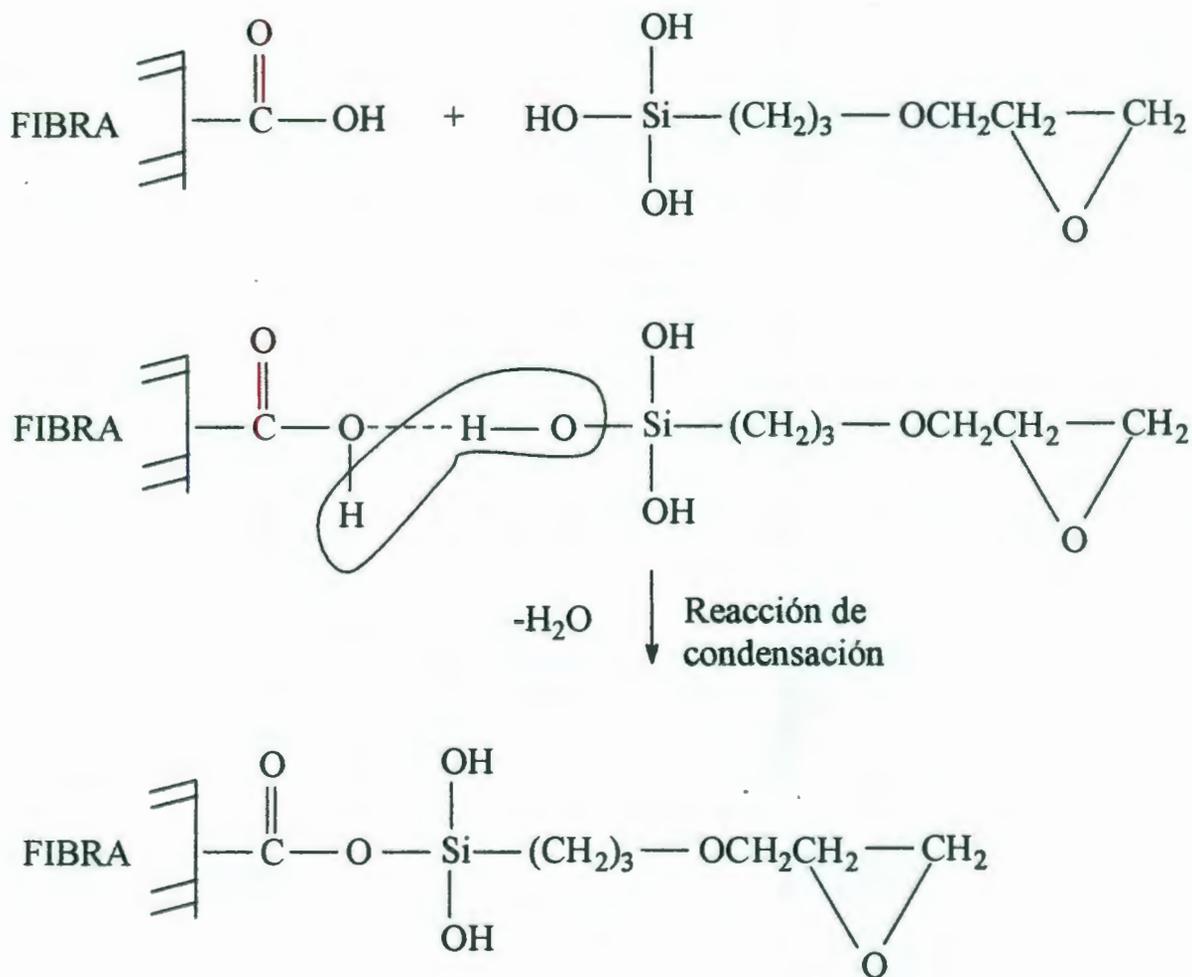


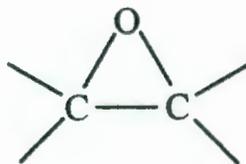
Figura 2.9 Esquema de la condensación de grupos hidroxil en la superficie de la fibra.

Después de condensarse con las superficies minerales, los grupos silanol restantes son capaces de unirse a los hidrógenos o condensarse con los grupos silanol adyacentes. Por esa combinación de enlaces covalentes y de hidrógeno, el agente acoplante es unido a superficies inorgánicas [16,18, 19].

2.5 RESINA EPOXICA.

Las resinas epóxicas se contraen menos que los poliésteres (4%), se adhieren mejor a muchas superficies, son afectados menos por agua y calor, su curado es mas controlable y son más caras. El material base es diglicidil eter (líquido de baja viscosidad y peso molecular moderado) formado por la reacción de epiclorhidrina y bisfenol A [20].

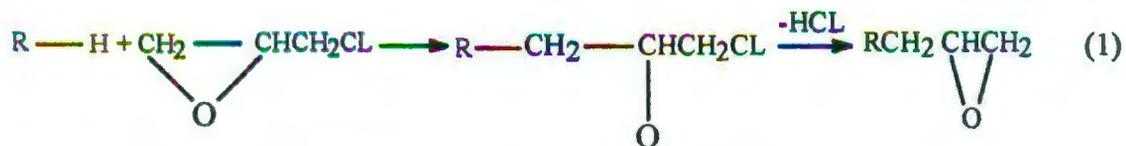
Las resinas epóxicas se caracterizan porque se preparan a partir del grupo funcional epóxido, oxirano, epoxi o grupo etoxileno:



En las resinas comerciales pueden encontrarse diferentes tipos de compuestos orgánicos que contienen este grupo funcional como compuestos alifáticos, cíclicos o aromáticos. La reactividad del anillo epóxido a diferentes substratos le da versatilidad a las resinas. Los tratamientos con agentes de curado producen polímeros termofijos e insolubles. Para mejorar las propiedades y facilitar el procesamiento se usan una serie de aditivos como rellenos, disolventes plastificantes, y/o aceleradores de reacción.

Las ventajas principales de las resinas epóxicas son: La alta resistencia a la corrosión química, sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas, excelente adhesión a diferentes sustratos, bajos coeficientes de contracción durante el proceso de curado, flexibilidad, buenas propiedades eléctricas, y la facilidad para procesarlas a diferentes condiciones.

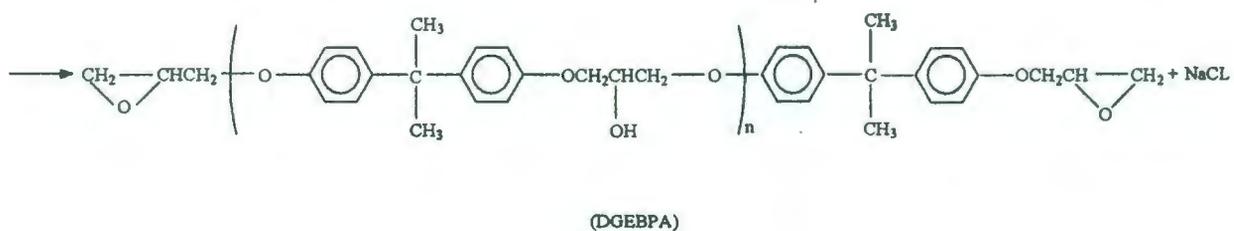
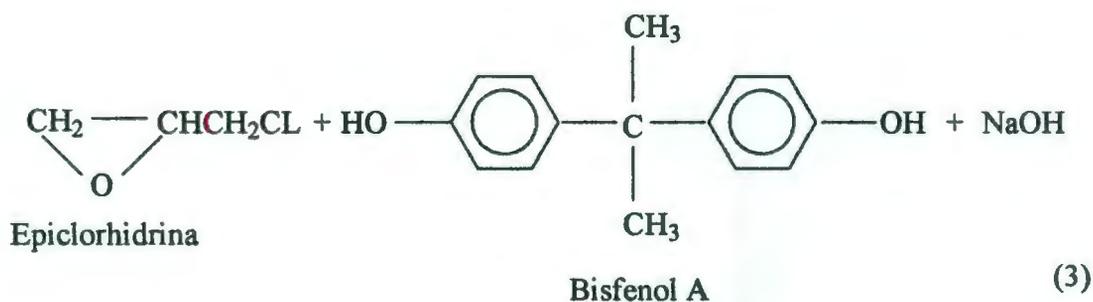
Algunas resinas epóxicas se preparan por la reacción de compuestos que contienen un hidrógeno activo con epiclorhidrina seguidos de deshalogenación (1).



O la epoxidación de olefinas con perácidos (2).



El producto intermedio más importante en la preparación de resinas epóxicas es el producto líquido obtenido de la reacción de un exceso de epiclorhidrina y bisfenol A, o diglicidil eter de bisfenol - A (DGE BPA) (3) [21-22].



2.6 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO.

El análisis mecánico dinámico es una técnica que se usa para estudiar o evaluar el comportamiento mecánico de un material viscoelástico. Generalmente el DMA proporciona información sobre la respuesta de los materiales poliméricos que otros tipos de pruebas mecánicas no proporcionan. Una prueba dinámica mecánica mide la respuesta de un material cuando es deformado debido a un esfuerzo sinusoidal o esfuerzo periódico. En este análisis se pueden determinar varios parámetros de los cuales tres son importantes [23]:

- Módulo de almacenamiento, el cual es una medida de la energía máxima almacenada en el material durante un ciclo de oscilación y el cual nos da una indicación del comportamiento de la rigidez de la muestra.
- Módulo de pérdida, el cual es directamente proporcional a la cantidad de energía que ha sido disipada como calor.
- Amortiguación ó Tan δ , el cual es la razón del módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento, y está relacionada al grado de movilidad molecular en el material. Este parámetro puede ser calculado con la ecuación (1).

$$\text{Tan } \delta = \frac{\text{Módulo de pérdida}}{\text{Módulo de almacenamiento}} \quad (1)$$

La transición del material T_g , se interpreta usualmente como el punto máximo de la $\tan \delta$, ó de la curva del módulo de pérdida que se obtiene durante una prueba mecánico dinámica conducida a frecuencia baja.

Comúnmente las pruebas de DMA son conducidas a una frecuencia fija y amplitud constante de deformación, con lo cual la respuesta del material es estudiada únicamente como una función de la temperatura. Otras mediciones que se pueden realizar usando un analizador dinámico mecánico son pruebas de multifrecuencia, multideformación, cedencia y estudios de relajación.

Una comprensión clara de la curva del módulo de almacenamiento (G) contra temperatura en una prueba de DMA nos proporciona información valiosa sobre la rigidez de un material como una función de la temperatura. Todos los materiales exhiben un comportamiento módulo-temperatura diferente, dependiendo de su estructura y condiciones de procesado.

Se ha observado que el módulo G de materiales poliméricos mejora con el grado de entrecruzamiento y peso molecular. De la misma manera una área mayor bajo la curva de $\tan \delta$ indica gran movilidad molecular dentro de un material y significa que no está altamente entrecruzado, además que el material presenta una mayor absorción y disipación de energía.

El valor máximo de la curva $\tan \delta$ ocurre en la región de la transición vítrea donde el material cambia de un estado de mayor rigidez a otro de mayor viscosidad. Esto está asociado con el movimiento de pequeños grupos y cadenas de moléculas dentro de la estructura de polímero. Mientras más alto sea el valor de $\tan \delta$, mayor es el grado de movilidad molecular.

El área bajo la curva de $\tan \delta$ nos da una indicación de la cantidad total de energía que puede ser absorbida por un material durante un experimento [23].

Para un comportamiento viscoelástico lineal, cuando el equilibrio es alcanzado, el esfuerzo resultante y la deformación varían sinusoidalmente. Sin embargo, la deformación (ecuación 2) tiene un desfaseamiento con respecto al esfuerzo (ecuación 3).

Por eso, si:

$$\text{Deformación } e = e_0 \text{sen} \omega t \quad (2)$$

$$\text{Esfuerzo } \sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (3)$$

Donde:

ω = es la frecuencia angular

δ = es la fase de retraso

e_0 = deformación inicial

Expandiendo $\sigma = \sigma_0 \text{sen} \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \text{sen} \delta$ de la ecuación 3, se observa que el esfuerzo puede ser formado por dos componentes:

- 1) Magnitud ($\sigma_0 \cos \delta$) en fase con la deformación.
- 2) Magnitud ($\sigma_0 \text{sen} \delta$) 90° fuera de fase con la deformación.

La relación esfuerzo-deformación por lo tanto, es definida por una cantidad G_1 en fase con la deformación y por una cantidad G_2 , la cual está 90° fuera de fase respecto a la deformación (figura 2.10). Por ejemplo:

$$\sigma = e_0 G_1 \text{sen} \omega t + e_0 G_2 \cos \omega t$$

Donde:

$$G_1 = \frac{\sigma_0}{e_0} \cos \delta \quad \text{y} \quad G_2 = \frac{\sigma_0}{e_0} \text{sen} \delta$$

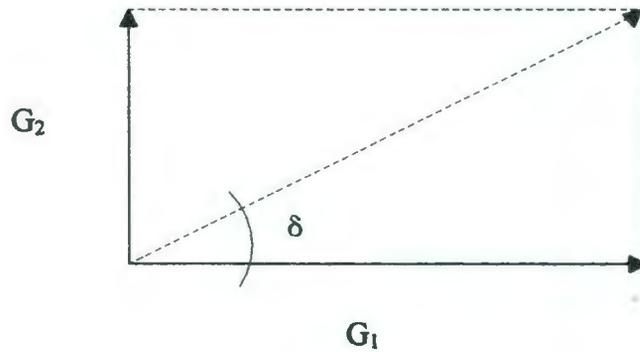


Figura 2.10 Representación vectorial de los módulos complejos y $\tan \delta$.

El módulo complejo es por consiguiente $G = G_1 + iG_2$.

La resultante G que se obtiene es una representación de la suma vectorial de las componentes del módulo total del material viscoelástico utilizando números complejos (parte real y parte imaginaria).

El comportamiento del módulo complejo en función de la frecuencia para un sólido viscoelástico se muestra en la figura 2.11.

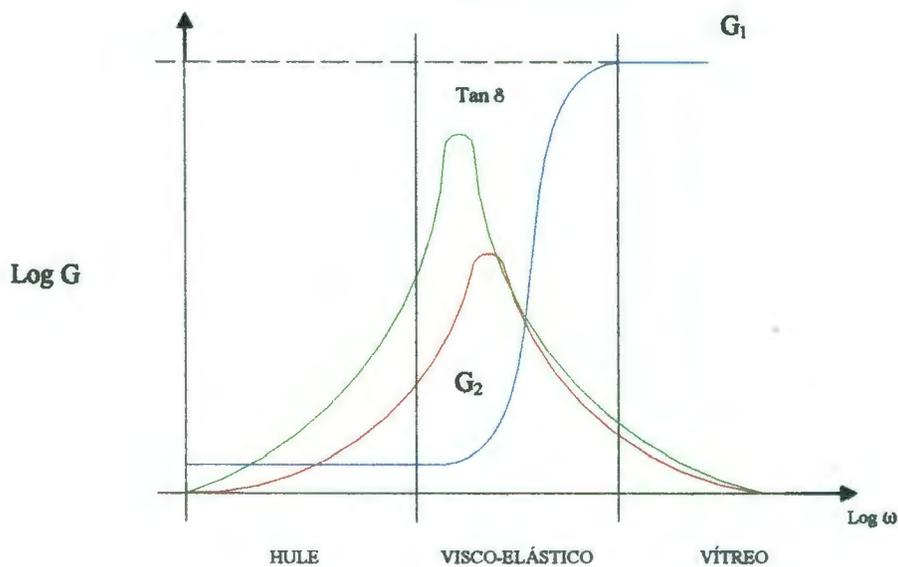


Figura 2.11 Variación de G_1 , G_2 y $\tan \delta$ con la frecuencia.

A frecuencias bajas, el polímero se comporta como un hule y tiene un módulo bajo, el cual es independiente de la frecuencia. A frecuencias altas el polímero presenta el comportamiento de un sólido vítreo, el cual es también independiente de la frecuencia. A frecuencias intermedias el polímero se comporta como un sólido viscoelástico, y su módulo incrementa cuando incrementa la frecuencia (figura 2.11).

Un modo de comportamiento adicional del material viscoelástico es mostrado por el módulo de pérdida G_2 . A frecuencias bajas y altas (G_2 es cero), el esfuerzo y la deformación están exactamente en fase para los estados hulosos y vítreos. A frecuencias intermedias donde el polímero es viscoelástico, G_2 aumenta a un valor máximo y esto ocurre a frecuencias cercanas a aquella en la que el módulo de almacenamiento cambia muy rápido con la frecuencia. La región viscoelástica es también caracterizada por un máximo en el factor de pérdida \tan

δ. Sin embargo, esto ocurre ligeramente a frecuencias más bajas que en G_2 , por lo que $\tan \delta = G_2 / G_1$ y G_1 también cambian rápidamente en este intervalo de frecuencias [24, 25].

2.7 EMISIÓN ACÚSTICA.

La emisión acústica es utilizada comúnmente desde hace varios años. Su nacimiento científico se remonta a los años 50s cuando por primera vez se realizan experimentos sistemáticos en ensayos de tracción. Esta especialidad tuvo un rápido crecimiento en los primeros años, casi exclusivamente como técnica de ensayos no-destructivos, con claras ventajas sobre otras ya existentes, pues permitía detectar y ubicar fisuras activas [26].

A principios de 1950 un investigador alemán, Joseph Kaiser, observó que un material bajo esfuerzos emite sonidos, y que con el empleo de ciertos transductores e instrumentación podía escuchar esos sonidos de alta frecuencia inaudibles para el ser humano. Con esto quedó demostrado que algunos defectos críticos, cuando un material esta bajo esfuerzos pueden ser detectados. Incluso pueden ser detectadas grietas microscópicas que pueden crecer u originarse desde su nacimiento. Esta tecnología resultante, se conoce comúnmente como emisión acústica, y se basa en el hecho de que cuando un defecto esta creciendo emite paquetes de energía sónica los cuales viajan a través del material hasta llegar a un transductor, el cual a su vez convierte la energía sónica en señales eléctricas. Una computadora en combinación con tres o mas transductores puede "triangular" usando los tiempos de llegada de las señales, para localizar la iniciación de un evento casi como cuando se localiza el epicentro de un temblor. Los equipos actuales pueden inclusive caracterizar las ondas elásticas recibidas y así dar mayor información sobre el grado de severidad de la discontinuidad.

Con el tiempo se hizo más importante el uso de las emisiones acústicas y hoy se puede afirmar que en la década de los 90s se amplió considerablemente su aplicación a otras áreas. Dichas aplicaciones van desde la caracterización de recubrimientos, hasta la detección y ubicación de fisuras. Existen aplicaciones medicinales y en máquinas. En este último caso detectando las señales generadas por el desgaste, del cual se deduce el estado de la herramienta. En los

últimos años se ha publicado gran cantidad de trabajos en cementos y materiales compuestos. No obstante de estos adelantos, la emisión acústica en nuestro medio no se encuentra lo suficientemente difundida [27, 28].

La Emisión Acústica es un tipo de fenómeno que genera ondas elásticas transitorias por la rápida liberación de energía a partir de fuentes localizadas. Todos los materiales producen emisión acústica durante la creación y propagación de fisuras y durante la deformación. Las ondas elásticas se mueven a través del sólido hacia la superficie, donde son detectadas por sensores. Estos sensores son transductores que convierten las ondas mecánicas en ondas eléctricas. De este modo se obtiene la información acerca de la existencia y ubicación de posibles defectos. Esto es similar a la sismología, donde las ondas sísmicas alcanzan las estaciones situadas en la superficie de la tierra. Luego del procesamiento de las señales, se obtiene la ubicación de los centros sísmicos.

La emisión acústica se basa en el principio del movimiento ondulatorio, es decir, el proceso por el cual se propaga energía de un lugar a otro sin transferencia de materia, mediante ondas. Cuando estas ondas necesitan un medio material, se llaman ondas mecánicas.

Una onda es una perturbación física que avanza o que se propaga en un medio material o incluso en el vacío. A pesar de la naturaleza diversa de las perturbaciones que pueden originarlas, todas las ondas tienen un comportamiento semejante.

Las ondas se clasifican de acuerdo con el tipo de movimiento que generan en una parte determinada del medio en el cual se producen, con respecto a la dirección en la que se propaga la onda.

Las ondas pueden ser transversales y en este caso, la vibración de las partículas individuales del medio es perpendicular a la dirección de la propagación

de la onda, y longitudinales es decir que la vibración de las partículas individuales es paralela a la dirección de la propagación de la onda. En la figura 2.12 se muestran las características de una onda.

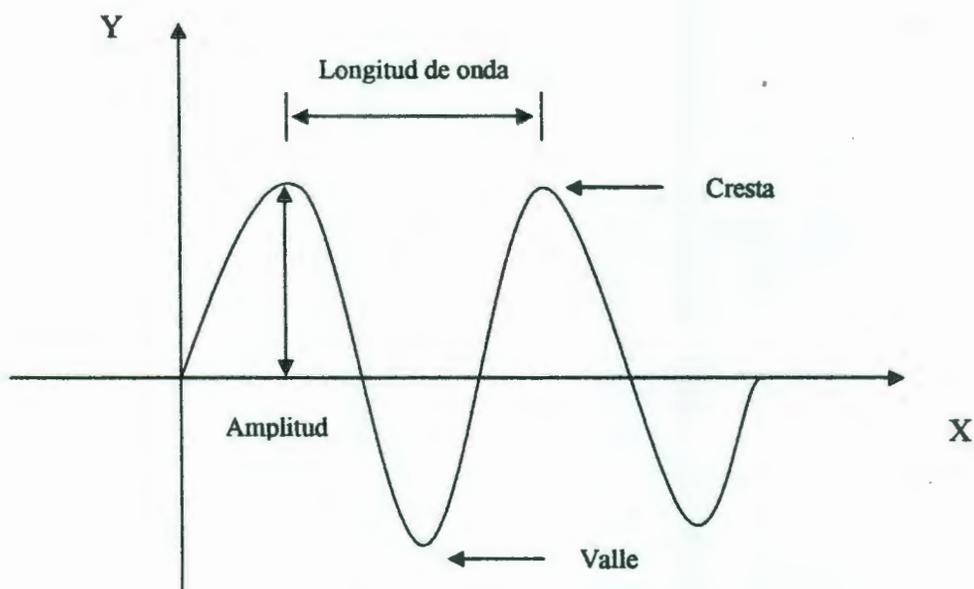


Figura 2.12. Características de una onda.

La emisión acústica esta formada por ondas de sonido de alta frecuencia emitidas cuando ocurre la redistribución local del esfuerzo en un material. La redistribución del esfuerzo es normalmente causado por la generación de cambio estructural en un material bajo condiciones de carga general. Las ondas del esfuerzo emitidas pueden ser detectadas por el uso de sensores piezo-eléctricos situados en la superficie de la estructura bajo estudio.

Una de las ventajas de la emisión acústica es que proporciona información completa acerca de los sitios defectuosos, es decir, iniciación y proporción de la evolución del daño bajo condiciones de carga mecánica.

El rompimiento de la fibra en una matriz resulta en un repentino cambio en el estado de esfuerzos del espécimen. Al cambiar el estado de esfuerzos también existe asociado a este cambio una variación en la energía almacenada en el cuerpo. Un componente de esta energía está asociada al comportamiento de una onda que se propaga por el cuerpo. Este evento puede ser registrado en forma de una señal acústica que será generada por el rompimiento de la fibra o de la matriz.

Los mecanismos de daño en materiales cargados son procesos dinámicos locales caracterizados por una repentina redistribución de la energía de distribución. Una porción de la energía de deformación total es disipada en calor y en la generación de superficies de fractura, mientras el resto es transferido al material en forma de propagación de ondas de deformación. En compuestos de matriz polimérica se pueden identificar tres modos de falla diferentes: rompimiento de la fibra, agrietamiento de la matriz y desprendimiento interfacial. La identificación y clasificación por emisión acústica de los diferentes modos de falla es muy difícil. Sin embargo, el reconocimiento del tipo de falla ha sido realizado de manera cuantitativa analizando las señales en los dominios de tiempo y frecuencia.

En el tiempo, un criterio basado en distribución de amplitud ha sido aplicado para distinguir entre la ruptura de la fibra y agrietamiento de la matriz. Señales de amplitud alta se relacionan al modo de falla de la fibra, mientras que los de baja amplitud se relacionan al modo de agrietamiento de la matriz [29, 31].

2.8 FATIGA.

Los materiales para aplicaciones de ingeniería a menudo se ven sometidos a carga y descarga en forma repetida proporcionando variaciones en la resistencia del material. Lo anterior es cierto para casi todos los materiales existentes incluyendo metales, plásticos y materiales compuestos.

La fatiga es un cambio estructural de tipo progresivo, localizado y permanente que ocurre en los materiales sujetos a esfuerzos y deformaciones fluctuantes que pueden dar como resultado el agrietamiento o la fractura después de un número suficiente de fluctuaciones. Las fracturas por fatiga son causadas por la acción simultánea de esfuerzos cíclicos, esfuerzos de tensión y deformación plástica.

En condiciones de servicio las cargas de fatiga son inevitables. Una de las ventajas de los materiales compuestos de resina epóxica reforzados con fibras de carbón es su resistencia a la fatiga.

Es conocido [32] que los materiales compuestos unidireccionales poseen una excelente resistencia a la fatiga en la dirección de la fibra, esto es porque la carga en un material compuesto unidireccional es soportada primordialmente por la fibra que generalmente exhibe magníficas propiedades mecánicas.

Los materiales poliméricos y metálicos experimentan falla por la fatiga a través de tres etapas:

- 1) iniciación de la grieta.
- 2) crecimiento de la grieta.
- 3) fractura.

Muchos de los materiales usualmente tienen una resistencia límite bajo la cual la falla a la fatiga no ocurre. La naturaleza no homogénea de los materiales compuestos reforzados con fibras induce a la generación de diferentes niveles de esfuerzo dentro del material. Los materiales compuestos laminados con fibras generalmente contienen espacios y defectos que pueden actuar como sitios de iniciación de grietas de fatiga. En estos materiales se puede presentar una variedad de modos de falla tales como:

- 1) falla de la fibra.
- 2) desprendimiento interfacial.
- 3) delaminación y agrietamiento de la matriz.

La falla debida a fatiga en materiales compuestos con fibras procede en general, por la acumulación de daño en el material. La fractura eventualmente ocurre por propagación del daño en la sección transversal del material [32].

En los materiales compuestos el daño inicial puede aparecer en etapas muy tempranas de la vida de fatiga, y su propagación puede ser impedida por la estructura interna del compuesto. Se han hecho estudios [33-35] sobre los mecanismos de iniciación y propagación del daño durante la fatiga. Se ha observado que el daño inicia con la separación de las fibras de la matriz (llamado desprendimiento) en las regiones ricas en fibras en el material compuesto. Después de la iniciación de grietas, éstas usualmente se propagan a lo largo de la interfase fibra-matriz. La grieta es generalmente perpendicular a la dirección de la carga y se extiende por todo el ancho del material compuesto. El comportamiento de fractura por fatiga de materiales compuestos reforzados con fibra de carbón bajo tensión axial y compresión ha sido objeto de estudio [36].

La respuesta a la fatiga en materiales compuestos depende del arreglo de las fibras y de la fracción volumétrica, de la matriz, de la fibra y de las propiedades de la interfase. Cuando la matriz es un polímero, el desprendimiento interfacial generalmente ocurrirá cerca del extremo de una fibra fracturada, y el agrietamiento transversal de la matriz puede surgir y propagarse en esa región. Si la fibra no es degradada por la carga cíclica y las deformaciones cíclicas son insuficientes para generar efectos de fatiga en la matriz, entonces el material compuesto mostrará poca (o no mostrará) reducción en su resistencia durante la carga cíclica. Esta condición es a menudo encontrada en los materiales compuestos de fibra de carbón y resina epóxica [36].

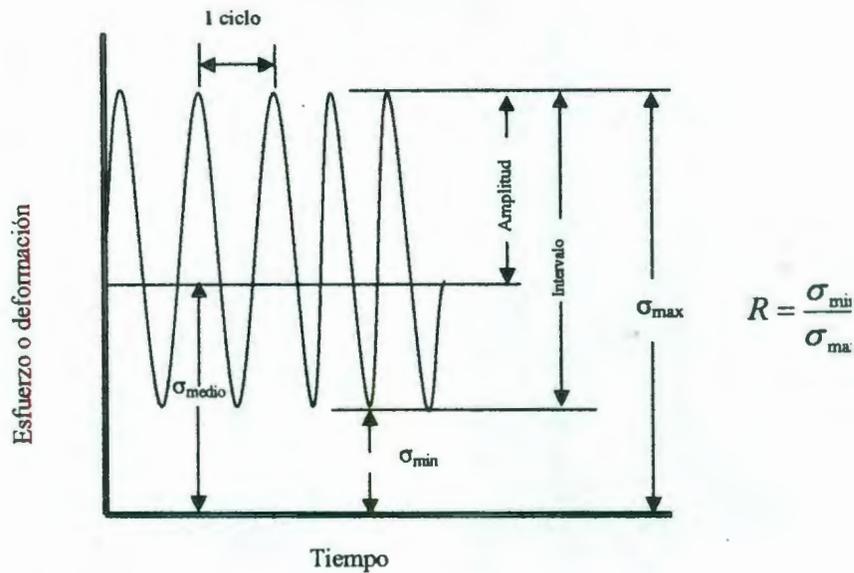


Figura 2.13. Carga sinusoidal de una prueba de fatiga

Las pruebas de fatiga usualmente se realizan usando una carga sinusoidal. Por lo tanto, la carga de fatiga puede ser descrita por algunos parámetros mostrados en la figura 2.13, donde σ_{\max} es el esfuerzo máximo, σ_{\min} es el esfuerzo mínimo, y σ_{medio} es el esfuerzo medio [15, 36].

El valor de R es una indicación del modo de la carga de fatiga. En la tabla I se resume las relaciones de R.

$$R = \text{es la relación } \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} \text{ ó } \frac{\varepsilon_{\min}}{\varepsilon_{\max}} \text{ ó } \frac{K_{\min}}{K_{\max}}$$

Tabla I. Modos de Carga

Proporción del esfuerzo de fatiga	Modo de la carga de fatiga
R=1	Carga estática
R=0	Tensión-descarga
0<R<1	Tensión-tensión
R= -1	Tensión-compresión completamente invertido
-1<R<0	compresión-compresión

El comportamiento bajo fatiga es a menudo expresado en términos del número de ciclos a la falla a un nivel de esfuerzo máximo dado. Una descripción completa del desempeño de fatiga requiere que el esfuerzo medio o la proporción del esfuerzo de fatiga, R también sea dado. Los resultados de tales pruebas son graficados (el esfuerzo máximo de fatiga contra los ciclos a la falla en escala logarítmica). Este tipo de gráfica es referida como una curva S-N. Siendo S el esfuerzo de fatiga máximo y N el número de ciclos a la falla. A valores bajos de esfuerzo, a menudo referido como fatiga cíclica alta, la vida de fatiga es prolongada, y en algunos casos la vida de fatiga puede llegar a ser infinita, es decir que el material no fallará aún después de un número de ciclos de carga bastante alto. El esfuerzo al cual dicha falla ocurre es llamado resistencia límite. La curva S-N puede ser descrita como:

$$S = \sigma_{TU} (m \log N + b)$$

Donde σ_{TU} es el porcentaje de resistencia estática, y m y b son constantes. La constante m describe la pendiente y la constante b es el intercepto del esfuerzo de

la curva S-N. Valores bajos de m y valores altos de b indican alta resistencia a la fatiga.

En materiales compuestos unidireccionales pueden ocurrir tres modos de falla bajo fatiga:

- 1) rompimiento de la fibra.
- 2) agrietamiento de la matriz.
- 3) desprendimiento en la interfase fibra-matriz.

El rompimiento de la fibra tiene una fuerte dependencia en la resistencia de la fibra. El agrietamiento de la matriz puede suceder posteriormente si la fibra tiene una rigidez alta la cual limita la cantidad de deformación transferida a la matriz [15].

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES.

3.1.1 FIBRA DE CARBÓN.

Se utilizaron fibras de carbón de alta resistencia y módulo intermedio, tipo IM7 de Excel Corporación, en forma de mecha con 12,000 filamentos. Las propiedades físicas de la fibra de carbón se muestran en la tabla II. En la figura 3.1 se presenta una fotografía del rollo de la fibra de carbón IM7 que se utilizó para la elaboración de los materiales compuestos.

Tabla II. Propiedades físicas de la fibra de carbón.

Resistencia a la tensión	5,150 MPa
Módulo de elasticidad	276 GPa
Elongación última	1.81%
Contenido de carbón	94%
Densidad	1.78g/cm³



Figura 3.1. Rollo de fibras de carbón IM7 utilizadas para la elaboración de los materiales compuestos.

3.1.2. RESINA EPOXICA.

Se utilizó una resina epóxica de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), Epon 828, de "Shell Corporation" como matriz y como agente de curado se utilizó una diamina aromática de meta-fenilén-diamina (mPDA por sus siglas en inglés) de la empresa Aldrich Chemical Company.

3.1.3 AGENTE ACOPLAMIENTO.

El agente acoplante que se utilizó para el tratamiento de las fibras fue Z-6040 (3-glicidoxi propil trimetoxi silano) de Dow Corning Corporation.

3.2 TRATAMIENTO SUPERFICIAL A LAS FIBRAS DE CARBÓN.

El procedimiento llevado a cabo para el tratamiento superficial al que se sometieron las fibras de carbón fue el siguiente:

La capa protectora de las fibras fue removida reflujiéndolas con metil etil cetona durante 12 horas en un reactor tipo kettle. Al término del reflujo las fibras se lavaron con acetona y posteriormente con agua destilada. Finalmente se secaron a 120°C durante 24 hrs en un horno. Posteriormente las fibras se colocaron en un reactor kettle con una solución de ácido nítrico (HNO_3) al 70% en peso y se puso a reflujo durante 6 hrs. Después de este tiempo las fibras se retiraron de la solución de ácido y se lavaron a reflujo con agua destilada durante 2 hrs en un reactor kettle para remover las trazas de ácido y posteriormente se secaron las fibras a 120°C durante 2 hrs en un horno eléctrico (marca Squaroid, modelo 3608-5).

En un vaso de precipitado de 1 litro se mezclaron agua destilada y metanol al 50% en volumen, y se ajustó el pH de la solución a un valor aproximado de 4 utilizando una solución diluida de ácido acético. A continuación se agregó el silano (3-glicidoxi propil trimetoxi silano) para formar una solución al 0.1% p/p (porcentaje en peso) y se continuó agitando por 2 horas más. Transcurrido este tiempo, se introdujo la fibra y se dejó inmersa durante 1 hr. Posteriormente se secó y se colocó en un horno eléctrico (marca Squaroid, modelo 3608-5) a 120°C durante 2 hrs. El proceso esquemático del tratamiento superficial se muestra en la figura 3.2.



Figura 3.2 Proceso esquemático del tratamiento superficial aplicado a la fibra de carbón.

3.3 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.

3.3.1 BARRAS CILÍNDRICAS.

La mecha de la fibra de carbón fue inmersa en un baño de una mezcla de resina epóxica y catalizador (la mezcla se realizó usando una proporción de 14.5 partes por ciento del agente de curado por 100 partes de la resina epóxica) en un recipiente a 75°C, y posteriormente se pasó por un dado de 0.8 mm de diámetro y 25 mm de longitud para eliminar el exceso de resina, (figura 3.3). El tiempo de impregnación fue de aproximadamente 10 min. Esta mecha fue colocada en un marco con unos sujetadores los cuales conservaban la mecha con cierta tensión para guardar una posición vertical, y posteriormente se colocaron en un horno eléctrico (marca Squaroid, modelo 3608-5) para su curado. El ciclo de curado consistió en mantener las probetas dos horas a 75°C y dos horas a 125°C en un horno eléctrico marca Squaroid, modelo 3608-5.

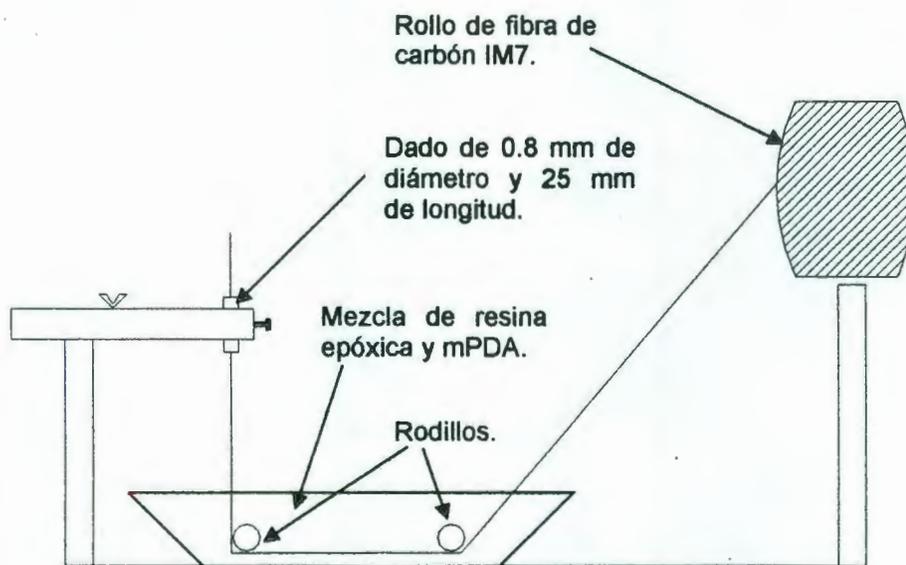


Figura 3.3 Procedimiento de impregnación de la fibra.

Para poder realizar las pruebas de resistencia a la tensión del material compuesto cilíndrico se fabricaron unas terminales (tabs) de resina epóxica en un molde de teflón. El objeto de estas terminales es evitar que el material compuesto se rompa en la mordaza de la máquina de pruebas universales debido a la concentración de esfuerzos, y obligar al material compuesto a romperse en su parte media. Estas terminales, de 1 cm de diámetro y 8 cm de longitud, se muestran en la figura 3.4.

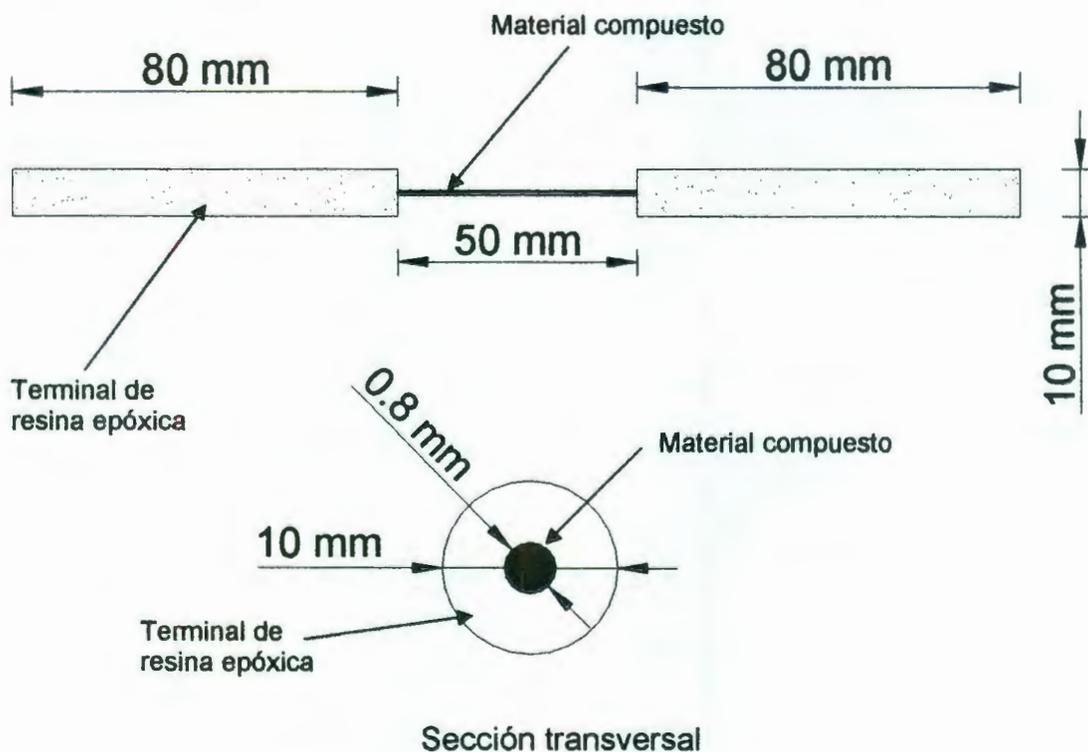


Figura 3.4 Probeta cilíndrica de material compuesto.

Con este tipo de muestras, se realizaron la mayoría de las pruebas con excepción de la prueba de emisión acústica, debido a que los sensores son planos y requieren de superficies planas para la detección de los diferentes eventos acústicos. Por tal motivo se elaboraron laminados para la realización de estas pruebas.

3.3.2 LAMINADOS.

Los laminados unidireccionales que se fabricaron para las pruebas de emisión acústica se fabricaron devanando la fibra de carbón en un marco de aluminio, de 232 mm de largo por 220 mm de ancho, manteniendo con cierta tensión a las fibras. Posteriormente se impregnó la fibra con la mezcla epoxi-catalizador y se sometió al ciclo de curado. De estos laminados se prepararon los especimenes para las pruebas de emisión acústica, similares al que se muestra en la figura 3.5 [37]. Una vez elaborados estos materiales, se procedió a la cuantificación de la fracción de volumen de fibras. El procedimiento seguido fue el de degradación de la matriz. Este procedimiento se realizará según la norma ASTM D3171 descrito en la sección 3.4 [36].

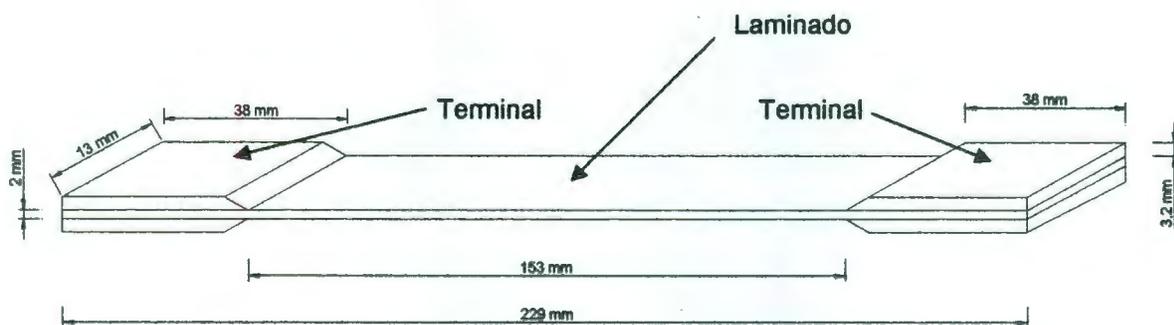


Figura 3.5. Laminado de fibra de carbón y resina epóxica.

El ciclo de curado a que se sometieron los laminados, consistió en mantener a las probetas dos horas a 75°C seguidas de dos horas a 125°C en una estufa marca Squaroid, modelo 3608-5. Este procedimiento se realizó a vacío.

La secuencia que se usó para el curado al vacío es la que se representa en la figura 3.6 [37].

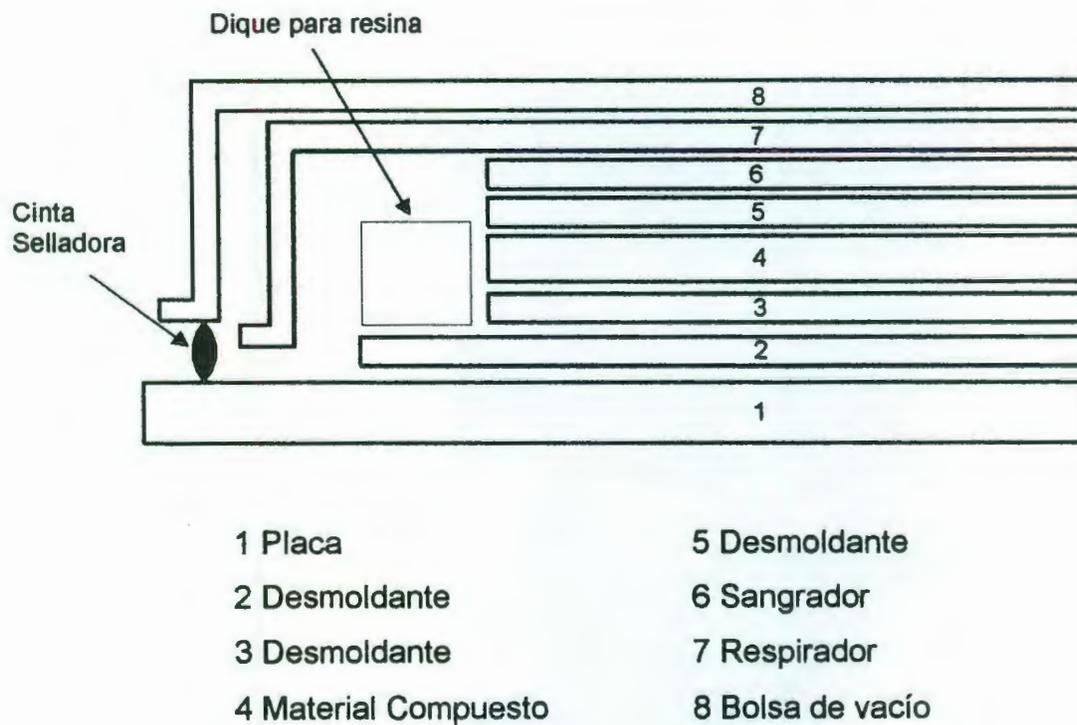


Figura 3.6 Secuencia del moldeo al vacío de un laminado.

Para realizar las pruebas de resistencia a la tensión de los laminados de material compuesto, se fabricaron terminales de fibra de vidrio y resina poliéster que posteriormente fueron adheridos a los laminados con una resina epóxica comercial y cortados con un disco de diamante (figura 3.7).

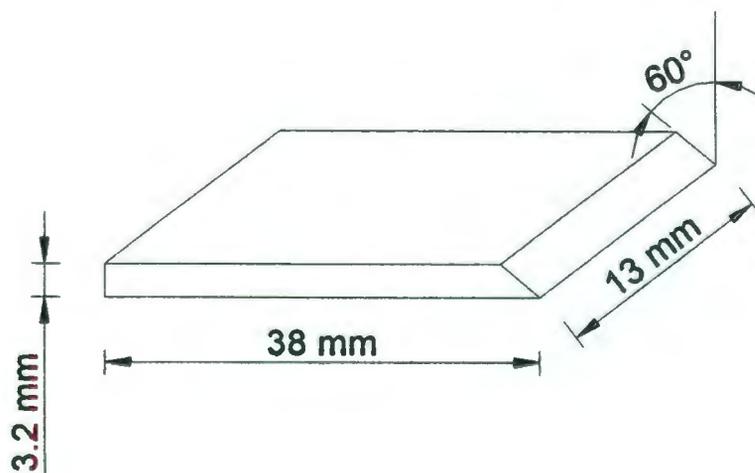


Figura 3.7 Dimensión de la terminal según la norma ASTM D3039-76 [37].

3.4 DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN VOLUMETRICA.

Antes de exponer el material a degradación higroscópica se cuantificó la fracción en volumen de fibras siguiendo el procedimiento de la norma ASTM D 3171 [36]. Los cálculos de la fracción de volumen de fibras y espacios vacíos se hicieron con las ecuaciones 4 y 5 respectivamente [37].

$$V_f = \frac{\rho_m W_f}{\rho_f W_m + \rho_m W_f} \quad (4)$$

$$V_v = 1 - \frac{(W_f / \rho_f + W_m / \rho_m) \rho_c}{W_c} \quad (5)$$

Donde V_f es la fracción volumétrica de las fibras, V_v es la fracción volumétrica de espacios vacíos, ρ_m es la densidad de la matriz, ρ_f es la densidad de las fibras, ρ_c es la densidad del material compuesto, W_f es el peso de las fibras, W_m es el peso de la matriz y W_c es el peso del material compuesto.

La densidad del material compuesto, ρ_c , se determinó usando la ecuación (6) de la regla de las mezclas [37].

$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m V_m \quad (6)$$

El procedimiento que se siguió para la cuantificación de la fracción de volumen de fibras fue el de degradación de la matriz. Este procedimiento se realizó según la norma ASTM D3171 [36]. El método consiste en:

- 1) Tomar una muestra del material compuesto y pesarla,
- 2) Pesar un embudo con filtro.
- 3) Agregar a un vaso de precipitado de 400 ml, 200 ml de ácido nítrico.

4) Agregar la muestra del material compuesto ya pesado al vaso de precipitado y calentarlo hasta que la matriz se haya degradado, evitando que el ácido nítrico llegue a hervir. Agitar ocasionalmente.

5) Dejar enfriar.

6) Insertar el embudo a un matraz unido a un sistema de vacío.

7) Transferir el ácido nítrico con las fibras al embudo y poner a funcionar el sistema de vacío.

8) Lavar las fibras que quedaron en el embudo, tres veces con 20 ml de ácido nítrico y tres veces más con agua.

9) Remover el embudo del matraz y meterlo a un horno a 100°C por al menos 90 minutos.

10) Posteriormente colocar el embudo en un desecador para enfriar.

11) Pesar el embudo con las fibras.

12) Restar al peso del embudo con las fibras, el peso del embudo para obtener el peso de las fibras (w_f).

13) Por último, restar al peso de la muestra de material compuesto, el peso de las fibras, para obtener así, el peso de la matriz (w_m).

3.5 EXPOSICIÓN HIGROSCÓPICA.

El acondicionamiento del material compuesto consistió en colocar las muestras en tres desecadores de vidrio con humedad relativa diferente. A las tapas de los desecadores se les aplicó grasa de silicón en el perímetro para que cerraran herméticamente. Para crear el ambiente con la humedad relativa predeterminada se utilizaron diferentes soluciones de sales saturadas. Las sales seleccionadas fueron: acetato de potasio, nitrato de magnesio y agua destilada para obtener humedades relativas de 25%, 55%, y 95% respectivamente. Este acondicionamiento se realizó de acuerdo a las normas ASTM E104-51 y E 104-85 [38, 39]. Las soluciones se vertieron en cada uno de los desecadores y en el interior se les colocó un Higrómetro digital para medir la temperatura y el porcentaje de humedad relativa en el interior de cada desecador.

El porcentaje de absorción de humedad de las mediciones periódicas efectuadas a los materiales sometidos a degradación higroscópica se calculó con la ecuación 6.

$$M_t = \frac{w_t - w_d}{w_d} \times 100 \quad (7)$$

Donde M_t es el porcentaje de humedad absorbida, w_t es el peso de la muestra al tiempo t y w_d es el peso de la muestra seca.

3.5.1 BARRAS CILÍNDRICAS.

Las muestras, elaboradas con las fibras de carbón sin tratamiento y con tratamiento fueron sometidas a degradación higroscópica bajo niveles de humedad relativa de 25, 55 y 95% a una temperatura de 25°C. Las muestras fueron acondicionadas en desecadores y fueron expuestas durante diferentes períodos de tiempo los cuales fueron 63, 93 y 123 días. Sin embargo, se realizaron mediciones periódicas para determinar la absorción de humedad del material. A los diferentes intervalos de tiempo, las muestras fueron tomadas, secadas superficialmente, pesadas, y colocadas de nuevo en los desecadores. Las cantidades de muestras sin tratamiento y con tratamiento utilizadas en cada período de tiempo y humedad relativa se resumen en las tablas III y IV.

Tabla III. Resumen de las muestras expuestas a humedad relativa elaboradas con las fibras de carbón sin tratamiento.

Humedad relativa (%) \ Tiempo (días)	25	55	95
63	5	5	5
93	5	5	5
123	5	5	5

Tabla IV. Resumen de las muestras expuestas a humedad relativa elaboradas con las fibras de carbón con tratamiento.

Humedad relativa (%) \ Tiempo (días)	25	55	95
63	5	5	5
93	5	5	5
123	5	5	5

3.5.2 LAMINADOS.

Las muestras, elaboradas con las fibras de carbón sin tratamiento y con tratamiento fueron sometidas a degradación higroscópica bajo niveles de humedad relativa de 25, 55 y 95% a una temperatura de 25°C. Las muestras fueron acondicionadas en desecadores y fueron expuestas durante diferentes períodos de tiempo los cuales fueron 30, 60 y 90 días. Sin embargo, se realizaron mediciones periódicas para determinar la absorción de humedad del material. A los diferentes intervalos de tiempo, las muestras fueron tomadas, secadas superficialmente, pesadas, y colocadas de nuevo en los desecadores. Las cantidades de muestras sin tratamiento y con tratamiento utilizadas en cada período de tiempo y humedad relativa se resumen en las tablas V y VI.

Tabla V. Resumen de muestras expuestas a humedad relativa elaboradas con las fibras de carbón sin tratamiento.

Humedad relativa (%) \ Tiempo (días)	25	55	95
30	5	5	5
60	5	5	5
90	5	5	5

Tabla VI. Resumen de muestras expuestas a humedad relativa elaboradas con las fibras de carbón con tratamiento.

Humedad relativa (%) \ Tiempo (días)	25	55	95
30	5	5	5
60	5	5	5
90	5	5	5

3.6 EQUIPOS.

3.6.1 ANALIZADOR MECÁNICO DINÁMICO.

El equipo de análisis mecánico dinámico que se utilizó para las pruebas fue un "TA instrument" modelo 2980.

3.6.2 EMISIÓN ACÚSTICA.

Para las pruebas de emisión acústica se utilizó una tarjeta de adquisición de datos MISTRAS 2001-AEDSP-32/16 de la empresa "Physical Acoustic Corporation".

Los transductores que se usaron son modelo R15 con diámetro de 17.46 mm y una frecuencia máxima de 156.24 kHz.

3.6.3 PRUEBAS DE TENSIÓN.

Las pruebas de tensión se realizaron en una máquina de pruebas universales marca Shimadzu, modelo AG-I, equipada con una celda de carga de 100 kN.

3.6.4 PRUEBAS DE FATIGA.

Las pruebas de fatiga se realizaron en un equipo diseñado en el área de instrumentación del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. (Figura 3.8). Estas pruebas se llevaron a cabo de la siguiente manera:

1) Primero, las muestras se sometieron a fatiga durante un número programado de ciclos (un millón de ciclos) en el equipo mencionado con anterioridad (figura 3.8).

2) Posteriormente, a las mismas muestras se les midió su resistencia a la flexión en un equipo Minimat, equipado con una celda de carga de 200 N.

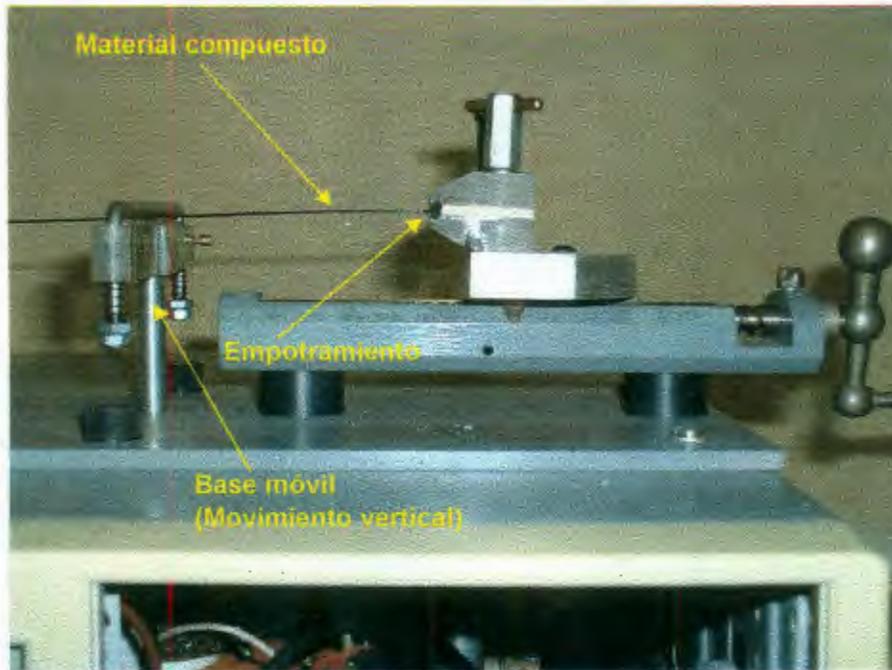
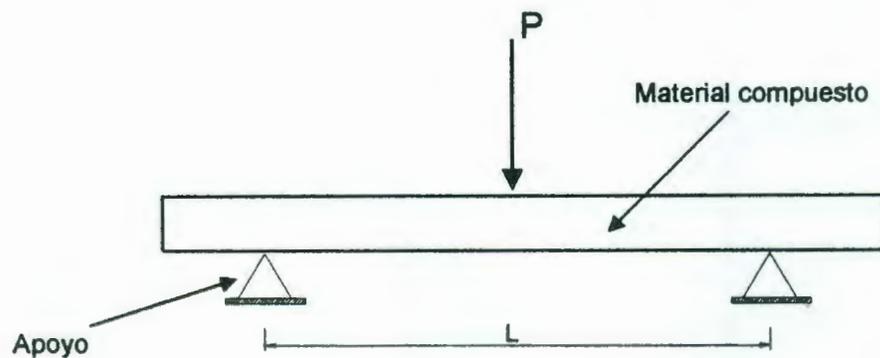


Figura 3.8 Equipo utilizado para la realización de las pruebas de fatiga.

3.7 TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

3.7.1 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO.

Para esta prueba las muestras se cargaron en modo de flexión en tres puntos, esto es, como una viga simplemente apoyada (figura 3.9). La prueba se realizó en barrido de frecuencias. Las condiciones a la cual se realizaron los experimentos son: amplitud $15 \mu\text{m}$, fuerza estática de 0.050 N , temperatura de 30°C y un intervalo de frecuencias de 5 a 100 Hz .



P: Carga aplicada.

L: Longitud del claro.

Figura 3.9 Viga en modo de flexión en tres puntos.

3.7.2 EMISIÓN ACÚSTICA.

Las señales de emisión acústica fueron detectadas por dos transductores piezoeléctricos con sensibilidad de 40 dB a 100 MHz colocados en la superficie del material compuesto (Figura 3.10). Los transductores fueron unidos a los extremos de las muestras con grasa de silicón y una banda elástica. La señal de salida del transductor fue amplificada a 40 dB. El nivel del umbral (intervalo en el cual el ruido producido por maquinarias, personas, etc no es captado por los transductores) fue de 35 dB. Esta técnica fue realizada en forma simultánea

cuando se le aplicaba carga al material compuesto. La carga a tensión aplicada a los materiales compuestos (laminados) se realizó en la dirección de las fibras.

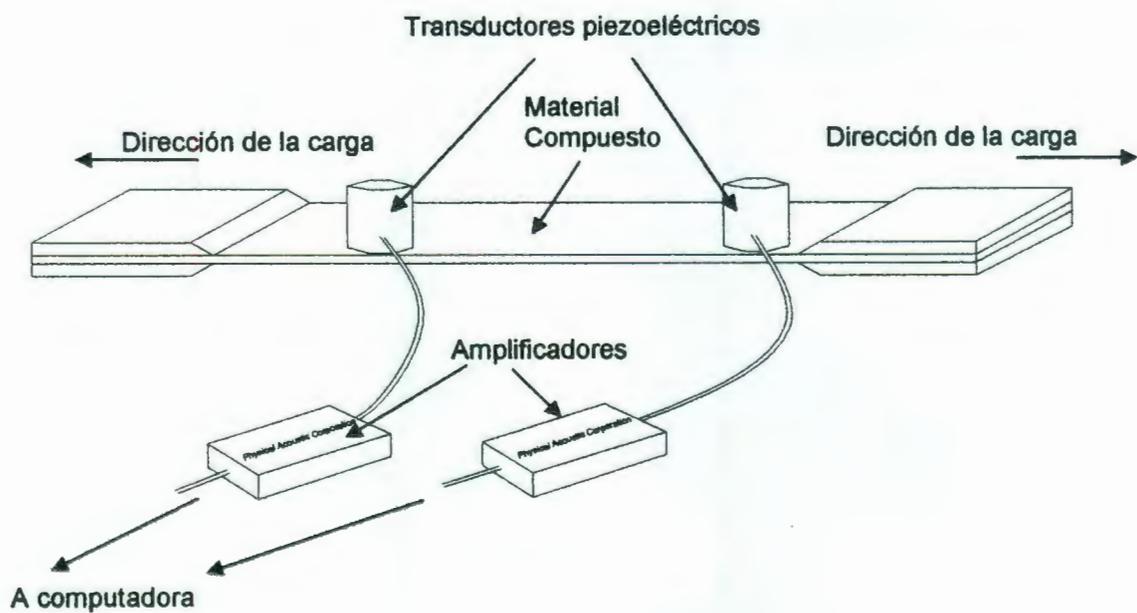


Figura 3.10 Ilustración esquemática del monitoreo y adquisición de datos del sistema de emisión acústica.

3.7.3 PRUEBAS DE TENSION.

3.7.3.1 BARRAS CILÍNDRICAS.

La resistencia a la tensión de las barras cilíndricas se evaluó a los diferentes tiempos y humedades relativas (ver sección 3.5.1). La prueba se realizó a una velocidad de carga de 0.5 mm/min [40]. Esta prueba, además de medir la resistencia a la tensión, se utilizó para medir el módulo elástico de las barras cilíndricas.

3.7.3.2 LAMINADOS.

La resistencia a la tensión de los laminados se evaluó a los diferentes tiempos y humedades relativas (ver sección 3.5.2). La prueba se realizó a una velocidad de carga de 2 mm/min [37]. Esta prueba, además de medir la resistencia a la tensión, se utilizó para medir el módulo elástico de los laminados.

3.7.4 PRUEBAS DE FATIGA.

El material compuesto se sometió a fatiga durante un millón de ciclos, lo cual, se determinó en base a pruebas realizadas para observar la respuesta de la resistencia a la flexión del material compuesto al someterlo a diferentes números progresivos de ciclos (ver figura 4.6). Esta prueba se realizó a temperatura ambiente con una frecuencia de 5 Hz usando una configuración de carga de viga en cantilever (figura 3.11 a), con una longitud de claro entre apoyo y punto aplicación de fuerza de 9 cm. Esta prueba se realizó en base a la norma ASTM D671-71 [41]. Una vez fatigado, se determinó la resistencia a la flexión en la zona de empotramiento (figura 3.11 b) del material compuesto utilizando una configuración de viga en modo de flexión en tres puntos. La resistencia a la flexión se determinó en la zona de empotramiento debido a que es en esta región donde existe una mayor concentración de esfuerzos, y por lo tanto el material compuesto sufrirá ahí mayores daños. La cantidad de muestras utilizadas se resumen en la tabla VII. Esta prueba se realizó a una velocidad de carga de 0.5 mm/min [41].

Tabla VII Resumen de las muestras de material compuesto, utilizadas en los diferentes ciclos.

Número de ciclos	5×10^4	1×10^5	3×10^5	5×10^5	1×10^6
Número de muestras	5	5	5	5	5

Una vez conocido el comportamiento de los materiales compuestos en condiciones normales de temperatura y humedad (temperatura y humedad que existía en el laboratorio al momento de realizar la prueba) se procedió a evaluar a los materiales compuestos, expuestos a las diversas condiciones de tiempo y humedad relativa (ver sección 3.5.1) con el procedimiento previamente descrito.

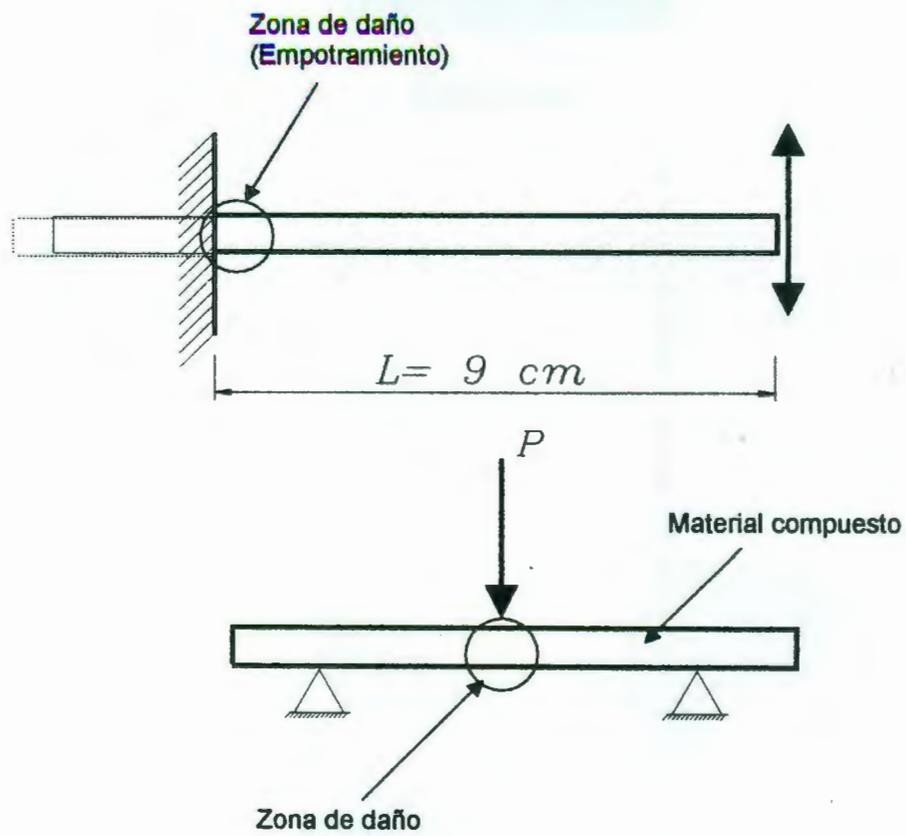


Figura 3.11 a) Material compuesto sometido a fatiga en modo de viga en cantilever con carga en el extremo libre. b) Viga en modo de flexión en tres puntos.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 BARRAS CILÍNDRICAS.

4.1.1 FRACCIÓN VOLUMÉTRICA.

En la tabla VIII se presentan los resultados obtenidos de la cuantificación de la fracción volumétrica de fibras, espacios vacíos y matriz en el material compuesto. Estas fueron determinadas con las ecuaciones 4 y 5 (sección 3.4). Como un ejemplo, se presentan los datos de una muestra de material compuesto utilizada en los cálculos de las ecuaciones 4 y 5.

$w_f = 0.125$ g; $w_m = 0.0693$ g; $w_c = 0.1943$ g; $\rho_f = 1.78$ g/cm³; $\rho_m = 1.265$ g/cm³; $\rho_c = 1.54$ g/cm³.

Sustituyendo los datos en las ecuaciones 4 y 5 obtenemos:

$$V_f = \frac{(1.265 \text{ g/cm}^3)(0.125 \text{ g})}{(1.78 \text{ g/cm}^3)(0.0693 \text{ g}) + (1.265 \text{ g/cm}^3)(0.125 \text{ g})} \approx 0.56$$

$$V_v = 1 - \frac{\left(\frac{0.125 \text{ g}}{1.78 \text{ g/cm}^3} + \frac{0.0693 \text{ g}}{1.265 \text{ g/cm}^3} \right) 1.54 \text{ g/cm}^3}{0.1943 \text{ g}} \approx 0.009$$

Donde V_f es la fracción volumétrica de las fibras, V_v es la fracción volumétrica de espacios vacíos, ρ_m es la densidad de la matriz, ρ_f es la densidad de las fibras, ρ_c es la densidad del material compuesto (referirse a la sección 3.4), w_f es el peso de las fibras, w_m es el peso de la matriz y w_c es el peso del material compuesto.

Tabla VIII. Resultados obtenidos de la cuantificación de la fracción volumétrica de fibra, matriz y espacios vacíos para las barras cilíndricas.

Porcentaje en volumen de Fibra (%)	Porcentaje en volumen de Matriz (%)	Porcentaje en volumen de espacios vacíos (%)
56	44.6	0.4

Estos resultados se obtuvieron después de haber tomado 3 muestras de cada lote, las cuales se tomaron de 3 lotes diferentes. El total de muestras por lote fue de 8. Los resultados obtenidos de las muestras de cada lote se promediaron. El promedio del diámetro obtenido fue de 0.8 mm con desviación estándar de 0.04 mm. El diámetro del dado que se utilizó para quitar el excedente de resina fue de 0.8 mm, con una longitud de 25 mm. Esto se obtuvo con base a pruebas preliminares realizadas con el objetivo de obtener una fracción de volumen de fibras mayor al 50%.

4.1.2 EXPOSICIÓN HIGROSCÓPICA.

En la figura 4.1 se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de absorción para humedades de 25, 55 y 95% a una temperatura de 25°C. Estas mediciones de absorción de humedad se realizaron para el material compuesto elaborado con las fibras de carbón tratadas y no tratadas, respectivamente. El porcentaje de humedad absorbida fue calculado con la ecuación 7 (sección 3.5).

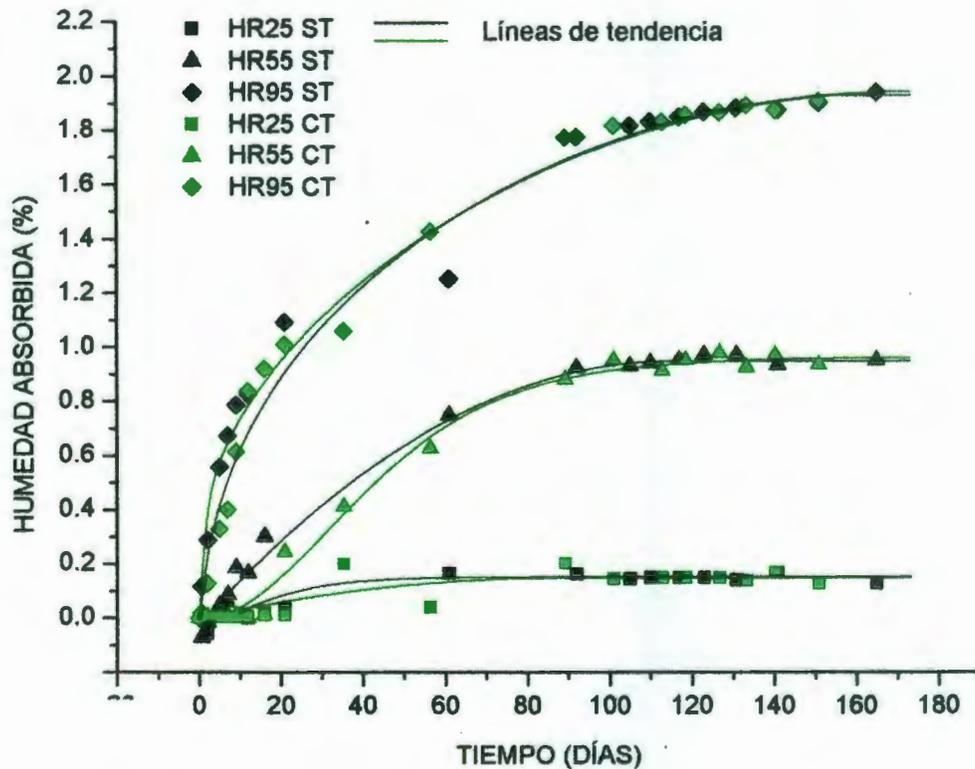


Figura 4.1 Absorción de humedad en el material compuesto en forma de barra cilíndrica con tratamiento (CT) y sin tratamiento (ST). HR25 ST, HR55 ST, y HR95 ST denotan humedades relativas de 25, 55 y 95% sin tratamiento, respectivamente. HR25 CT, HR55 CT y HR95 CT denotan humedades relativas de 25, 55 y 95% de humedad relativa con tratamiento, respectivamente.

En las mediciones realizadas a los materiales compuestos expuestos a los distintos valores de humedad relativa elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento y con tratamiento, no se observaron diferencias significativas en absorción de humedad, tal como se puede observar en la figura 4.1. En los materiales expuestos a 95% de humedad relativa se observaron incrementos rápidos en el proceso de absorción en períodos cortos de tiempo. Esta velocidad de absorción disminuyó, continuando el incremento en forma gradual hasta llegar a un pseudoequilibrio.

El material compuesto expuesto a 55% de humedad relativa mostró una velocidad de absorción gradual de la humedad absorbida hasta llegar a un estado de saturación y estabilización. Las ganancias máximas de absorción de humedad registradas durante los 125 días de exposición fueron de 0.92% y 0.95% para las probetas elaboradas con las fibras de carbón con tratamiento y sin tratamiento respectivamente. En las probetas expuestas a 25% de humedad relativa no se observaron incrementos significativos de absorción de humedad durante los 125 días que estuvieron expuestas, registrándose una absorción máxima de 0.14% y 0.15% para probetas elaboradas con las fibras de carbón con tratamiento y sin tratamiento respectivamente.

Diferentes autores [4, 42] han reportado un comportamiento similar, y es atribuido a que:

- 1) la humedad absorbida primero ocupa el volumen libre, es decir, las moléculas no-enlazadas están contenidas en el volumen libre y son relativamente libres de viajar a través de cavidades y no causan hinchamiento.

- 2) el agua llega a enlazarse en la red, causando hinchamiento, el cual, cuando es inducido por la humedad puede reducir la unión mecánica entre la fibra y la matriz que se genera durante el enfriamiento debido a la diferencia en expansión térmica entre los dos materiales constituyentes. De este modo, el hinchamiento podría causar cambios significativos en el estado de esfuerzos internos en la región interfacial.

- 3) el agua entra a las regiones densamente entrecruzadas.

Esta absorción de humedad observada en el sistema resina epóxica-fibra de carbón puede ser atribuida en gran medida a la afinidad del agua por grupos funcionales específicos de la resina epóxica curada, de naturaleza altamente polar, ya que el agua es una molécula altamente polar, y la interacción del agua con el grupo epoxi incrementa la absorción y retarda la cinética del transporte [43].

Soles y Yee [6] identificaron tres posibles uniones del hidroxil de una resina epóxica curada con el hidrógeno, tal y como se puede observar en la figura 4.2. Estas posibles uniones son:

1) unión N...HO, es un enlace intermolecular en el cual el hidrógeno del hidroxilo se une con las aminas terciarias en la unión de entrecruzamiento. Tomando en consideración las interacciones ácido-base, esta unión debería resultar en un enlace más fuerte.

2) unión O...HO, es también un enlace de hidrógeno intermolecular entre el hidrógeno del hidroxil y el oxígeno del éter más cercano.

3) unión OH...OH, es un enlace de hidrógeno entre dos hidroxilos.

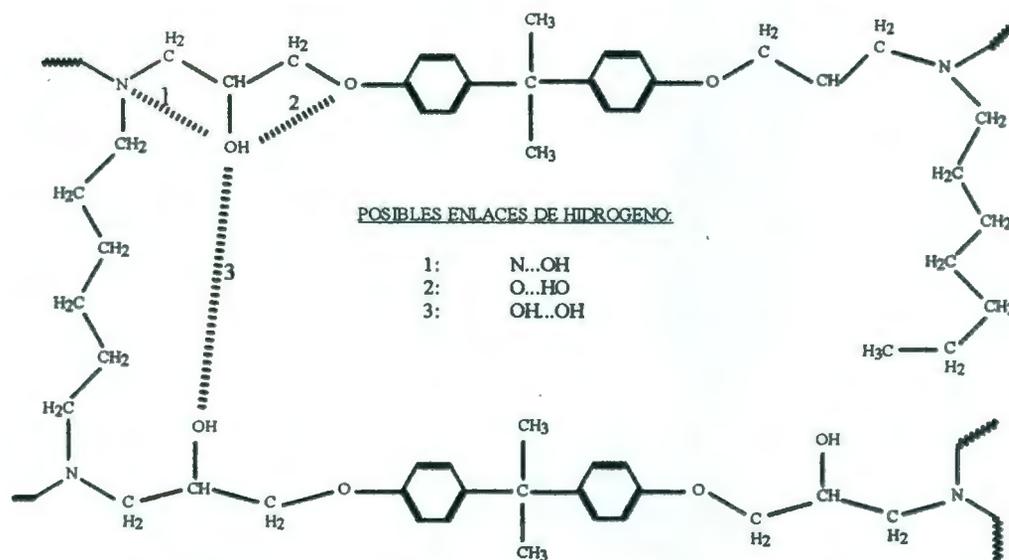


Figura 4.2. Esquema de las posibles uniones del hidroxil de una resina epóxica con el hidrógeno [6].

4.1.3 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO.

En la figura 4.3 se presentan los resultados de las mediciones del módulo de almacenamiento en función de la humedad absorbida realizados a los materiales compuestos luego de haber sido sometidos a degradación higroscópica. El módulo de almacenamiento esta relacionado a la rigidez de un material. Estas mediciones se realizaron a las probetas elaboradas con las fibras de carbón sin y con tratamiento.

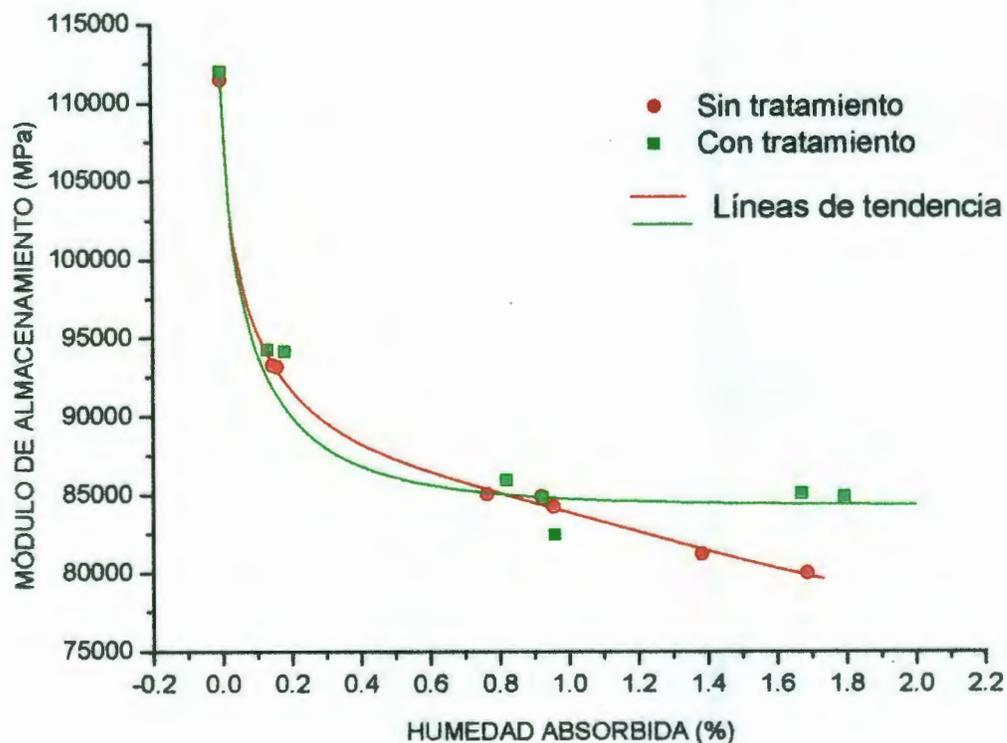


Figura 4.3 Resultados de las mediciones del módulo de almacenamiento realizadas al material compuesto después de someterse a degradación higroscópica.

El material compuesto elaborado con las fibras de carbón sin tratamiento superficial presentó una disminución progresiva de rigidez cuando fue absorbiendo humedad. El material compuesto elaborado con las fibras de carbón con

tratamiento superficial presentó una disminución abrupta al inicio del proceso de absorción, y conforme fue progresando la absorción de humedad en el material, la rigidez exhibió cierta estabilidad. Al comparar los dos comportamientos del material compuesto se observó un mejor desempeño, en cuanto a los niveles de rigidez alcanzados por el material con la fibra de carbón tratada ante ambientes de humedad cercanos a la saturación. Lo anterior es debido a que el silano crea una unión interfacial más fuerte entre fibra y matriz. Chateauminois [44] y colaboradores encontraron que la pérdida en propiedades mecánicas en las etapas iniciales del proceso de difusión se debe a la difusión de las moléculas de agua a través de la resina epóxica y no a la degradación interfacial, y que existen zonas más plastificadas que otras. En las etapas cercanas a la saturación se observaron disminuciones en los niveles de rigidez en los materiales compuestos elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial. Diversos autores [44] han atribuido lo anterior a desprendimiento y cambios morfológicos en la interfase.

4.1.4 PROPIEDADES MECÁNICAS.

Los resultados del análisis de las propiedades mecánicas del material compuesto después de someterlo a degradación higroscópica son graficados en función de la humedad absorbida, tal como se muestra en las figuras 4.4 y 4.5. Las propiedades mecánicas analizadas fueron resistencia a la tensión y módulo de elasticidad.

Los resultados del análisis de resistencia a la tensión (figura 4.4) de los materiales compuestos elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial exhibieron disminuciones desde el inicio de las etapas de absorción, la cual continuó con una razón de cambio menor que al inicio.

El material compuesto elaborado con las fibras de carbón con tratamiento sufrió una disminución de su resistencia a la tensión al inicio de las etapas de absorción y hasta 0.15% de absorción de humedad. En etapas posteriores a 0.15% de absorción de humedad se observó que la pérdida en resistencia fue prácticamente la misma, es decir no se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas.

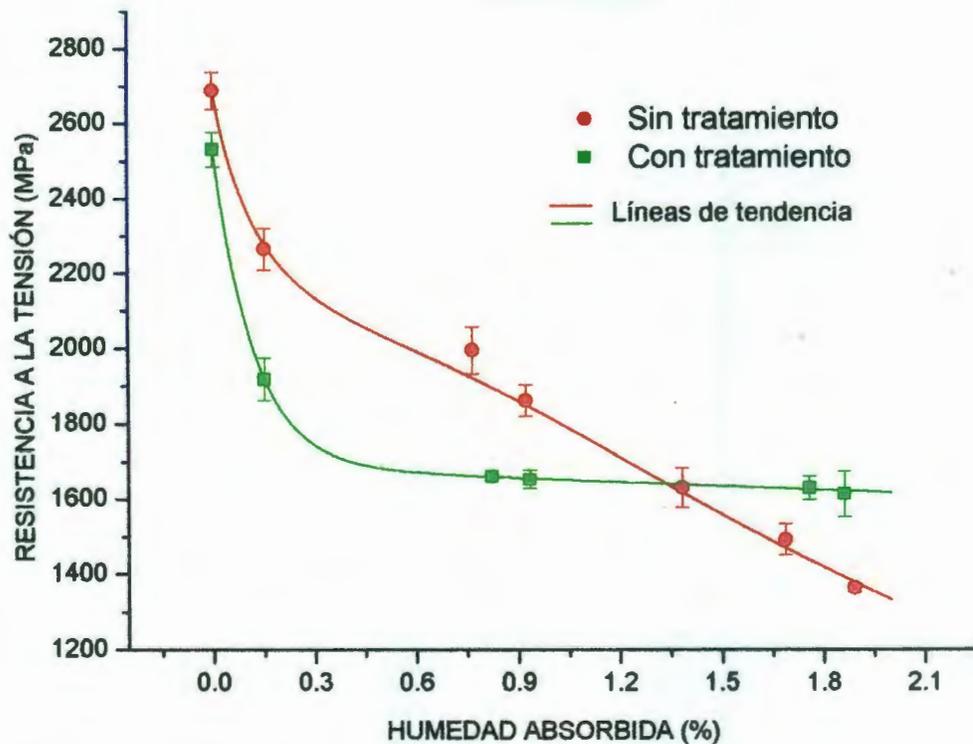


Figura 4.4 Resultado de las mediciones de resistencia a la tensión realizadas al material compuesto después de sufrir degradación higroscópica.

El material compuesto elaborado con las fibras de carbón con tratamiento superficial tuvo un mejor comportamiento en cuanto a su resistencia a la tensión en ambientes de humedad en los cuales el material presentaba saturación. Este comportamiento de su resistencia observado se debe en gran medida al mejoramiento interfacial debido al agente acoplante ya que esta región es la responsable de transmitir la carga de la matriz a la fibra, lo cual contribuye en gran parte a la resistencia del compuesto.

El material compuesto elaborado con las fibras de carbón sin tratamiento superficial exhibió deficiencia, en su comportamiento en cuanto a su resistencia a la tensión, en ambientes de humedad en el cual el material se encontraba en un alto nivel de saturación de humedad. Este pobre comportamiento observado de su

resistencia a la tensión se debe a la plastificación de la matriz por efecto de la absorción de humedad y posiblemente, por la degradación de la interfase.

El análisis del módulo de elasticidad (ver figura 4.5) realizado al material compuesto elaborado con las fibras de carbón sin tratamiento superficial exhibieron disminuciones desde el inicio de las etapas de absorción hasta 0.16% de humedad absorbida. Posteriormente, la disminución del módulo elástico continuó con una razón de cambio menor que al inicio.

El análisis del módulo de elasticidad realizado al material compuesto elaborado con las fibras de carbón con tratamiento superficial exhibieron decrementos estadísticamente significativos durante las etapas iniciales del proceso de difusión y hasta 0.8% de humedad absorbida. A contenidos de humedad mayores al 0.8% de humedad absorbida el material tuvo un comportamiento, en cuanto a rigidez, de cierta estabilidad. Es decir no se observó variación significativa en el módulo de elasticidad.

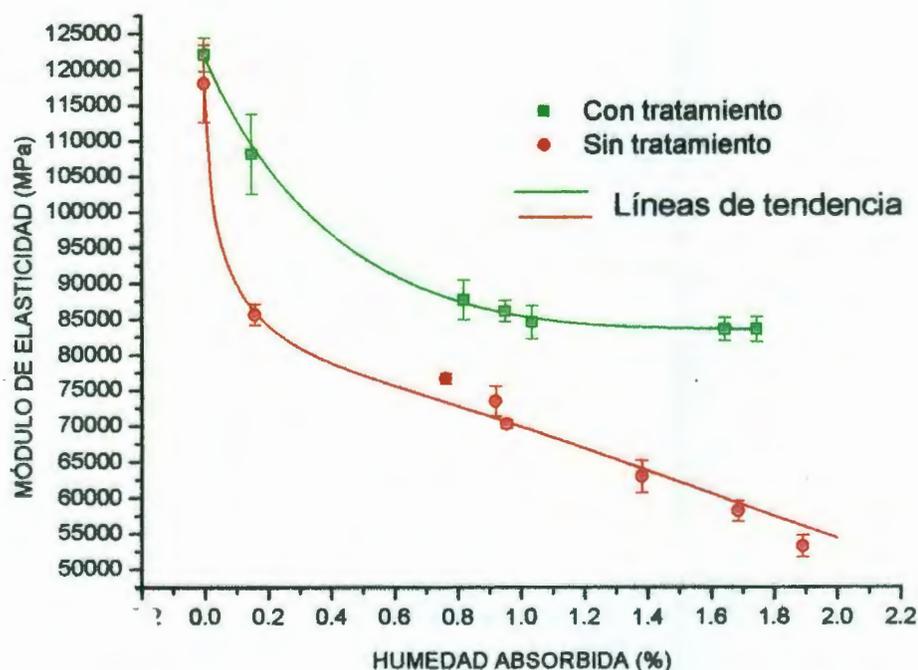


Figura 4.5 Comportamiento del módulo elástico con respecto a la humedad absorbida para el material compuesto con la fibra tratada y no tratada, respectivamente.

El comportamiento observado en la figura 4.5 es similar (en la tendencia de la rigidez en función de la humedad) al observado en las pruebas realizadas, en el analizador mecánico dinámico, a los materiales compuestos para observar el efecto de la humedad en la matriz del material compuesto (ver figura 4.3). Esto sugiere que el material elaborado con las fibras tratadas mejora su desempeño en ambientes de alta humedad. Diversos autores [2, 45] han observado este comportamiento al inicio de absorción atribuyéndole la disminución del módulo elástico del material compuesto a la plastificación de la matriz por efectos de la interacción de la humedad absorbida en la resina epóxica.

El mejoramiento observado en las propiedades mecánicas se debe a que las moléculas bifuncionales del silano (3-gilidoxi propil trimetoxi silano) actúan como unión entre la resina y la fibra formando una unión química con la superficie de la fibra a través de un puente siloxano, mientras su grupo organofuncional une al polímero. Esa co-reactividad con la fibra y el polímero vía enlace covalente primario da continuidad molecular a través de la región interfacial del compuesto. La microestructura del agente acoplante puede ser afectada por varios factores. Los factores que pueden ser afectados son: la estructura del silano; su organofuncionalidad; acidez; condiciones de secado y homogeneidad, la topología y la composición química de la superficie de la fibra. Cuando las fibras tratadas son secadas, una condensación reversible ocurre entre el silanol y los grupos OH de la superficie de la fibra, formando una capa de polisiloxano, el cual es unido a la superficie de la fibra. Cuando la superficie de la fibra es cubierta con el silano y está en contacto con la resina, los grupos epóxicos del silano reaccionan con la resina epóxica, formando una unión covalente estable con el polímero.

Una vez que todas esas reacciones ocurren, el silano funciona como un puente de unión entre la fibra y la resina con una cadena fuerte de enlace primario y por ello el tratamiento de la fibra con el silano mejora significativamente la adhesión interfacial y por lo tanto las propiedades mecánicas del material compuesto [46, 47].

La penetración de humedad en el material compuesto es conducida por difusión. Este mecanismo involucra directamente la difusión de la humedad en la matriz. Existen reportes [48] de otros mecanismos involucrados en este proceso. Tales mecanismos son la capilaridad y el transporte de microgrietas. El mecanismo de capilaridad involucra el flujo de moléculas de agua a lo largo de la interfase fibra-matriz, seguido por difusión de la interfase hacia la resina. El transporte de humedad por microgrietas involucra flujo y almacenaje de agua en ellas y otras formas de micro daños.

4.1.5 PROPIEDADES MECANICAS DE MUESTRAS SOMETIDAS A FATIGA.

En la figura 4.6 se presenta el comportamiento del material compuesto elaborado con las fibras de carbón sin tratamiento y con tratamiento sometido a un número programado de ciclos expuestos a temperatura ambiente. Este análisis se realizó con el objeto de conocer la respuesta de la resistencia a la flexión del material compuesto en función del número de ciclos. El comportamiento observado fue la disminución de la resistencia a la flexión del material compuesto cuando se le sometió a un número mayor de ciclos.

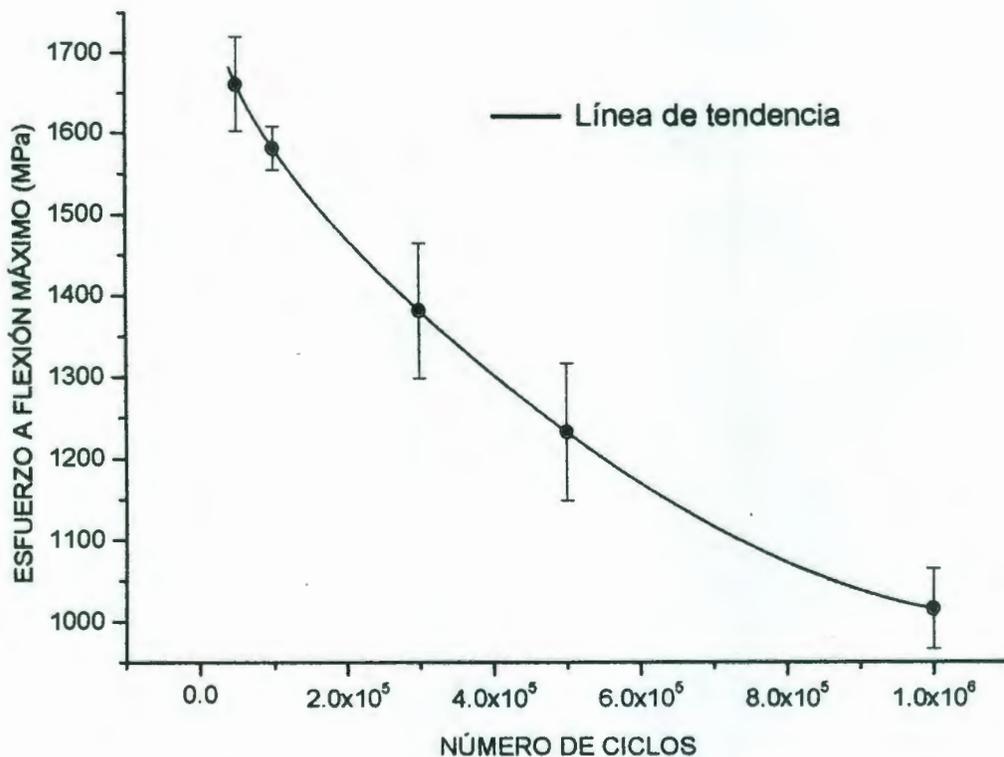


Figura 4.6 Comportamiento de la respuesta del material compuesto al someterlo un número programado de ciclos.

El material compuesto fue expuesto a degradación higroscópica y sometido a un proceso de fatiga de un millón de ciclos. Posteriormente se realizaron pruebas a flexión para medir la pérdida en resistencia debido a la degradación por la absorción de humedad y la degradación por fatiga cíclica. Los resultados que se obtuvieron son presentados en la figura 4.7.

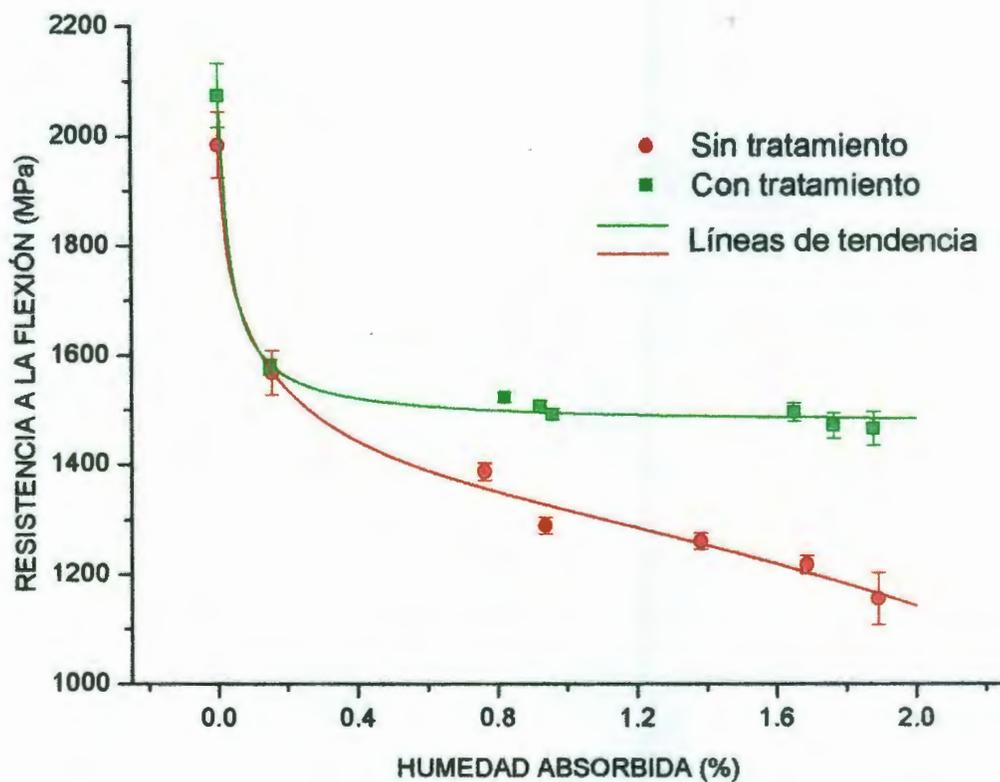


Figura 4.7. Gráfica del comportamiento del material compuesto después de someterlo a degradación higroscópica y fatiga cíclica.

La resistencia a la flexión para los especímenes elaborados con las fibras sin tratamiento exhibió decrementos abruptos al inicio de las etapas de absorción (hasta 0.18% de humedad absorbida). Posterior a 0.18% de humedad absorbida,

el material compuesto continuó descendiendo con una tasa de variación menor que al inicio. El material compuesto elaborado con las fibras de carbón con tratamiento superficial exhibió una tasa de variación decreciente al inicio de la absorción y posteriormente se observó una tendencia a estabilizarse cuando el material se encontraba a niveles significativos de humedad (alrededor de 2% de humedad absorbida).

La pérdida de la resistencia a la flexión al inicio de las etapas de absorción se debe a la formación de microgrietas generadas por la carga cíclica aplicada originadas por las diferencias de propiedades elásticas entre las dos fases. La interfase entre los constituyentes estaría propensa a agrietamiento debido a la concentración de esfuerzos y a los esfuerzos residuales generados durante el proceso de elaboración de los materiales compuestos. En una viga en cantilever sometido a carga cíclica continua los esfuerzos generados son en compresión y tensión, y viceversa.

La disminución de la resistencia a flexión se debe principalmente:

- 1) a la plastificación de la resina epóxica por efecto de la absorción de vapor de agua. Las disminuciones progresivas sugieren que se debe a la plastificación de la resina epóxica debida a las moléculas de agua dentro de la cadena del polímero, y a las degradaciones inducidas físicamente y químicamente.
- 2) a los daños causados por el esfuerzo cíclico a la que fue sometido el material compuesto. Cuando el material compuesto unidireccional es cargado en compresión, la falla toma lugar cuando las fibras alcanzan su resistencia a compresión o, alternativamente, las fibras pueden pandearse y fallar en flexión [49].

La circunferencia alrededor de las fibras experimenta altos niveles de deformación a tensión o compresión. Cuando la fibra se fractura las grietas inician y crecen, por lo que el límite de fatiga es definido por la matriz del material. A deformaciones grandes, los daños ocurren a través del rompimiento de la fibra, agrietamiento de la matriz y falla bajo cortante interfacial. Esto puede ser debido al dominio de compresión y pandeo en el material compuesto [50, 51].

En el material compuesto elaborado con las fibras tratadas se observa una etapa inicial en la cual se nota una pérdida del esfuerzo a flexión debida a la absorción de vapor de agua de la resina epóxica. En esta etapa las moléculas de agua migran a las regiones de menor entrecruzamiento en la red de la resina epóxica y posteriormente a las regiones de mayor entrecruzamiento [5]. Tomando en consideración la impermeabilidad [52] de las fibras de carbón, la pérdida en la resistencia a la flexión se debe a la difusión molecular de vapor de agua en la red de la resina epóxica y no a la degradación interfacial [45]. La absorción de vapor de agua se relaciona con el tamaño molecular de las cavidades dentro la matriz y con la afinidad polímero-agua. Existen dos estados del agua absorbida por el sistema epóxico: el agua libre, que llena los espacios vacíos y no causan hinchamiento; y el agua unida a los hidrógenos que, por otro lado, causan hinchamiento en el polímero. La cantidad del cambio de volumen debido a al hinchamiento inducido por la humedad es significativamente menor que el volumen de humedad absorbida, indicando que una gran porción del agua absorbida reside en los espacios vacíos. Aunque las aminas y los grupos hidroxilo en resinas epóxicas tienen una fuerte afinidad al agua, no todos esos grupos polares atraen moléculas de agua. Eso es debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre esos grupos polares en la cadena del polímero. Es aceptado que la polaridad del polímero afecta la difusión de agua [1, 53, 54].

En la etapa intermedia se observa que la absorción de vapor de agua continúa efectuándose en el material y la pérdida en la resistencia a la flexión se mantiene, siendo prácticamente la misma. Esto sugiere que el tratamiento superficial al que fueron sometidas las fibras de carbón mejora las propiedades interfaciales, ya que en esta región es donde ocurre la transferencia de esfuerzos entre la matriz y la fibra. La carga cíclica a la que son sometidos los materiales compuestos genera fricción en la interfase fibra/matriz debido a la diferencia de propiedades entre los materiales constituyentes, por lo que la interfase fibra/matriz sufre degradación. La degradación generada por la fricción, debilita la interfase

fibra/matriz. Por consiguiente, en un material compuesto con una interfase débil ocurrirá desprendimiento fibra/matriz [55].

Los materiales compuestos de fibra de carbón y resina epóxica como matriz, sufren degradación en su interfase por efecto de su exposición a la humedad. Drzal y colaboradores [7] han demostrado que esta degradación puede ser reversible (la temperatura de transición vítrea disminuye por la absorción de humedad, y retoma cuando la humedad absorbida es retirada) o irreversible (las propiedades mecánicas disminuyen por la absorción de humedad, y no retoman cuando la humedad absorbida es retirada).

4.2 LAMINADOS.

4.2.1 FRACCIÓN VOLUMÉTRICA.

En la tabla IX se presentan los resultados obtenidos de la cuantificación de la fracción volumétrica de fibras, espacios vacíos y matriz en el material compuesto. Estas fracciones volumétricas fueron determinadas con las ecuaciones 4 y 5 (sección 3.4). Los cálculos se realizaron de manera similar a los de la sección 4.1.1.

Tabla IX. Resultados de cuantificación volumétrica de fibra, matriz y espacios vacíos de los laminados.

Porcentaje en volumen de Fibras (%)	Porcentaje en volumen de Matriz (%)	Porcentaje en volumen de Vacíos (%)
33	66.7	0.3

Estos resultados se obtuvieron después de haber tomado 3 muestras de cada lote, las cuales se tomaron de 3 lotes diferentes. El total de muestras por lote fue de 5. Los resultados obtenidos de las muestras de cada lote se promediaron.

El procedimiento llevado a cabo para la cuantificación de la fracción de volumen de fibras fue el de degradación de la matriz. Este procedimiento se realizó según la norma ASTM D3171 [36].

4.2.2 EXPOSICIÓN HIGROSCÓPICA.

En la figura 4.8 se presentan los resultados obtenidos del muestreo que se le realizó a los laminados sometidos a degradación higroscópica. Como se observa en la gráfica, la absorción de humedad de los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento y con tratamiento presenta un comportamiento muy similar.

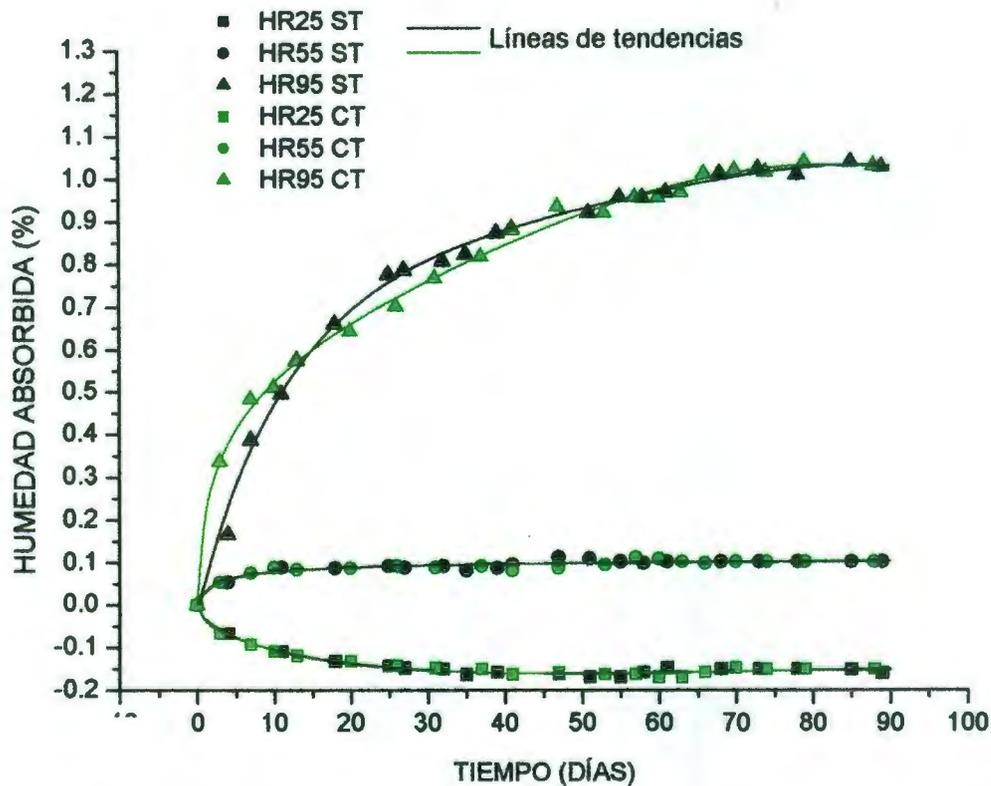


Figura 4.8 Absorción de humedad en los laminados sometidos a degradación higroscópica. HR25 ST, HR55 ST y HR95 ST denotan porcentajes de humedades relativas de 25, 55 y 95% sin tratamiento respectivamente. HR25 CT, HR55 CT y HR95 CT denotan porcentajes de humedades relativas de 25, 55 y 95% con tratamiento respectivamente.

Los laminados expuestos a 95% de humedad relativa tuvieron incrementos rápidos en las etapas iniciales del proceso de absorción, disminuyendo esta rapidez en etapas posteriores hasta llegar a un pseudoequilibrio. Se ha observado [4, 42] que este comportamiento se debe a que:

i) la humedad absorbida primero ocupa el volumen libre, es decir, las moléculas no-enlazadas están contenidas en el volumen libre y son relativamente libres de viajar a través de cavidades y no causan hinchamiento.

ii) el agua llega a enlazarse en la red, causando hinchamiento. El hinchamiento podría causar cambios significativos en el estado de esfuerzos internos en la región interfacial.

iii) el agua penetra a las regiones densamente entrecruzadas.

Las mediciones realizadas a los laminados expuestos a 55% de humedad relativa registraron ligeros incrementos manteniéndose así prácticamente todo el tiempo de exposición.

Las mediciones realizadas a los materiales expuestos a ambientes de 25% de humedad registraron disminuciones en el contenido de humedad dentro del material (se fue secando), registrándose los decrementos más significativos durante los primeros 30 días. Posteriormente se observó un equilibrio durante el resto del tiempo de exposición.

La elaboración de los laminados (ver sección 3.3.2) duró entre 3 y 4 días. Debido a esto, los laminados permanecieron expuestos a temperatura ambiente durante este tiempo. Esto provocó que absorbieran humedad del medio ambiente, la cual oscilaba entre 55 y 60% de humedad relativa. Esta absorción de humedad se reflejó en las curvas de absorción (figura 4.8) de los laminados expuestos a 25 y 55% de humedad relativa, en las cuales se observa una ligera ganancia de humedad (aproximadamente 0.1% de humedad absorbida) en los laminados expuestos a 55% de humedad relativa y pérdida de humedad en los laminados expuestos a 25% de humedad relativa.

4.2.3 PROPIEDADES MECÁNICAS.

En las figuras 4.9 y 4.10 se presentan los resultados de las mediciones de propiedades mecánicas realizadas a los laminados después de someterlos a degradación higroscópica.

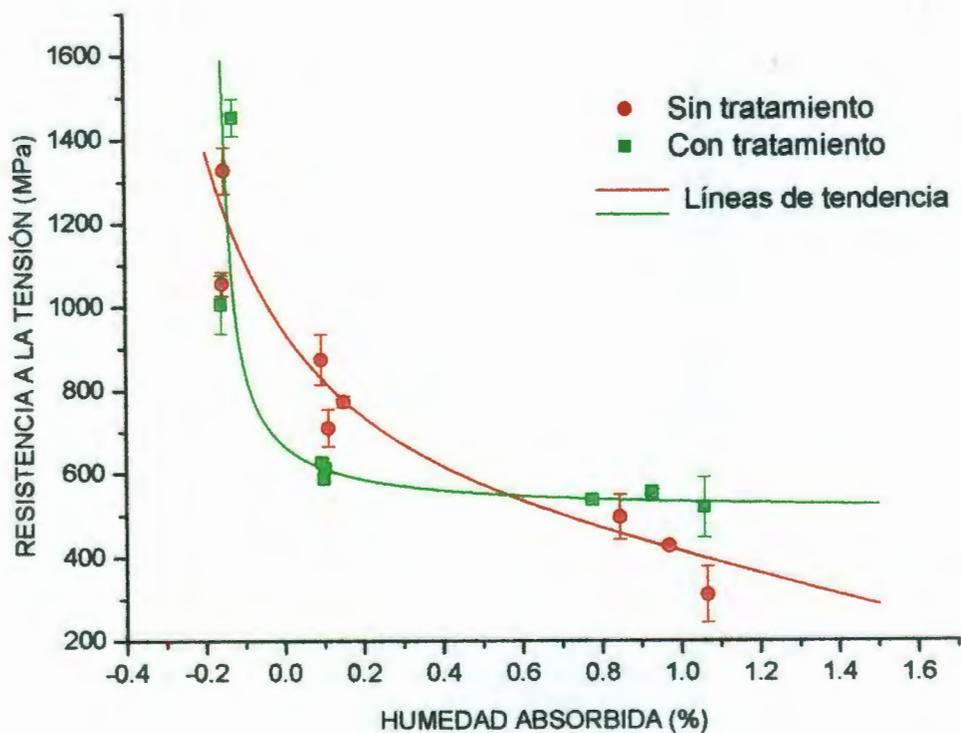


Figura 4.9 Resultado de las mediciones de resistencia a la tensión realizada a los laminados después de que fueron sometidos a degradación higroscópica.

En las mediciones de resistencia a la tensión realizadas a los laminados elaborados con las fibras tratadas se observó una disminución estadísticamente significativa al inicio del proceso de absorción y hasta 0.1% de humedad absorbida. En contraste, los laminados elaborados con las fibras no tratadas tuvieron un comportamiento descendente durante el mismo intervalo. Posteriormente, los laminados elaborados con las fibras tratadas no presentaron diferencia significativa en su resistencia a la tensión con la humedad absorbida, en contraste con los laminados elaborados con las fibras no tratadas que continuaron con la disminución de la resistencia a la tensión con la absorción de humedad.

En la figura 4.10 se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de módulo de elasticidad efectuados a los laminados. En estas mediciones se observó que los laminados elaborados con las fibras tratadas exhibieron decrementos al inicio de las etapas de absorción y hasta 0.1% de humedad absorbida con diferencias significativas en su módulo de elasticidad. Los laminados elaborados con las fibras no tratadas experimentaron decrementos al inicio y en etapas en las cuales el material contenía cantidades significativas de humedad. Posteriormente en los laminados elaborados con las fibras tratadas no se observaron diferencia significativa en etapas en la cual los laminados contenían cantidades significativas de humedad. Por otro lado, los laminados elaborados con las fibras no tratadas continuaron con decrementos estadísticamente significativos con tasas de variación menor a las mostradas al inicio de la absorción.

Los valores negativos de absorción de humedad de los laminados se explican en la sección 4.2.2.

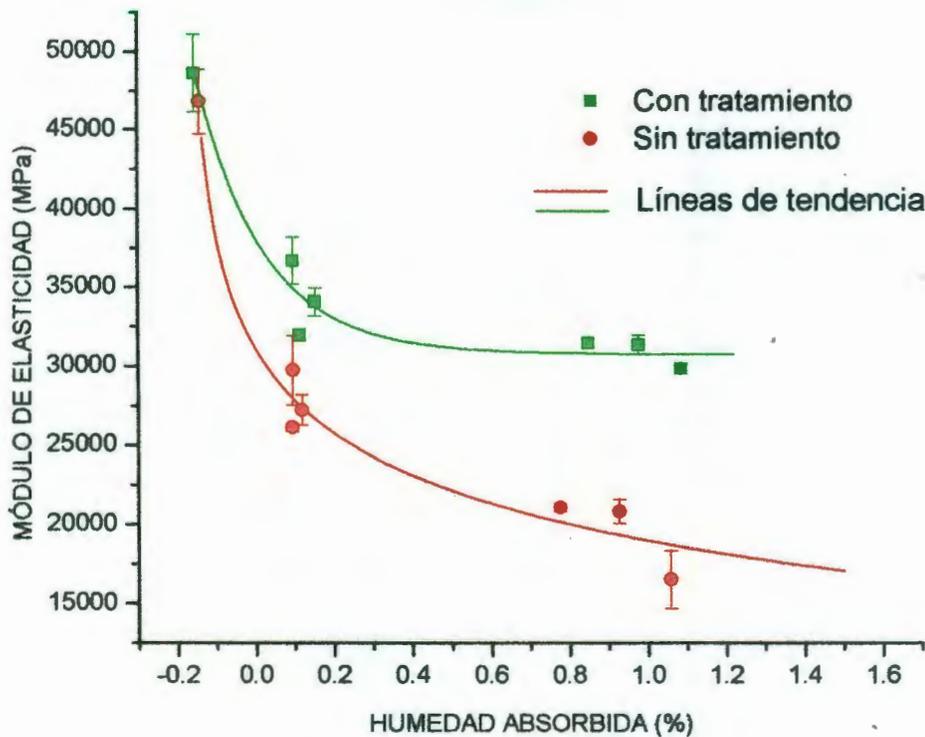


Figura 4.10 Resultados de las mediciones del módulo de elasticidad realizados a los laminados después de someterlos a degradación higroscópica.

El módulo elástico y la resistencia a la tensión del material compuesto son dominados por los parámetros mecánicos de la fibra. Se ha observado en las pruebas que las propiedades mecánicas del laminado disminuyen al estar en contacto con la humedad. Un material compuesto consta de tres fases: la matriz, la interfase y la fibra. Al estar el laminado expuesto a humedad, dos de las tres fases se ven afectadas principalmente: la matriz y posiblemente la interfase. La fibra no es afectada ya que es impermeable al agua. La contribución de cada fase se ve reflejada en la resistencia del material compuesto, si la matriz y/o interfase son degradadas por efecto de la exposición a la humedad, la resistencia del

material compuesto se verá disminuida ya que no existe una buena transferencia de cargas desde la matriz a la fibra por medio de la interfase. Ahora bien, si la unión interfacial es mejorada con un agente acoplante existirá una mejor adhesión interfacial entre la fibra y la matriz; y como consecuencia, las propiedades mecánicas del material compuesto se verán mejoradas en condiciones de humedad significativas. Estos comportamientos se pueden observar en las figuras 4.9 y 4.10, en donde se comparan las propiedades mecánicas de los laminados elaborados con las fibras de carbón no tratadas y tratadas. Las disminuciones en las propiedades mecánicas observadas en las etapas iniciales del proceso de difusión involucran principalmente la difusión molecular del agua en la red de la resina epóxica. Por esto, al ser afectada la matriz por efecto del agua, disminuye su rigidez y como consecuencia el módulo elástico del material compuesto decrece también.

Es razonable suponer que la resistencia al corte interfacial es el resultado de un número de factores que contribuyen a que ocurra la adhesión entre la fibra y la matriz. Estos factores posiblemente incluyan uniones químicas, fuerzas secundarias de atracción (van der Waals, puentes de hidrogeno, interacciones ácido-base, etc.), fuerzas de atracción térmicas residuales debido a las diferencias de contracción y fricción mecánica entre la fibra y la matriz. La humedad puede penetrar en el laminado por procesos de difusividad o capilaridad. El primero involucra difusión directa de las moléculas de agua en la matriz, mientras que el mecanismo de capilaridad depende del movimiento de las moléculas de agua a lo largo de la región interfacial fibra-matriz, seguida por difusión desde la interfase hacia la resina. En la degradación de la resistencia al esfuerzo cortante en los laminados expuestos a humedad no están involucrados todos los tipos de fuerzas que componen la resistencia al cortante interfacial.

La resistencia a esfuerzos cortantes de la resina epóxica es sabido que disminuye substancialmente en degradación higroscópica. Esto podría cambiar la falla local de la interfase y producir falla cohesiva en la resina epóxica, particularmente en materiales compuestos que tienen una adhesión interfacial mas

alta debida al tratamiento superficial a la que fue sometida la fibra. La falla cohesiva en la resina dificultaría el aislamiento de los efectos de la exposición a la humedad sobre la resistencia de la unión interfacial fibra/matriz.

Umesh Gaur y Bernard Millar [56] en estudios de difusión realizados observaron que las reducciones en períodos cortos de tiempo se debieron a procesos relacionados con difusión y capilaridad.

4.2.4 EMISIÓN ACÚSTICA.

Las pruebas de emisión acústica se realizaron con el objeto de conocer los mecanismos de falla en los laminados elaborados con las fibras de carbón sin y con tratamiento superficial. Los resultados de los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial se presentan en las figuras 4.11, 4.13 y 4.15. Los resultados de los laminados elaborados con las fibras de carbón con tratamiento superficial se presentan en las figuras 4.17, 4.19 y 4.21.

El análisis de los mecanismos de falla en los laminados se realizó midiendo la duración del evento acústico en función de la amplitud, el cual se correlacionó con el daño físico en el laminado. En la tabla X se presenta un resumen de la correlación de los daños en el material compuesto. Diversos autores han encontrado [57-60] que la amplitud de las señales acústicas varía con el modo de falla. Ellos relacionaron los agrietamientos de la matriz a bajas amplitudes y rompimiento de las fibras a altas amplitudes.

Los mecanismos de fallas que se han identificado en los laminados son:

- i) Agrietamiento de la matriz. Esto ocurre en regiones ricas en resina.
- ii) Falla de la interfase fibra-matriz. Esto incluye lo siguiente:
 - a) Desprendimiento de la fibra de la matriz debido al esfuerzo normal a la fibra.
 - b) Delaminación entre capas.
- iii) Rompimiento de la fibra. Esto es causado por la mala alineación de las fibras y por defectos iniciales durante el manejo del material en el proceso de fabricación, e inicia en las etapas iniciales de la deformación [59].

A los resultados del análisis de las pruebas de emisión acústica que se presentan en las figuras 4.11, 4.13, 4.15, 4.17, 4.19 y 4.21, se les dividió con líneas en los diferentes intervalos de acuerdo con la tabla X. Esta división se realizó con el objeto de facilitar el análisis de los mecanismos de falla que ocurren en el material compuesto.

Tabla X. Correlación del daño físico en el material [61].

Amplitud \ Duración	Baja (35-40 dB)	Media (40-80 dB)	Alta (80-100 dB)
Baja (menor a 1000 μ seg)	Inicio de las grietas	Propagación de microgrietas en la matriz.	
Media (entre 1000 y 10000 μ seg)		Falla interfacial entre fibra-matriz	Rompimiento de fibras
Alta (mayor a 10000 μ seg)			Propagación de macrogrietas y delaminación

Los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con -0.16% de humedad absorbida (figura 4.11) exhibieron los siguientes tipos de fallas de acuerdo con la tabla X:

- a) En el intervalo entre 35 y 40 dB de amplitud con duración del evento acústico menor a los 1000 μ seg, los laminados presentaron inicio de agrietamiento.
- b) En el intervalo entre 40 y 80 dB de amplitud con duración del evento acústico menor a los 1000 μ seg, los laminados presentaron propagación de microgrietas en la matriz.
- c) En el intervalo entre 40 y 80 dB de amplitud con duración del evento acústico entre 1000 y 10000 μ seg, los laminados presentaron muy poca falla por adhesión interfacial.
- d) En el intervalo entre 80 y 100 dB de amplitud con duración del evento acústico entre 1000 y 10000 μ seg, los laminados presentaron fallas por rompimiento de las fibras.

La forma de falla que presentaron los laminados se puede observar en la figura 4.12.

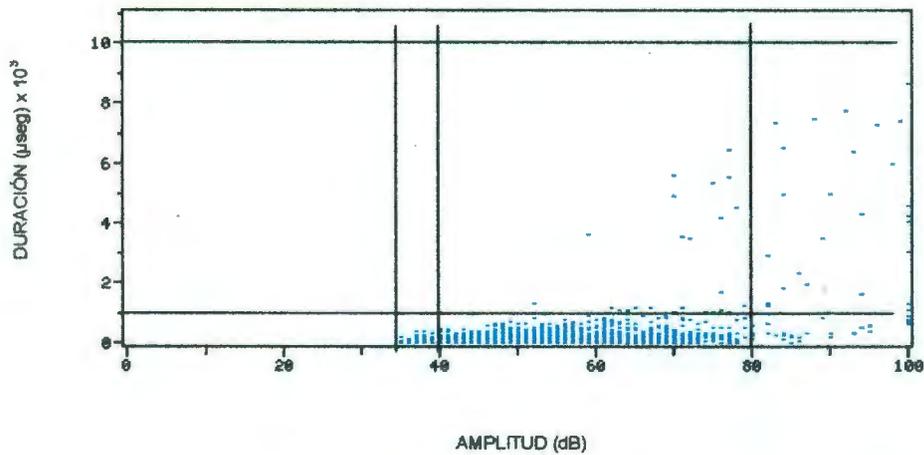


Figura 4.11. Gráfica de la prueba de emisión acústica efectuada a los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con -0.16% de humedad absorbida.

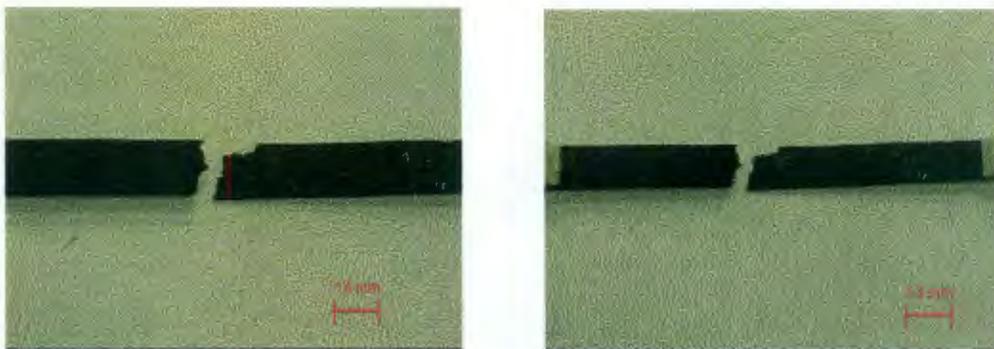


Figura 4.12. Fotografías del modo de falla que presentaron los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con -0.16% de humedad absorbida.

Los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con 0.1% de humedad absorbida (figura 4.13) exhibieron los siguientes tipos de fallas de acuerdo con la tabla X:

- a) En el intervalo entre 35 y 40 dB de amplitud con duración del evento acústico menor a los 1000 μ seg, el laminado presentó inicio de agrietamiento.
- b) En el intervalo entre 40 y 80 dB de amplitud con duración del evento acústico menor a los 1000 μ seg, el laminado presentó propagación de microgrietas en la matriz.
- c) En el intervalo entre 40 y 80 dB de amplitud con duración del evento acústico entre 1000 y 10000 μ seg, el laminado presentó fallas por adhesión interfacial.
- d) En el intervalo entre 80 y 100 dB de amplitud con duración del evento acústico entre 1000 y 10000 μ seg, el laminado presentó algunas fallas por rompimiento de las fibras.

La forma de falla que presentaron los laminados se puede observar en la figura 4.14.

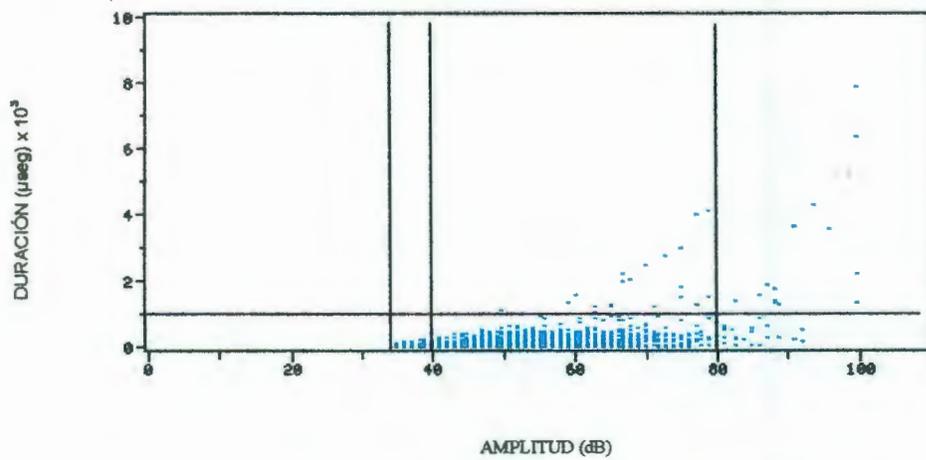


Figura 4.13. Gráfica de la prueba de emisión acústica efectuada a los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con 0.1% de humedad absorbida.

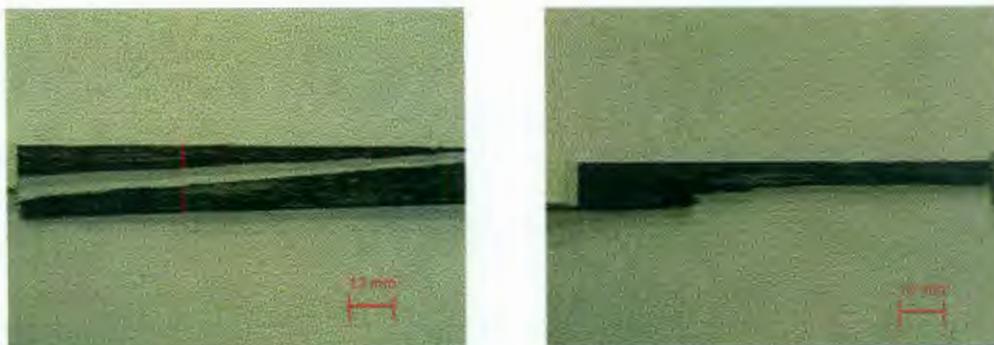


Figura 4.14. Fotografías del modo de falla que presentaron los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con 0.1% de humedad absorbida.

Los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con 1.03% de humedad absorbida (figura 4.15) exhibieron los siguientes tipos de fallas de acuerdo con la tabla X:

- a) En el intervalo entre 35 y 40 dB de amplitud con duración del evento acústico menor a los 1000 μ seg, el laminado presentó inicio de agrietamiento.
- b) En el intervalo entre 40 y 80 dB de amplitud con duración del evento acústico menor a los 1000 μ seg, el laminado presentó propagación de microgrietas en la matriz.
- c) En el intervalo entre 40 y 80 dB de amplitud con duración del evento acústico entre 1000 y 10000 μ seg, el laminado presentó fallas por adhesión interfacial.
- d) En el intervalo entre 80 y 100 dB de amplitud con duración del evento acústico entre 1000 y 10000 μ seg, el laminado presentó algunas fallas por rompimiento de las fibras.

La forma de falla que presentaron los laminados se puede observar en la figura 4.16.

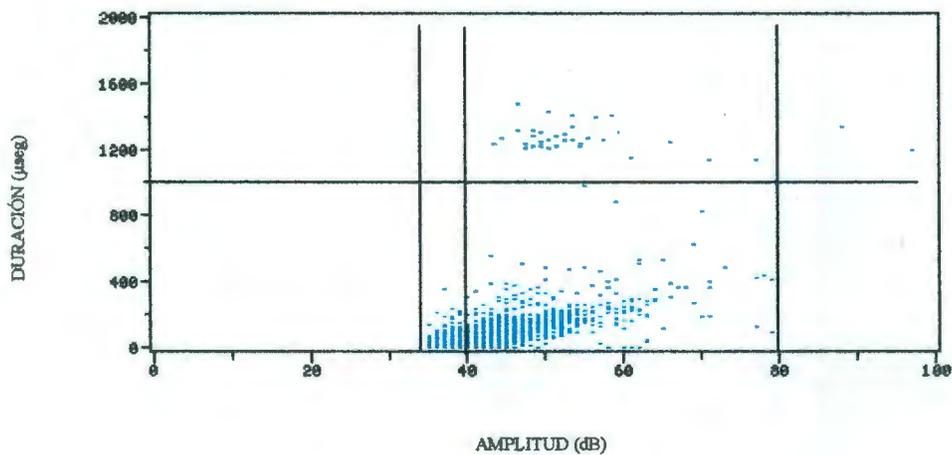


Figura 4.15. Gráfica de la prueba de emisión acústica efectuada a los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con 1.03% de humedad absorbida.

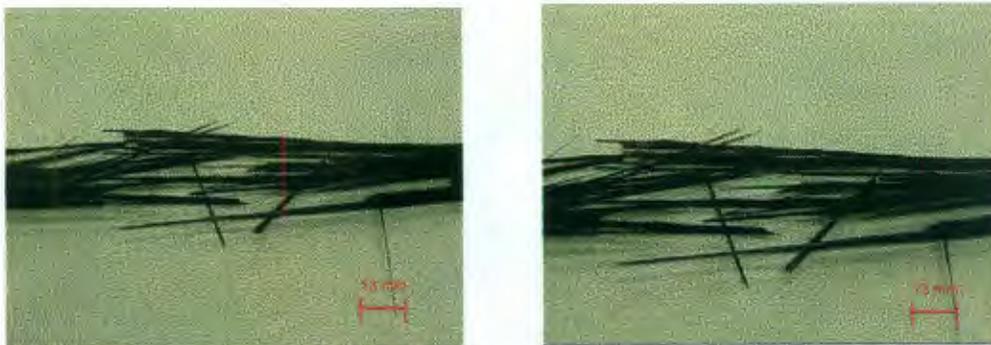


Figura 4.16. Fotografías del modo de falla que presentaron los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con 1.03% de humedad absorbida.

Los laminados elaborados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con -0.16% de humedad absorbida (figura 4.17) exhibieron los siguientes tipos de fallas de acuerdo con la tabla X:

- a) En el intervalo entre 35 y 40 dB de amplitud con duración del evento acústico menor a los 1000 μ seg, el laminado presentó inicio de agrietamiento.
- b) En el intervalo entre 40 y 80 dB de amplitud con duración del evento acústico menor a los 1000 μ seg, el laminado presentó propagación de microgrietas en la matriz.
- c) En el intervalo entre 40 y 80 dB de amplitud con duración del evento acústico entre 1000 y 10000 μ seg, el laminado presentó algunas fallas por adhesión interfacial.
- d) En el intervalo entre 80 y 100 dB de amplitud con duración del evento acústico entre 1000 y 10000 μ seg, el laminado presentó fallas por rompimiento de las fibras.

La forma de falla que presentaron los laminados se puede observar en la figura 4.18.

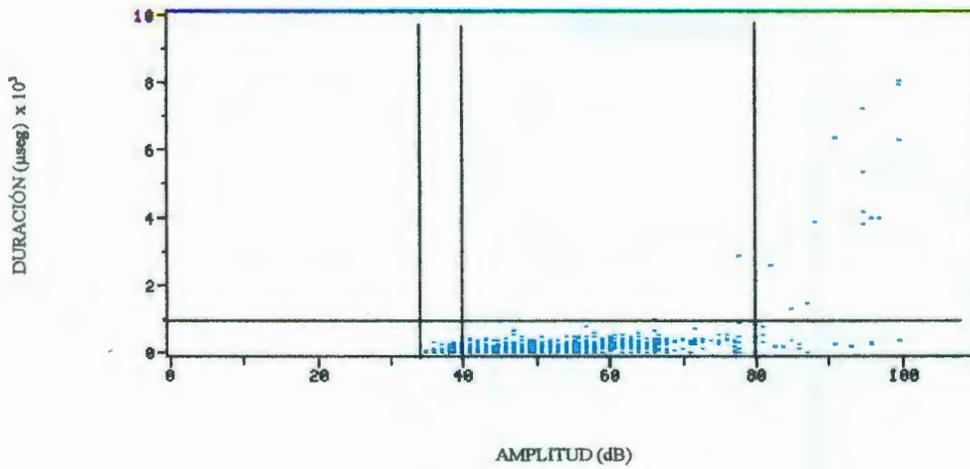


Figura 4.17. Gráfica de la prueba de emisión acústica realizada a los laminados elaborados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con -0.16% de humedad absorbida.

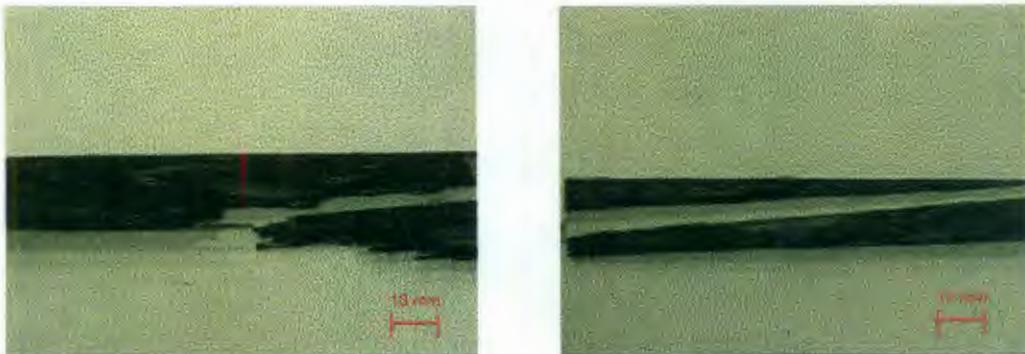


Figura 4.18. Fotografías del modo de falla que presentaron los laminados elaborados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con -0.16% de humedad absorbida.

Los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con 1.03% de humedad absorbida (figura 4.19) exhibieron los siguientes tipos de fallas de acuerdo con la tabla X:

- a) En el intervalo entre 35 y 40 dB de amplitud con duración del evento acústico menor a los 1000 μ seg, el laminado presentó inicio de agrietamiento.
- b) En el intervalo entre 40 y 80 dB de amplitud con duración del evento acústico menor a los 1000 μ seg, el laminado presentó propagación de microgrietas en la matriz.
- c) En el intervalo entre 40 y 80 dB de amplitud con duración del evento acústico entre 1000 y 10000 μ seg, el laminado presentó algunas fallas por adhesión interfacial.
- d) En el intervalo entre 80 y 100 dB de amplitud con duración del evento acústico entre 1000 y 10000 μ seg, el laminado presentó fallas por rompimiento de las fibras.

La forma de falla que presentaron los laminados se puede observar en la figura 4.20.

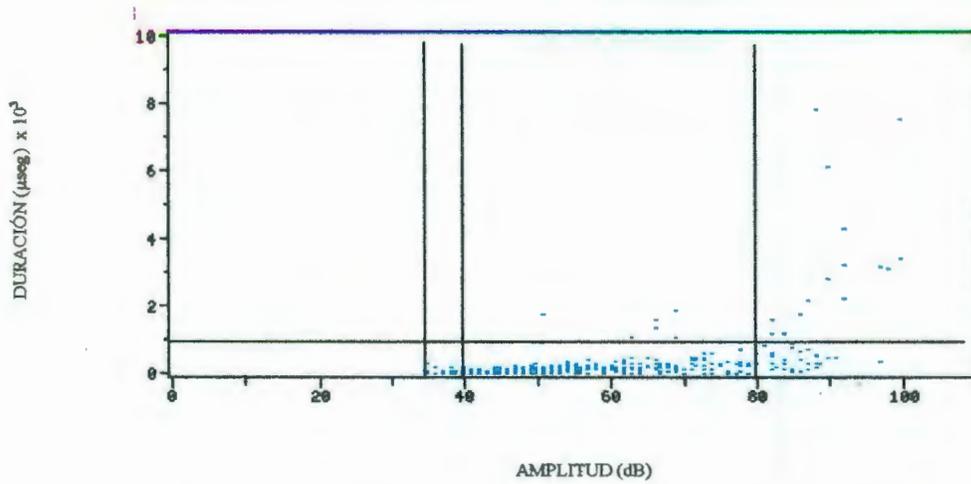


Figura 4.19. Gráfica de la prueba de emisión acústica realizada a los laminados elaborados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con 0.1% de humedad absorbida.

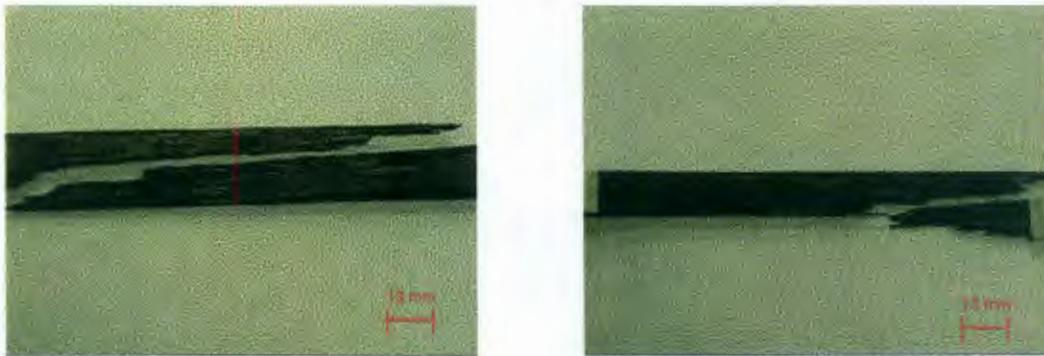


Figura 4.20. Fotografías del modo de falla que presentaron los laminados elaborados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con 0.1% de humedad absorbida.

Los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial con 1.03% de humedad absorbida (figura 4.21) exhibieron los siguientes tipos de fallas de acuerdo con la tabla X:

- a) En el intervalo entre 35 y 40 dB de amplitud con duración del evento acústico menor a los 1000 μ seg, el laminado presentó inicio de agrietamiento.
- b) En el intervalo entre 40 y 80 dB de amplitud con duración del evento acústico menor a los 1000 μ seg, el laminado presentó propagación de microgrietas en la matriz.
- c) En el intervalo entre 40 y 80 dB de amplitud con duración del evento acústico entre 1000 y 10000 μ seg, el laminado presentó algunas fallas por adhesión interfacial.
- d) En el intervalo entre 80 y 100 dB de amplitud con duración del evento acústico entre 1000 y 10000 μ seg, el laminado presentó fallas por rompimiento de las fibras.

La forma de falla que presentaron los laminados se puede observar en la figura 4.22.

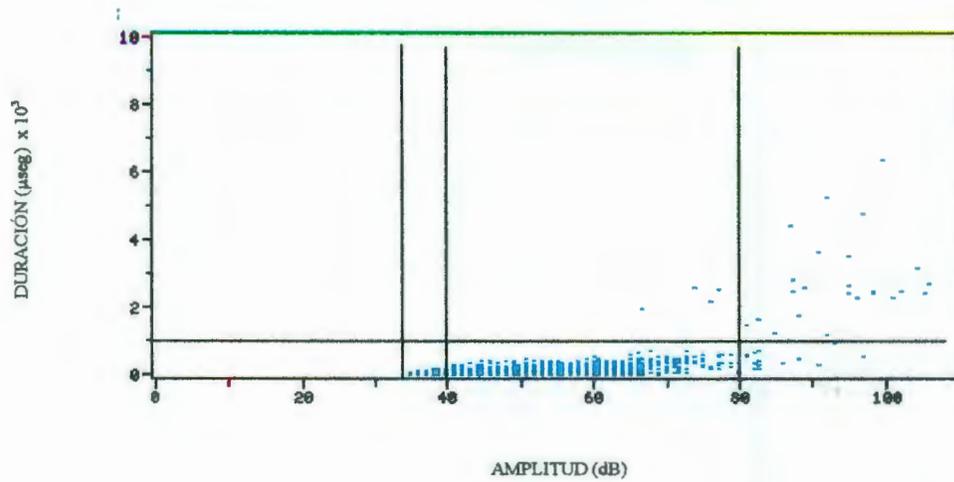


Figura 4.21. Gráfica de la prueba de emisión acústica realizada a los laminados elaborados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con 1.03% de humedad absorbida.

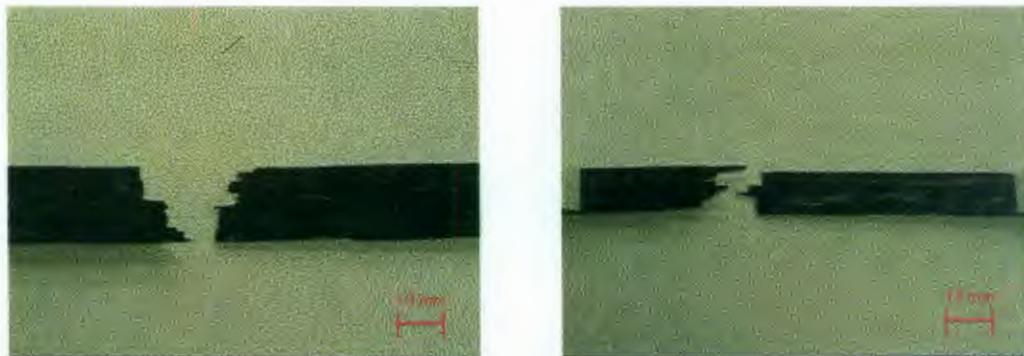


Figura 4.22. Fotografías del modo de falla que presentaron los laminados elaborados con las fibras de carbón con tratamiento superficial con 1.03% de humedad absorbida.

Los laminados elaborados con fibras de carbón tratadas superficialmente, presentaron, en su mayoría, numerosas fallas por rompimiento de fibras y algunas por adhesión interfacial (figuras 4.17, 4.19 y 4.21). Lo observado anteriormente, se debe a que la deposición del silano mejora la adherencia interfacial y permite la resistencia al ataque de humedad en la interfase formada entre los constituyentes.

Las pruebas de emisión acústica efectuadas a los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial (figuras 4.11, 4.13 y 4.15), revelaron que cuando la humedad avanzaba en el material se registraban numerosas fallas por adhesión interfacial.

Al comparar los análisis de las pruebas de emisión acústica de los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento y con tratamiento con mayor cantidad de humedad (figura 4.15 y 4.21 respectivamente), se observó que los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial presentaron numerosas fallas por adhesión interfacial y algunas por rompimiento de fibras. Las numerosas fallas observadas por adhesión interfacial se deben a que el agua degrada la interfase fibra-matriz del laminado. En contraste, los laminados elaborados con las fibras de carbón con tratamiento superficial tuvieron numerosas fallas por rompimiento de fibras y algunas fallas por adhesión interfacial. Las escasas fallas por adhesión interfacial observadas en los laminados elaborados con las fibras de carbón con tratamiento se debe al mejoramiento de la adherencia interfacial entre fibra-matriz por el agente de acoplamiento. En estudios de micromecánica realizados por J. Cauich Cupul [62] se observó que la interfase fibra-matriz de un material compuesto de fibra de carbón y resina epóxica es degradada por la presencia de humedad, y que al proporcionarle tratamiento superficial con silano a la fibra de carbón resulta en un mejoramiento en la adhesión interfacial.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Con base en los resultados encontrados en este estudio podemos establecer las siguientes conclusiones:

a) El equilibrio en peso alcanzado por las muestras tanto circulares como rectangulares se dio a los 90 días de exposición. Por lo tanto, la geometría de los materiales utilizados no influyó en el proceso de absorción.

b) El efecto de la absorción de humedad en la matriz del material compuesto se estudió por medio del análisis mecánico dinámico. Lo anterior se observó como una disminución del módulo de almacenamiento (de 28% de pérdida del módulo de almacenamiento) con la humedad absorbida y se puede decir que dicho efecto se mostró como una plastificación de la matriz. Puesto que el mecanismo de absorción de humedad fue el mismo, tanto en las probetas de sección transversal circular como en las de sección transversal rectangular, el análisis mecánico dinámico se realizó únicamente en las probetas de sección transversal circular.

c) La resistencia a la tensión de las barras cilíndricas y de los laminados mostró disminución (de 49% y 35% de pérdida de resistencia a la tensión respectivamente) con la humedad absorbida. El tratamiento superficial aplicado a las fibras de carbón mejoró la adhesión interfacial entre los constituyentes y mejoró la resistencia a la tensión aún a altas concentraciones de humedad. Se observó que el valor de la resistencia a la tensión tendía a un equilibrio con la humedad absorbida.

d) El módulo de elasticidad de las barras cilíndricas y de los laminados mostró disminución (de 54% y 31% de pérdida del módulo de elasticidad respectivamente) con la humedad absorbida. El tratamiento superficial aplicado a las fibras de carbón mejoró el módulo de elasticidad aún a altas concentraciones de humedad. Se observó que el valor del módulo de elasticidad tendía a un equilibrio con la humedad absorbida.

e) Las muestras sometidas a fatiga en modo de flexión mostraron disminución de su resistencia a la flexión en relación directa con la humedad absorbida. Esta disminución de su resistencia a la flexión por degradación de la interfase se debe a la penetración de la humedad en el material compuesto. Se considera que el mecanismo responsable de la disminución de la resistencia a la flexión es la fricción interna producida por los materiales constituyentes. Dicha resistencia a la flexión se mejoró al tratar químicamente con silano a las fibras de carbón. Se observó que el valor de la resistencia a la flexión tuvo una tendencia al equilibrio con la humedad absorbida.

f) La técnica de emisión acústica se empleó para conocer los mecanismos de degradación en el material compuesto. Los laminados elaborados con las fibras de carbón sin tratamiento superficial mostraron numerosas fallas por adhesión interfacial y algunas por rompimiento de fibras. Los laminados elaborados con las fibras de carbón con tratamiento superficial mostraron algunas fallas por adhesión interfacial y numerosas fallas por rompimiento de fibras. Lo anterior nos demostró que la interfase fibra-matriz del material compuesto es mejorada al tratar con un agente de acoplamiento silano a las fibras de carbón.

REFERENCIAS

1. L. S. Cristopher, T. Ch. Fernando, B. A. Bolan, H. A. Hristov, D. W. Gidley, A. F. Yee, "Contributions of the Nanovoid Structure to the Moisture Absorption Properties of Epoxy Resins", *Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics*, Vol. 36, pp. 3035-3048, 1998.
2. P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres, M. J. Abad, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, L. Barral, "Effect of Water Sorption on the Structure and Mechanical Properties of an Epoxy Resin System", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, pp. 71-80, 2001.
3. M. R. Vanlandingham, R. F. Eduljee, J. W. Gillespie, Jr., "Moisture Diffusion in Epoxy System", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, pp. 787-798, 1999.
4. C. Maggana, P. Pissis, "Water Sorption and Diffusion Studies in a Epoxy Resin System", *Journal of Polymer Science: part B*, Vol. 37, pp. 1165-1182, 1999
5. J. Mijovic, K. F. Lin, "The Effect of Hygrothermal Fatigue on Physical/Mechanical Properties and Morphology of Neat Epoxy Resin and Graphite/Epoxy Composite", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 30, pp. 2527-2549, 1985.
6. C. L. Soles, A. F. Yee, "A Discussion of the Molecular Mechanisms of Moisture Transport in Epoxy Resins", *Journal of polymer science: part B: Polymer Physics*, Vol. 38, pp. 792-802, 2000.
7. L. T. Drzal, M. J. Rich y M. F. Koenig, "Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices. III. The Effect of Hygrothermal Exposure", *Journal Adhesion*, Vol. 18, pp 49-72, 1985.
8. M. G. Lu, M. J. Shim, S. W. Kim, "Effect of Moisture on Properties of Epoxy Molding Compounds", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, pp. 2253-2259, 2001.

9. A. G. Andreopoulos, P. A. Tarantili, "Water Sorption Characteristics of Epoxy Resin-UHMPE Fibers Composite", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 70, pp. 747-755, 1998.
10. J. M. Kennedy, D. D. Banerjee, A. and Cabo, R.J., "Characterization of Interfacial Bond Strength by Dynamic Analysis", *Journal of Composite Material*, Vol. 26, pp. 869, 1992.
11. A. Chateauminos, L. Vincent, B. Chabert, J. P. Soulier, "Study of the Interfacial Degradation of a Glass-Epoxy Composite During Hygrothermal Ageing Using Water Diffusion Measurements and Dynamic Mechanical Thermal Analysis", *Polymer*, Vol. 35, No. 22, pp. 4766-4774, 1994.
12. Deborah D. L. Chung, "Carbon Fiber Composites", Butterworth-Heineman, London, 1994.
13. John Delmonte, "Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites", Van Nostrand Reinhold company, New York, 1981.
14. V. K. Tewary, "Mechanics of Fiber Composites", John Wiley and Sons publishing company, New York, 1978.
15. D. Hull, "An introduction to composite materials", Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1981.
16. E. P. Plueddeman, "Silane coupling agents", Plenum press, New York, 1991.
17. J. George, M.S. Sreekala, S. Thomas, "A Review on Interface Modification and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 41, No. 9, pp. 1471-1485, 2001.
18. N. B. Madsen, "Modification and Characterization of the Interface in Polymer/Inorganic Composite", Riso national laboratory, Roskilde, Denmark, 1999.
19. J. Gulyás, S. Rosenberer, E. Földes, B. Pukánszky, "Chemical Modification and Adhesion in Carbon Fiber/Epoxy Micro-Composites; Coupling and Surface Coverage", *Polymer Composites*, Vol. 21, pp. 387-395, 2000.

20. G. Lubin, "Handbook of Fiber Glass and Advanced Plastics Composites", Robert E. Krieger Publishing Company, Polymer science and engineering series, p. 46, New York, 1975.
21. H. Lee, K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", Mc Graw Hill book company, New York, 1967.
22. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Mengues, J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Willey Interscience Publication, Vol. 5, p. 416, Vol. 6, p. 322, New York, 1985.
23. G. K. Stephen, S. Arun, "Dynamic Mechanical Analysis of Fiber-Reinforced Phenolics", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 73, pp. 649-658, 1999.
24. I.M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", Willey interscience publication, New York, 1971.
25. T. Murayama, "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.
26. B. Woodward, R. W. Harris, "The Use of Emission Acoustic to Identify Sources of Acoustic Emission", *Acustica*, Vol. 37. pp. 190-197, 1977.
27. M. Giordano, A. Calabro, C. Esposito, C. Salucci, N. Nicolais, "Análisis of Acoustic Emission from Fiber Breakage in Single Fiber Composite", *Polymer Composite*, Vol. 20, pp. 758-770, 1999.
28. G. Kotsikos, J. T. Evans, A. G. Gibson, J. Hale, " Use of Acoustic Emission to Characterize Corrosion Fatigue Damage Accumulations in Glass Fiber Reinforced Polyester Laminated", *Polymer Composite*, Vol. 20, pp. 689-696, 1999.
29. M. Giordano, A. Calabro, C. Esposito, A. D'Amore, L. Nicolais, "An Acoustic Emission Characterization of the Failure Modes in Polymer Composite Materials", *Composite Science and Technology*, Vol. 58, pp. 1923-1928, 1998.
30. O. Kanji, K. Kenji, "Digital Signal Analysis of Acoustic Emission from Carbon Fiber/Epoxy Composites", *Acoustic Emission*, Vol. 9, No. 2, pp. 109-116, 1990.

31. I. Ndiaye, A. Maslouhi, J. Denault, "Characterization of Interfacial Properties of Composite Materials by Acoustic Emission", *Polymer Composites*, Vol. 21, No. 4, pp. 595-604, 2000.
32. R. A. Abeles, P. Schwartz, "Bending Fatigue of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites Strands", *Composite Science and Technology*, Vol. 57, pp. 229-235, 1997.
33. T. Kevin, K.L. Reifsnider, "Fatigue Damage Evaluation Through Stiffness Measurements in Boron-Epoxy Laminates", *Journal of Composite Materials*, Vol. 15, pp. 55-71, 1981.
34. S.S. Wang, E.S. Chim, "Fatigue Damage and Degradation in Random Short-Fiber SMC Composite", *Journal of Composite Materials*, Vol. 17, pp. 114-131. 1983.
35. K. Radhakrishnan, "Fatigue and Reliability Evaluation of Unnotched Carbon Epoxy Laminates", *Journal of Composite Materials*, Vol. 18, pp. 21-31, 1984.
36. Standard Test Methods for Chemical Matrix Digestion Procedure, D3171. In annual book of ASTM standard, Philadelphia, Pennsylvania, 1999.
37. L. A. Carlsson, R. B. Pipes, "Experimental Characterization of Advanced Composite Materials", Technomic Publishing Company., Inc., Pennsylvania, 1997.
38. Standard Test Methods for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. E104-51. American Society for Testing materials Philadelphia, Pennsylvania, 1951.
39. Standard Test Methods for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. E104-85. American Society for Testing materials Philadelphia, Pennsylvania, 1985.
40. Standard Test Methods for Composite Material Tensile Test Procedure. D3039-76. American Society for Testing materials Philadelphia, Pennsylvania, 1976.

41. **Standard Test Methods for Flexural Fatigue of Plastic by Constant Amplitud** of Force. D671-71. American Society for Testing materials Philadelphia, Pennsylvania, 1978.
42. M. R. Vanlandingham, R. F. Eduljee, J. W. Gillespie, "Moisture Diffusion in Epoxy Systems", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, pp. 787-798, 1999.
43. M. C. Lee, N. A. Peppas, "Water Transport in Graphite/Epoxy Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 47, pp. 1349-1359, 1993.
44. A. Chateauminois, B. Chabert, J. P. Soulier, L. Vincent, "Dynamic Mechanical Analysis of Epoxy Composites Plasticized by Water : Artifact and Reality", *Polymer Composites*, Vol. 16, No. 4, pp. 288-296, 1995.
45. P. S. Theocaris, G. C. Papanicolaou, E. A. Kontou, "Interrelation Between Moisture Absorption, Mechanical Behavior, and Extent of the Boundary Interphase in Particulate Composite", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 28, pp. 3145-3153, 1983.
46. Y. Z. Wan, Y. L. Wang, Q. Y. Li, X. H. Dong, "Influence of Surface Treatment of Carbon Fibers on Interfacial Adhesion Strength and Mechanical Properties of PLA-Based Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, pp. 367-376, 2001.
47. J. George, M. S. Sreekala, S. Thomas, "A Review on Interface Modification and Characterizations of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 41, pp. 1471-1485, 2001.
48. A. G. Andreopoulos, P. A. Tarantili, "Water Sorption Characteristic of Epoxy Resin-UHMPE Fiber Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 70, pp. 747-755, 1998.
49. J. Viña, M. A. Castrillo, A. Argüelles, I. Viña, "A Comparison Between the Static and Fatigue Properties of Glass Fiber and Carbon Fiber Reinforced Polyetherimide Composites After Prolonged Aging", *Polymer Composites*, Vol. 23, pp. 619-623, 2002.

50. M. Toney, P. Schwartz, "Bending and Torsional Fatigue of Nylon 66 Monofilaments", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 46, pp. 2023-2032, 1992.
51. R. A. Abeles, P. Schwartz, "Bending Fatigue of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites Strands", *Composite Science and Technology*, Vol. 57, pp. 229-235, 1997.
52. J. Mijovic, K. F. Lin, "The Effect of Hygrothermal Fatigue on Physical/Mechanical Properties and Morphology of Neat Epoxy Resin and Graphite/Epoxy Composite", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 30, pp. 2527-2549, 1985.
53. S. Lou, J. Leisen, C. P. Wong. "Study on Mobility of Water and Polymer Chain in Epoxy and its Influence on Adhesion", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, pp. 1-7, 2002.
54. G. Sala, "Composite Degradation Due to Fluid Absorption", *Composites Part B: Engineering*, Vol 31, pp. 357-373, 2000.
55. R. P. Nimmer, "Fiber Matrix Interfaces Effects in the Presence of Thermally Induced Residual Stresses", *Journal of Composites Technology and Research*, Vol. 12, pp. 65-75, 1990.
56. U. Gaur, B. Miller, "Effect of Environmental Exposure on Fiber/Epoxy Interfacial Shear Strength", *Polymer Composite*, Vol. 11, pp. 217-222, 1990.
57. H. Otsuka, "Variations in Acoustic Emission Between Graphite and Glass Epoxy Composites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 5, pp. 591-599, 1981.
58. G. Kotsikos, J. T. Evans, A. G. Gibson, J. Hale, "Use of Acoustic Emission to Characterize Corrosion Fatigue Damage Accumulation in Glass Fiber Reinforced Polyester Laminates", *Polymer Composites*, Vol. 20, pp. 689-696, 1999.
59. T. Uenoya, "Acoustic Emission Analysis on Interfacial Fracture of Laminated Fabric Polymer Matrix Composites", *Journal of Acoustic Emission*, Vol. 13, pp. 95-102, 1995.

60. B. Woodward, "The Use of Signal Analysis to Identify Source of Acoustic Emission", *Acustica*, pp. 190-197, 1977.
61. O. Siron, H. Tsuda, "Acoustic Emission in Carbon Fiber Reinforced Plastic Materials", *Ann. Chim. Sci. Mat.* Vol. 25, pp. 533-537, 2000.
62. J. Cauich Cupul, "Estudio de la Degradación de la Interfase de un Material Compuesto Fibra de Carbón-Resina Epóxica por Efectos Higrotérmicos", Tesis de Maestría, Mérida, Yucatán, México, Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2004.