



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE COMPUESTOS DE FIBRA DE CARBONO CON MATRIZ POLIMÉRICA

Luis Omar Gómez

Instituto de Tecnología “Profesor Jorge A. Sábato”

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

**“Caracterización mecánica de compuestos de
fibra de carbono con matriz polimérica”[†]**

Ing. Luis O. Gómez
Director: Dr. Hugo O. Mosca

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A G

[†] Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de los Materiales.

Agradecimientos

Deseo expresar mi sincera gratitud:

a mi director de tesis, Hugo Mosca, por su permanente apoyo, estímulo y orientación.

a mis jefes, Enrique Dick y José Padula por su paciencia, aliento y concesiones.

al grupo de Materiales de CITEFA, Eduardo Ayllón, Víctor Fierro y Nelson Alvarez, por permitirme amablemente usar su laboratorio y equipos y guiarme en los ensayos.

a Cristina Inocenti de INTI, por su ayuda en los ensayos de DMTA.

a Lorenzo Urdiaín, Abel Mosquera, Carlos Sommer, Mahler y Spenemann por su oportuna ayuda para obtener los materiales.

a mi familia por su infinita paciencia.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos poliméricos son una atractiva alternativa a metales y aleaciones donde el peso de las estructuras es importante como es el caso de la industria aeroespacial debido a su elevado módulo y tensión específica. Estas propiedades permiten un ahorro considerable en peso consumiendo menos combustible mientras aumenta la carga útil. En estas industrias de alta performance y calidad es por sobre todo el costo lo que determina la aplicación de estos compuestos poliméricos. Hoy en día, debido a los requerimientos de regulaciones gubernamentales para reducir los niveles de emisión e incrementar la eficiencia del combustible, la industria automotriz ha adoptado una estrategia de reducción de peso en las unidades usando materiales livianos. Por lo tanto, los compuestos poliméricos con sus altas propiedades específicas son la alternativa a los metales. Además, debido a la mejor performance del material, bajo costo de manufactura y flexibilidad en la fabricación de piezas de diferentes formas, los compuestos poliméricos han aumentado su participación en campos como construcción, transporte, marina, electricidad, química, etc.

No obstante, las dos mayores preocupaciones en el uso de compuestos poliméricos avanzados en aplicaciones estructurales que soporten cargas, son la estabilidad dimensional y la confiabilidad de su resistencia en el largo plazo, debido a la viscoelasticidad de la matriz polimérica. Las matrices poliméricas utilizadas hasta ahora en compuestos poliméricos de alta performance han sido mayormente frágiles.

Las matrices poliméricas termoestáticas tienen alta rigidez comparadas con matrices poliméricas termoplásticas e impiden que las fibras colapsen bajo una carga de compresión, impartiendo de este modo alta resistencia del compuesto a la compresión.

Los epoxis de alta rigidez usados en la industria aeroespacial tienen bajas tensiones de falla, aproximadamente 1,5 %, lo cual hace que el compuesto polimérico sea susceptible al daño por impacto. Para mejorar sus propiedades de impacto, actualmente están siendo desarrolladas matrices poliméricas con alta ductilidad.

Por variación de los modos de carga, esto es, tensión, corte, o multiaxiales, se pueden establecer datos cuantitativos acerca de la termofluencia del compuesto polimérico bajo distintos modos de carga.

La vida en servicio normal de componentes y estructuras puede variar de unos pocos años a varias décadas. Obviamente el ensayo de laboratorio, bajo condiciones de servicio representativas no pueden ser realizadas para la totalidad del intervalo de vida mientras se selecciona o desarrolla el material.

Afortunadamente, el comportamiento a largo plazo de un material mas allá del posible tiempo de ensayo puede ser simulado por aceleración de las condiciones de ensayo como por ejemplo usando tensiones o temperaturas más altas que las de las condiciones de servicio.

Sin embargo antes de usar estos métodos de ensayos acelerados se debe usar un modelo para extrapolar estos datos experimentales de las condiciones de ensayo a las condiciones de servicio. La precisión de la predicción del comportamiento a largo plazo depende fundamentalmente de la precisión del modelo usado para la extrapolación, por

lo que se debe ser muy cuidadoso con la elección del mismo. El método de la extrapolación comprende el modelado de datos experimentales obtenidos por ensayos acelerados, por un modelo teórico o empírico.

La tensión y la dependencia de la temperatura de los parámetros del modelo son determinados experimentalmente para hacer posible la extrapolación de datos experimentales de las condiciones de ensayo a las condiciones de servicio.

Aunque para una predicción precisa y confiable es absolutamente necesaria la validación del modelo y sus parámetros en la totalidad del rango de predicción de tensión y temperatura, es necesario una juiciosa elección de los parámetros y esquema de ensayo para compensar los costos prohibitivos y el tiempo de los ensayos. Por ejemplo, la precisión de un modelo teórico, basado en las propiedades de unos pocos materiales esenciales, requerirá menos ensayos que la precisión de un modelo matemático complejo con muchas constantes empíricas. Por lo tanto, en la termofluencia de compuestos poliméricos es esencial un modelo que sea válido en la totalidad del rango de temperatura, tensión y tiempo, que requiera menor cantidad de ensayos.

Si bien los refuerzos usados en compuestos poliméricos pueden ser de diferentes formas y medidas, para aplicaciones estructurales bajo carga, normalmente se usa refuerzo de fibra continua.

En este trabajo se caracterizó mecánicamente por medio de ensayos de DMTA, tracción y particularmente termofluencia a carga constante a un compuesto conformado por una matriz epoxy (Araldite LY564/HY 2962 Ciba Geigy) y fibras de carbono (CG125 SEAL – Italia).

CAPÍTULO I

Conceptos de Termofluencia

Introducción

Una lámina de compuesto polimérico es una simple capa de fibras continuas y paralelas impregnadas con una matriz polimérica. Dependiendo de las especificaciones del diseño, estas láminas son apiladas como se muestra en la figura I.1a, tal que el eje longitudinal de la fibra esté orientado a ángulos predeterminados hacia la mayor dimensión del componente o hacia el eje de carga. La Teoría Clásica de Laminación, (CLT) es usada para predecir constantes elásticas de laminación a partir de constantes elásticas de una lámina de componentes unidireccionales. Dillard (1981) desarrolló un esquema numérico, usando CLT y una correspondencia con la dependencia básica en el tiempo del laminado unidireccional para predecir termofluencia del laminado compuesto o de cualquier arreglo arbitrario. Dado que la precisión de la predicción de la termofluencia para un laminado multidireccional, usando este esquema, depende de la precisión de los modelos usados en el modelado de la termofluencia de laminados unidireccionales, nos centraremos en el modelado de termofluencia de láminas unidireccionales de compuestos poliméricos. En este capítulo se presentará una breve revisión de modelos que fueron desarrollados en el pasado para predecir termofluencia de compuestos poliméricos.

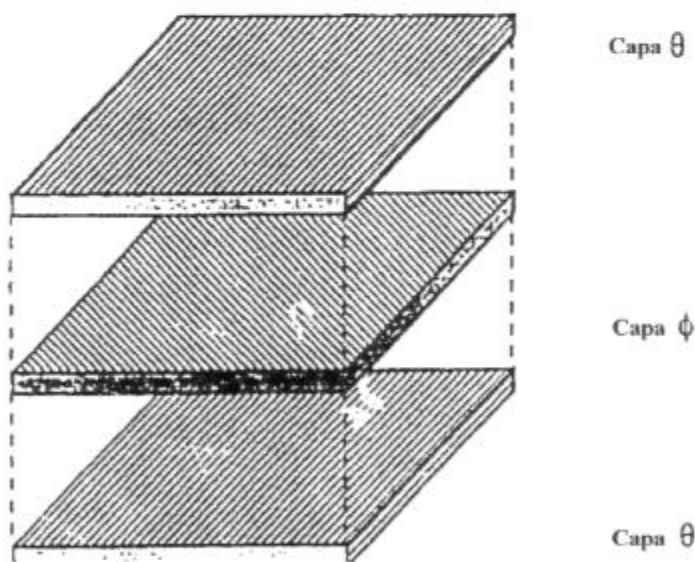


Figura I.1a. Vista explotada de un Polímero Compuesto Laminado de una disposición general laminada con dos orientaciones de fibra se muestra en esta vista.

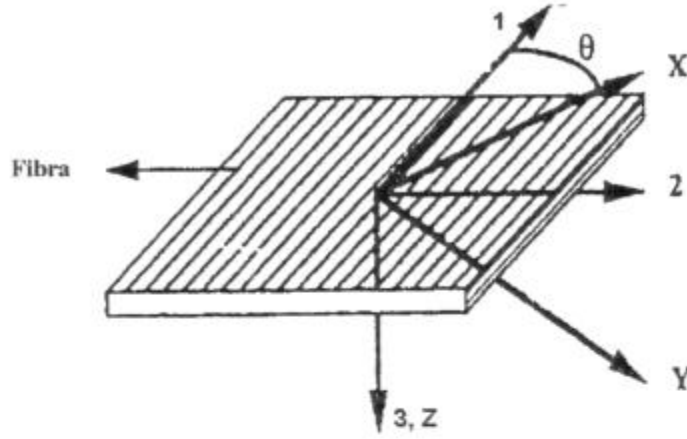


Figura I.1b. Ejes coordenados de referencia de una lámina. Los números 1, 2 y 3 representan la ortogonal, las direcciones principales de la fibra de la lámina reforzada, X e Y representan ejes rotados por un ángulo Θ respecto a las direcciones principales.

I.1 Revisión de modelos de termofluencia

I.1.1 Propiedades constitutivas de una lámina de compuesto Dado que una lámina es ortotrópica, la relación general independiente del tiempo entre tensión y deformación está dada por

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} \quad (\text{I.1})$$

Los subíndices en la ecuación anterior representan el eje de coordenadas de referencias para la tensión y deformación como los dados en la figura I.1b. Para una lámina delgada se puede considerar que está bajo la acción de un campo plano de tensiones y por lo tanto la ecuación anterior puede modificarse como

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1(t) \\ \varepsilon_2(t) \\ \gamma_{12}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11}(t) & S_{12}(t) & 0 \\ S_{21}(t) & S_{22}(t) & 0 \\ 0 & 0 & S_{66}(t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{bmatrix} \quad (\text{I.2})$$

donde $[S_{ij}(t)]$ es la matriz de compliancia temporal que describe completamente la conducta con el tiempo de una lámina unidireccional bajo termofluencia a tensión constante. Los elementos de la matriz son experimentalmente determinados como sigue.

Aplicando una tensión uniaxial constante al espécimen compuesto con el eje longitudinal de la fibra paralelo a la dirección de carga ($\theta = 0$), se miden las deformaciones longitudinal y transversal con el tiempo. Las compliancias de termofluencia se calculan usando

$$S_{11} = \frac{\epsilon_1}{\sigma_1} \quad y \quad S_{12} = S_{21} = \frac{\epsilon_2}{\sigma_1} \quad (I.3a)$$

De nuevo, aplicando una tensión uniaxial constante al espécimen compuesto con el eje longitudinal de la fibra perpendicular a la dirección de carga ($\theta = 90^\circ$), se mide la deformación longitudinal y transversal con el tiempo. La compliancia de termofluencia se calcula usando

$$S_{22} = \frac{\epsilon_2}{\sigma_2} \quad (I.3b)$$

Para una carga de corte en el plano, la compliancia de la termofluencia de corte está dada por

$$S_{66} = \frac{\gamma_{12}}{\tau_{12}} \quad (I.3c)$$

Esto se mide usando especímenes con fibras orientadas a 10° o 45° respecto de la dirección de carga. La deformación de corte γ_{12} está dada por la diferencia entre las deformaciones a $\pm 45^\circ$ respecto al eje longitudinal de la fibra. La tensión resuelta τ_{12} se obtiene resolviendo la tensión aplicada a lo largo de la dirección de corte. Para una dirección de carga a un ángulo con las fibras, las tensiones y deformaciones a lo largo de la dirección principal se obtienen usando una matriz de transformación T_m dada por

$$T_m = \begin{bmatrix} m^2 & n^2 & 2mn \\ n^2 & m^2 & -2mn \\ -mn & mn & (m^2 - n^2) \end{bmatrix} \quad (I.4)$$

donde $m = \cos \theta$ y $n = \sin \theta$. Usando la matriz de transformación de arriba, las tensiones y deformaciones a lo largo de la dirección principal se calculan con las siguientes relaciones.

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \mathbf{Tm} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} \quad (\text{I.5})$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \mathbf{Tm} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (\text{I.6})$$

Alternativamente, la tensión y la deformación en cualquier ángulo arbitrario, a la dirección principal de la lámina, puede obtenerse usando la inversa de la matriz de transformación $[\mathbf{T}_m]^{-1}$. La compliancia experimental obtenida con las ecuaciones I.3a a I.3c, se modela usando un modelo teórico para obtener la forma analítica de la compliancia $[S_{ij}(t)]$. Entonces, en principio, se puede calcular la deformación temporal a una condición general de carga en el plano a cualquier tiempo dado usando la ecuación (I.2).

La precisión de la predicción de la deformación por termofluencia o el valor de la compliancia a un tiempo dado depende de la precisión del modelo teórico usado para obtener la forma analítica de $[S_{ij}(t)]$. Una buena revisión de los modelos de termofluencia usados en el modelado de la termofluencia de compuestos poliméricos como de polímeros puede encontrarse en referencias (McCrum, Griffith, Ward, Findley). A continuación se presentará una breve revisión de estos modelos aplicados a termofluencia uniaxial de compuestos poliméricos bajo carga constante.

I.1.2 Modelos Mecánicos El comportamiento viscoelástico lineal de los sólidos se describe usando una simple combinación de un resorte lineal cualquiera en serie o paralelo con un amortiguador. La combinación en serie es conocida como "elemento de Maxwell" y en paralelo como "elemento de Kelvin o de Voigt". Mientras el primero describe aproximadamente la relajación de tensión, el último describe la termofluencia. Para representar el comportamiento general viscoelástico de un sólido normalmente se usa una combinación de uno o más de estos modelos. Para la termofluencia, elementos de Voigt en serie conducen a una expresión dada por

$$S(t) = S_u + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) d \ln(\tau) \quad (\text{I.7})$$

donde S_u es la compliancia instantánea y $L(\tau)$ es el tiempo de retardo. $L(\tau) \ln(\tau)$ define la contribución, a la compliancia de termofluencia, asociada con el tiempo de retardo entre $\ln(\tau)$ y $\ln(t) + d \ln(\tau)$. El tiempo de retardo (τ) se define como

$$\tau = \frac{\eta_v}{E_v}$$

6

donde η_v es la constante del amortiguador y E_v es el módulo elástico del resorte en el elemento de Voigt. El tiempo de relajación es normalmente calculado de la curva experimental de compliancia por métodos de transformadas de Fourier o Laplace. En la práctica, se elige un tiempo de retardo (por ej. en un elemento de Kelvin) para cada década de tiempo y los datos experimentales se ajustan numéricamente para obtener el espectro de retardo. Este modelo se aplicó satisfactoriamente a modelos de termofluencia de muchos polímeros y compuestos poliméricos (McCrum 1991, Griffith 1980, Dillard 1981).

Sin embargo, este modelo es sólo aplicable a materiales linealmente viscoelásticos. Materiales linealmente viscoelásticos son aquellos para los cuales es aplicable la superposición de Boltzman, o sea, la deformación final se obtiene por la simple adición o contribución de cada paso de carga. En otras palabras, para materiales linealmente viscoelásticos, los valores de compliancia isócrona serán independientes de la tensión de termofluencia aplicada. Si esta condición no se cumple, entonces el material es conocido como material viscoelástico no-lineal y no puede aplicarse la superposición de Boltzman. Por otra parte, el modelo puede ajustar solamente los datos experimentales y no puede predecir mas allá de la ventana de tiempo experimental dado que el espectro de retardo y el tiempo de retardo no se conocen mas allá de la ventana de tiempo experimental. Por lo tanto, para aplicar este modelo se deben obtener los datos experimentales en la totalidad del rango correspondiente al tiempo de predicción. Finalmente, el espectro de retardo es una expresión matemática y no tiene significado físico a menos que no esté asociado a un proceso molecular específico.

Mientras el principio de superposición de Boltzman, el cual fue formulado en forma de una ecuación integral, es aplicable sólo a materiales lineales, Green y Rivlin, desarrollaron un método de integral múltiple para modelar el comportamiento de relajación de materiales viscoelásticos no-lineales. Esto fue posteriormente aplicado por Ward y Onat al modelo de termofluencia de fibras de polipropileno. Para una carga continua uniaxial, el método de integral se representa como

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S_1(t-\tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} S_2(t-\tau_1, t-\tau_2) \frac{d\sigma(\tau_1)}{d\tau_1} \frac{d\sigma(\tau_2)}{d\tau_2} + \dots \quad (I.8)$$

donde $S_1(t-\tau)$, $S_2(t-\tau_1, t-\tau_2)$ son funciones de memoria de las diferencias en los tiempos $t-\tau_1$, $t-\tau_2$, etc., entre el instante en el tiempo al cual la deformación es medida y el instante en el cual se aplica un incremento dado de tensión $\Delta\sigma$. El primer término en la ecuación (I.8) representa el principio de superposición de Boltzman. Para una carga simple constante σ_0 , la ecuación anterior se simplifica coma sigue

$$\varepsilon(t) = S_1(t) \sigma_0 + S_2(t,t) \sigma_0^2 + S_2(t,t,t) \sigma_0^3 + \dots \quad (I.9)$$

Aunque este modelo es atractivo para modelo de termofluencia de historia de variación de carga, la objeción general a este método es que los datos deben ser ajustados para obtener un gran número de funciones de memoria. El número de términos de la integral múltiple depende de la precisión del ajuste de los datos experimentales. La función de memoria no ayuda al entendimiento del proceso físico de termofluencia. La aplicación de este método es limitada y no ha sido aplicada a compuestos.

1.1.3 Método de Findley. La ley empírica de potencia de Findley se representa por

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + mt^n \quad (I.10)$$

donde $\varepsilon(t)$ es la deformación por termofluencia, ε_0 es la deformación instantánea bajo la aplicación de una carga escrita como

$$\varepsilon_0 = \dot{\varepsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma}{\sigma_e}\right)$$

n es el exponente de la ley potencial y m está dado por

$$m = \dot{m} \sinh\left(\frac{\sigma}{\sigma_m}\right)$$

Aquí, $\dot{\varepsilon}_0$, σ_e , $\dot{m}$, σ_m y n son constantes obtenidas por ajuste de resultados experimentales. La no-linealidad del material es introducida a través de la función seno hiperbólico. Usando la ecuación (I.10) la compliancia se obtiene dividiendo la deformación por la carga o tensión aplicada. Esto fue usado para modelar las curvas de termofluencia de varios plásticos con buena precisión en tensión, torsión y tensión-torsión combinadas. Las ventajas de este modelo son: (a) simple, (b) predice razonablemente bien la termofluencia en un periodo de tiempo limitado y (c) es aplicable a materiales viscoelásticos no-lineales. En este modelo, el exponente de la ley potencial n se puede asumir como constante en todo el rango de tiempo de predicción aunque algunos investigadores encontraron que n varía con el tiempo de termofluencia.

Dillard aplicó este modelo para simular el comportamiento de termofluencia de T300/934 grafito/ compuesto de epoxy. Sugiere que el valor de n calculado a partir de los datos de ensayos a corto plazo conduce a resultados erróneos y que por lo tanto se debería calcular a partir de los datos de termofluencia a largo plazo. Heil observó un incremento de n con el tiempo en la termofluencia para la resina y el compuesto y sugiere que los ensayos de termofluencia a corto plazo pueden resultar en una subestimación de n . Está bien establecido que la pendiente de la curva compliancia – tiempo para un polímero cambia con el tiempo (rápidamente cerca de la región de tiempo correspondiente a la transición vidrio - goma). Dado que el tiempo al cual ocurre la transición vidrio – goma depende de la temperatura y la tensión, la pendiente de la curva experimental de compliancia en la ventana de tiempo experimental cambiará con

la temperatura y la tensión. Debido a esto, el exponente de la ley potencial también cambiará con la temperatura y la tensión. Por lo tanto para obtener un valor de n y sus dependencias, es necesario una completa caracterización de un compuesto en un ancho rango de tensión, temperatura y tiempo. Además, la ley potencial predice incrementos monótonos en deformación por termofluencia mientras en realidad, la termofluencia de la matriz polimérica de un compuesto polimérico, satura a un valor constante.

Entonces, la ley potencial no es apropiada para extrapolar termofluencia. Sin embargo, una ley potencial puede ser simple de usar para una interpolación de resultados experimentales para condiciones limitadas y será usada en el presente trabajo cuando sea necesario. Finalmente, los parámetros del modelo no tienen significado físico.

I.1.4 Método de Schapery. El método de Schapery para modelar termofluencia de materiales viscoelásticos no-lineales, se representa como

$$\varepsilon(t) = g_0 S_u \sigma(t) + g_1 \int_{-\infty}^{\infty} \Delta S(\Psi - \Psi') \frac{d}{d\tau} g_2[\sigma(\tau)] d\tau \quad (I.11)$$

donde S_u es la compliancia instantánea, $\Delta S(\Psi - \Psi')$ es la compliancia transitoria, Ψ es el tiempo reducido dado por

$$\Psi = \Psi(t) = \int_0^t \frac{dt'}{a_\sigma[\sigma(t')]} \quad \text{y} \quad a_\sigma > 0$$

$$\Psi' = \Psi'(t) = \int_0^t \frac{dt'}{a_\sigma[\sigma(t')]}$$

Aquí g_0 , g_1 , g_2 y a_σ son propiedades materiales, las cuales son función de la tensión. Schapery proporcionó las bases termodinámicas para su representación, proponiendo que g_0 , g_1 , g_2 tengan en cuenta los términos tercero y de orden mayor de la dependencia de la energía libre de Gibbs con la tensión aplicada, y a_σ representa el efecto de similar orden en la producción de ambas, entropía y energía libre. Para termofluencia bajo una carga uniaxial constante usando la ecuación (I.11), la compliancia tiempo-dependiente está dada por

$$S(t) = g_0 S_u + g_1 g_2 \Delta S\left(\frac{t}{a_\sigma}\right)$$

Lou y Schapery (1971) aplicaron satisfactoriamente este método para modelar la termofluencia y la recuperación de un compuesto de fibra de vidrio – epoxy. Heil (1984) aplicó este método con éxito para modelar la termofluencia de adhesivo de goma endurecido. Las propiedades materiales g_0 , g_1 , g_2 y a_σ fueron obtenidas analizando los datos de termofluencia y relajación. Dillard (1981) expresó que obtener una única expresión para estas propiedades, a partir de un ensayo de carga simple es imposible. Más aún, se puede elegir una ley potencial para dar forma analítica a la compliancia,

$\Delta S \left(\frac{t}{a_\sigma} \right)$. Por lo tanto, las limitaciones discutidas en (I.1.4) son aplicables también a este método.

I.1.5 Teoría de la Activación Térmica. También conocida como teoría del estado de transición, teoría del modelo de lugar o modelo de barrera, esta teoría relaciona la velocidad de deformación microscópica (termofluencia) con la frecuencia de saltos sobre una barrera de energía que caracteriza los mecanismos de termofluencia en el material. La velocidad de deformación (termofluencia) de acuerdo con esta teoría está dada por

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{-H_0}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\sigma^* V}{kT}\right) \quad (\text{I.12})$$

donde

$$\dot{\varepsilon}_0 = A \exp\left(\frac{S_0}{k}\right)$$

Aquí H_0 es la energía de activación en ausencia de tensión, S_0 es la entropía de activación, V es el volumen de activación y A es una constante. σ^* es la tensión efectiva dada por

$$\sigma^* = \sigma_a - \sigma_i$$

donde σ_a es la tensión aplicada y σ_i es la tensión interna, la cual es una combinación tensiones inducidas residual y de deformación. Esta teoría es aplicable a materiales no-lineales. A diferencia de otros modelos, la teoría de activación permite una correlación de los parámetros del modelo a mecanismos microscópicos de termofluencia siempre que ellos sean medidos y analizados adecuadamente.

En estudios previos, la teoría de la activación fue usada dentro del marco de trabajo de los modelos mecánicos discutidos en I.1.2, esto es, la teoría de la activación fue sustituida por el amortiguador para el modelo viscoelástico como también para rendimiento en polímeros. Un modelo de tres elementos fue usado primero por Eyring y Halsey (1946) para modelar el comportamiento de las fibras textiles a velocidad de deformación constante. Desde entonces, varias combinaciones de cada modelo han sido usadas por muchos investigadores para ajustar empíricamente los datos experimentales de termofluencia. Wilding y Ward (1978, 1981) usaron la teoría de activación en conjunción con modelos mecánicos analógicos, para modelar la termofluencia y la relajación de polímeros pero sin considerar la influencia de la tensión interna. Ellos usaron una relación de volumen de activación alto/ energía de amortiguador de Eyring alta para bajas tensiones y una relación de bajo volumen de activación/ baja energía de amortiguador de Eyring para altas tensiones a fin de ajustar las curvas de termofluencia. Pero los modelos (combinación de amortiguadores y resortes) deben ser frecuentemente cambiados para adaptarse a diferentes materiales y diferentes regímenes de

deformación, haciendo este método poco atractiva. Mindel y Brown (1973), obtuvieron una ecuación similar a la teoría de activación comenzando con una ecuación tipo Sherby-Dorn y sugirieron que la tensión interna podría ser relacionada con la deformación recuperable y sería esta la razón por la cual la velocidad de termofluencia decrece en la región de termofluencia primaria. Ellos nunca midieron la tensión interna para examinar tal concepto. Bauwens-Crowet (1975) usaron un modelo de tres elementos (conocido también como sólido lineal estándar) y el concepto de tensión interna para el modelo de termofluencia de policarbonato, pero la tensión interna no fue medida experimentalmente.

La tensión interna en polímeros ha sido medida anteriormente por varias técnicas. Fotheringham y Cherry (1978) midieron la tensión interna en polietileno lineal por dip test, para estudiar la cinética de deformación durante el ensayo a velocidad de tracción constante. Kubat (1976) midió la tensión interna y el volumen de activación a partir de ensayos de relajación de tensión para modelar el comportamiento de relajación del polietileno, y más reciente, Ek (1986) predijo la termofluencia razonablemente bien a partir de datos de relajación. Hardly encontró en la literatura que es aplicable esta teoría al modelo de termofluencia de compuestos poliméricos con excepción de el trabajo de Pink y Campell (1974). Ellos usaron la teoría de activación para estudiar los mecanismos de deformación en un epóxido reforzado con fibra de vidrio, por ensayos de velocidad de deformación constante.

En todos estos estudios, la teoría de activación fue exitosa sólo en un limitado rango de velocidades de deformación a temperatura constante. Pero falló en la simulación del comportamiento de termofluencia de polímeros en un ancho rango de velocidades de deformación como las ilustradas en la figura I.2. La aplicabilidad a un ancho rango de temperaturas no fue examinado. Más aún, en la mayoría de los estudios, los parámetros de activación fueron obtenidos por ajustes de resultados experimentales desprovistos de un riguroso análisis de los parámetros y su correlación con los mecanismos de termofluencia. Mientras el modelo discutido anteriormente ha sido primitivamente usado en el pasado para modelar termofluencia de polímeros y compuesto, hay muchos modelos como el modelo de relajación cooperativa de Adams y Gibbs (1964) y el modelo de dominio de Matsuoka (1992) para relacionar el comportamiento de relajación de polímeros con las bases físicas de los mismos. Sin embargo, la discusión de ellos está más allá del alcance de esta disertación.

I.1.6 Dependencia de la termofluencia con la Temperatura. Excepto la teoría de activación, Todos los otros modelos discutidos con anterioridad, no son capaces de modelar la dependencia de la termofluencia con la temperatura en polímeros y compuestos poliméricos. Como fue discutido anteriormente, a menudo los ensayos de termofluencia son realizados bajo condiciones de ensayo aceleradas para reducir el tiempo de ensayo y entonces, sus resultados son extrapolados a las condiciones de servicio. Esta extrapolación es realizada fácilmente usando la teoría de activación puesto que la energía de activación H_0 se vincula a la dependencia de la termofluencia con la temperatura.

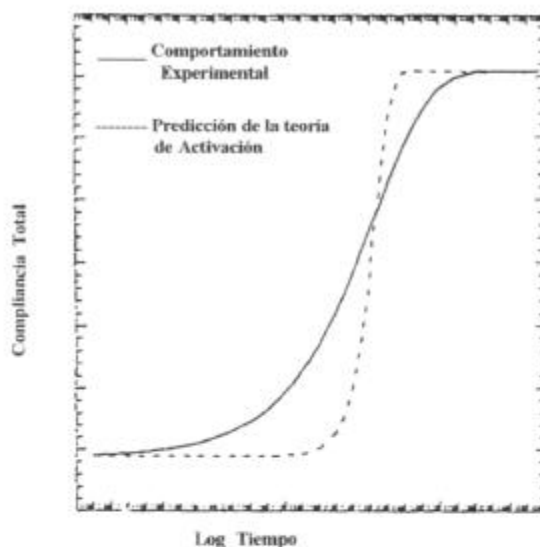


Figura I.2. Comparación esquemática de la compliancia de la matriz polimérica de un material compuesto predicho por la teoría de activación térmica simple con el comportamiento observado experimentalmente.

Hay otros modelos que no incluyen parámetros relacionados directamente con la dependencia de la termofluencia con la temperatura. En estos modelos, la extrapolación de una temperatura a otra es llevada a cabo por un simple corrimiento en la curva de compliancia a lo largo del eje logarítmico de tiempo. De acuerdo a este Principio de Superposición de Tiempo y Temperatura (TTSP) introducido por Leaderman en 1943, el corrimiento temporal ξ , está dado por

$$\text{Log } \xi = \log t \pm \log a_T$$

donde t es el tiempo y a_T es el factor de translación, el cual por encima de la temperatura de transición vítrea está relacionado con la temperatura por la ecuación de Williams-Landel-Ferry, la cual es

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$

donde C_1 y C_2 son constantes. Si bien TTSP es normalmente aplicado a curvas de termofluencia a temperaturas por encima de la T_g cuando el polímero está en estado de equilibrio, sin embargo, también ha sido aplicada en el pasado a curvas de termofluencia a temperaturas por debajo de la T_g a las cuales es usado el polímero. A estas temperaturas, el factor de translación es normalmente determinado experimentalmente por medio de ensayos de termofluencia a diferentes temperaturas, encontrándose que este factor de translación, en la mayoría de los casos, tiene una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura, similar a la teoría de activación.

En el TTSP, se asume que la forma de la curva de compliancia es igual para todo el rango de temperaturas. Esto es verdad para polímeros termo-reológicos simples (aquellos para los cuales es suficiente solo el corrimiento horizontal), pero las matrices

poliméricas de compuestos de alto rendimiento en uso y en desarrollo hoy en día son termoreológicos complejos y la forma de la curva de compliancia cambia con la temperatura como se muestra en la figura I.3.

En las curvas I.3. a I.5. se muestran los resultados para la predicción de la compliancia de una epoxy reforzada con fibras continuas de carbono a dos temperaturas diferentes, 373K y 433K, y a la misma tensión aplicada. Como se ve de éstas figuras, principalmente en la figura I.4, el corrimiento horizontal en el eje temporal muestra que las compliancias no se superponen, demostrando que el TTSP no es válido para materiales que exhiben un cambio de forma en la curva de compliancia vs. tiempo con la temperatura.

I.1.7. Dependencia de la Termofluencia con la Tensión. Los materiales linealmente viscoelásticos no exhiben ninguna dependencia de la termofluencia con la tensión. En cambio, los materiales viscoelásticos no-lineales presentan dependencia de la termofluencia con la tensión. Excepto la teoría de la activación, todos los otros modelos usan un método de corrimiento similar al TTSP para extrapolar datos de un nivel de tensión a otro. El método de corrimiento combinado incluyendo ambos efectos, el de temperatura y el de tensión, es conocido como Principio de Superposición Tiempo Temperatura Tensión (TTSSP). En la figura I.5. se grafica la curva de compliancia pronosticada para un compuesto $[90]_{16}$ (16 capas de fibra a 90° respecto al eje de tiro), a dos diferentes tensiones aplicadas a una misma temperatura de 433 K.

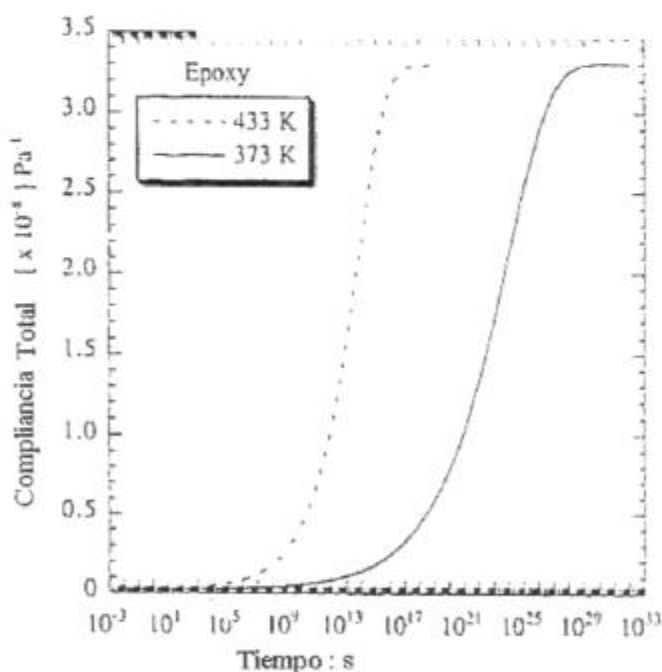


Figura I.3. Compliancia predicha de epoxy, mostrando un cambio en la forma con la temperatura.

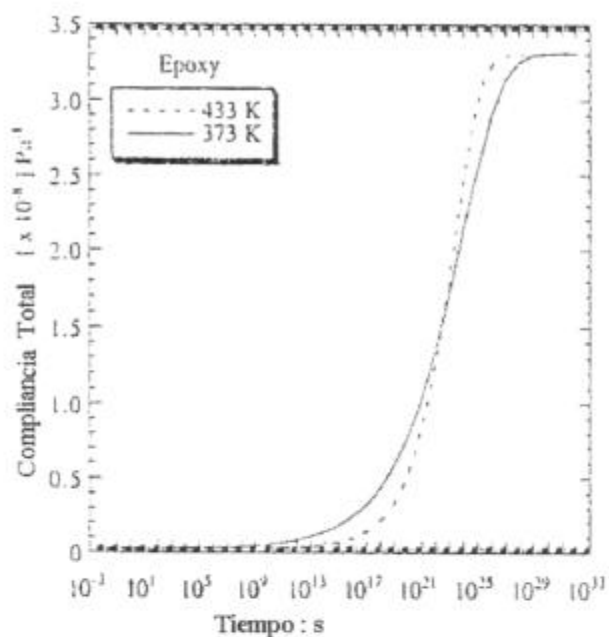


Figura I.4. La compliancia del epoxy mostrada en la figura I.3. desplazada horizontalmente sobre el eje temporal muestra que las compliancias no se superponen.

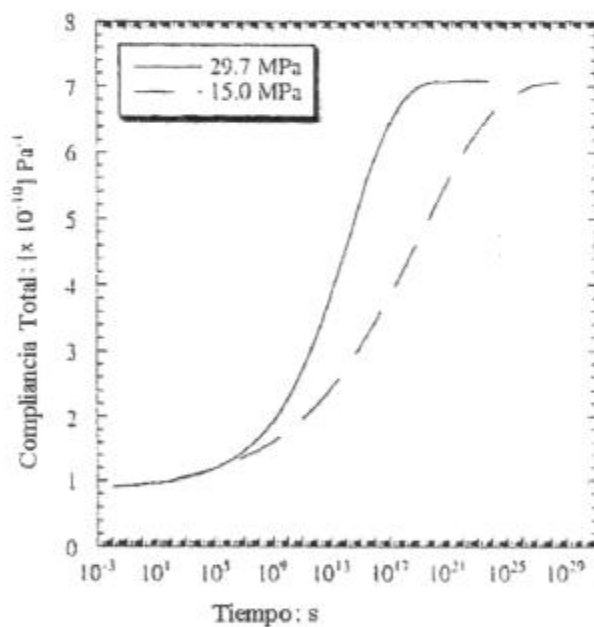


Figura I.5. Compliancia predicha para un compuesto [90] a 433 K mostrando un cambio en la forma con la tensión aplicada.

Las curvas de compliancia exhiben un cambio en la forma con la tensión, ilustrando claramente que la superposición de las curvas de compliancia es imposible para cualquier corrimiento vertical u horizontal.

En resumen, en las secciones precedentes se demuestra claramente que los métodos TTSP y TTSSP no son adecuados para extrapolar datos experimentales en condiciones de ensayos acelerados de compuestos poliméricos de alto rendimiento.

CAPÍTULO II

Modelo De Termofluencia Utilizado.

Introducción.

Basado en la discusión de los modelos existentes, como se destacó en el capítulo anterior, es necesario desarrollar un modelo de termofluencia confiable para la predicción de la misma en compuestos poliméricos. En este capítulo se presenta el modelo de termofluencia utilizado, el cual consiste en un sistema mecánico simple de tres elementos de Voigt en el cual, por medio de una modificación de la activación térmica se sustituye el amortiguador. Este sistema de tres elementos permite obtener una expresión para la velocidad de deformación en termofluencia de compuestos poliméricos, la cual se discute en el presente capítulo.

II.1. Formulación Teórica

Cuando un polímero es tensionado, su energía libre aumenta, esta luego se disipa gradualmente cuando los segmentos de cadena del polímero se reorientan hacia un estado de energía libre más bajo. La velocidad del proceso depende de la temperatura, tensión y movimiento cooperativo de moléculas vecinas. Por lo tanto, la matriz polimérica amorfa entrecruzada de un compuesto polimérico se comporta como un sólido quebradizo a temperaturas lejanas por debajo de la temperatura de transición vítrea $[T_g]$ debido a la alta resistencia viscosa al movimiento de los segmentos de cadena. Con el aumento de la temperatura, esta resistencia viscosa es más frecuentemente sobrepasada y el polímero comienza progresivamente a ablandarse y a temperaturas por encima de la T_g , se acerca a un estado en el cual la resistencia viscosa al movimiento de los segmentos de cadena es superada fácilmente. Cada material puede ser visualizado usando un sistema mecánico de tres elementos como el mostrado en la figura II.1.. Aquí, el amortiguador fue reemplazado por la teoría de activación simple representada por una caja. Un modelo como el mostrado en la figura II.1. fue primeramente usado por Eyring Halsey (1946) para modelar el comportamiento a velocidad de deformación constante de fibras textiles. Desde entonces, varias versiones modificadas de este modelo han sido usadas por muchos investigadores (Wilding y Ward, Kubat y Righdal) para ajustar empíricamente datos experimentales de termofluencia, que ya ha sido discutido en detalle en la sección I.1.6. En todos estos estudios, se usó una teoría de activación térmica simple como uno de los tres elementos del sistema mecánico y esto dio resultado sólo en un limitado intervalo de velocidades de deformación a temperatura constante. La aplicabilidad del modelo simple de teoría de activación térmica a un amplio rango de temperaturas y velocidades de deformación no fue examinada. Por otra parte, en la mayoría de los estudios previos, los parámetros del modelo fueron obtenidos por ajustes numéricos de resultados experimentales y hace falta un riguroso análisis de estos parámetros y sus correlaciones con los mecanismos de termofluencia. Estudios hechos por Ward (1981) y White (1980), mostraron que la teoría de activación simple no podrían ser usados para modelar el comportamiento de termofluencia de polímeros en la totalidad del intervalo de velocidades de deformación. Se pensó que esto es debido a la suposición que el número de unidades de flujo que toman parte en la termofluencia y el aumento de la deformación media por transición activada térmicamente, lo cual es causante de termofluencia, permanece constante en la totalidad del rango de velocidades de

deformación. En este estudio se desarrolló una modificación de la teoría de activación térmica incluyendo el cambio en el número de unidades de flujo y el incremento de deformación media por transición activada. Esta teoría de activación térmica modificada, junto con el sistema mecánico de tres elementos fue usada en este estudio para predecir satisfactoriamente la termofluencia de un compuesto polimérico y su matriz polimérica en un amplio rango de velocidades de deformación y temperaturas. Más aún, los parámetros importantes del modelo, en el presente método, fueron obtenidos a partir de experimentos independientes y se usaron para examinar el modelo de termofluencia. También se usaron los parámetros del modelo para delinear la influencia del refuerzo de fibra en la termofluencia y fractura de la matriz de polímero.

Con el incremento de la temperatura y tensión, la resistencia viscosa en el material es superada por el movimiento de los segmentos de cadena del polímero activados térmicamente lo cual es representado por una caja colocada en serie con el elemento de resistencia viscosa. A temperatura constante, en el instante de la aplicación de una tensión constante de termofluencia σ_a , σ_i es la tensión en el elemento con módulo E_R y referido como tensión interna. σ^* es la tensión en el elemento con módulo E_V y referida como tensión efectiva. Con el transcurso del tiempo, la termofluencia ocurre por movimiento de los segmentos de cadena del polímero y la tensión total del material aumenta. Debido a esto, σ_i aumenta y σ^* disminuye para mantener la relación

$$\sigma_a = \sigma_i(t) + \sigma^*(t) \quad (II.1)$$

La compliancia resultante se muestra en la figura II.2. De la figura II.1. se puede inferir que la compliancia aumenta con el tiempo y alcanza un valor constante cuando la velocidad de termofluencia disminuye hasta cero, esto es cuando σ^* decrece a cero. Entonces, este valor de saturación de compliancia, como se muestra en la figura II.2., es igual a la inversa del módulo E_R . Cuando no hay termofluencia en el compuesto, por ejemplo a velocidad de termofluencia cero, la respuesta de deformación del compuesto está en fase con la tensión aplicada. En otras palabras, la respuesta del compuesto es elástica. Esta condición es obtenida en el ensayo de Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) en el estado vítreo debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) o cuando la matriz de compuesto está en estado gomoso sobre T_g y cuando el factor de pérdida ($\tan\delta$) es cercano a cero. Por lo tanto, el módulo E_R es referido en este trabajo como módulo de rubbery y su magnitud está dada por el módulo de almacenamiento, medido usando DMTA por encima de la T_g cuando $\tan\delta$ es mínima. El módulo de almacenamiento, es la parte real del módulo complejo medido en el ensayo de DMTA. La tensión interna a una deformación macroscópica está definida por este módulo de rubbery. El módulo instantáneo es el módulo de almacenamiento medido usando DMTA debajo de la T_g cuando $\tan\delta$ es mínima. El módulo E_V es el módulo viscoso, y está definido como la diferencia entre el módulo instantáneo y el módulo rubbery. Entonces E_V está dado por la caída del módulo a través de la transición de vítreo a gomoso y es medida por DMTA. La tensión efectiva a una deformación macroscópica se determina usando la ecuación (II.1.), E_R y E_V .

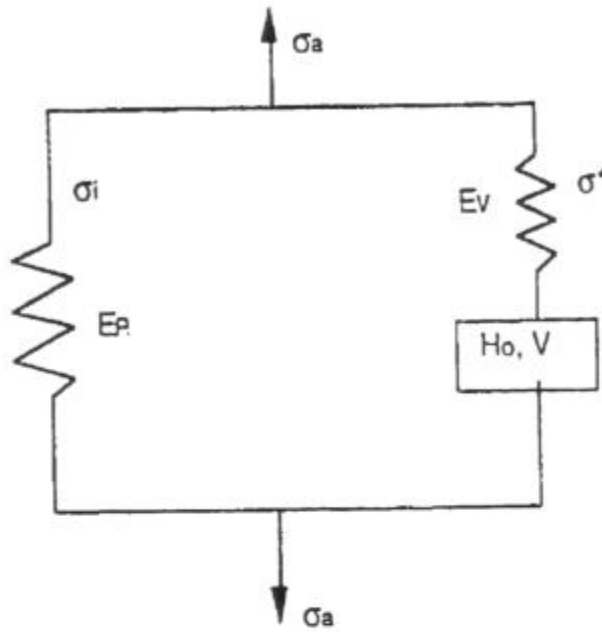


Figura II.1. Esquema del sistema mecánico de tres elementos usado en el desarrollo del modelo de predicción de termofluencia para compuestos poliméricos.

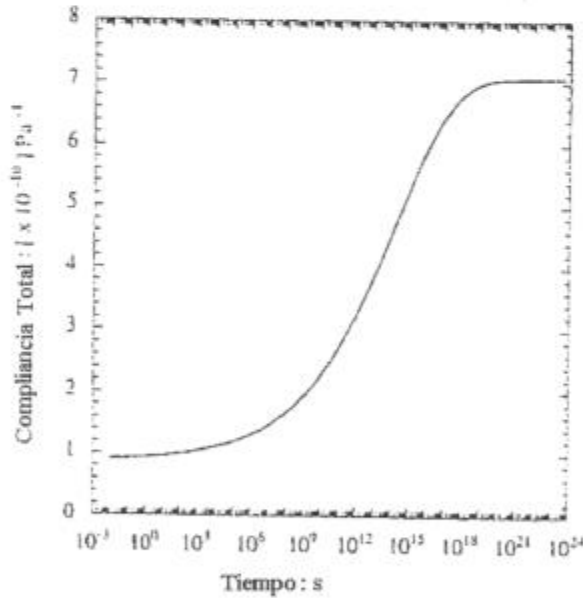


Figura. II.2. Curva de compliancia simulada para un compuesto [90] a 433 K y una tensión de termofluencia de 29,56 MPa.

El desarrollo de las ecuaciones de predicción de termofluencia usando el sistema mecánico de tres elementos mostrado en la figura II.1. se discute en las siguientes secciones.

II.1.1. Termofluencia

II.1.1.a. Teoría de la Activación. El movimiento de segmentos de la cadena polimérica que resulta en una deformación macroscópica de termofluencia se representa por el cuadro de la figura II.1. Esto es modelado por la teoría de activación térmica para evaluar el proceso de superación de la barrera energética como lo muestra la figura II.3. G_0 es la altura de la barrera de energía que separa los dos estados energéticos 1 y 2 y es conocida como energía libre de activación. En ausencia de tensión, la energía térmica disponible a la temperatura T , causará que los segmentos unitarios de polímero en estados 1 y 2 sobrepasen la barrera energética y pasen al otro estado. La probabilidad de cada transición de un estado a otro está dada por (Eyring y Kausch, 1975)

$$\exp\left(-\frac{G_0}{kT}\right)$$

y la velocidad de cada transición está dada por

$$velocidad = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{G_0}{kT}\right) \quad (II.2)$$

donde T es la temperatura de ensayo, k es la constante de Boltzmann y h la constante de Planck. El coeficiente de transmisión se considera igual a la unidad. La velocidad de saltos totales hacia delante (la transición del estado 1 al 2) es el producto de la velocidad de transición y el número de unidades de segmento de cadena (referidas en este trabajo como unidades de saltos), N_1 , en estado 1. La velocidad de deformación hacia delante está dada por

$$\dot{\epsilon}v = N_1 \Delta\epsilon \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{G_0}{kT}\right) \quad (II.3)$$

donde $\Delta\epsilon$ es el incremento de deformación macroscópica por transición del estado 1 al 2. Igualmente, la velocidad de deformación hacia atrás se puede obtener reemplazando N_1 por N_2 en la ecuación anterior.

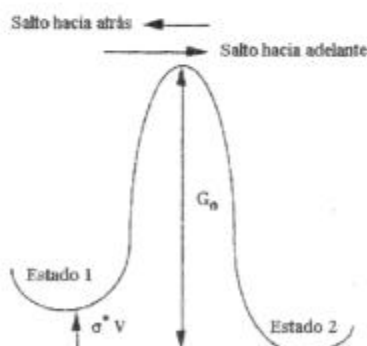


Figura II.3. Esquema de una barrera de energía separando dos estados energéticos, estado 1 y estado 2, en un compuesto polimérico. La magnitud de la barrera de energía está dada por la energía libre G_0 . $\sigma^* V$ es el trabajo hecho por la tensión efectiva para superar la barrera de energía en el salto hacia delante.

Cuando se aplica una tensión, el trabajo realizado contribuye a superar la barrera energética preferentemente en una dirección. Aquí se asume que la tensión ayuda en la transición del estado 1 al 2. Considerando la transición en ambos sentidos, la velocidad de deformación neta está dada por (Conrad, 1964)

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{H_0}{kT}\right) \sinh\left(\frac{V\sigma^*}{kT}\right) \quad (\text{II.4a})$$

donde $\dot{\epsilon}_0$ es el factor pre-exponencial dado por

$$\dot{\epsilon}_0 = 2N_1 \Delta \epsilon \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{S_0}{k}\right) \quad (\text{II.4b})$$

Aquí, G_0 es escrita en términos de H_0 , la entalpía de activación, la cual es también referida como la energía de activación a cero tensión efectiva para el proceso de transición y S_0 , la entropía de activación, la cual se asume constante en todo el rango de temperatura de investigación y V es el volumen de activación. Estas magnitudes pueden ser medidas experimentalmente usando ensayos de velocidad de deformación diferencial (Conrad, 1964) y será descrito más adelante en el capítulo III. En metales, este volumen ha sido mostrado que es igual al producto del área barrida por una dislocación mientras supera una barrera de energía y el vector de Burger de la dislocación. Pero no existe una definición tan clara para los polímeros. Basinski, Conrad y Wiedersich propusieron que sólo una parte de la tensión aplicada ayuda a la dislocación en la superación de la barrera de energía. Esta parte de la tensión aplicada, referida como tensión efectiva (σ^*), resulta de restar la tensión interna de la tensión aplicada como surge de la ecuación II.1. Investigadores anteriores dedujeron esta tensión efectiva en polímeros midiendo la tensión interna usando dip test (Fotheringham y Cherry, 1978) y ensayos de relajación (Kubat, 1976). Sin embargo, tales ensayos en compuestos poliméricos son escasos con la excepción del trabajo de Pink y Campell, 1974.

Usando esta simple teoría de activación dentro del sistema mecánico de tres elementos dado en la figura II.1., previos investigadores pudieron modelar con éxito la termofluencia de polímeros sólo en un limitado rango de velocidades de deformación.

Raghavan y Meshii (1994), aplicaron este modelo para modelar la termofluencia de epoxy reforzado con fibra de carbono unidireccional y en epoxy puro en un limitado rango de velocidades de deformación. Los parámetros del modelo como la tensión interna y el volumen de activación fueron medidos por ellos experimentalmente. Sin embargo, el factor pre exponencial, tuvo que ser variado para diferentes niveles de tensión para obtener mejor ajuste del modelo a los resultados experimentales. Esto parece deberse a (1) los efectos transitorios en la medida de la tensión interna que resultan en elevados valores de tensión interna a una deformación macroscópica. Esto será discutido más adelante. Esta dificultad en la determinación experimental de la tensión interna ha sido evitada en el presente método por determinación de la tensión interna usando los elementos del sistema mecánico de tres elementos, y (2) la suposición que N_1 y $\Delta \epsilon$ permanecen constantes durante todo el rango de tiempo de la velocidad de deformación/ termofluencia.

En realidad, N_1 y $\Delta\epsilon$, a una temperatura dada, pueden variar con la tensión y la velocidad de deformación/ tiempo. Debido a esto, los investigadores previos no pudieron usar un único proceso de activación con una única energía de activación para modelar la totalidad de la curva de termofluencia y entonces ellos usaron un espectro de energías aparentes de activación. Los primeros intentos (Ward, 1981 y White, 1980) incluyendo un cambio en N_1 con la velocidad de termofluencia, suponiendo un $\Delta\epsilon$ constante, no fue satisfactorio en el modelado del comportamiento actual de termofluencia/ relajación de los polímeros. En este trabajo se permite cambiar, con la velocidad de deformación, tanto N_1 y $\Delta\epsilon$. Esto se describe en la sección siguiente.

II.1.1.b Modificación Utilizada. La ecuación de termofluencia usada en este trabajo ha sido desarrollada (Raghavan y Meshii. 1994b) por modificación de la teoría de activación presentada anteriormente e incorporada en el sistema mecánico de tres elementos mostrado en la figura II.1. La modificación que permite cambiar ambos N_1 y $\Delta\epsilon$ con la velocidad de deformación, es necesaria para superar las deficiencias reportadas en la sección anterior mientras se modela la termofluencia de compuestos poliméricos y matriz polimérica. Las dos modificaciones introducidas en la ecuación II.4a son (1) una expresión para cambiar $\Delta\epsilon$ con la velocidad de deformación y (2) sustituir ΔN_1 por N_1 .

El número total de saltos (N), disponible en ambos estados 1 y 2, está dado por

$$N = N_1 + N_2 \quad (\text{II.5})$$

N permanece constante dado que el número total de saltos no cambia. El número de saltos N_1 se escribe como

$$N_1 = N_1^* - n \quad (\text{II.6})$$

donde N_1^* es la magnitud de N_1 en el instante de aplicación de la tensión de termofluencia σ_a , n es el cambio total en N_1 desde el comienzo de la termofluencia hasta una cierta velocidad de deformación de termofluencia. Correspondiendo a este cambio habría un incremento en la deformación macroscópica y una disminución en la tensión efectiva. Suponiendo una distribución de Weibull en n , la tensión efectiva remanente en el material después de un cambio en N_1 por n está dado por

$$\frac{\sigma^*}{\sigma_0} = \exp \left(- \left(\left(\frac{X}{X_0} \right)^\beta \right) \right) \quad (\text{II.7})$$

Aquí, X se usa por conveniencia y representa un valor específico de n . σ_0^* es la tensión efectiva en el material en el instante de aplicación de la carga. X_0 representa el cambio total en N_1 cuando la tensión efectiva en el material se reduce a $\frac{\sigma_0^*}{e}$, y β , es el factor de forma de Weibull. La disminución de la tensión efectiva debido al cambio en N_1 por una magnitud n está dada por

$$\frac{\Delta\sigma^*}{\sigma_0^*} = 1 - \frac{\sigma^*}{\sigma_0^*} \quad (\text{II.8})$$

Las ecuaciones (II.7) y (II.8) son mostradas esquemáticamente en la figura II.5. Con el progreso de la termofluencia, n aumenta y N_1 disminuye. Por ello, la tensión efectiva en el material disminuye de acuerdo con la ecuación (II.7) causando una disminución en la velocidad de termofluencia.

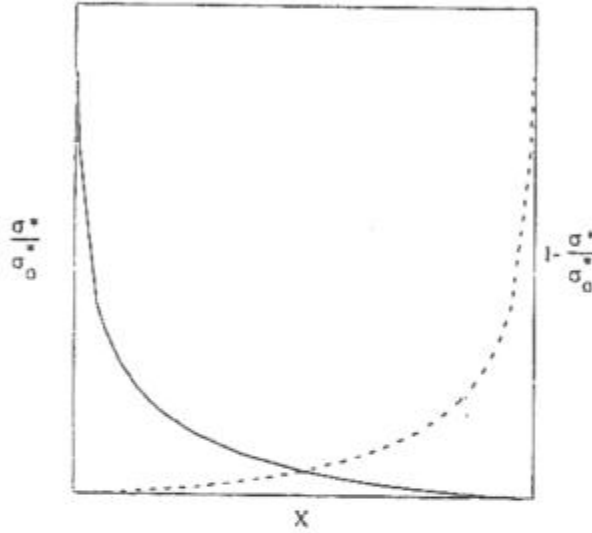


Figura II.5 Esquema de distribución de Weibull en n , cambio total en el número de segmentos de cadena polimérica en el estado I. La tensión efectiva remanente (σ^*/σ_0^*) en el material y la disminución de la tensión efectiva ($1 - \sigma^*/\sigma_0^*$) debida al cambio en N_1 por una magnitud n , se grafican como una función de X donde X es un valor específico de N . Aquí, el valor de la tensión efectiva es normalizado con el valor de la tensión efectiva (σ_0^*) en un instante de la aplicación de la tensión de termofluencia.

El fundamento para la suposición de una distribución de Weibull está parcialmente basado en el éxito de esta distribución probabilística en el modelado de fenómenos tiempo-dependientes en materiales, como tiempo a la falla (Dougherty, 1990). Por otra parte, una expresión matemática similar a la ecuación (II.7), conocida como ecuación de Kohlrausch-Williams-Watts, ha sido a menudo usada para modelar el estado I de relajación en polímeros (Matsuoka, 1992). Usando la ecuación (II.7)

$$\frac{d\sigma^*}{dX} = -\beta \frac{\sigma^*}{X_0} \left(-\ln \left(\frac{\sigma^*}{\sigma_0^*} \right) \right)^{\frac{1}{\beta}-1} \quad (\text{II.9})$$

Usando la ecuación (II.6), $\Delta\epsilon$ en la ecuación (II.4b) puede ser escrita como

$$\Delta\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dN_1} = -\frac{d\varepsilon}{dn} = -A' \frac{d\sigma^*}{dn} = -A' \frac{d\sigma^*}{dX} \quad (\text{II.10})$$

donde A' es una constante. Sustituyendo la ecuación (II.9) en la (II.10)

$$\frac{d\varepsilon}{dN_1} = A' \beta \frac{\sigma^*}{X_0} \left(-\ln \left(\frac{\sigma^*}{\sigma_0^*} \right) \right)^{1-\frac{1}{\beta}} \quad (\text{II.11})$$

donde

$$A' = \frac{E_R + E_V}{E_R E_V} \quad (\text{II.12})$$

Esto es asumiendo que sólo un cierto número de unidades de flujo ΔN_1 podría estar disponible además de N_1 , a una velocidad de deformación, con la misma probabilidad conformacional de transición. Además, como una primera aproximación, se supone que el valor de ΔN_1 se mantiene constante en todo el rango de velocidad de deformación. Sustituyendo la ecuación (II.11) y la (II.12) en la ecuación (II.4) se obtiene la siguiente relación para la velocidad de termofluencia

$$\dot{\varepsilon}_V = \dot{\varepsilon}_0' \sigma^* \left(-\ln \left(\frac{\sigma^*}{\sigma_0^*} \right) \right)^{1-\frac{1}{\beta}} \exp \left(-\frac{H_0}{kT} \right) \sinh \left(\frac{V \sigma^*}{kT} \right) \quad (\text{II.13a})$$

donde

$$\dot{\varepsilon}_0' = 2 \frac{E_R + E_V}{E_R E_V} \frac{\Delta N_1}{X_0} \beta \frac{kT}{h} \exp \left(\frac{S_0}{k} \right) \quad (\text{II.13b})$$

Durante la termofluencia, además de la velocidad de deformación viscosa, habrá también una velocidad de deformación elástica debida al cambio temporal de la deformación elástica en el elemento E_V . Por lo tanto, la velocidad total de termofluencia medida durante el ensayo de termofluencia a tensión constante se escribe como

$$\dot{\varepsilon}_T = \dot{\varepsilon}_e + \dot{\varepsilon}_V \quad (\text{II.14})$$

donde

$$\dot{\varepsilon}_T = \left(\frac{1}{E_R} \right) \frac{d\sigma_l}{dt} \quad \text{y} \quad \dot{\varepsilon}_e = \left(\frac{1}{E_V} \right) \frac{d\sigma^*}{dt} \quad (\text{II.15})$$

Usando esta definición y la ecuación (II.1), dado que $\frac{d\sigma_a}{dt} = 0$, la ecuación (II.13) puede escribirse como

$$\dot{\epsilon}_T = B\sigma^* \left(-\ln \left(\frac{\sigma^*}{\sigma_0^*} \right) \right)^{1-\frac{1}{\beta}} \exp \left(-\frac{H_0}{kT} \right) \sinh \left(\frac{v\sigma^*}{kT} \right) \quad (\text{II.16a})$$

donde

$$B = 2 \left[\frac{1}{E_R} \right] \frac{\Delta N_1}{X_0} \beta \frac{kT}{h} \exp \left(\frac{S_0}{k} \right) \quad (\text{II.16b})$$

La ecuación II.16 se utilizará en este trabajo para estudiar la termofluencia de compuestos poliméricos.

CAPÍTULO III

Desarrollo Experimental

Introducción.

En este capítulo se presenta la metodología experimental utilizada en el presente trabajo, a saber: fabricación y caracterización del compuesto, preparación de las probetas, instrumental utilizado, los ensayos experimentales realizados (DMTA, tracción y termofluencia), como así también los resultados obtenidos de los mismos.

III.1. Fabricación del compuesto.

El material fabricado para el presente trabajo fue un compuesto consistente en una resina epoxy reforzada con fibra de carbono unidireccional de acuerdo a las siguientes características:

Sistema epoxy:	Araldit LY-564 / HY 2962 Ciba-Geigy
Relación de mezcla:	100/25
Tiempo de curado:	4 hs a 353 K
T _G esperada:	373 – 383 K
Elongación a rotura:	3.5-8.0 %
Resistencia a la tracción:	25 – 38 MPa
Módulo elástico:	2800-3300 MPa

Fibra unidireccional de carbono: Fabric CG125 SEAL – Texipreg Division (ITALIA).

Espesor:	0.14 mm (+/- 15%)
Peso :	125 g/m ² (+/- 4%)
Resistencia a la tracción:	3530 MPa
Módulo elástico:	230 GPa
Relación de Poisson:	0.35

III.1.1 Proceso de fabricación del compuesto.

Se fabricó una plancha de laminado de 400 x 333 mm de 3mm de espesor compuesta por 18 capas de malla de fibra de carbono unidireccional.

La metodología consiste en colocar la mitad de la malla sobre la mesa de trabajo y con espátula embeberla con resina (a la cual ya se ha agregado el endurecedor). Luego se prosigue doblando e impregnando las veces necesarias hasta obtener la plancha con 18 capas de fibra. Una vez hecho esto se coloca dentro de un marco de 3mm de altura y se prensa a 30 Ton durante 4 hs a 353 K. La dureza obtenida fue de 55/60 Barcol.

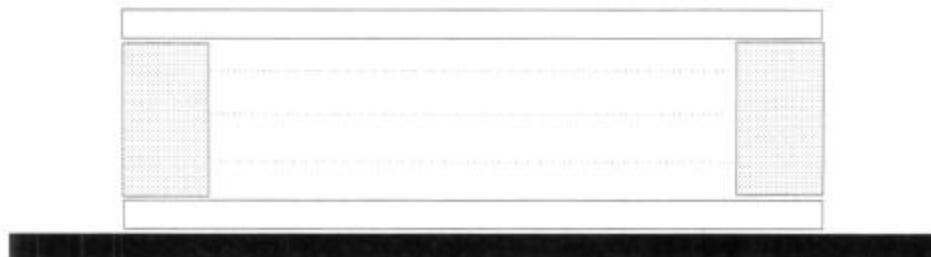
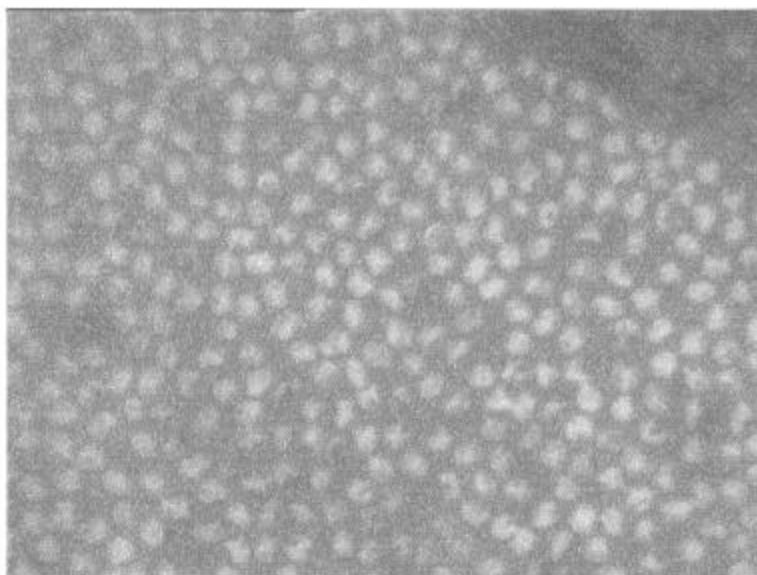


Figura III.1 Disposición de las capas de fibra dentro del marco.

III.2. Observación microscópica.

Se observó al microscopio un corte transversal del material para su dimensionamiento y cálculo de la fracción en volumen. La imagen levantada con 50x, fue medida usando el programa Inspector de Matrox, comparando contra un patrón de Olympus 50x.



III.2.1. Medición de la fracción en volumen. En una lámina unidireccional, todas las fibras están alineadas paralelamente unas a otras.

Idealmente se pueden considerar como un arreglo hexagonal o cuadrado como se muestran en la figura III.2(a – c), con cada fibra teniendo sección circular e igual diámetro. De hecho, el vidrio, aramidas y muchas fibras cerámicas tienen sección circular y un acabado superficial suave pero las fibras de carbono presentan una superficie irregular.

Hay entonces a menudo una considerable variación en el diámetro de todos los tipos de fibra.

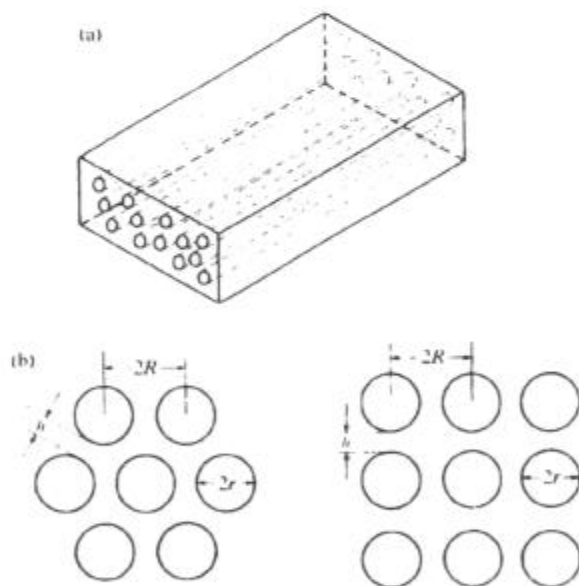


Figura III.2 (a) Lámina unidireccional. (b) Arreglo hexagonal y cuadrado de fibras unidireccionales.

Para el arreglo hexagonal ideal mostrado en la figura anterior, la fracción en volumen de la fibra, f , está relacionada con el radio de la fibra, r , por :

$$f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{r}{R} \right)^2$$

Donde $2R$ es el espacio entre centros de dos fibras vecinas. El máximo valor de f será cuando las fibras se estén tocando, o sea $r = R$.

Para nuestro caso, los valores promedio obtenidos de las mediciones de la micrografía fueron:

Promedio de $2R = 7.515\mu$

Promedio de $2r = 5.59\mu$

Por lo cual la fracción de fibra en volumen obtenida fue aproximadamente 50%.

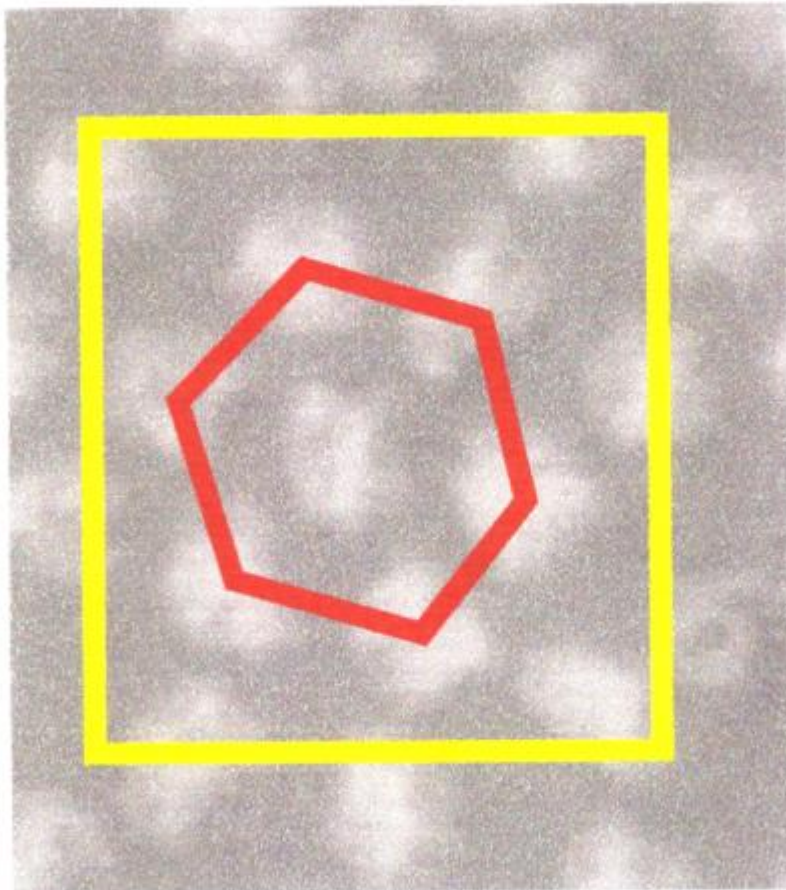


Figura III.3 Aumento de una sección de la microscopía.

III.3. Preparación y configuración de las probetas.

Las probetas para los ensayos fueron cortadas del material compuesto laminado en una fresadora universal Selaublim 13, usando una sierra circular de acero rápido de $63 \times 0,5 \times 10$ mm y 128 dientes a 600 rpm, con una velocidad de avance de 100 mm/min.

Las dimensiones y forma de las probetas son según norma ASTM D638 como se muestra más adelante.

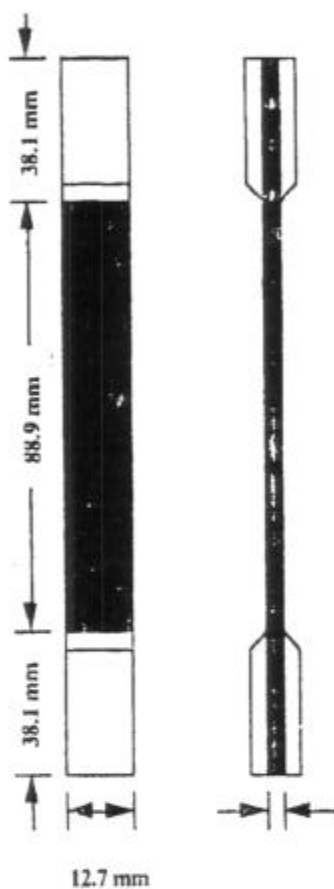


Figura III.4a Probeta de compuesto polimérico

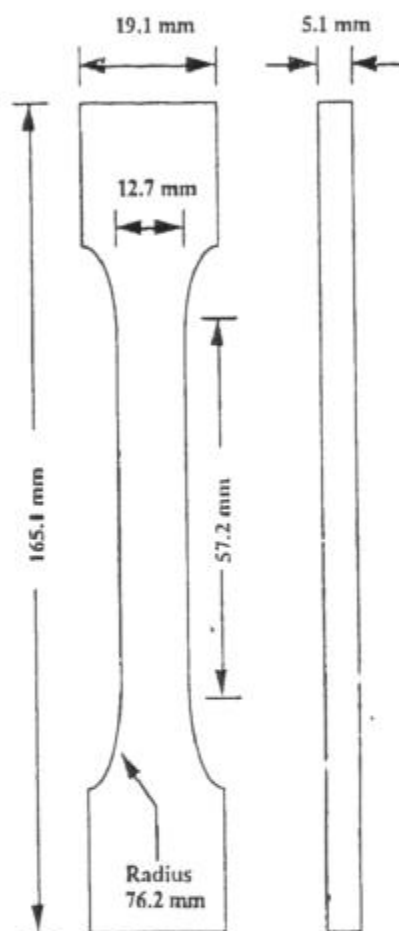


Figura III.4b Probeta de laminado de epoxy

Para mejorar el agarre de las probetas a la máquina de ensayo, se usaron tabs de acero inoxidable pegados con adhesivo epoxy XB 5047/5067 de Ciba-Geigy, haciéndolo primero sobre ambos extremos de la probeta, sobre la misma cara, dejándolo secar 24hs, se invirtió la probeta y se repitió el mismo procedimiento. Luego se colocaron las probetas en estufa a 353 K durante 3 hs, dejándolas enfriar dentro de la estufa.

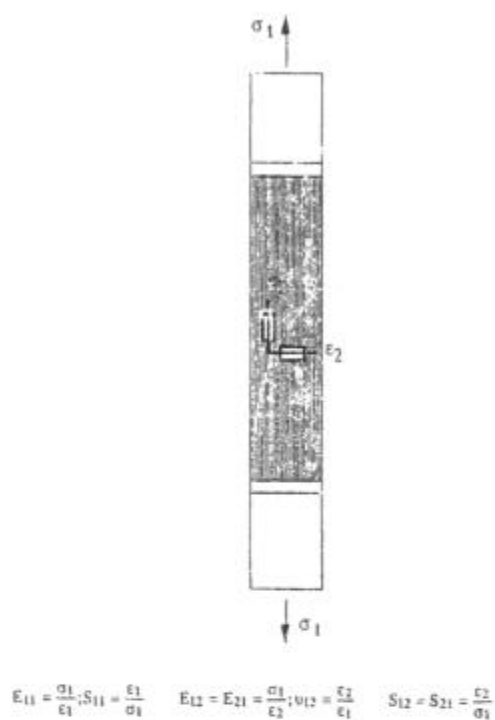


Figura III.5 Configuración de los strain gages en un compuesto [0] para un ensayo longitudinal.



Figura III.6 Configuración de los strain gages en un compuesto [90] para un ensayo transversal.

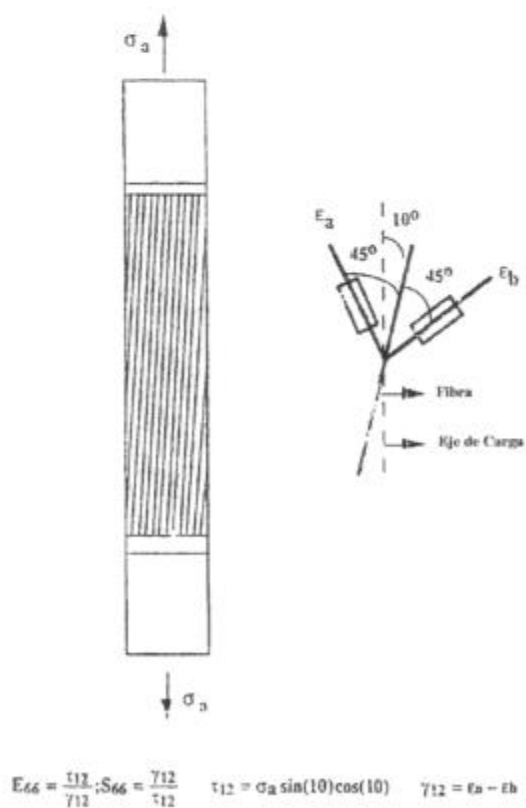


Figura III.7 Configuración de los strain gages en un compuesto [10] para medir propiedades de corte en el plano.

La configuración de las probetas longitudinales, con las fibras orientadas paralelas al eje de tracción, se muestra en la figura III.5. Las probetas longitudinales son indicadas como $[0]$ donde el valor 0 entre corchetes se refiere al ángulo entre el eje longitudinal de las fibras y el eje de carga. Esta configuración fue usada para medir los módulos longitudinales E_{11} y E_{12} , el coeficiente de Poisson ν_{12} y las compliancias longitudinales S_{11} y S_{12} . La configuración de las probetas transversales se muestran en la figura III.6 donde las fibras están alineadas perpendicularmente al eje de carga. Esta configuración, indicada como $[90]$, se usó para medir el módulo E_{22} y la compliancia de termofluencia S_{22} . Puesto que la matriz de compliancia (también la matriz de los módulos) en la ecuación I.1 es simétrica, el módulo transversal E_{21} y la compliace S_{21} son iguales a E_{12} y S_{12} respectivamente. La configuración usada para medir el módulo de corte E_{66} y la compliancia de corte S_{66} se muestran en la figura III.7. Las probetas usadas donde las fibras están orientadas a 10° respecto al eje de carga son indicadas como $[10]$.

III.4. Instrumentación.

Para medir la deformación de las probetas, ensayadas se usaron strain gages Kyowa de $120\ \Omega$ de resistencia pegados a las mismas con la resina epoxy de la matriz del compuesto. Las mediciones se realizaron usando puentes como el mostrado en la siguiente figura.



Figura III.8a Puente P-3500 de Measurements Group, Inc.

Los ensayos de tracción y termofluencia a diferentes temperaturas y cargas se llevaron a cabo en un equipo MTS 810 el cual se muestra en las siguientes figuras.



Figura III.8b Equipo MTS 810



Figura III.8c Probeta en posición

La adquisición de datos se realizó a través del propio equipo MTS. Las mediciones se realizaron usando las configuraciones de strain gages mostradas en las figuras III.4 a III. 7.

III.5 Análisis Térmico Dinámico Mecánico. DMTA.

Estos ensayos se realizaron sobre los compuestos con diferentes orientaciones de fibra para medir la temperatura de transición vítrea (T_g), la energía de activación (H_0), el módulo instantáneo y su dependencia con la temperatura y el módulo rubbery E_R .

Las dimensiones de las probetas usadas fueron 30 x 10 x 5 mm aproximadamente. Los ensayos se realizaron a frecuencias de 1, 5, 15 y 30 Hz y en el rango de temperatura de 300 a 573 K aprox. La velocidad de calentamiento fue de 3°/min. La deformación fue de 0.005 %. Todos los ensayos se realizaron usando un analizador dinámico mecánico DMTA IV Rheometric Scientific.

III.5.1. Medición de la energía de activación (H_0), E_0 y E_R . La energía de activación, se obtiene a partir de la *medición de propiedades dinámicas*.

En este ensayo se aplica una deformación tensil (ϵ_0) a la probeta, a una frecuencia (ν) y la respuesta de tensión fue medida simultáneamente a una temperatura (T). Si el material es un sólido elástico, la tensión estará en fase con la deformación. Sin embargo, cuando se mueven las cadenas poliméricas en el mismo rango de frecuencias que la deformación aplicada, el material responderá de forma viscoelástica. La tensión en un material viscoelástico tiene con la deformación una diferencia de fase (δ) como se muestra en la figura III.9a.

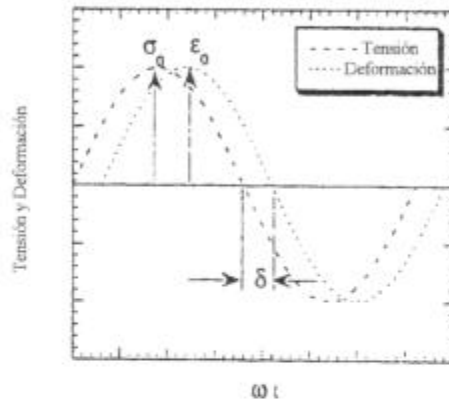


Figura III.9a. Esquema de la diferencia de fase entre la deformación sinusoidal aplicada a un material viscoelástico y la respuesta sinusoidal de tensión medida en un ensayo DMTA.

Los ciclos de tensión y deformación están representados por la parte real de:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$$

y

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$$

respectivamente, donde $\omega = 2\pi\nu$. σ_0 es el máximo en la medida de respuesta de tensión y ϵ_0 es la magnitud de la deformación aplicada. La relación de tensión a deformación en un instante de tiempo, se define por el módulo complejo E^* .

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \exp(i\delta) \quad (\text{III.1})$$

Esto puede resolverse en una parte real y otra imaginaria tal que:

$$E^* = E' + E''$$

donde

$$E' = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} (\cos \delta) \quad (\text{III.2})$$

y

$$E'' = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} (\sin \delta) \quad (\text{III.3})$$

Aquí (E') es llamado *módulo de almacenamiento* y define la energía almacenada en la probeta debido a la aplicación de una deformación tensil.

La parte imaginaria (E'') del módulo complejo, el cual está desfasado con la deformación tensil aplicada, define la energía disipada y es llamado *módulo de pérdida*.

El *factor de pérdida* es definido por la relación:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{III.4})$$

Con el objeto de obtener información sobre el mecanismo causante del atraso de fase de la deformación respecto a la tensión, y la disipación de energía, es necesario determinar la dependencia de la frecuencia de E' , E'' , y $\tan \delta$.

Puesto que las frecuencias experimentales accesibles, están así limitadas, para obtener completa información, en DMTA, la temperatura de ensayo se varía a una frecuencia constante y las propiedades antes citadas se miden como una función de la temperatura.

Un esquema de esta dependencia se muestra en la figura III.9b

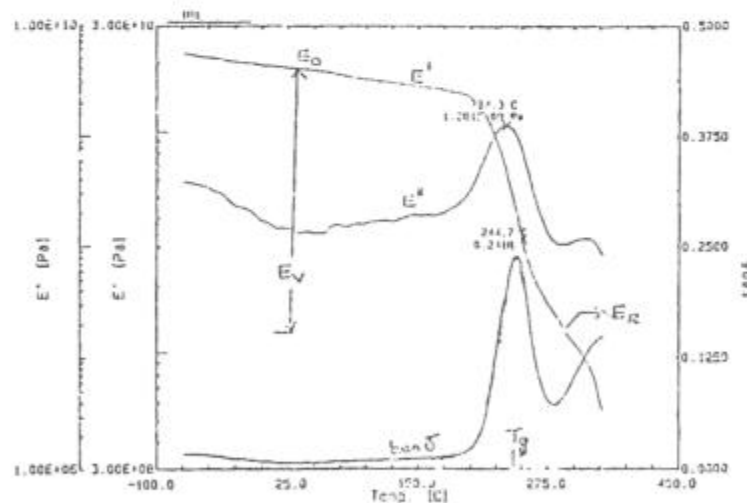


Figura III.9b Esquema de la dependencia con la temperatura de $\tan \delta$ y los módulos de almacenamiento (E') y de pérdida (E''), medidos en un ensayo DMTA.

Con el incremento de la temperatura, E'' y $\tan \delta$ aumentan mientras que E' decrece. La temperatura a la cual $\tan \delta$ alcanza el máximo valor a una frecuencia de 1 Hz, es referida como *temperatura de transición vítrea* (T_G). En este trabajo, fue encontrado un mínimo para $\tan \delta$ a aproximadamente $T_G + 40$. El valor de (E') correspondiente a esta temperatura será referido como el *módulo rubbery* (E_R).

Puesto que el módulo rubbery es proporcional a la temperatura (Ward 1983), su valor a una temperatura (T) fue evaluado mediante:

$$E_R = E^{T_G+40} \frac{T}{T_G + 40} \quad (\text{III.5})$$

El valor de E' medido a, o por sobre una frecuencia de 10 Hz a temperaturas debajo de 433 K se adoptó como *módulo instantáneo* (E_o) puesto que los valores de $\tan \delta$ para el material usado es muy pequeña para esas condiciones. La diferencia de magnitud entre E_o y E_R a una temperatura dada, será referida como el *módulo viscoso* E_V , siendo entonces una medida del decrecimiento en magnitud de E' debido a la transición vítrea.

La temperatura a la cual $\tan \delta$ alcanza el máximo, varía con la frecuencia. Esta dependencia fue tenida en cuenta para ser modelada por una relación tipo Arrhenious.

$$\nu = \nu_o \exp\left(\frac{-H_o}{kT}\right) \quad (\text{III.6})$$

Donde H_o es la energía de activación para el movimiento de la cadena polimérica que resulta en una transición vítrea. De acuerdo a esto, si graficamos el logaritmo de la frecuencia en función de la inversa de la temperatura, tal como se muestra en la figura III.9c, se puede observar que la pendiente de la curva será la energía de activación dividida por la constante de Boltzmann. Es de esta pendiente de donde se obtiene experimentalmente el valor de la energía de activación correspondiente a la transición α .

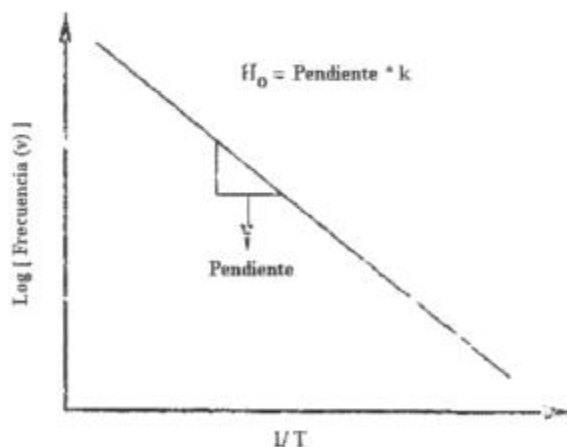


Figura III.9c Esquema de determinación experimental de la energía de activación H_o usando resultados de DMTA.

III.5.2. Ensayo de DMTA. Resultados. En esta sección se muestran los resultados experimentales obtenidos del ensayo de DMTA para los compuestos con diferentes orientaciones, como así también los valores de energía de activación, temperatura de transición vítrea, módulo instantáneo y módulo rubbery obtenidos a partir de este ensayo.

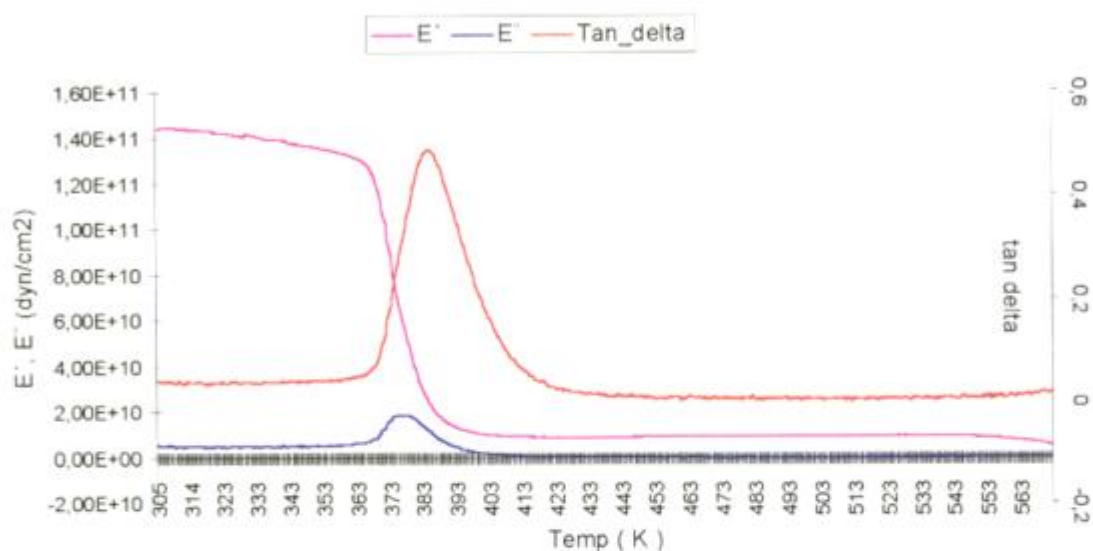


Figura III.10a Ensayo de DMTA para el compuesto [0] a 1 Hz.

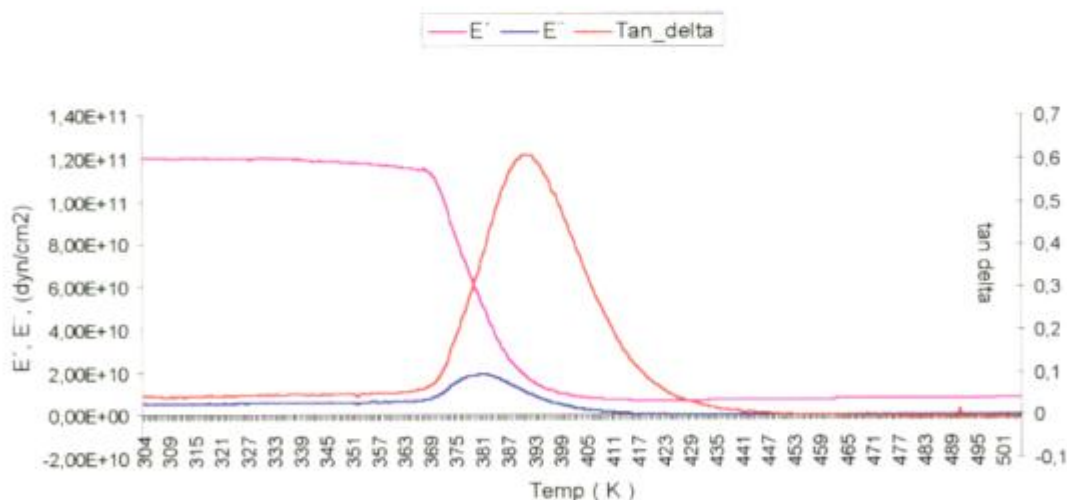


Figura III.10b Ensayo de DMTA para el compuesto [0] a 5 Hz.

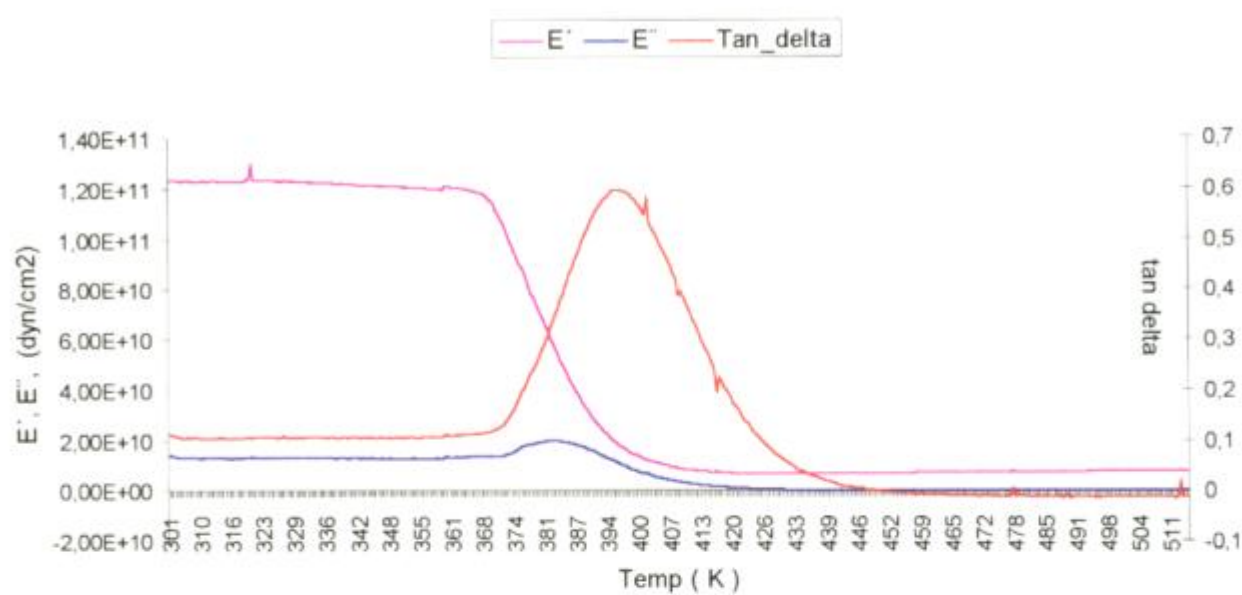


Figura III.10c Ensayo de DMTA para el compuesto [0] a 15 Hz.

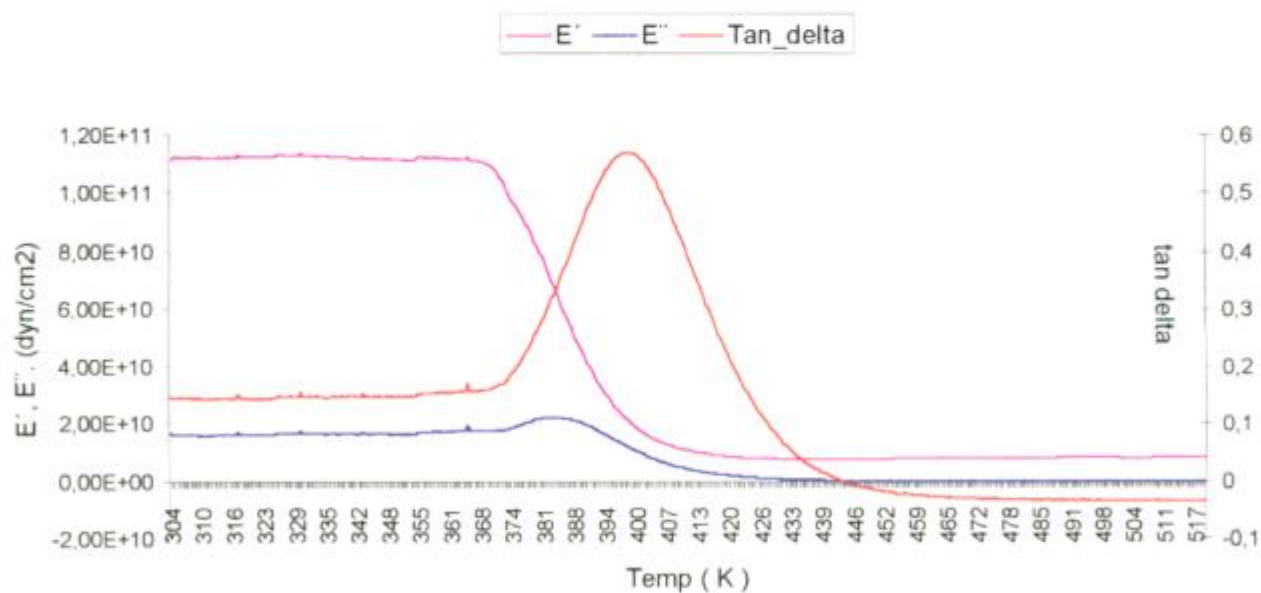


Figura III.10d Ensayo de DMTA para el compuesto [0] a 30 Hz.

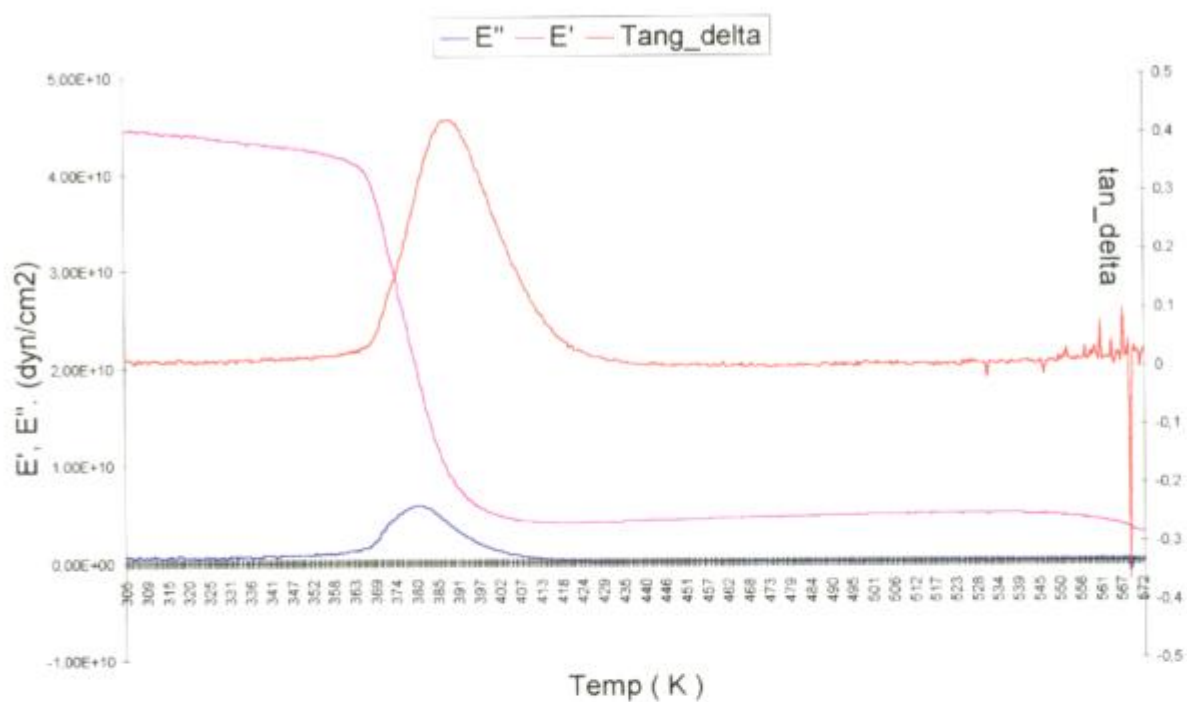


Figura III.11a Ensayo de DMTA para el compuesto [90] a 1 Hz.

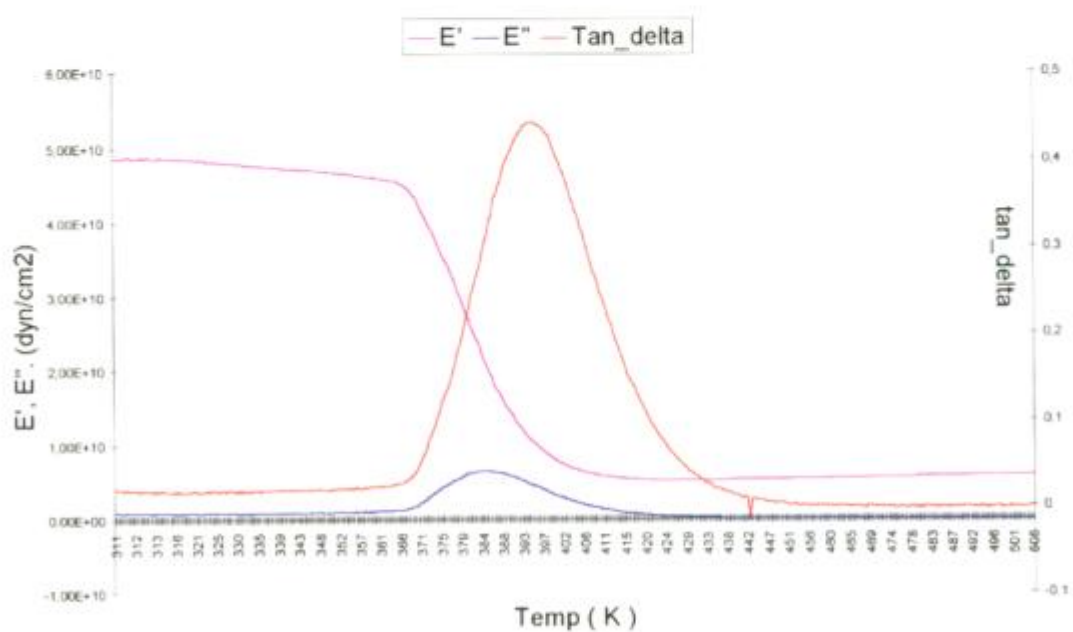


Figura III.11b Ensayo de DMTA para el compuesto [90] a 5 Hz.

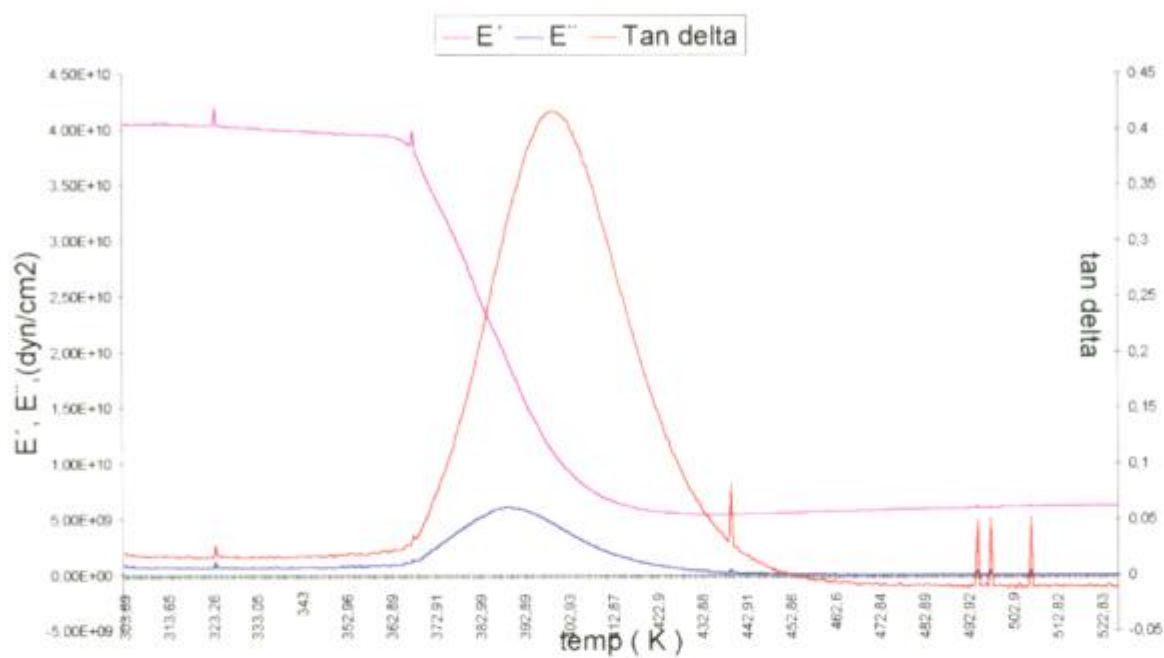


Figura III.11c Ensayo de DMTA para el compuesto [90] a 15 Hz.

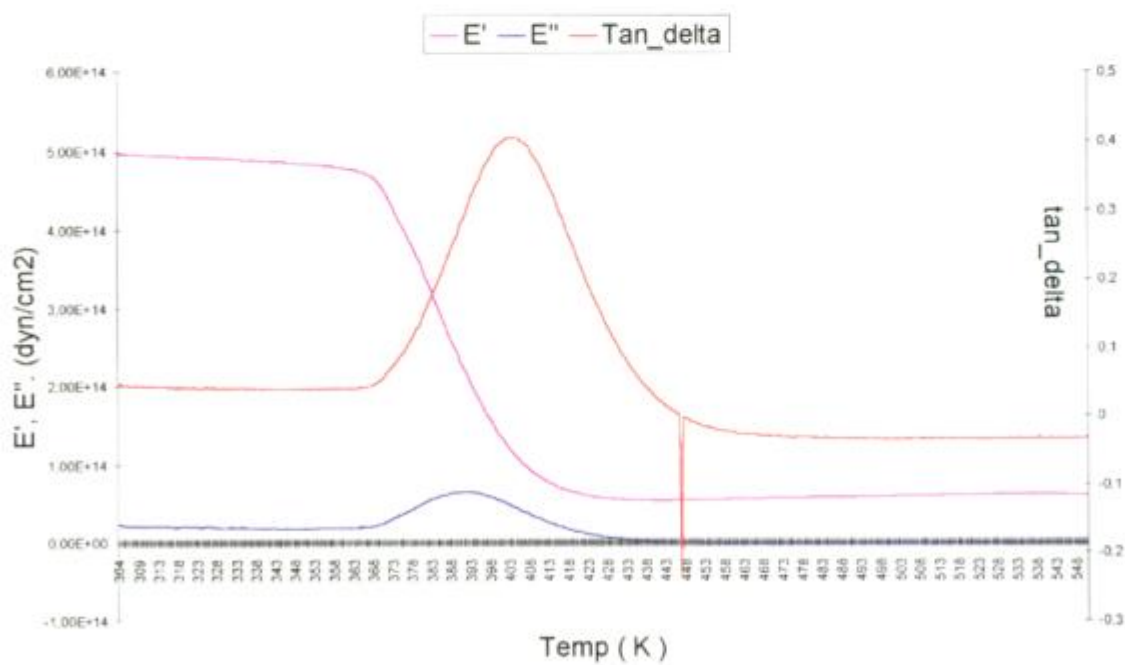


Figura III.11d Ensayo de DMTA para el compuesto [90] a 30 Hz.

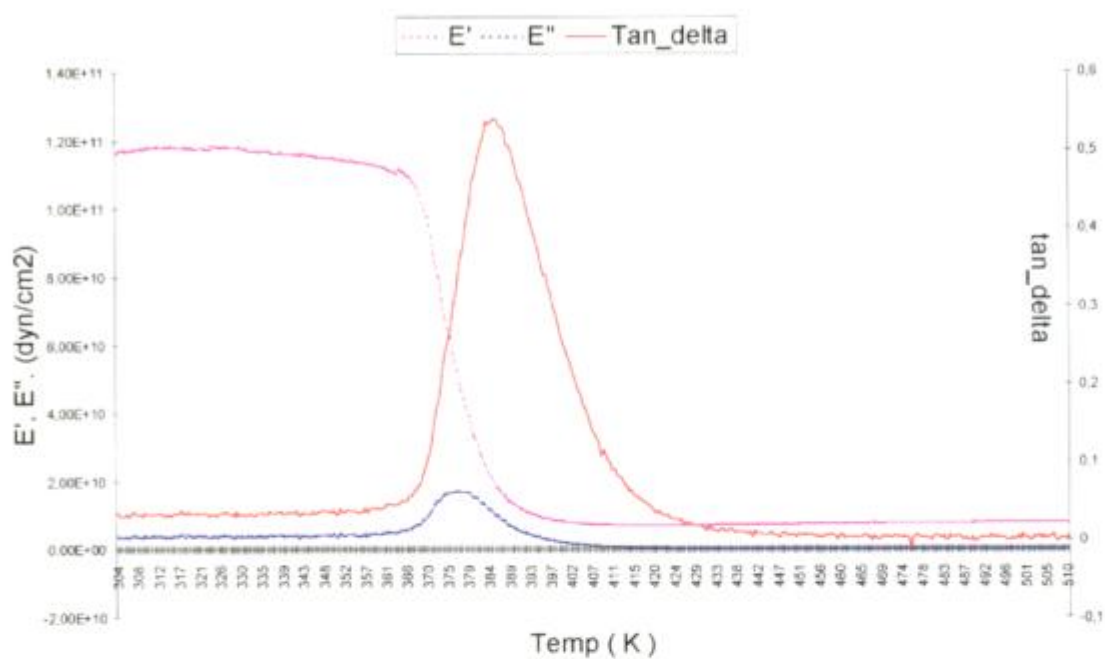


Figura III.12a Ensayo de DMTA para el compuesto [10] a 1 Hz.

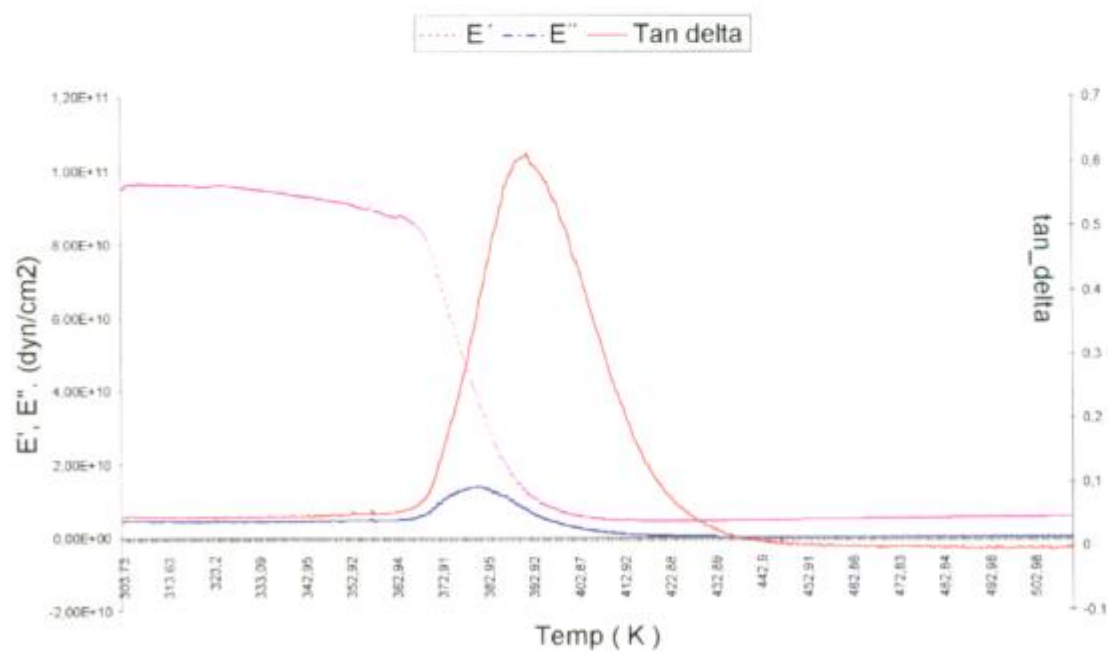


Figura III.12b Ensayo de DMTA para el compuesto [10] a 5 Hz.

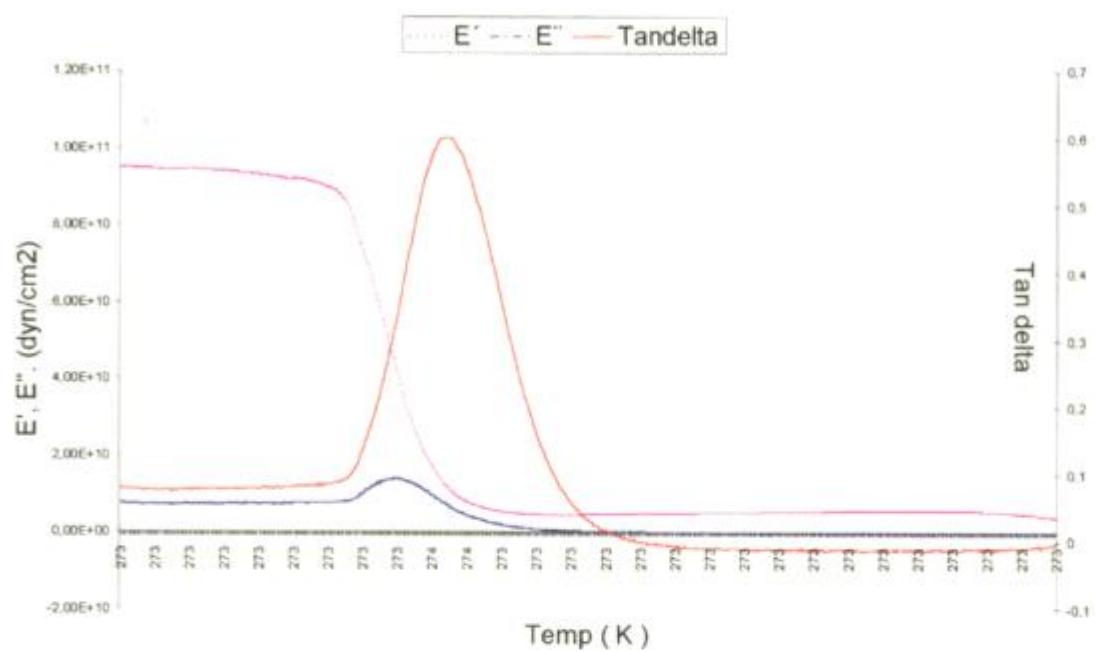


Figura III.12c Ensayo de DMTA para el compuesto [10] a 15 Hz.

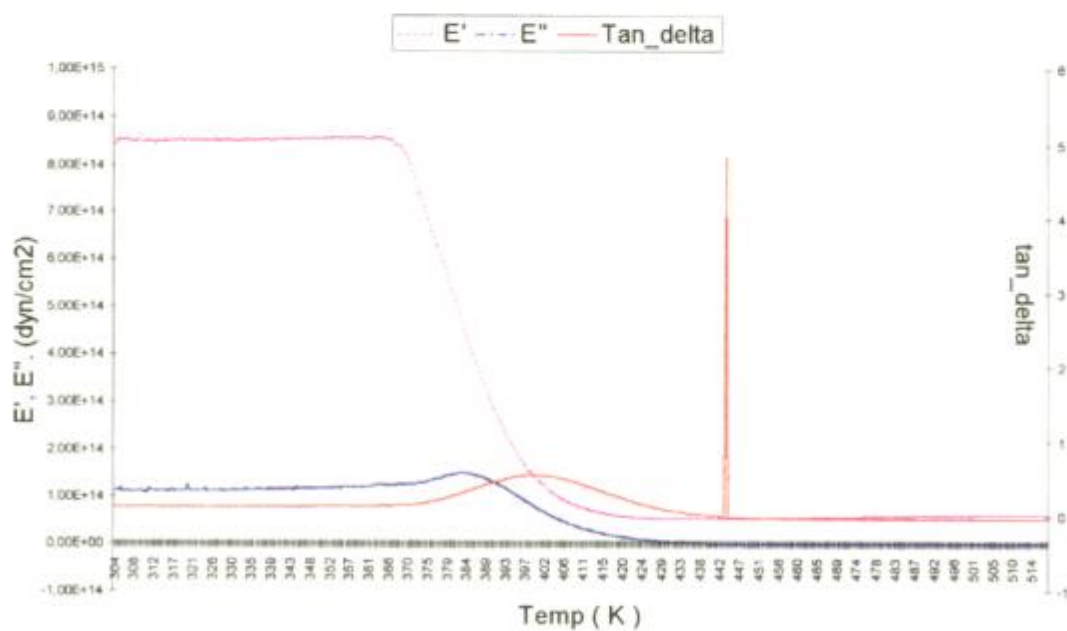


Figura III.12d Ensayo de DMTA para el compuesto [10] a 30 Hz.

III.5.2.1. Energía de activación De los gráficos del logaritmo de la frecuencia vs. la inversa de la temperatura, se obtiene, como se explicó precedentemente, la energía de activación del proceso. Los valores obtenidos se muestran en la tabla III.1a.

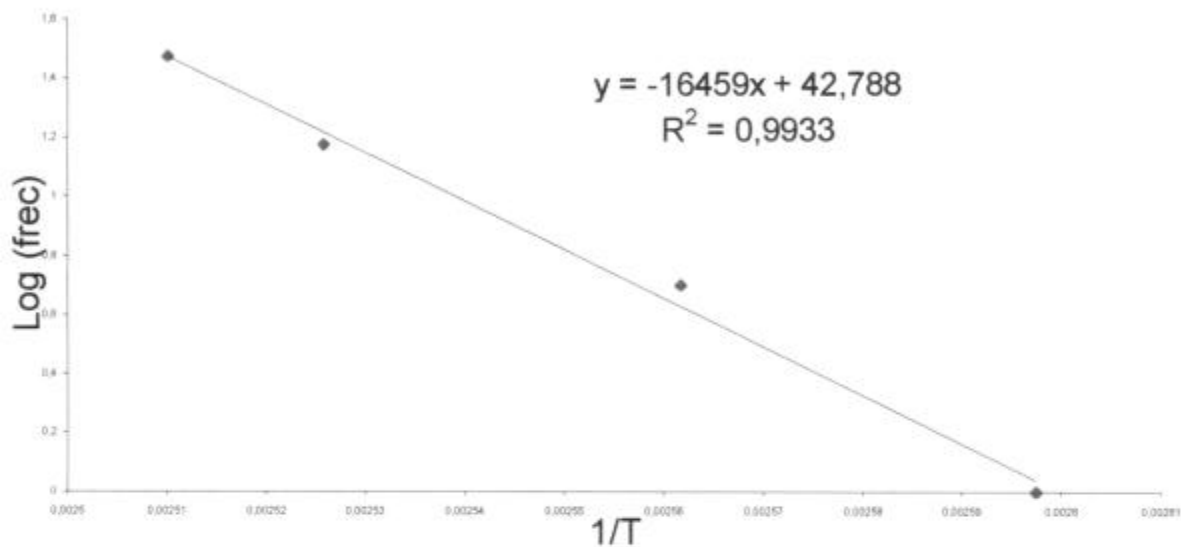


Figura III.13a. Frecuencias graficadas en función de la temperatura correspondiente a $\tan \delta_{\max}$ para una transición α en un compuesto [0].

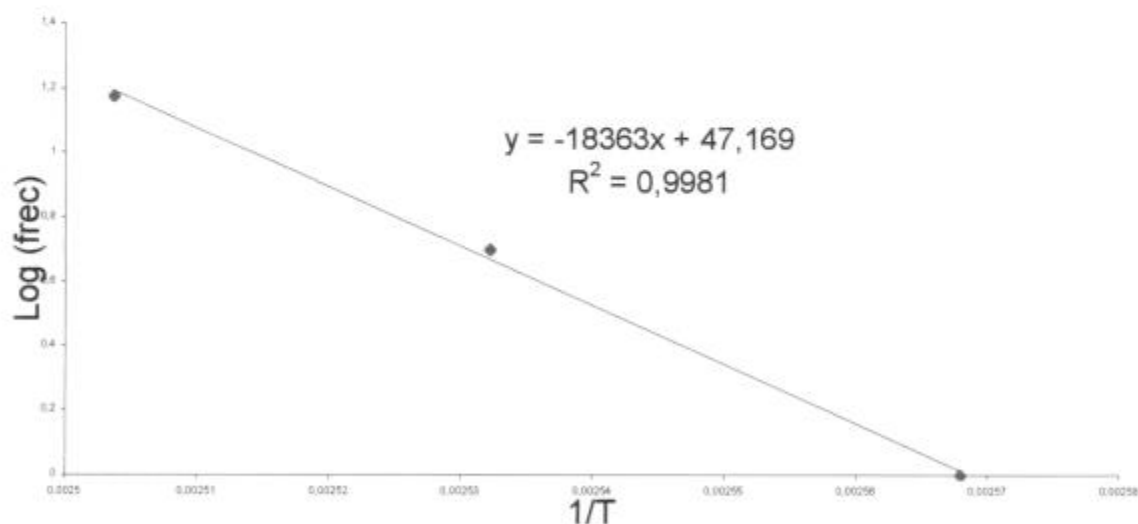


Figura III.13b. Frecuencias graficadas en función de la temperatura correspondiente a $\tan \delta_{\max}$ para una transición α en un compuesto [90].

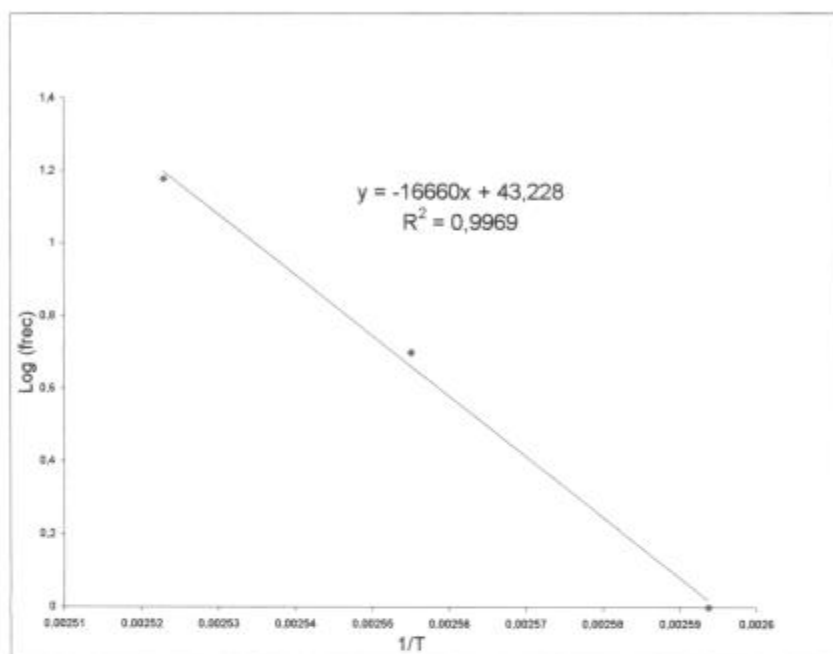


Figura III.13c. Frecuencias graficadas en función de la temperatura correspondiente a $\tan \delta_{\max}$ para una transición α en un compuesto [10].

III.5.2.2. Temperatura de transición vítrea y $\tan \delta_{\max}$ De las figuras III.10a a la III.12d se puede observar que el módulo de almacenamiento comienza a caer rápidamente con la temperatura a partir de aproximadamente 373 K. Correspondientemente, el valor de $\tan \delta$ comienza a aumentar con la temperatura hasta conseguir un pico. Esta temperatura correspondiente a $\tan \delta_{\max}$, a una frecuencia de 1 Hz, es definida como la temperatura de transición vítrea (T_g).

Los valores obtenidos para las diferentes temperaturas de transición vítrea (T_g) se muestran en la tabla III.1a.

Material	Temperatura de transición T_g : K	Tan δ máx. a la frecuencia de 1 Hz	Energía de activación experimental KJ mol^{-1}
Compuesto [0]	385	0,48841	136
Compuesto [10]	385,5	0,54069	138,5
Compuesto [90]	399,4	0,42583	152,6

Tabla III.1a. Resultados del ensayo de DMTA para una transición α para un material compuesto unidireccional con diferentes orientaciones de fibra.

Basado en el comportamiento mecánico, se dice que un polímero está en estado vítreo a temperaturas por debajo de esta T_g , y en un estado parecido a la goma, a

temperaturas por encima de la T_g . Esta transición de vítreo a goma es normalmente conocida como transición primaria o transición α . Algunos epoxies y compuestos presentan otra transición a temperaturas sub-cero, pero, la disminución en el módulo de almacenamiento es muy pequeña comparada con la caída en el módulo debida a una transición α . Esta transición es conocida como transición secundaria o transición β .

En este trabajo se consideró que la T_g observada es la correspondiente a la transición α .

III.5.2.3. Módulo instantáneo y módulo rubbery. El *módulo instantáneo* (E_o) a temperatura debajo de 433 K fue definido por el módulo de almacenamiento a una frecuencia de 10 Hz o mayor cuando el efecto de la energía disipada en la medida del módulo de almacenamiento es despreciable o sea la $\tan \delta$ es despreciable.

El valor del módulo de almacenamiento correspondiente al mínimo en $\tan \delta$ por encima de la T_g (aproximadamente $T_g + 40$) a una frecuencia de 1 Hz, fue tomado como el *módulo rubbery* E_R .

Los valores obtenidos para estas magnitudes se muestran en la siguiente tabla.

Material	E_o : GPa a 295 K	E_R : GPa a $T_g + 40$ K	$\frac{E_o}{E_R}$
Compuesto [0]	12,2	0,684	17,8
Compuesto [10]	9,41	0,458	20,5
Compuesto [90]	4	0,54	7,4

Tabla III.1b. Valores obtenidos de los módulos instantáneo y de rubbery mediante un ensayo de DMTA para una transición α en diferentes orientaciones de fibra de un compuesto unidireccional.

Se pueden graficar estos valores como una función de θ la cual es el ángulo entre el eje longitudinal de la fibra y el eje de carga (figura III.14).

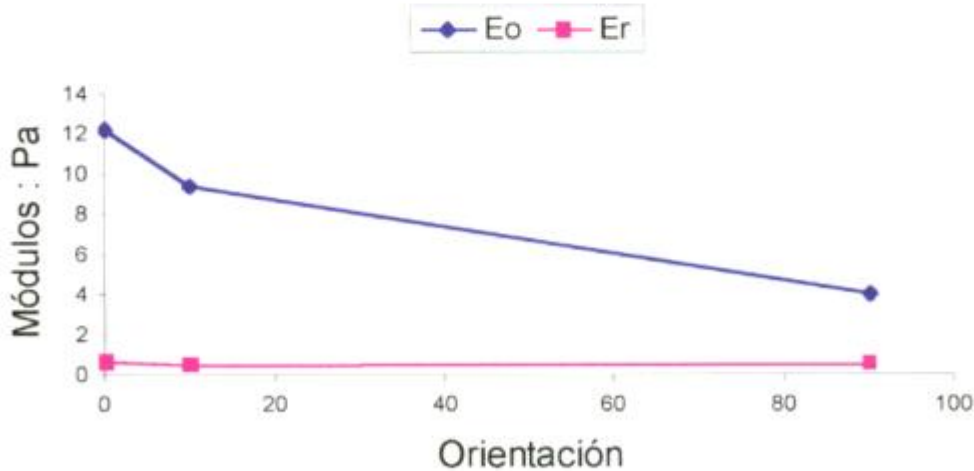


Figura III.14 Módulos instantáneo (E_o) y (E_R) en función de la orientación de las fibras de carbono con respecto al eje de carga.

Como el ángulo entre el eje longitudinal de la fibra y el eje de carga disminuye de 90° a 10°, el valor del módulo instantáneo aumenta hacia el valor del compuesto [10] como se ve en la figura. Similar tendencia muestra el gráfico del módulo rubbery. Por otra parte, el similar valor para la relación de módulo instantáneo a módulo de rubbery, para ambos compuestos [10] y [0], indican que el inferior valor de módulo obtenido para [0] no es debido al comportamiento del material.

La disminución en el módulo de almacenamiento debida a la transición α es caracterizada en este estudio por la relación del módulo instantáneo a módulo rubbery. El módulo instantáneo, rubbery y viscoso, usados en el modelado y predicción de termofluencia para el compuesto fueron calculados usando estos valores.

III.5.3. Ensayos de Tracción a Velocidad de Deformación Constante. Estos ensayos fueron realizados en un equipo MTS 810 a velocidades de deformación de 10^{-2} a 10^{-4} s^{-1} a temperaturas de 295 K, 313 K, 343 K y 373 K. Para los ensayos entre 313 K y 373 K, se usó un horno. Antes de comenzar los ensayos, se permitió equilibrar la temperatura de las probetas a la temperatura de ensayo. La temperatura del horno se mantuvo dentro de $\pm 1 \text{ K}$. La temperatura de las probetas fue monitoreada usando una termocupla colocada muy cerca del gage length de la probeta.

III.5.3.1. Volumen de activación. Fue obtenido a partir de los *ensayos de tracción a velocidad de deformación constante*, por medio de curvas tensión – deformación a dos velocidades de deformación y aplicando la ecuación (Conrad 1964):

$$V = \left(\frac{dH}{d\sigma^*} \right) = kT \left(\frac{\delta \ln \dot{\epsilon}}{\delta \sigma_a} \right) \quad (\text{III.7})$$

Donde $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de deformación y σ_a es la tensión aplicada. A una deformación dada, la diferencia en la tensión aplicada a dos velocidades de deformación usadas en el ensayo de tracción, resultan como se ilustra en el siguiente gráfico.

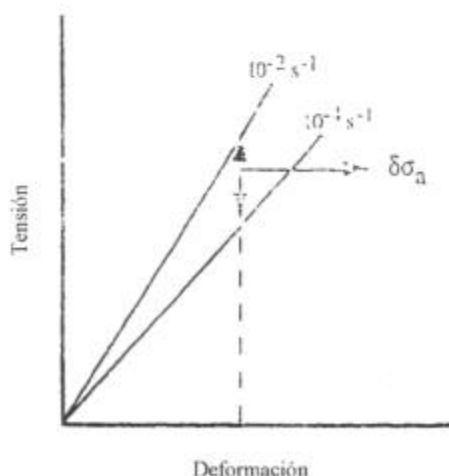


Figura III.15 Ilustración del cálculo del volumen de activación.

Para evitar la influencia de la variación en el módulo de las probetas se usó una misma probeta para obtener las curvas de tensión deformación a dos velocidades de deformación. Primero, la probeta fue cargada a 10^{-4} s^{-1} pero fue descargada antes de llegar a rotura. Entonces fue nuevamente cargada, ahora a 10^{-2} s^{-1} hasta la fractura. Las curvas de tensión – deformación a dos velocidades de deformación, 10^{-4} s^{-1} y 10^{-2} s^{-1} se obtuvieron usando la misma probeta para calcular el volumen de activación.

III.5.3.2 Ensayo de tracción a velocidad de deformación constante. Este ensayo fue usado para obtener las curvas de tensión – deformación y el *volumen de activación*, como así también los módulos correspondientes y las relaciones de Poisson del compuesto epoxy/fibra de carbono con diferentes orientaciones de fibra y para el epoxy.

Las curvas tensión – deformación fueron obtenidas a velocidad de deformación constante en el rango de 10^{-4} s^{-1} a 10^{-2} s^{-1} y en un rango de temperatura de 295K a 373K. En las figuras III.16 a III.19, se muestra, para diferentes temperaturas, algunas de las curvas tensión – deformación obtenidas a una velocidad de deformación de 10^{-4} s^{-1} tanto para el epoxy como para los diferentes compuestos.

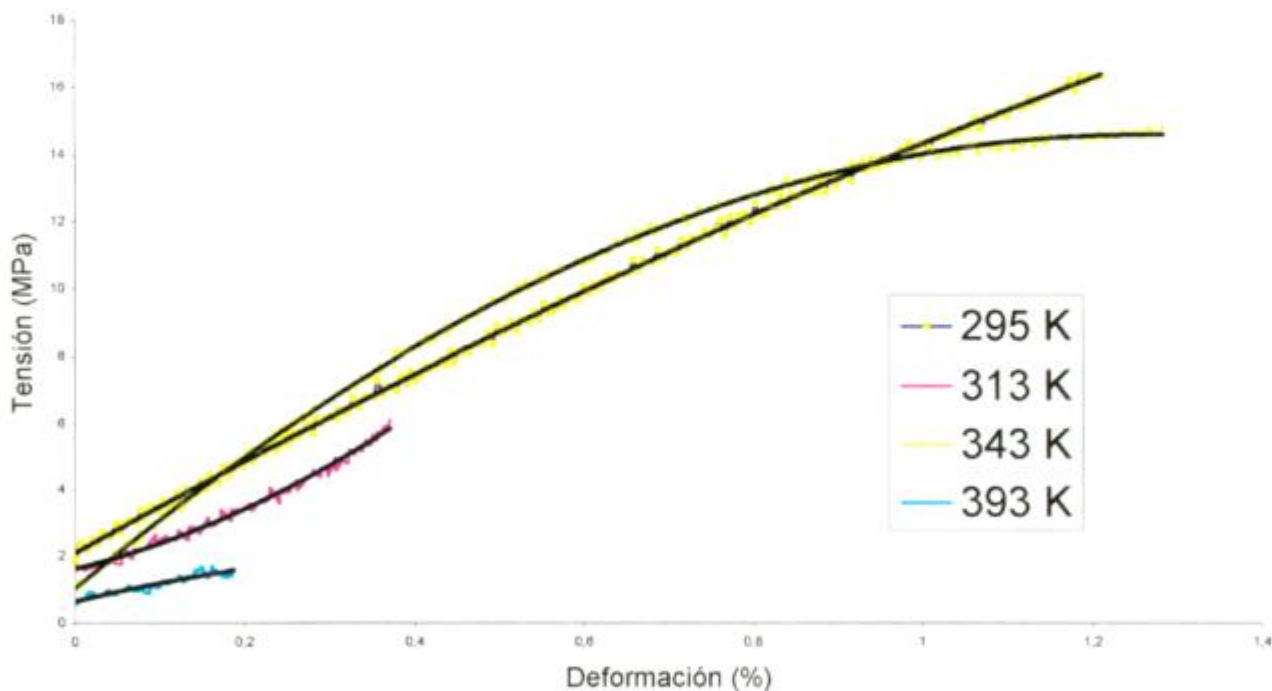


Figura III.16 Curvas de tensión versus deformación longitudinal para el epoxy obtenidas a una velocidad de deformación constante de 10^{-2} s^{-1} .

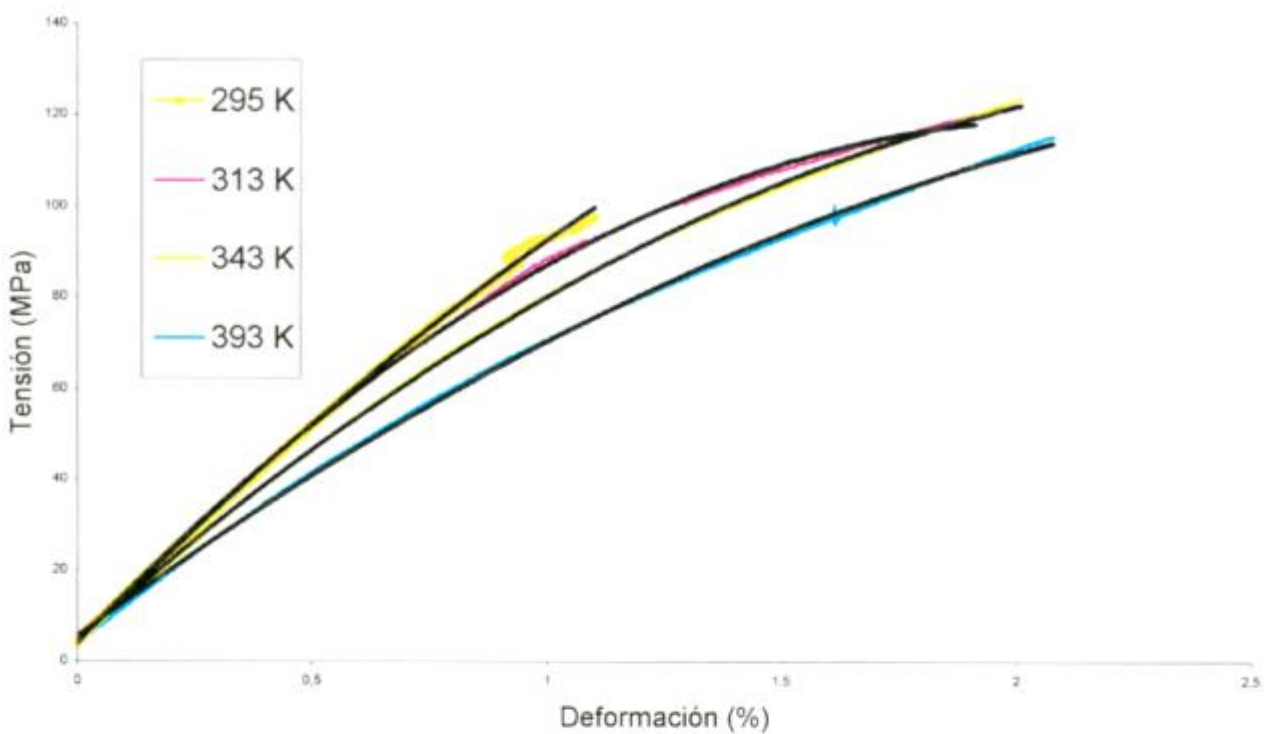


Figura III.17 Curvas de tensión versus deformación longitudinal para el compuesto [90] obtenidas a una velocidad de deformación constante de 10^{-2} s^{-1} .

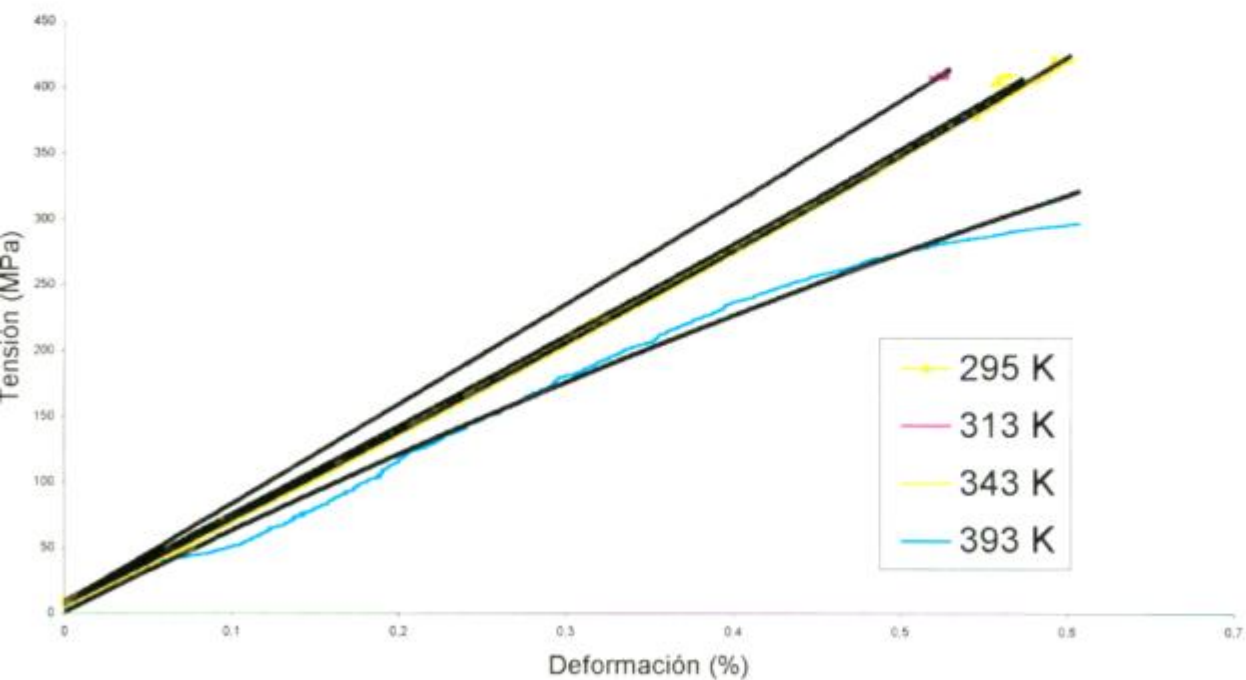


Figura III.18 Curvas de tensión versus deformación longitudinal para el compuesto [0] obtenidas a una velocidad de deformación constante de 10^{-2} s^{-1} .

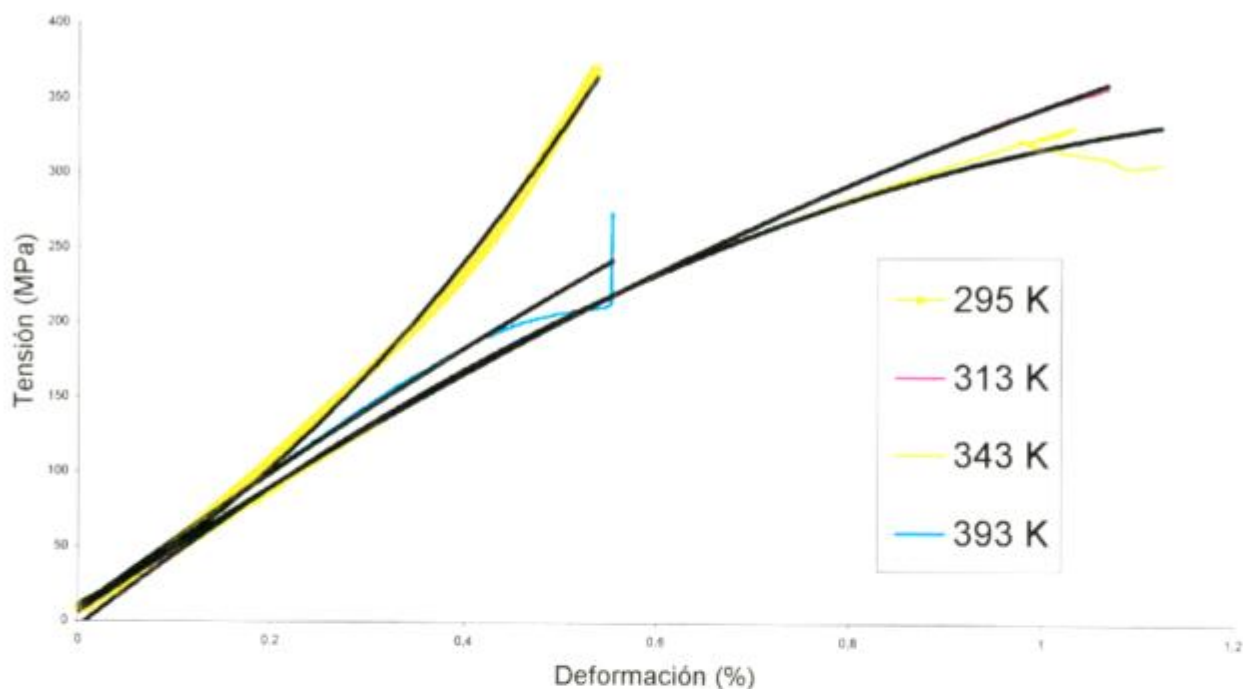


Figura III.19 Curvas de tensión versus deformación longitudinal para el compuesto [10] obtenidas a una velocidad de deformación constante de 10^{-2} s^{-1} .

III.5.3.3. Volumen de activación.

A partir de las curvas tensión-deformación obtenidas a velocidades de deformación 10^{-4} s^{-1} y 10^{-2} s^{-1} y por medio de la ecuación III.7 se obtuvieron los diferentes volúmenes de activación en función de la tensión efectiva (σ^*).

$$V = \left(\frac{dH}{d\sigma^*} \right) = kT \cdot \left(\frac{\delta \ln \varepsilon}{\delta \sigma_a} \right) \quad (\text{III.7})$$

En las figuras III.20 a III.23 se muestran las curvas obtenidas de los volúmenes de activación en función de la tensión efectiva para diferentes temperaturas, tanto para el epoxy como para los compuestos.

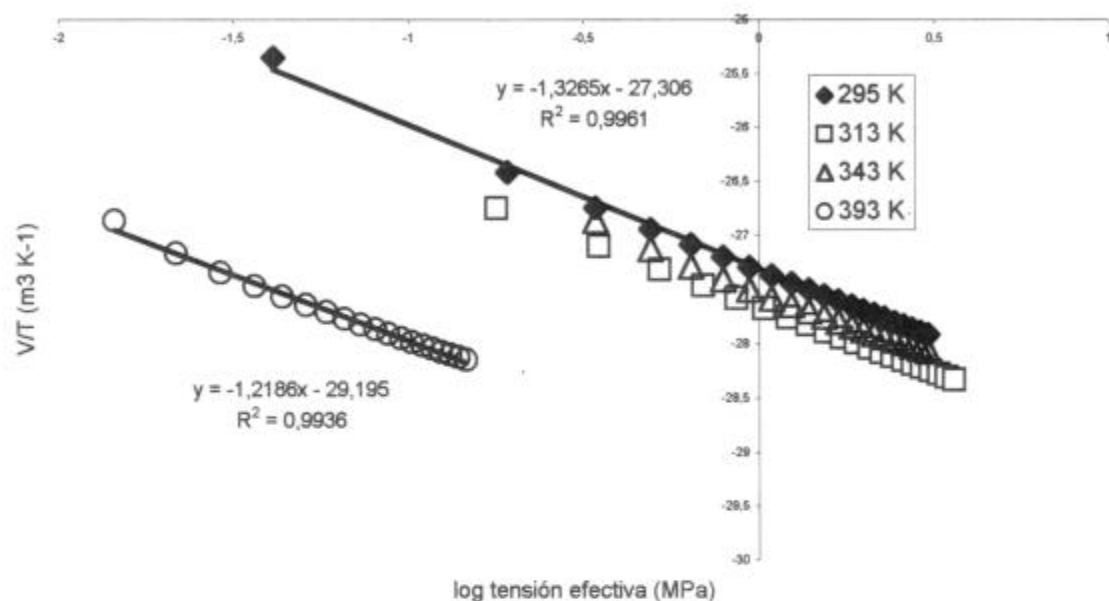


Figura III.20 Volúmenes de activación obtenidos graficados en función de la tensión efectiva para el epoxy. Las líneas sólidas representan los valores experimentales superiores e inferiores.

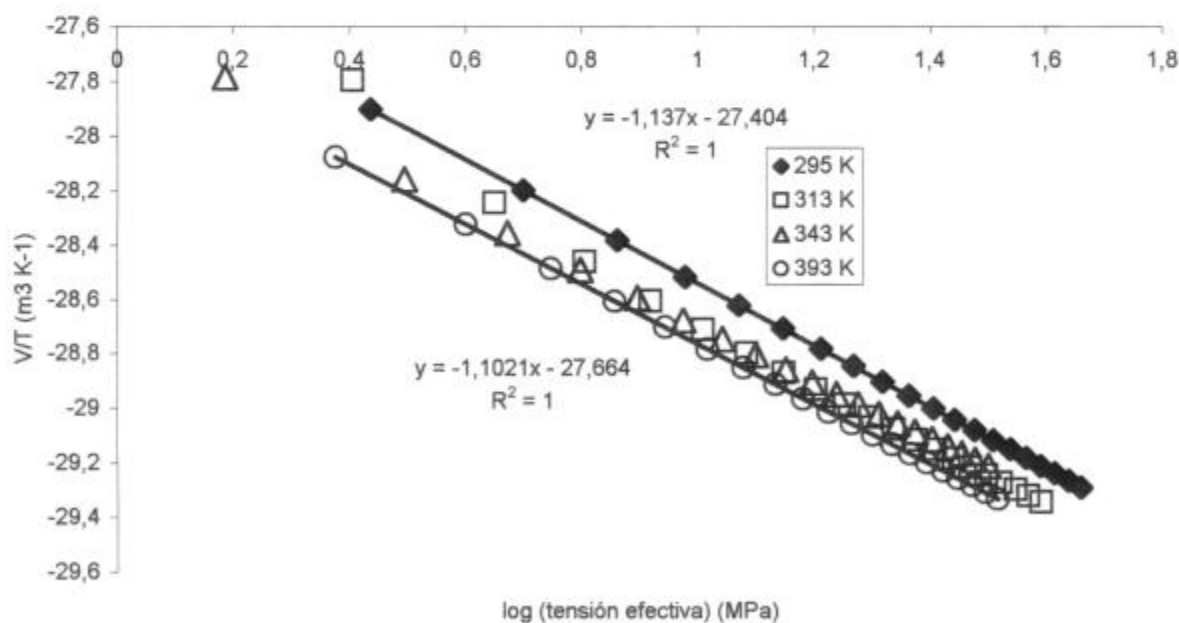


Figura III.21 Volúmenes de activación obtenidos graficados en función de la tensión efectiva para el compuesto [90]. Las líneas sólidas representan los valores experimentales superiores e inferiores.

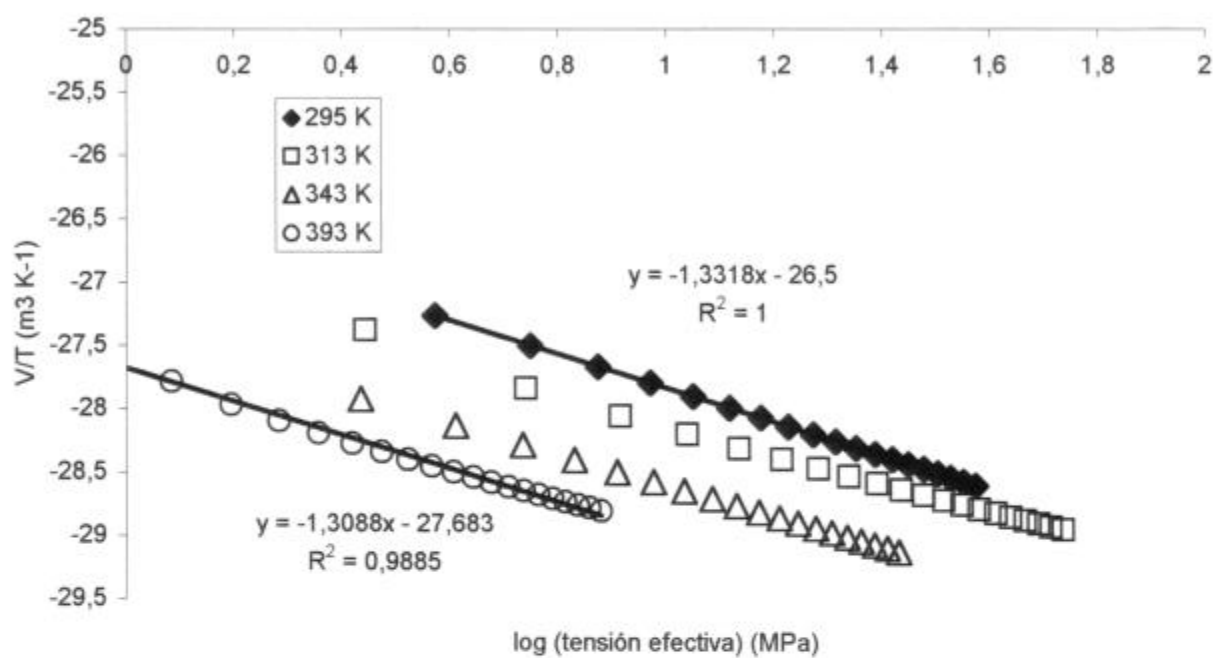


Figura III.22 Volúmenes de activación obtenidos graficados en función de la tensión efectiva para el compuesto [0]. Las líneas sólidas representan los valores experimentales superiores e inferiores.

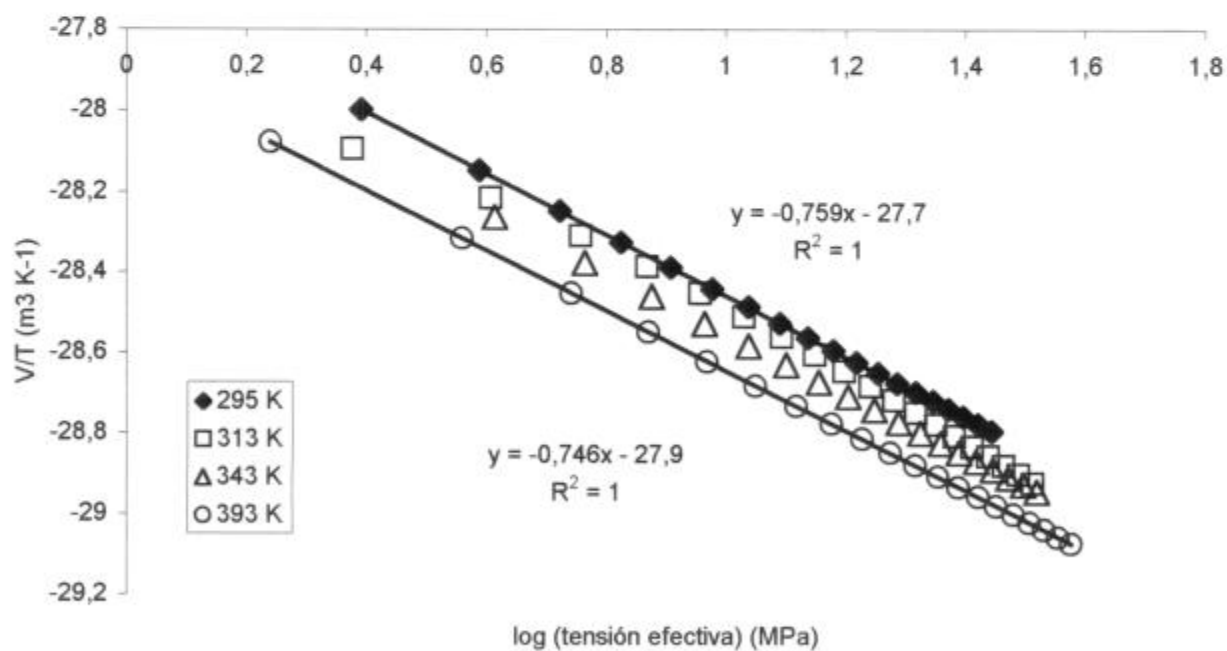


Figura III.23 Volúmenes de activación obtenidos graficados en función de la tensión efectiva para el compuesto [10]. Las líneas sólidas representan los valores experimentales superiores e inferiores.

Para evitar la dispersión de valores en el cálculo del volumen de activación debido a la variación del módulo de una muestra a otra, se usó la misma probeta para obtener la curva tensión – deformación a dos velocidades de deformación. A un valor de deformación le corresponden tensiones de dos velocidades de deformación que se leen en el eje de tensión a través de la curva experimental. Sustituyendo esta diferencia de tensiones y la relación de velocidades de deformación en la ecuación anterior, se calcula el volumen de activación. Dado que la ecuación III.7 contiene un término de temperatura, los valores del volumen de activación graficados, son normalizados con la temperatura para deducir si hay o no dependencia.

En todas las figuras, el volumen de activación es inversamente dependiente de la tensión efectiva. Una ley potencial como la mostrada a continuación, permite un buen ajuste.

$$\frac{V}{T} = C(\sigma^*)^{-D}$$

Aquí C y D son constantes. El volumen de activación a una tensión efectiva dada, parece disminuir con el incremento de la temperatura. Esta aparente dependencia del volumen de activación con la temperatura, se cree que es debida a la dependencia de los módulos E_R y E_V con la misma. Además, la dispersión en los datos fue muy grande como para inferir cualquier dependencia. Los valores de volumen de activación medidos en el rango de temperaturas de 295 a 373 K, entran en una banda de dispersión. Por lo tanto, en las figuras III.20 a III.23, los límites superior e inferior se muestran como líneas sólidas. Los límites superior e inferior de la constante C de la ley de potencia son tabulados en la tabla III.2 conjuntamente con los valores de D .

Material	Constante C de la Ley de Potencia. Límite superior.	Constante C de la Ley de Potencia. Límite inferior.	Constante D de la Ley de Potencia.
Epoxy	$4,94 \cdot 10^{-28}$	$6,38 \cdot 10^{-30}$	1,27255
Compuesto [90]	$3,94 \cdot 10^{-28}$	$2,167 \cdot 10^{-28}$	1,11955
Compuesto [10]	$1,99 \cdot 10^{-28}$	$1,25 \cdot 10^{-28}$	0,7525
Compuesto [0]	$3,16 \cdot 10^{-27}$	$2,07 \cdot 10^{-28}$	1,3203

Tabla III.2 Constantes de la ley de potencia obtenidas ajustando los valores del volumen de activación experimental usando una relación empírica de la ley de potencia. El valor presentado de D es el obtenido de promediar los valores máximos y mínimos correspondientes.

III.5.3.4. Resultados de los Módulos y coeficiente de Poisson.

(a) Epoxy: Las curvas de tensión – deformación para la matriz de epoxy se obtuvieron a una velocidad de deformación constante de 10^{-4} s^{-1} en el rango de temperaturas de 295 a 373 K. La tensión aplicada es graficada primero como una función de la deformación longitudinal y luego, en función de la deformación

transversal. Los parámetros obtenidos de estos gráficos son los módulos E_{11} y E_{12} , y la relación de Poisson (ν_{12}). Estos valores están tabulados en la tabla III.3. El E_{11} y el E_{12} fueron definidos como la pendiente inicial de la curva tensión – deformación. Puede observarse que el módulo disminuye con el incremento de la temperatura. La relación de Poisson se mantiene relativamente constante para bajas temperaturas de ensayo, mientras que para altas temperaturas disminuye su valor.

A modo de ejemplo, en la figura III.24 los datos utilizados para calcular los diferentes módulos para el epoxy a una temperatura de 295 K.

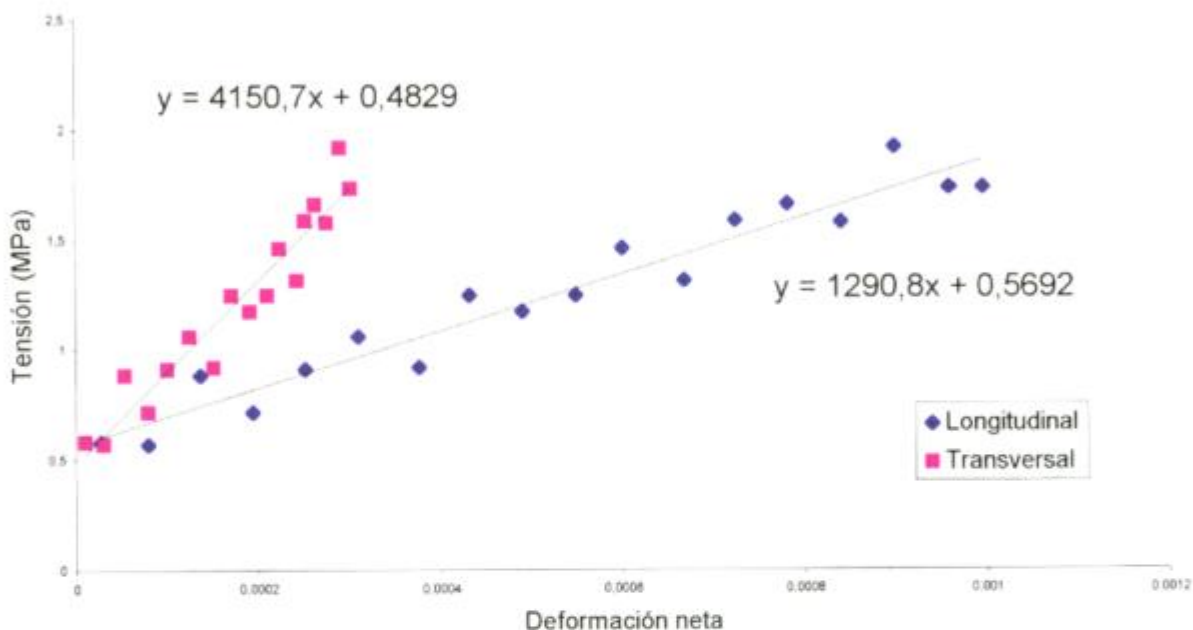


Figura III.24 Resultados del ensayo de tensión vs. deformación longitudinal y transversal obtenidos para el epoxy a una velocidad de deformación constante de 10^{-4} s^{-1} y a 295 K.

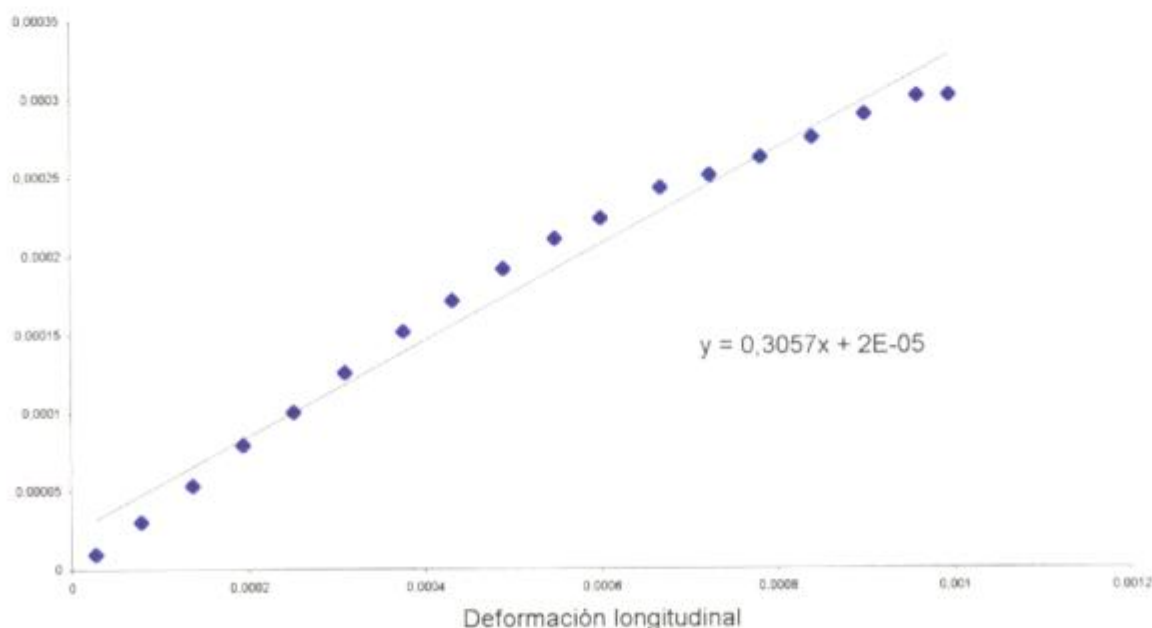


Figura III.25 Relación entre la deformación transversal y longitudinal (medida en dirección paralela al eje de carga) para el epoxy, a una velocidad de deformación constante de 10^{-4} s^{-1} y a 295 K.

La figura III.25, muestra el ajuste obtenido para la relación de Poisson del epoxy a 295 K..

T: (K)	Módulo Longitudinal E ₁₁ : (GPa)	Módulo Transversal E ₁₂ : (GPa)	Relación de Poisson ν ₁₂
295	1,29	4,15	0,305
313	0,966	2,365	0,40
343	0,935	2,095	0,44
373	0,397	2,311	0,17

Tabla III.3. Resultados del ensayo de tracción para el epoxy a una velocidad de deformación constante de 10⁻⁴ s⁻¹.

(b) **Compuesto [90]:** Las curvas de tensión – deformación para este compuesto se obtuvieron a una velocidad de deformación constante de 10⁻⁴ s⁻¹ en el rango de temperaturas de 295 K a 373 K. De estas curvas se obtiene el valor del módulo transversal E₂₂ definido por la pendiente inicial de la curva tensión – deformación. A modo de ejemplo en la figura III.26 se muestran los datos experimentales correspondientes para 295 K. La totalidad de los valores obtenidos para el módulo E₂₂ se muestran en la tabla III.4.

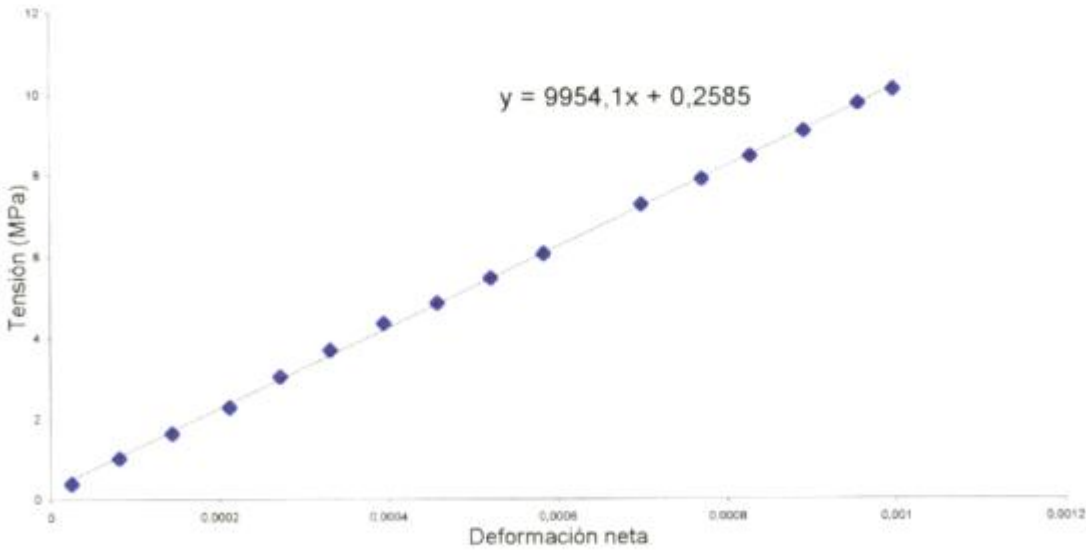


Figura III.26 Curva de tensión versus deformación longitudinal para el compuesto [90] obtenida a una velocidad de deformación constante de 10⁻⁴ s⁻¹.

T: (K)	Módulo Transversal E_{22} : (GPa)
295	9,95
313	10,01
343	8,68
373	7,40

Tabla III.4. Resultados del ensayo de tracción para el compuesto [90] a una velocidad de deformación constante de 10^{-4} s^{-1} .

(c) Compuesto [0]: Las curvas de tensión – deformación para el compuesto obtenidos para una velocidad de deformación constante de 10^{-4} s^{-1} en el rango de temperaturas de 295 K a 373 K. Los datos obtenidos son transformados graficando primero la tensión aplicada como una función de la deformación longitudinal y luego, en función de la deformación transversal. Los parámetros obtenidos de estos datos son los módulos E_{11} , E_{12} , y la relación de Poisson. A modo de ejemplo en la figura III.27 se muestran los datos utilizados para calcular la relación de Poisson de este compuesto para 295 K. Los valores obtenidos para los diferentes módulos y relación de Poisson a las diferentes temperaturas de ensayo se muestran en la tabla III.5. La relación de Poisson permanece prácticamente constante a bajas de temperaturas de ensayo mientras que sufre un cambio abrupto a temperaturas cercanas a la T_g .

T: (K)	Módulo Longitudinal E_{11} : (GPa)	Módulo Transversal E_{12} : (GPa)	Relación de Poisson ν_{12}
295	74,63	218,74	0,34
313	67,88	184,2	0,37
343	50,3	172,4	0,29
373	7,5	—	0,12

Tabla III.5. Resultados del ensayo de tracción para el compuesto [0] a una velocidad de deformación constante de 10^{-4} s^{-1} .

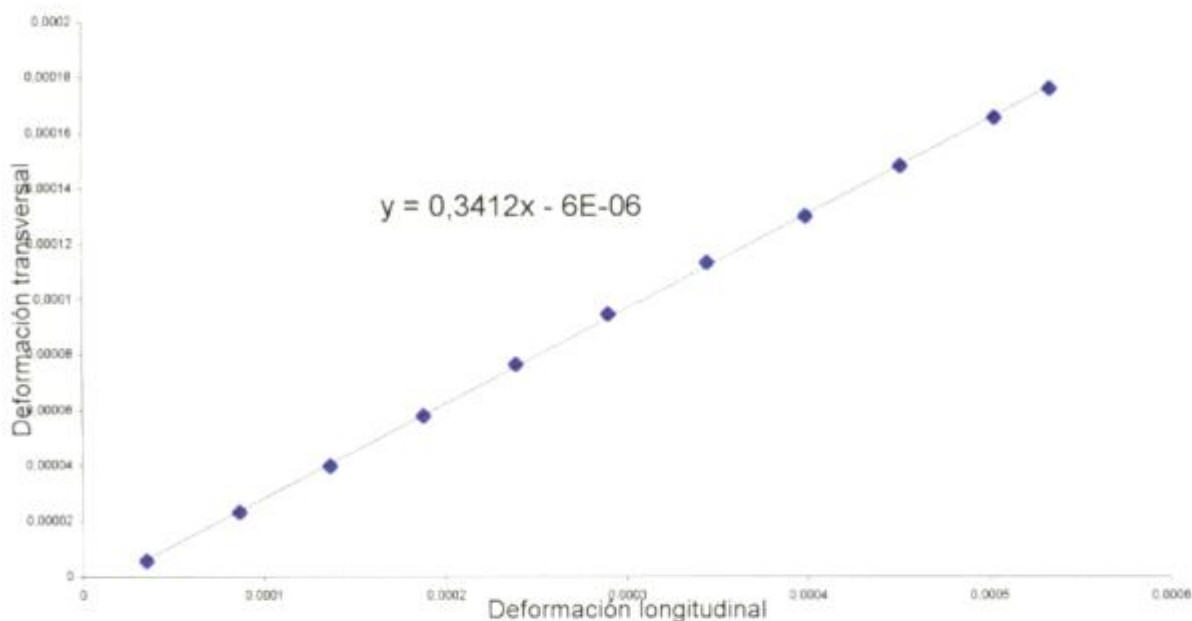


Figura III.27 Relación entre la deformación transversal y longitudinal (medida en dirección paralela al eje de carga) para el compuesto[0], a una velocidad de deformación constante de 10^{-4} s^{-1} y a 295 K

(d) Compuesto [10]: Esta configuración de probetas se usó para obtener las propiedades interplanares de corte del compuesto. Los datos obtenidos para las diferentes temperaturas de ensayo se muestran en la tabla III.6.

T: (K)	Módulo de Corte E_{66} : (GPa)
295	4,2
313	3,0
343	2,3
373	1,82

Tabla III.5. Resultados del ensayo de tracción para el compuesto [10] a una velocidad de deformación de 10^{-4} s^{-1} .

III.5.4 Ensayos de Termofluencia.

Se realizaron ensayos de termofluencia de los diferentes compuestos a carga constante en un equipo MTS 810. Los ensayos fueron realizados en un rango de

temperaturas entre 295 K y 343 K y para tensiones de 25 MPa para el compuesto [90] y de 40 MPa para los compuestos [0] y [10].

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en las figuras III.28 a III.32.

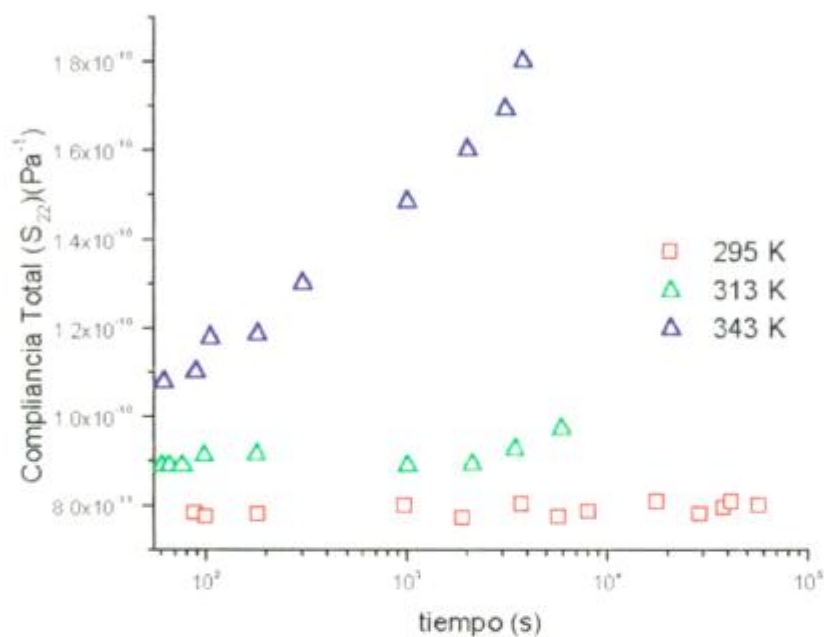


Figura III.28 Datos de termofluencia experimentales obtenidos para el compuesto [90] a diferentes temperaturas y a una tensión de 25 MPa.

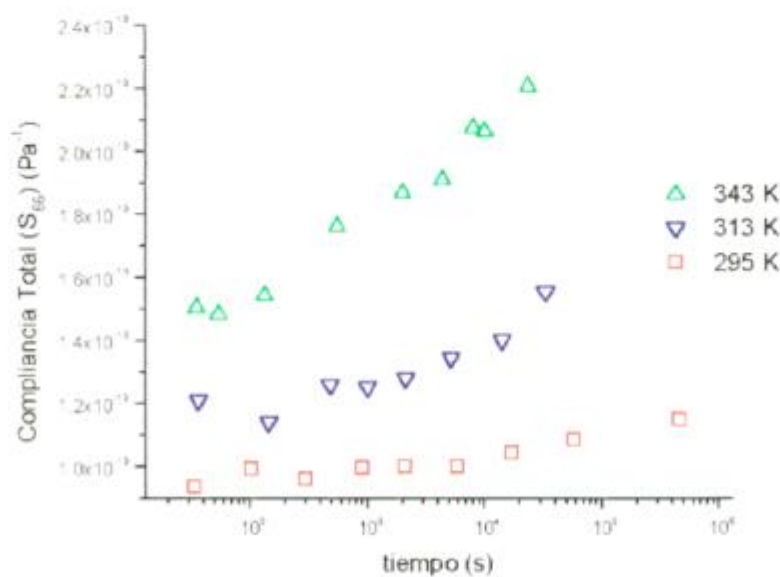


Figura III.29 Datos de termofluencia experimentales obtenidos para el compuesto [10] a diferentes temperaturas y a una tensión de 40 MPa.

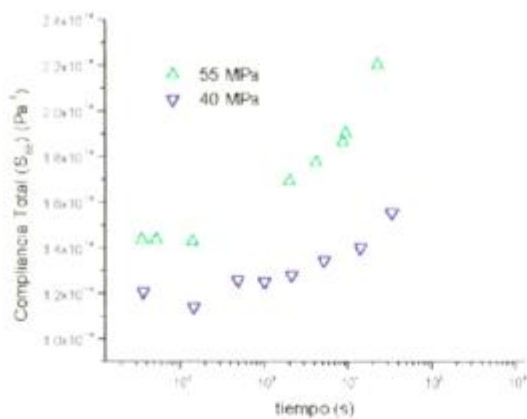


Figura III.30 Datos de termofluencia experimentales obtenidos para el compuesto [10] a una temperatura de 313 K y a dos tensiones diferentes.

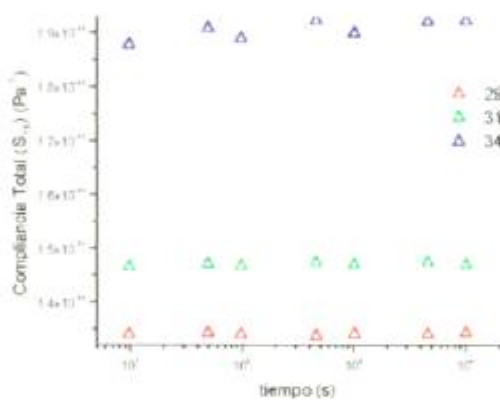


Figura III.31 Datos de termofluencia experimentales (S_{11}) obtenidos para el compuesto [0] a diferentes temperaturas y a una tensión de 40 MPa.

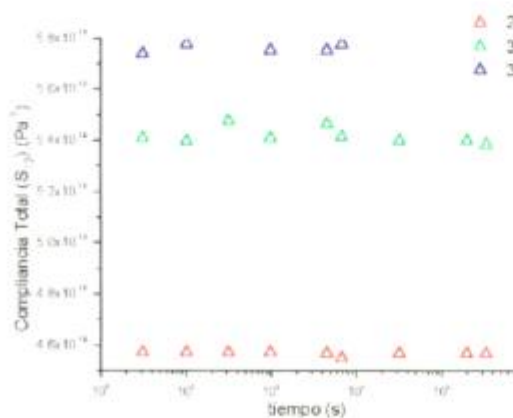


Figura III.32 Datos de termofluencia experimentales (S_{12}) obtenidos para el compuesto [0] a diferentes temperaturas y a una tensión de 40 MPa.

La figura III.30 muestra que la compliancia a una misma temperatura y a dos niveles de tensión diferentes no son iguales, indicando el comportamiento no lineal del compuesto en estudio.

De las figuras III.31 y III.32 se observa que la termofluencia para el compuesto [0] es prácticamente constante en el tiempo para todas las temperaturas de ensayo y su valor es muy similar a la inversa de los módulos E_{11} y E_{12} para cada temperatura.

Estos datos experimentales se utilizan para obtener los parámetros del modelo de termofluencia utilizado, lo cual será explicado en el capítulo siguiente.

CAPÍTULO IV

Análisis de los resultados.

Introducción

En este capítulo se analizan los resultados experimentales de termofluencia obtenidos. A partir de los mismos se obtienen los parámetros del modelo adoptado y que fuera presentado en el capítulo II

Metodología del análisis

En este trabajo, todos los parámetros del modelo, excepto el factor pre-exponencial B y el factor (β) de Weibull son directamente medibles por ensayos o pueden ser obtenidos indirectamente a partir de resultados experimentales. Por lo tanto, los valores del factor pre-exponencial (B) y del factor (β) de Weibull han sido obtenidos por ajuste numérico de los datos experimentales de termofluencia mostrados en el capítulo precedente.

El procedimiento utilizado fue el siguiente: La deformación total experimental medida en función del tiempo, a una tensión aplicada σ_a , fue derivada para calcular la velocidad de deformación a termofluencia. Estas curvas, luego, son transformadas a velocidad de deformación de termofluencia en función de la tensión efectiva, definida como la diferencia entre la tensión aplicada σ_a y una tensión interna σ_i . Esta tensión interna se calculó para una dada deformación macroscópica como el producto de la deformación y el módulo de rubbery (E_R) determinado en los ensayos de DMTA. En las figuras IV.1 y IV.2 se muestran la velocidad de deformación en función de la tensión interna para el compuesto [90] y [10] respectivamente.

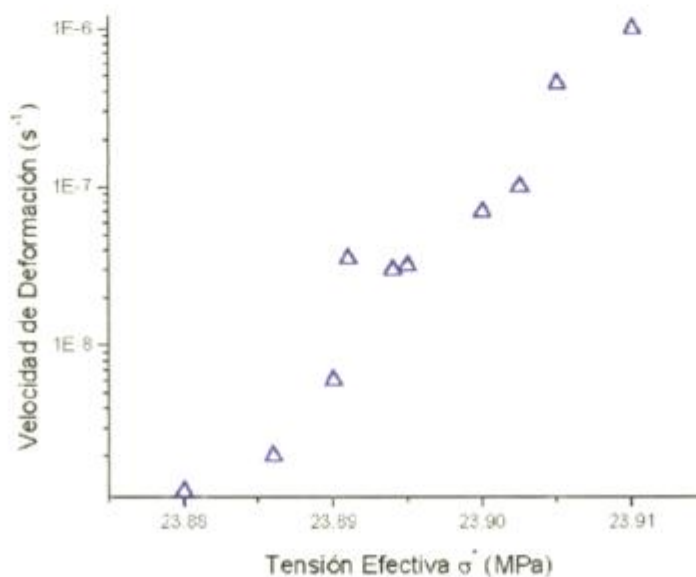


Figura IV.1 Velocidad de deformación vs. tensión efectiva para el compuesto [90] a 295 K y 25 MPa.

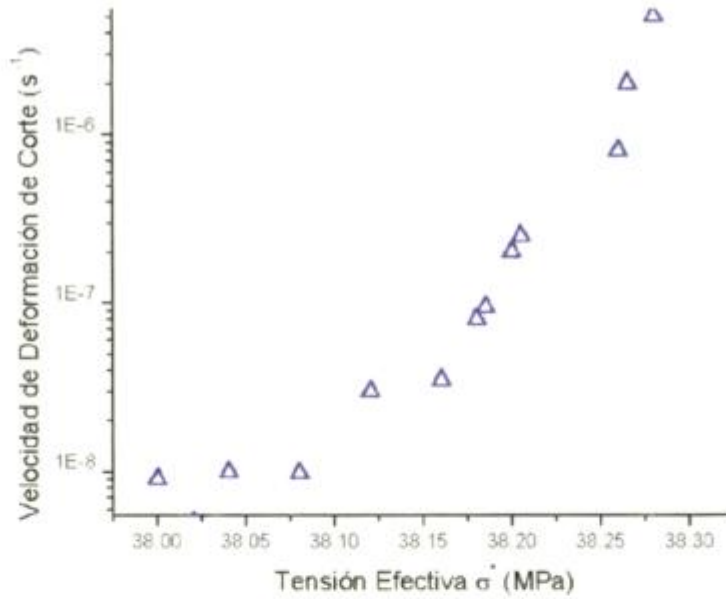


Figura IV.2 Velocidad de deformación vs. tensión efectiva para el compuesto [10] a 343 K y 40 MPa.

La velocidad de termofluencia experimental resultante versus la curva de tensión efectiva fue numéricamente ajustada usando la ecuación II.16 la cual se puede escribir como

$$\dot{\epsilon}_T = B' \sigma^* \left(-\ln \left(\frac{\sigma^*}{\sigma_0^*} \right) \right)^{\frac{1}{\beta}} \sinh \left(\frac{v \sigma^*}{kT} \right) \quad (\text{IV.1})$$

donde

$$B' = B \exp \left(-\frac{H_0}{kT} \right) \quad (\text{IV.2})$$

La tensión interna al instante de la aplicación de la carga es obtenida del producto de la deformación instantánea y el módulo de rubbery, donde la deformación instantánea fue calculada para cada temperatura como σ_s/E_0 , siendo E_0 el módulo instantáneo de deformación. Por lo tanto, σ_0^* se calculó como la diferencia entre esta tensión interna y la tensión aplicada.

Como se mostró en el capítulo anterior, el volumen de activación fue medido por ensayos de velocidad de deformación diferencial y se encontró que es modelado por la forma analítica siguiente

$$\frac{V}{T} = C(\sigma^*)^D \quad (\text{IV.3})$$

donde T es la temperatura, C y D son constantes conocidas. La energía de activación fue medida por DMTA. Usando las ecuaciones (IV.1) y (IV.3), la energía de activación y la tensión efectiva instantánea, se ajustaron numéricamente los resultados de la velocidad de termofluencia experimental vs tensión efectiva para obtener los parámetros del modelo B y β a diferentes niveles de tensión de termofluencia y temperaturas. En las figuras IV. 3 y IV.4 se muestra el ajuste obtenido, y en las tablas IV.1 y IV.2 se muestran los resultados obtenidos para los parámetros B y β

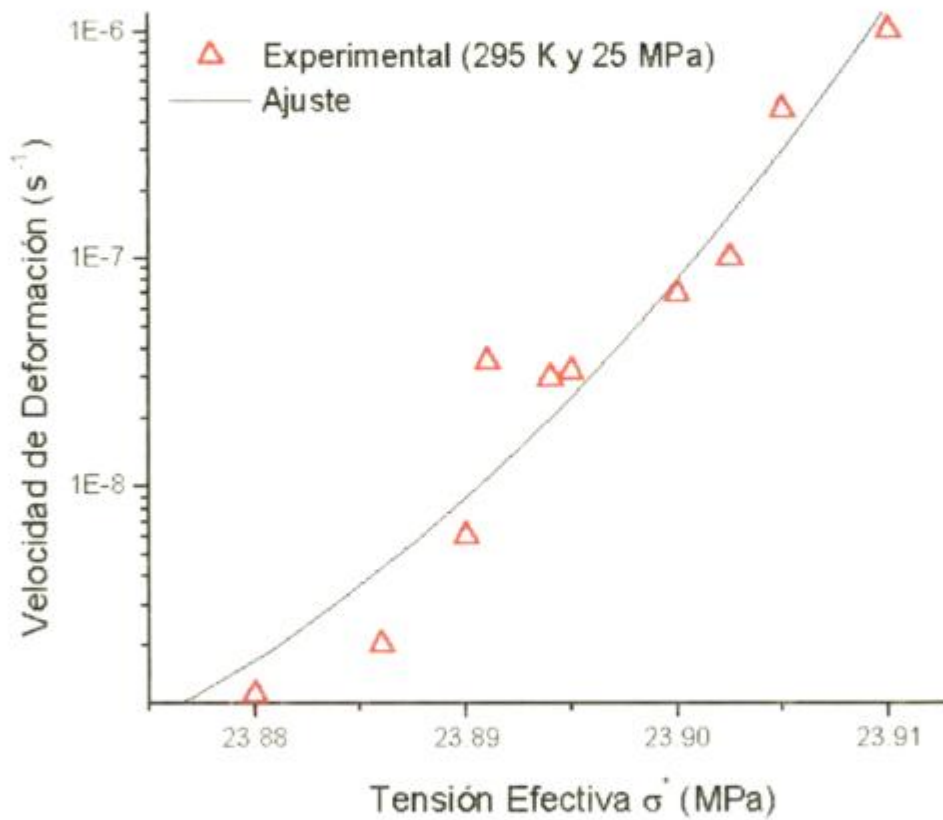


Figura IV.3 Ajuste de la velocidad de deformación vs. tensión efectiva para el compuesto [90] a 295 K y 25 MPa.

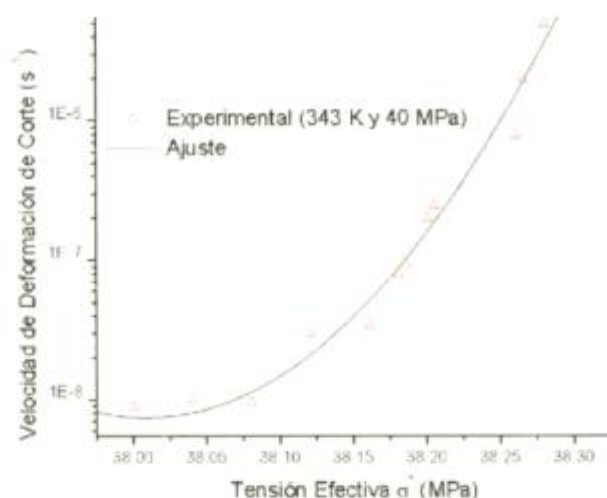


Figura IV.4 Ajuste de la velocidad de deformación vs. tensión efectiva para el compuesto [10] a 343 K y 40 MPa.

Temperatura (K)	$B/\beta T$ (MPa ⁻¹ s ⁻¹)	β
295	$6.43 \cdot 10^{20}$	0.053
313	$9.4 \cdot 10^{21}$	0.089
343	$9.3 \cdot 10^{20}$	0.070

Tabla IV.1 Valores de los parámetros de la distribución de Weibull obtenidos para el compuesto [90] para una tensión de 25 MPa.

Temperatura (K)	$B/\beta T$ (MPa ⁻¹ s ⁻¹)	β
295	$4.30 \cdot 10^{37}$	0.054
313	$4.20 \cdot 10^{37}$	0.096
343	$3.50 \cdot 10^{37}$	0.111

Tabla IV.2 Valores de los parámetros de la distribución de Weibull obtenidos para el compuesto [10] para una tensión de 40 MPa.

Con estos parámetros, la curva de termofluencia en función del tiempo, a una temperatura dada y a una tensión aplicada, se calculó de la siguiente manera:

1. Bajo la aplicación de una tensión a tiempo = 0, la deformación en el material se calculó como ε_0 usando el módulo instantáneo y la tensión aplicada.
2. Se asumió la deformación para incrementar en $\Delta\varepsilon$ a un nuevo valor de ε en un intervalo de tiempo Δt .
3. Se calculó la tensión efectiva correspondiente a este nuevo valor de ε . Entonces, la velocidad de deformación correspondiente al nuevo valor de deformación se calculó usando la ecuación (II.16). Asumiendo que esta deformación es constante durante el intervalo de tiempo Δt , del valor de

velocidad de deformación y $\Delta\varepsilon$, se determinó la magnitud del intervalo de tiempo Δt .

4. El cual es sumado al tiempo anterior, por ejemplo: $t = 0$, obteniéndose un nuevo tiempo dado $t_1 = 0 + \Delta t$ correspondiente a la deformación ε .
5. Los pasos (2) a (4) fueron repetidos hasta alcanzar el tiempo deseado.

Con el procedimiento numérico descrito anteriormente se obtiene la curva de la deformación total en función del tiempo, $\varepsilon_T(t)$, luego la compliancia de termofluencia $S(t)$ es obtenida por medio de la relación

$$S(t) = \frac{\varepsilon_T(t)}{\sigma_a} \quad (\text{IV.4})$$

Las compliancias calculadas fueron comparadas con las experimentales a diferentes niveles de tensión y temperatura y como se puede observar en las Figuras IV.5 y IV.6.

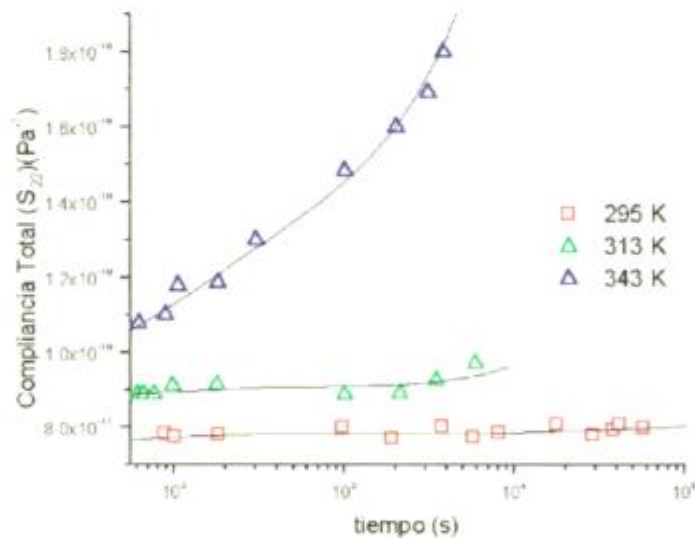


Figura IV.5 Ajuste obtenido para la termofluencia del compuesto [90] para una presión de 25 MPa.

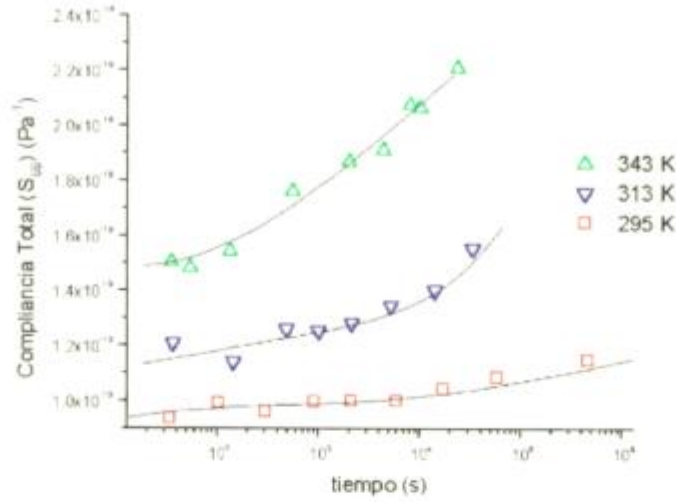


Figura IV.6 Ajuste obtenido para la termofluencia del compuesto [10] para una tensión de 40 MPa.

En definitiva, los resultados experimentales de termofluencia medidos usando probetas con fibras orientadas a 0° , 90° , 10° respecto al eje de carga, fueron modelados, obteniéndose la forma analítica de la matriz de compliancia a termofluencia dada por

$$\begin{bmatrix} S_{11}(t) & S_{12}(t) & 0 \\ S_{12}(t) & S_{22}(t) & 0 \\ 0 & 0 & S_{66}(t) \end{bmatrix} \quad (\text{IV.5})$$

Contándose ahora con un instrumento que permite predecir la compliancia a termofluencia para cualquier compuesto con fibras orientadas con un ángulo arbitrario θ por medio de la ecuación IV.5 y la expresión (Hull, 1981).

$$S_\theta = S_{11}(\cos\theta)^4 + \{S_{66} - (2\nu_{12}S_{11})\} (\cos\theta)^2(\sin\theta)^2 + S_{22}(\sin\theta)^4 \quad (\text{IV.6})$$

donde, ν_{12} es la relación de Poisson.

CAPÍTULO V

Discusión y Conclusiones.

Dos importantes consideraciones en el uso de compuestos poliméricos avanzados en aplicaciones como soportes de cargas estructurales son la estabilidad dimensional y la resistencia a largo plazo debido a la viscoelasticidad de la matriz polimérica. En este trabajo la información sobre la estabilidad dimensional y la resistencia fueron deducidas de la compliancia en función del tiempo, medidas experimentalmente usando ensayos de termofluencia. Puesto que, ensayos para la totalidad del tiempo de vida del material (pocos años a varias décadas) es prohibitivo, los ensayos fueron realizados en condiciones relativamente aceleradas con respecto a las condiciones de servicio.

Para el entendimiento del mecanismo actuante se utilizó un modelo de termofluencia consistente en un sistema mecánico de tres elementos incorporando una modificación a la teoría de activación térmica como uno de los elementos. La teoría de activación térmica modificada fue usada para modelar la termofluencia de los compuestos desarrollados. El modelo establece que la misma ocurre cuando la energía almacenada en los dos resortes elásticos del sistema mecánico de tres elementos alcanza un límite de energía crítica. La teoría de activación térmica modificada incluye la dependencia de la velocidad de deformación de incrementos de deformación macroscópica por transición activada en una teoría de activación simple. Para obtener la dependencia de la velocidad de deformación con el aumento de deformación macroscópica se utilizó una distribución de Weibull. Todos los parámetros de la ecuación de termofluencia excepto dos fueron obtenidos experimentalmente. Estos dos parámetros, el parámetro de forma de Weibull (β) y el factor pre-exponencial (B) fueron obtenidos por ajuste numérico de resultados experimentales usando la ecuación II.16.

Los principales resultados obtenidos en este trabajo son los siguientes:

1. De los resultados de los ensayos de DMTA se puede observar que la temperatura de transición vítrea [T_g] del epoxy es aumentada por el refuerzo de fibras de carbono. Tal incremento en la T_g debido a refuerzos de fibras ha sido observado con anterioridad por diversos investigadores. El mismo puede ser explicado en términos de interacciones matriz – relleno a través de la interfase inducida por adsorción o tensión térmica. En el compuesto [0], las fibras de carbono soportan la mayor carga aplicada, mientras que, en el compuesto [90], soportan muy poca carga aplicada. Esto sugiere, debido a que la T_g y la energía de activación obtenidas son similares, que en estos dos compuestos la carga de las fibras no causan aumento de la T_g .
2. Como ya ha sido mencionado con anterioridad, el módulo instantáneo (E_0) a 295 K y el módulo de rubbery (E_R) a $T_g + 40$ son considerados iguales al módulo complejo (E) a las respectivas temperaturas de medición, dado que el módulo de pérdida a esta temperatura es despreciable. De modo que en teoría, la magnitud de los dos módulos medidos en DMTA debería ser igual a la magnitud de los módulos del material medidos en el ensayo de tracción a velocidad de deformación constante suponiendo que la velocidad y

temperatura del ensayo han sido elegidas de modo que no haya energía disipada durante el ensayo de tracción, o sea, todo el trabajo es almacenado en el material. En este trabajo, una velocidad de deformación constante de 10^{-2} s^{-1} o mayor, fue considerada una condición que produce una energía de disipación despreciable durante el ensayo, es decir, el trabajo producido por la aplicación de la tensión, fue completamente almacenado. Sin embargo, la magnitud del módulo elástico (E_0) medida por ensayo de tracción difieren del valor medido por DMTA. Las diferencias existentes pueden ser atribuidas a: (a) la diferencia de dimensiones de las probetas para los ensayos de DMTA y tracción, pequeñas diferencias en la medición de alguna dimensión, conduce a diferencias importantes en los módulos y (b) en el caso de los compuestos, la relación de volumen de resina a fibra puede ser diferente en ambas probetas debido a que puede haber una distribución heterogénea de las mismas en el compuesto. Para atenuar la segunda razón, las probetas para DMTA no fueron cortadas de los laterales de la placa laminada.

3. El volumen de activación experimental para el epoxy y sus compuestos con diferentes orientaciones de fibra disminuyen con el aumento de la tensión efectiva en contraste con estudios anteriores. Esta dependencia del volumen de activación con la tensión puede explicarse considerando que la estructura del material permanece constante mientras aumenta la velocidad de deformación. Esto significa, que en los materiales estudiados, la población de saltos en el estado 1 y en el estado 2 permanecen constantes antes y después de aumentar la velocidad de deformación. En otras palabras, esto significa que todos los términos excepto el seno hiperbólico en la ecuación (II.16a) permanecen constantes cuando aumenta la velocidad de deformación.

Kubat y Rigdhal (1976) sugirieron que el volumen de activación es proporcional a la temperatura según la siguiente expresión

$$V\sigma^* = \alpha kT$$

donde α es una constante de magnitud 10. La dependencia del volumen de activación con la temperatura de acuerdo a esta última ecuación, no pudo ser percibida debido a la dispersión de los datos experimentales.

4. El parámetro de forma de Weibull (β) define la forma de la distribución en el cambio total de saltos entre el estado 1 y 2. Este parámetro fue obtenido a partir de los datos experimentales de las curvas de termofluencia para los diferentes compuestos. Los valores del mismo para los diferentes compuestos muestran una cierta dependencia con la temperatura y la tensión. Sin embargo, es necesario realizar muchos ensayos más a diferentes niveles de tensión y temperatura para establecer una forma analítica de la dependencia con estas dos últimas magnitudes.
5. En este trabajo se encuentra que la termofluencia en los compuestos desarrollados se debe al mecanismo que causa la transición α en la matriz, con una energía de activación para este proceso de aproximadamente igual a 138 KJ mol^{-1} . El refuerzo de fibras de carbono altera el comportamiento

de termofluencia en la epoxy por aumentar la resistencia al movimiento cooperativo de segmentos de cadena en la matriz de esta última.

6. Por último, se ha obtenido, para los compuestos desarrollados en este trabajo, una manera de poder predecir el comportamiento a termofluencia de los mismos a diferentes tensiones y temperaturas como así también para diferentes orientaciones de la fibra respecto del eje de carga.

REFERENCIAS.

- Adams, G., and J. H. Gibbs. 1965. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass - Forming Liquids. *J. Chem. Phys.* 43: 139-46.
- Basinski, Z. S. 1957. Activation energy for creep of aluminum at sub atmospheric temperatures. *Acta Met.* 5: 684-86.
- Bauwens-Crowet, C., and J. C. Bauwens. 1975. The mechanisms of creep behaviour in glassy polymers. *J. Mat. Sci.* 10: 1779-87.
- Conrad, H., and H. Weidersich. 1960. Activation energy for deformation of metals at low temperatures. *Acta Met.* 8: 128-30.
- Dougherty, R.E. 1990. Probability And Statistics For The Engineering Computing and Physical Sciences. New Jersey: Prentice Hall.
- Dillard, D. A., D. H. Morris and H. F. Brinson. 1981. Creep and Creep Rupture of Laminated Graphite / Epoxy Composites. Report VPI-E-81-1. Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg. VA.
- Ek, C.-G., B. Hagstrom, J. Kubat and M. Rigdhal. 1986. Prediction of the creep behaviour of polyethylene and molybdenum from stress relaxation experiments. *Rheol. Acta.* 25: 534-41.
- Eyring, H., and C. Halsey. 1946. The Mechanical Properties of Textiles III. *Textile Research Journal.* 16: 13-25.
- Findley, W. N., J. S. Lai and K. Onaran. 1989. Creep and Relaxation of Non-Linear Viscoelastic materials. New York: Dover Publications.
- Fotheringham, D. G., and B. W. Cherry. 1978. The role of recovery forces in the deformation of linear polyethylene. *J. Mat. Sci.* 13: 951-64.
- Griffith, W. I. 1980. The Accelerated Characterization of Viscoelastic Composite Materials. Ph.D. thesis in Engineering Mechanics. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg. VA.
- Heil, C., A. H. Cardon and H. F. Brinson. 1984x. Viscoelastic Characterization of a Rubber Toughened Adhesive. Report VPI-X-84-XX. Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, VA.
- Hull, D. 1981. Introduction to Composite Materials. Cambridge: Cambridge University Press.
- Kausch, H. H. 1987. Polymer Fracture. Heidelberg: Springer - Verlag.
- Kubat, J., M. Rigdhal and R. Selden. 1976x. Internal Stresses and Activation Volumes from the Stress Relaxation Behaviour of Polyethylene at Low Deformations. *J. Appl. Poly. Sci.* 20 : 2799-2809.

- Lou, Y. C., and R. A. Schapery. 1971. Viscoelastic Characterization of a Nonlinear Fiber Reinforced Plastic. *J. Comp. Mat.* 5 : 208 -34.
- Matsuoka. S. 1992. *Relaxation Phenomena in Polymers*. London: Oxford Press.
- McCrum, N. G., B. E. Read and G. Williams. 1991. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids*. London: John - Wiley & Sons.
- Mindel, M. J., and N. Brown. 1973. Creep and recovery of polycarbonate. *J. plat. Sci.* 8: 863-70.
- Pink, E., and J. D. Campbell. 1974x. Deformation characteristics of reinforced epoxy resin. Part I. The mechanical properties. *J. Mat. Sci.* 9: 658-64.
- Raghavan J., and M. Meshii. 1994. Activation theory for creep of matrix resin and carbon fiber reinforced polymer composite. *J. Mat. Sci.* 29, 5078 - 5084.
- Raghavan J., and M. Meshii. 1994b. Influence of reinforcing fibers on the viscoelastic properties of the epoxy matrix. MRS Fall Meeting, Boston, MA. Nov. 28 Dec. 2, 1994
- Ward, I. M., and E.T. Onat. 1963. Non-Linear Mechanical Behaviour of Oriented Polypropylene. *J. blech. Phys.* 1 t : 217-229.
- Ward, I. M. 1971. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. London: John - Wiley & Sons.
- White, J. R. 1980x. Stress Relaxation in Polymers: a Modified Site Model Analysis. *Mat. Sci. Engg.* 45: 35-42.
- Wilding, M. A., and I. M. Ward. 1978. Tensile creep and recovery in ultra-high modulus linear polyethylene. *Polymer.* 19: 969-76.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C