

Universidad Nacional de General San Martín  
Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)  
Instituto de Tecnología  
“Prof. Jorge A. Sabato”

Caracterización de resina tipo epoxi en entornos  
radiactivos utilizada para la fabricación de CFRP  
(polímeros reforzados con fibra de carbono)

Por: Ing. David Alejandro Lopez Betancur

Directores:

Ing. Catalina Suglia

Tesis para optar por el título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2022



## Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a todas las personas que con su buena disposición y voluntad hicieron posible la realización de este trabajo, y de las cuales, me llevo no sólo una enorme enseñanza a nivel profesional sino a nivel personal, ya que, con la enorme calidez de sus corazones, hicieron de este proceso mucho más ameno. De esta forma, quiero agradecer enormemente a Fede, Dani, Darío, José, Nazarena, Natalia, Cintia, Eva, Manu, Nico, Mariela, Cristian, Jorge, Sol Pedre, Gustavo y al personal de la Planta de Irradiación Semi-Industrial (PISI), como así también a Jorge, Gaston, y al resto del personal del Reactor Experimental (RA1). Además, quiero destacar la labor de Cata y Carlos, que como directores, se la jugaron toda, gestionando y asesorándome acerca de la mejor manera de hacer cada cosa, siempre con una postura optimista, que me brindó las motivaciones suficientes para mantenerme enfocado y superar las constantes incertidumbres e inconvenientes con los que nos encontramos a lo largo del desarrollo de este trabajo.

Este proyecto se gestó en el marco de un evento único. La pandemia por el Covid19, dejó una huella inolvidable en el vivir de cada uno, ya que, mientras el mundo estuvo paralizado, todo cambio nos sumergió en un viaje introspectivo, del cual, desde mi perspectiva, todos hemos resurgido, convertidos en mejores personas.

También quiero agradecer tanto a mis compañeros de cursada, con quienes compartimos toda esta aventura de cursar en forma virtual; y a mis compañeros del departamento de materiales compuestos, y en particular a Nico, el jefe del DTMC, por permitirme ser parte de este caluroso grupo de personas, que además de compartir conmigo diariamente, me permiten aprender y crecer tanto profesional como personalmente.

Por otra parte, quiero agradecer a mi familia y amigos, que siempre me han acompañado y apoyado desde que empecé este proceso. Con pequeños detalles, pero necesarios, me han brindado un buen vivir, estando pendientes de mí, con disposición a escucharme y ayudarme cuando lo he necesitado.

Para finalizar, quiero agradecer a ti, por leer este trabajo, espero que la lectura te resulte amena, que contribuya a entender y aprender algunos aspectos del efecto de la radiación en las resinas epoxi, o que encuentres algo que te pueda resultar de utilidad con el desarrollo del trabajo.

## Resumen

Se investigó el efecto de la radiación en las propiedades químicas, térmicas y mecánicas, del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) endurecido con polieteramina (D-230). Se realizó una serie de irradiaciones con rayos gamma a dosis de: 0.1 MGy, 1 MGy, 5 MGy, 10 MGy (primera plancha de resina), 0.5 MGy y 2 MGy (segunda plancha de resina), además de una irradiación con neutrones rápidos en probetas fabricadas con la segunda plancha a 0.1 MGy. El material se evaluó a través de espectroscopía por transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial por barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), ensayos de tracción y microscopía de barrido (SEM). En general, se observó que, con el aumento de la dosis absorbida, después de 0.1 MGy, hay aumento de la intensidad de los picos de carbonilos ( $1710-1770\text{ cm}^{-1}$ ) y amidas ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) en los espectros de FTIR; un desplazamiento de transición vítrea ( $T_g$ ) hacia temperaturas más bajas; una disminución de la tensión y la deformación a rotura y un aumento del módulo de Young, observable también desde 0.1 MGy. En las muestras fabricadas con la primera plancha, después de 1 MGy, se observó un desplazamiento de la temperatura de degradación inicial (IDT) hacia temperaturas más bajas, aunque desde esta dosis, también se observó que hay procesos de degradación que empiezan antes de los  $300^\circ\text{ C}$ . En particular, las probetas fabricadas con la segunda plancha muestran un comportamiento mecánico más plástico que las fabricadas con la primera plancha, con el desarrollo de un máximo de tensión que aumenta con el incremento de la dosis absorbida, lo que conduce a que los resultados de los ensayos mecánicos entre planchas, no sean complementarios, ni comparables. Esta diferencia de comportamiento mecánico entre planchas, también se observó en la morfología de fractura de las probetas, a través de la diferencia de proporción de zonas asociadas con diferente modo de propagación de fisuras, liso con rápido (rígido) y rugoso con lento (plástico), pero además se observan los cambios que induce la radiación en ésta, al cambiar la proporción de las zonas cuando este material es irradiado con gamma y con neutrones a una misma dosis (0.1 MGy), que inducen un modo de falla más rápido y más lento respectivamente. Los cambios observados se explican a través de una competencia entre la escisión y la reticulación de las cadenas, teniendo en cuenta que, a partir de estos procesos, otros efectos como la auto- anti-plastificación pueden tener lugar dentro de la resina, y que el predominio de la escisión puede ser tan severo, como se observó a partir de 5 MGy, donde, el material sufre una importante degradación de sus propiedades mecánicas que dificultan su aplicación a dosis mayores a éstas.

**Palabras clave:** propiedades, DGEBA, D-230, gamma, neutrones, plancha, comportamiento, escisión, reticulación, anti-plastificación

## Abstract

The effect of radiation on the chemical, thermal and mechanical properties of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) hardened with polyetheramine (D-230) was investigated. A series of irradiations with gamma rays was carried out at doses of: 0.1 MGy, 1 MGy, 5 MGy, 10 MGy (first resin plate), 0.5 MGy and 2 MGy (second resin plate), in addition to irradiation with fast neutrons in specimens manufactured with the second plate at 0.1 MGy. The material was evaluated through Fourier transform spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), tensile tests and scanning microscopy (SEM). In general, it was observed that, with the increase in the absorbed dose, after 0.1 MGy, there is an increase in the intensity of the peaks of carbonyls ( $1710\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$ ) and amides ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) in the FTIR spectra; a glass transition ( $T_g$ ) shift towards lower temperatures; a decrease in stress and strain at break and an increase in Young's modulus, also observable at 0.1 MGy. In the samples manufactured with the first plate, after 1 MGy, a displacement of the initial degradation temperature (IDT) towards lower temperatures was observed, although, from this dose, it was also observed that there are degradation processes that start before the  $300^\circ\text{C}$ . In particular, the specimens manufactured with the second plate show a more plastic mechanical behavior than those manufactured with the first plate, with the development of a maximum stress that increases with the increase in the absorbed dose, which leads to the results of the mechanical tests between plates are not complementary or comparable. This difference in mechanical behavior between plates was also observed in the fracture morphology of the specimens, through the difference in the proportion of zones associated with different crack propagation modes, smooth with fast (rigid) and rough with slow (plastic), but also the changes that radiation induces in it are observed, by changing the proportion of the zones when this material is irradiated with gamma and neutrons at the same dose (0.1 MGy), which induce a faster failure mode and slower respectively. The observed changes are explained through a competition between chain scission and cross-linking, taking into account that, from these processes, other effects such as self-anti-plasticization can take place within the resin, and that the predominance of scission can be so severe, as was observed from 5 MGy, where the material suffers a significant degradation of its mechanical properties that make it difficult to apply at doses higher than these.

**Keywords:** *properties, DGEBA, D-230, gamma, neutrons, plate, behavior, scission, cross-linking, anti-plasticization*

## Palabras abreviadas:

DGEBA: Diglicidil éter de bisfenol A, componente principal de la resina utilizada, que en este caso es el componente del DER 383

D-230: Endurecedor utilizado para reticular la resina, correspondiente a una amina alifática con 230 como peso molecular promedio, marca Huntsman

MGy: Correspondiente a  $1 \times 10^6$  Gy, siendo 1 Gy la unidad de energía absorbida por unidad de masa correspondiente a J/kg en el sistema internacional

DSC: Siglas en inglés de calorimetría diferencial de barrido

TGA: Siglas en inglés de Análisis Termogravimétrico

Tg: Temperatura de transición vítrea

TDA: Análisis térmico diferencial

FTIR: Siglas en inglés de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

CFRP: Siglas en inglés de compuestos reforzados con fibra de carbono

GFRP: Siglas en inglés de compuestos reforzados con fibra de vidrio

ITER: Reactor Termonuclear Experimental Internacional

VPI: Siglas en inglés de impregnación por vacío

I+D: Investigación y desarrollo

MCEA: Mecanismo de control de elementos absorbentes

MSAC: Sistema de ajuste y control

MSER: Mecanismo del sistema de extinción rápida

CAREM: Central Argentina de Elementos Modulares

SBS: Siglas en inglés de flexión en 3 puntos

EPN: Epoxi novolaca

TGDM: Epoxi tetrafuncional

TETA: Trietilentetramina

DDM: Diaminodifenilmetano

MNA: Metil nadic anhídrido

RT: Siglas en inglés de temperatura ambiente

IDT: Siglas en inglés de temperatura inicial de degradación, es decir, temperatura donde el material pierde 5% de la masa inicial

ILSS: Resistencia aparente al cizallamiento interlaminar

EEW: Siglas en inglés de peso equivalente de epoxi

AHEW: Siglas en inglés de peso equivalente de amina

PISI: Planta de irradiación semi industrial

CAE: Centro Atómico Ezeiza

CAC: Centro Atómico Constituyentes

DTMC: Departamento de Tecnología de Materiales Compuestos

CNC: Control Numérico Computarizado

FRX: Siglas en inglés de espectroscopia por fluorescencias de rayos X

ATR: Siglas en inglés de reflectancia total atenuada

Tmax: Temperatura donde el proceso de pérdida de peso sucede de manera acelerada

$\Delta H_0$ : Entalpía total de reacción

$\Delta H(t)$ : Entalpía en cualquier tiempo

IRC: Rango intercuartílico

XLSTAT: Software utilizado para el tratamiento estadístico de los datos

CAS: Es una identificación numérica única para compuestos químicos, polímeros, secuencias biológicas, preparados y aleaciones.

EDX: Espectroscopía por dispersión de rayos X

Gy: 1 julio/kilogramo - una cantidad física. 1 Gy es el depósito de un julio de energía de radiación por kg de materia o tejido

Sv: 1 julio/kilogramo - un efecto biológico. El sievert representa el efecto biológico equivalente del depósito de un julio de energía de radiación en un kilogramo de tejido humano. La equivalencia con la dosis absorbida se indica mediante Q.



## Contenido

Capítulo 1: Descripción	1
Introducción	1
Aplicación	3
Objetivos	6
Objetivo general:	6
Objetivos específicos:	6
Capítulo 2: Marco teórico	7
Resinas epoxi	7
Síntesis de resinas epóxicas	9
Síntesis de diepoxi	10
Curado del diepoxi con diamina	14
Tipos de agentes de curado	19
Interacción de los de los rayos gamma con los epoxis	21
Mecanismo de daño en resinas epoxi	24
Degradación de propiedades mecánicas y térmicas	29
Interacción de las resinas epoxi con neutrones	44
Capítulo 3: Materiales y métodos	50
Fabricación de las probetas de resina epoxi	50
Irradiación	56
Irradiación gamma	56
Irradiación con neutrones	59
Caracterización térmica de la resina	68
Determinación del grado de curado	68
Determinación de la Temperatura de transición vítrea	71
Análisis Termogravimétrico (TGA)	71
Ensayos mecánicos	72
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	73
Microscopía Electrónica de barrido (SEM)	75
Capítulo 4: Resultados y análisis	78
Grado de curado	78
Temperatura de transición vítrea (Tg)	80
Termogravimetría	83

Ensayos de tracción	89
FTIR	115
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	120
Capítulo 5: Conclusiones	127
Capítulo 6: Trabajo futuro	131
Anexo 1	134
Resina	134
Endurecedor	134
Formulación de epoxi kohlenia	135
Anexo 2	138
Dimensiones de la probeta según norma ASTM D-638	138
Velocidad de prueba	140
Anexo 3	143
Dimensiones de probetas fabricadas con la primera plancha de resina	143
Dimensiones de probetas fabricadas con la segunda plancha de resina	145
Anexo 4	148
Irradiación gamma	148
Irradiación con neutrones	150
Seguimiento decaimiento de productos activados por neutrones	157
Anexo 5	160
Entalpía total de reacción de curado	160
Temperatura de transición vítrea (Tg) de la primera plancha sin irradiar	162
Temperatura de transición vítrea (Tg) de la segunda plancha sin irradiar	165
Curvas termogravimétricas de la primera plancha a 0 MGy, 0.1, MGy, 1 MGy, 5 MGy y 10 MGy	168
Anexo 6	171
Primera plancha de resina	174
Probetas de blanco (0 MGy)	174
Probetas irradiadas a 0.1 MGy	178
Probetas irradiadas a 1 MGy	183
Probetas irradiadas a 5 MGy	188
Sistema de ensayo probeta irradiadas a 5 MGy	190
Probetas irradiadas a 10 MGy	191
Segunda plancha de resina	193
Probetas irradiadas a 0.5 MGy	193

Probetas irradiadas a 2 MGy	200
Probetas irradiadas a 0.1 MGy con radiación neutrónica	207
Probeta sin irradiar fabricadas con la segunda plancha de resina	214
Cálculos de la Primera Plancha de Resina	215
Estadísticas	216
Valores atípicos	216
Prueba de normalidad	218
Comparación de varianzas	218
Comparación entre medias	220
Cálculos de la Segunda Plancha de Resina	221
Estadística Valores atípicos	227
Pruebas de normalidad	229
Comparación de varianzas	231
Comparación de medias	236
Referencias	243

# Capítulo 1: Descripción

## Introducción

Las resinas epoxi son polímeros termoestables que endurecen cuando se mezclan con un catalizador o endurecedor. Poseen importantes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas que hacen que éstos sean ampliamente empleados para la fabricación de materiales compuestos, adhesivos, revestimientos superficiales, entre otros. Es por esa razón que tienen un rol importante en el desarrollo tecnológico gracias a los diversos usos estructurales que estos materiales tienen.

A diferencia de otros polímeros, estos materiales tienen una amplia aceptación y su aplicación se ha extendido a las actividades donde se requiere un polímero de mucha resistencia mecánica por lo que se los usa comúnmente en las industrias de la construcción, aeronáutica, naval, textil y artística.

La alta relación resistencia mecánica-masa, la capacidad dieléctrica, la baja dilatación térmica, la baja conductividad y que no sean corrosibles, son las ventajas tecnológicas que las resinas epoxi proporcionan como compuestos, y que han llevado a investigar el comportamiento de estos materiales y su aplicación en entornos radiactivos, con el fin de determinar la tasa de degradación, estimar el tiempo de vida útil y así evaluar si es posible llevar a cabo estrategias y labores de prevención y mantenimiento de los componentes fabricados con estos materiales.

A modo de ejemplo, los componentes estructurales de satélites, fabricados con materiales compuestos con fibras de carbono como refuerzo y resina epoxy como matriz, están bajo una importante tasa de dosis de radiación: 2 krad(Si)/año en satélites de altitud mayor a 5000 km (Moorea, R., 2003). Por lo que durante su proceso de fabricación son sometidos a una serie de ensayos y protocolos por cada pieza.

Pero éstas no son las únicas razones que motivan la caracterización del comportamiento de esos materiales cuando son sometidos a entornos radiactivos. Los compuestos epoxi reforzados con fibra de vidrio (GFRP) se han empleado ampliamente en aplicaciones de ingeniería criogénica como sistemas aislantes y soportes estructurales debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas a bajas temperaturas, y hoy por hoy, con los rápidos desarrollos en aceleradores de alto campo y reactores de fusión de confinamiento magnético como el Reactor Termonuclear Experimental Internacional (ITER), han hecho que los GFRP llamen mucho la atención y se espera que se utilicen como soportes estructurales y en aislamiento eléctrico para imanes superconductores de dispositivos de fusión. Por esto se han publicado informes acerca de los efectos de la radiación sobre las propiedades de tracción, corte interlaminar y fatiga por tensión en los GFRP.

En particular, en Argentina, la I+D en tecnología de materiales compuestos ha sido realizada principalmente por los sectores naval y aeroespacial, incorporando diferentes instalaciones de fabricación y ensayo según sus necesidades específicas, pero que también podrían ser utilizadas para dar soporte y solución a otros campos y aplicaciones, como las maniobras de mantenimiento periódico en el interior de un reactor como el CAREM, utilizando herramientas ad-hoc fabricadas en materiales compuestos para operar los mecanismos internos aprovechando esta tecnología. Si la herramienta específica a diseñar para la operación (ME-DTMC-002 "Propuesta mecánica de la Herramienta") fuera de materiales metálicos, sería demasiado pesada para ser manipulada por los operarios e implicaría un montaje complejo para las maniobras, mientras que los materiales compuestos, por su mayor relación resistencia mecánica/masa, reducirían su peso y las harían ergonómicas, acortando los tiempos de exposición. Sin embargo, en las instalaciones nucleares el uso de materiales compuestos fabricados con resinas epoxi no está incluido o considerado en el diseño de plantas o instalaciones por diferentes causas, entre las cuales, la falta de antecedentes y la diferencia en las tecnologías de fabricación y ensayo entre estos materiales y los metálicos son las principales. Eso hace que sea bastante difícil que estos materiales reemplacen a los regulares calificados, lo que les impide hacer que ciertas tareas sean más seguras y eficientes.

Es bien sabido que las resinas epoxi (matrices de materiales compuestos) son afectadas significativamente cuando se exponen a entornos radiactivos, dando como resultado una importante degradación de las propiedades mecánicas y térmicas causando graves problemas de ingeniería. Sin embargo, para la aplicación de estos materiales en este tipo de entornos, no sólo importa que estos materiales tengan una buena resistencia a la radiación de forma que las propiedades se reduzcan a un pequeño porcentaje al ser irradiadas, sino que debe tenerse en cuenta una relación de compromiso entre las propiedades adecuadas para desempeñar la aplicación particular, y la simplicidad para el desarrollo de la tecnología de manufactura de componentes.

Con el fin de entender la importancia de este compromiso, está el caso de las resinas epoxi multifuncionales endurecidas con aminas aromáticas, las cuales, poseen una alta resistencia a la radiación, capaz de soportar dosis de radiación de hasta 200 MGy con solo un 25 % de pérdida de resistencia mecánica, pero con la desventaja de que la mayoría de aminas aromáticas son sólidos a temperatura ambiente y que las resinas multifuncionales posean viscosidades relativamente altas o tiempos de trabajo relativamente cortos, que no permiten su aplicación a cierto tipos de procesos de manufactura de materiales compuestos como es la impregnación por presión de vacío (VPI).

De acuerdo a lo anterior, a fin de evitar los conflictos técnicos y tecnológicos que dificultan la aplicación de las resinas epoxi en entornos radiactivos cuando se busca la mayor resistencia a la radiación, este trabajo de investigación está enfocado en caracterizar el daño por radiación en el compuesto diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), cuando es endurecido por una amina alifática, poli-oxi-propilendiamida (polieteramina) e irradiado por una

fente de  $^{60}\text{Co}$  a dosis de 0.1 MGy, 0.5 MGy, 1 MGy, 2 MGy, 5 MGy y 10 MGy, además de a 0.1 MGy con neutrones rápidos en el reactor RA1, con la intención de comparar el daño a través de diferentes tipos de radiación. Esta resina además de contar con una disponibilidad inmediata ha demostrado ser adecuada para usar técnicas de manufactura manual, VPI, y enrollado de filamentos, según sus antecedentes tecnológicos, por lo que su aplicación en entornos radiactivos es de gran interés industrial.

El alcance de este trabajo estará enfocado en observar y determinar los cambios en las propiedades mecánicas y térmicas, además de identificar cualitativamente los cambios químicos que sufre la resina en específico como consecuencia de la radiación. De esta forma, para determinar los cambios en las propiedades mecánicas se realizaron ensayos de tracción, donde se identificó tanto la tensión y deformación a rotura como el módulo de Young y la tensión de fluencia del material. Los cambios en las propiedades térmicas se determinaron a través de barridas calorimétricas diferenciales (DSC), donde se determinó el desplazamiento de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) además de las entalpías residuales y totales con las que se calificó el grado de curado de la resina en cuestión. También se determinó el desplazamiento de la temperatura de degradación inicial (IDT) y los cambios de la estabilidad térmica a través de análisis termogravimétricos (TGA). Los cambios químicos fueron determinados a través del espectro FTIR, donde se identificó la aparición y desaparición de grupos funcionales característicos en cada posición del espectro interferográfico.

Cabe aclarar la importancia del proyecto nacional de cooperación técnica con la IAEA ARG2017 “Refuerzo de las capacidades de caracterización de los materiales compuestos de matriz polimérica para apoyar el diseño, el funcionamiento y el mantenimiento de las instalaciones nucleares”, en el que se enmarca este trabajo, que en primera instancia, se enfoca en el establecimiento de pautas para el desarrollo de metodologías de ensayo, que permitan, como objetivo general, elaborar, promover e implementar un plan para fortalecer y mejorar la capacidad nacional en la caracterización de materiales compuestos, y permitan su introducción en ambientes radiactivos de manera segura y confiable, contribuyendo así al diseño, operación y mantenimiento de instalaciones nucleares.

## **Aplicación**

La aplicación de resina epoxi en entornos radiactivos del presente trabajo se basa en una propuesta del Departamento de Tecnología de Materiales Compuestos, sobre el instrumental necesario para las maniobras de acople y desacople del mecanismo de control de elementos absorbentes (MCEA), compuesto por el mecanismo de sistema de ajuste y control (MSAC), y el mecanismo del sistema de extinción rápida (MSER), del reactor prototipo CAREM 25.

El proceso de acople/desacople, implica una maniobra repetitiva a practicarse sobre 28 MCEA, con esfuerzos de tracción, compresión y torque, los dos primeros con cargas de 800 N y 1000 N respectivamente. Estos procesos

deberán realizarse arriba del recipiente de presión del reactor (RPR) cuando este se encuentre parado y con tapa abierta, por lo que las condiciones involucran condiciones de radiación, emanación de aerosoles, poca visibilidad, etc.

Lo anterior limita a que los tiempos de operación sobre la abertura del recipiente deben ser breves y posiblemente con equipo autónomo, por lo que la propuesta plantea la utilización de materiales compuestos de fibra de carbono (CFRP) para la fabricación del herramental, a fin de disminuir el tiempo de operación al facilitar la manipulación de este por parte de los operarios, a través de la reducción de su peso (ventaja de uso de CFRP) y la independencia de sistemas de manipulación externos (grúas).

En la Figura 1 se observa una estimación de la tasa de dosis a la que estaría sometido este herramental con la actividad del núcleo de 2 días después de la extinción del reactor, por lo tanto, el herramental estará sometido a una tasa de dosis de  $2,50 \times 10^{-2}$  Sv/h (conversión  $1 \text{ Sv} = 1 \text{ Gy}$ , entonces tasa igual a  $2,50 \times 10^{-2}$  Gy/h).

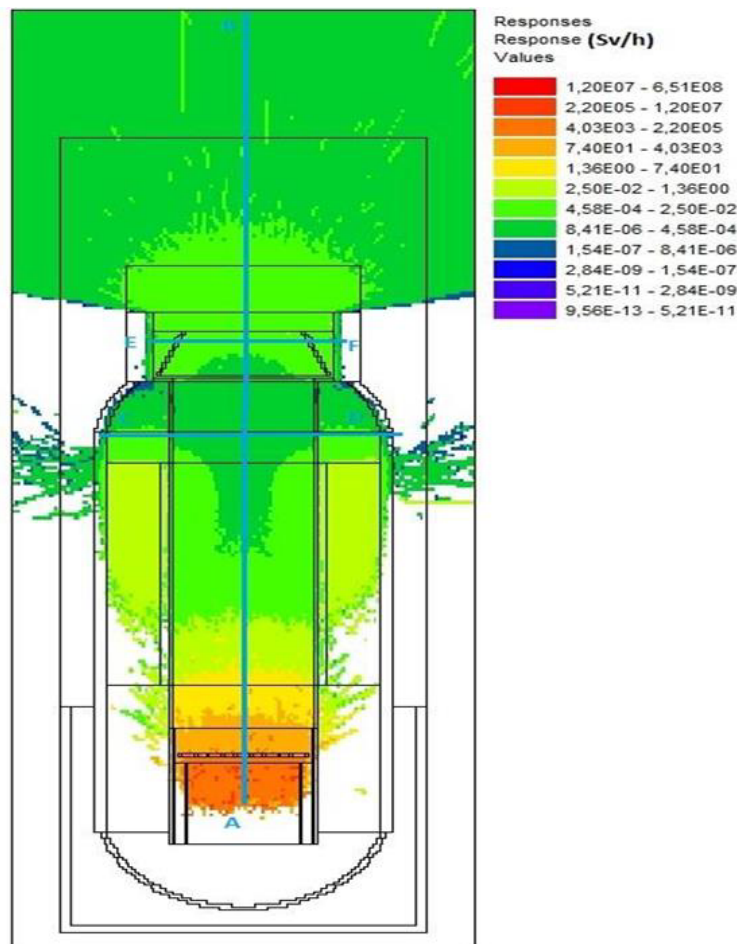


Figura 1: Mapeo tasa de dosis de reactor CAREM

El tiempo de operación mínimo estimado del herramental es de 4300 s (1,20 h), por lo que en cada operación absorbería una tasa de 0,03 Gy de gamma, que

considerando que se use 2 veces en cada parada durante 2 paradas al año y durante 30 años, acumularía una dosis de 3,6 Gy. Sin embargo, en función de la bibliografía consultada estos valores de exposición para materiales similares son relativamente bajos, por lo que en este trabajo se buscará estudiar el comportamiento de la resina epoxi (matriz), como el componente más sensible a la influencia de la radiación, a través de los cambios observados en las propiedades térmicas y mecánicas en función de la dosis absorbida.

## Objetivos

### Objetivo general:

Caracterizar los cambios en las propiedades físicas y químicas que determinan el comportamiento de la resina epoxi, DGEBA endurecida con polioxipropilendiamina (D-230), cuando esta es expuesta a diversas dosis de rayos gamma y una de dosis de neutrones (el valor de la dosis mas bajo de la irradiación gamma), con el fin de identificar los mecanismos de degradación asociados al daño por radiación en materiales poliméricos, y evaluar su posible aplicación al desarrollo y fabricación de piezas compuestas con fibra de carbono que puedan tener lugar a los proyectos de interés de la CNEA.

Aportar herramientas para el desarrollo de metodologías de ensayo y calificación dentro del marco del proyecto nacional de cooperación técnica con la IAEA (Agencia Internacional de Energía Atómica), ARG2017, “Strengthening capacities for the characterization of polymer-matrix composite materials to support nuclear facility design, operation and maintenance”, donde la Ing. Catalina Suglia hace parte de la contraparte técnica durante el período 2022-2023.

### Objetivos específicos:

- Determinar, en base a la literatura, los ensayos a los que debe ser sometido el material polimérico para caracterizar el daño que sufre este como consecuencia de la radiación.
- Determinar, en base a la literatura, las dosis a las cuales puede ser irradiado el material en función de su resistencia a la radiación como tal
- Identificar, en base a la literatura, los mecanismos de daño asociados a la degradación de los materiales poliméricos y en particular la influencia de los componentes químicos que hacen parte de la resina propuesta
- Determinar criterios de diseño y fabricación de las probetas necesarias para el desarrollo de los distintos ensayos previstos.
- Realizar la fabricación de probetas de material polimérico con base en los criterios determinados anteriormente
- Realizar la irradiación de las probetas previamente fabricadas siguiendo los lineamientos de seguridad dados por los encargados de la instalación/facilidad
- Realizar los ensayos de caracterización determinados de las probetas previamente irradiadas
- Determinar empíricamente, en base a los resultados obtenidos, el grado de degradación del material y correlacionar con los mecanismos de daño identificados previamente en la literatura

- Identificar en base a su resistencia, la aplicación de este material en entornos radiactivos específicos

## Capítulo 2: Marco teórico

### Resinas epoxi

Los compuestos epoxi son un grupo de éteres cíclicos u óxidos de alqueno (alquileno) que poseen un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono adyacentes (estructura oxirano). La tensión del enlace del anillo oxirano es muy elevada, siendo por ello de una alta reactividad tanto química como bioquímica, por lo que es fácilmente atacado por la mayoría de los compuestos de adición. Estos éteres reaccionan con los grupos amino, oxhidrilo y carboxilo (endurecedores), así como con los ácidos inorgánicos, para dar compuestos relativamente estables.

Un endurecedor o agente de curado es un producto que cuando se añade a una sustancia macromolecular determinada, en cantidades superiores a las catalíticas, reacciona con esta y la convierte en un sólido que poseerá una serie de características perfectamente definidas, de las que anteriormente carecía. Entre los sistemas de importancia industrial que utilizan endurecedores se encuentran los sistemas de resinas epoxídicas.

Según el origen de los grupos oxiranos, la familia de las resinas epóxicas se dividen en cinco grupos fundamentales:

- Éteres glicéricos
- Ésteres glicéricos
- Aminas glicéricas
- Alifáticas lineales
- Cicloalifáticas

Comercialmente los éteres son los más importantes, ya que el 95% de las resinas utilizadas son glicidil-éteres obtenidos por reacción de la epiclorhidrina con el bisfenol A (2-2-bis(p-hidroxifenil) propano) con formación de una molécula de diglicidil éter de bisfenol. La razón del uso de estas materias primas es por una parte la alta reactividad de la epiclorhidrina que permite su combinación con cualquier molécula portadora de hidrógenos activos, así como su fácil obtención por petroquímica. El bisfenol A es comparativamente barato al ser los productos de partida para su síntesis: acetona y fenol. Variando las reacciones estequiométricas entre la epiclorhidrina y el bisfenol A, se obtiene una molécula del tipo:

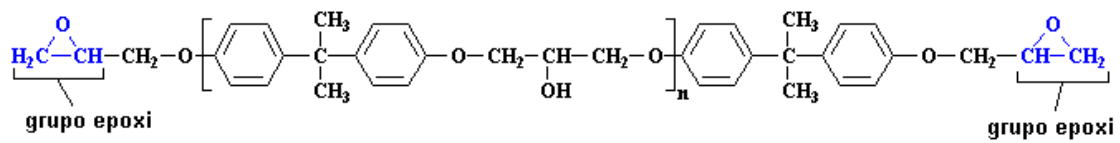


Figura 2: Molécula de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

Siendo  $n$  el grado de polimerización y que puede variar desde  $n=1$  hasta  $n=12$ . Según la proporción de los reaccionantes, se forman mezclas variables de resinas de alto y bajo peso molecular. La parte repetida de la molécula tiene un peso molecular de 284. De ahí los pesos de las moléculas sucesivas serán:  $n = 0$ ,  $PM = 340$ ,  $n = 1$ ,  $PM = 624$ ,  $n = 2$ ,  $PM = 908$ , etc., lo que confiere a las resinas distintas características.

Cuando el peso molecular es superior a 908, son sólidas, mientras que las resinas con menor peso molecular son líquidas o semisólidas (Ojeda, 2011).

Las resinas comerciales son mezclas de diferentes pesos, de manera que suele conocerse el peso molecular promedio, pero no la distribución de los oligómeros en la muestra. Además del peso molecular, hay otros parámetros que caracterizan las resinas epoxi:

- Equivalente epoxi: Peso de resina que contiene un equivalente gramo de epoxi. Suele considerarse como la mitad del peso molecular medio, depende de la funcionalidad de la resina.
- Índice de hidroxilo: Peso de resina que contiene un equivalente gramo de hidroxilo.
- Índice amino: peso de resina que contiene un equivalente gramo de amina
- Contenido de cloro reactivo: Es el cloro presente en forma de cloruro hidrolizable, como consecuencia de la presencia de trazas clorhídricas en el proceso de síntesis.
- Color de la resina: Como resultado de los grupos fenólicos libres y que por oxidación forman quinonas coloreadas.
- Punto de fusión: Que al ser de una mezcla no se presenta en un intervalo muy estrecho, adaptándose la temperatura a la cual la resina alcanza un grado de fluidez arbitrario.
- Viscosidad y contenido en volátiles.

Estos son algunos ejemplos de resinas epoxi:

**Resinas epoxi a base de bisfenol A:** son los más utilizados por ser versátiles y baratos, proviene de la reacción de epiclorhidrina y bisfenol A, pueden ser líquidas, semisólidas o sólidas dependiendo del peso molecular.

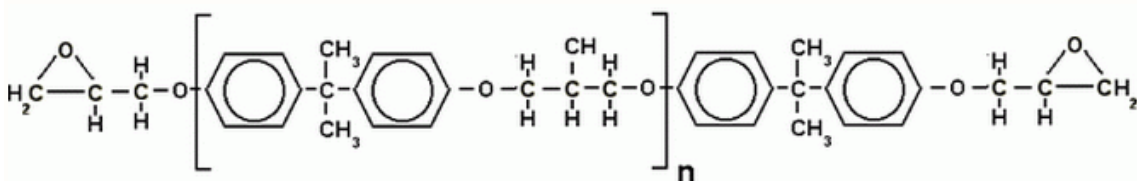


Figura 3: Resina a base de bisfenol A (DGEBA). Tomado de Ojeda, 2011

**Resinas epoxi a base de bisfenol F y/o novolac:** La sustitución de bisfenol A por bisfenol F proporciona a las resinas epoxi mayor entrecruzamiento y mejor comportamiento mecánico, químico y térmico, sobre todo si es curado con aminas aromáticos o anhídridos.

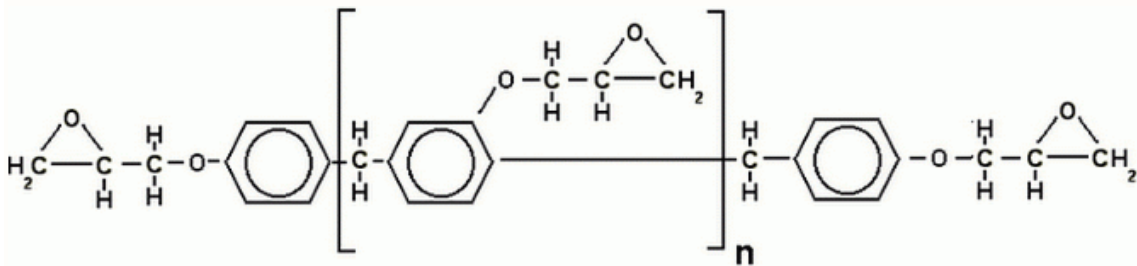


Figura 4.: Resina a base de bisfenol F. Tomado de Ojeda, 2011

**Resinas epoxi bromadas:** son resinas a base de epíclorhidrina y tetrabromobisfenol A, las cuatro moléculas adicionales de bromo confiere a las resinas la característica de autoextinción.

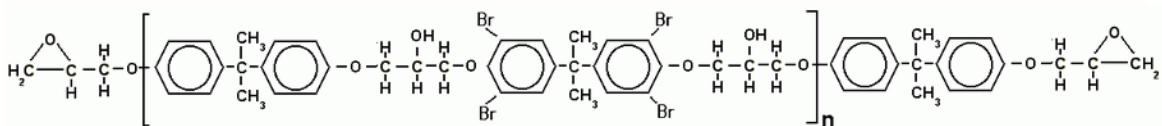


Figura 5: Resinas bromadas. Tomado de Ojeda, 2011

**Resinas epoxi flexibles:** Son resinas que poseen largas cadenas lineales sustituyendo los bisfenoles por poliglicoles poco ramificados, son resinas de baja reactividad que normalmente son utilizadas como flexibilizantes reactivos en otras resinas, mejorando la resistencia al impacto

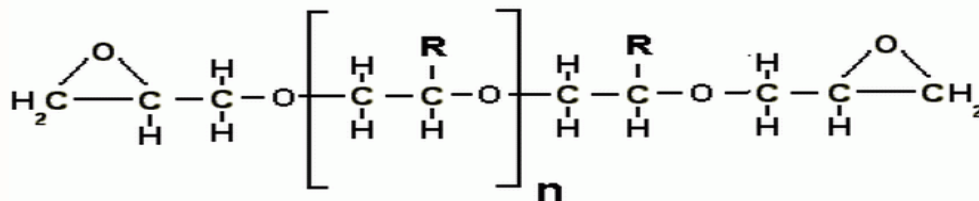


Figura 6: Resina flexible. Tomado de Ojeda, 2011

## Síntesis de resinas epóxicas

En la síntesis de resinas epoxi existen dos etapas. En primer lugar, hay que sintetizar un diepoxi y en segundo lugar hay que entrecruzarlo con una diamina (Grassino, 2003).

## Síntesis de diepoxi

Las primeras resinas epoxídicas comerciales, y aún las más importantes, son productos de reacción de bisfenol A y epiclorhidrina. Otros tipos de resinas epoxídicas se introdujeron a finales de la década de 1950 y principios de la de 1960, preparadas mediante la epoxidación de estructuras insaturadas.

El bisfenol A se prepara por reacción de acetona y fenol. Como tanto el fenol como la acetona están disponibles y el bisfenol A es fácil de fabricar, este intermedio es comparativamente económico.

Esta es una de las razones por las que el fenol dihidrico no ha sido elegido en general para ser empleado en la fabricación de resinas epoxídicas.

Dado que la mayoría de las resinas epoxi son de bajo peso molecular y debido a que el color no es particularmente crítico, el grado de pureza del bisfenol A no tiene que ser tan grande como cuando se usa en las resinas de policarbonato (Brydson, 1999).

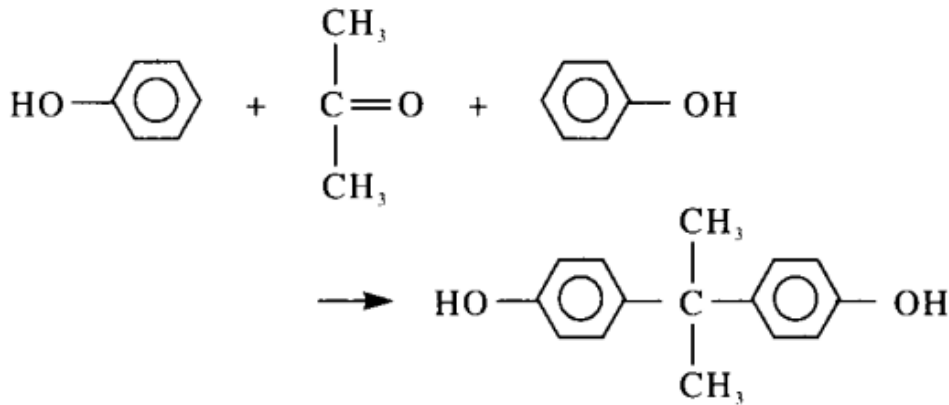


Figura 7: Síntesis de bisfenol A. Tomado de (Brydson, 1999)

Por otro lado, la epiclorhidrina, es un compuesto más caro, que se deriva del propileno a través de la siguiente secuencia de reacciones.

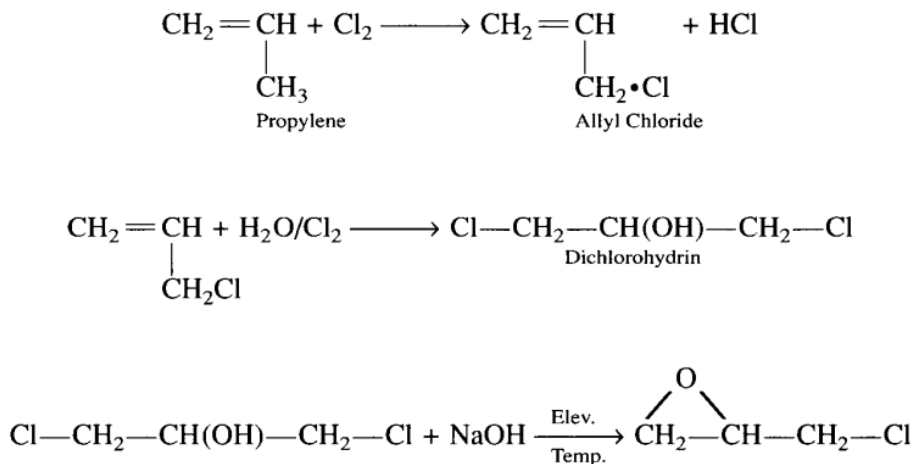


Figura 8: Síntesis epiclorhidrina. Tomado de (Brydson, 1999)



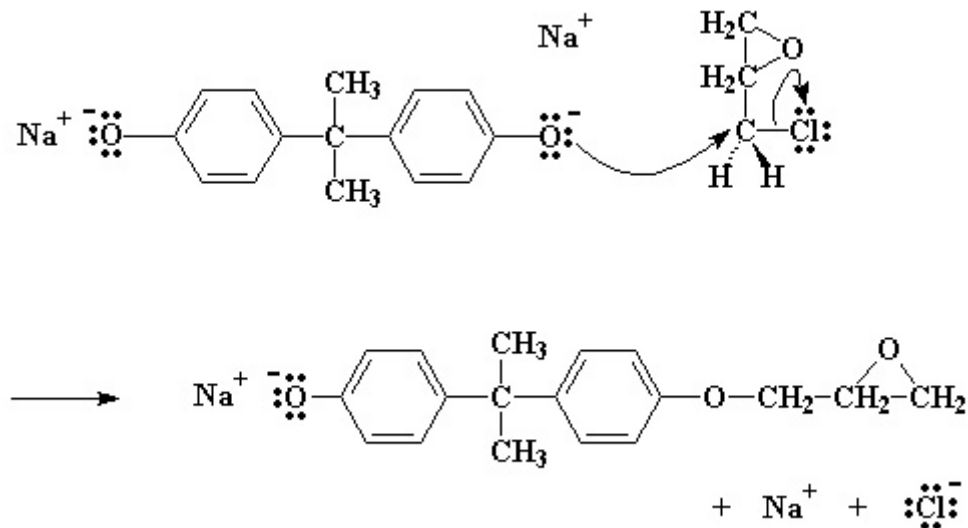
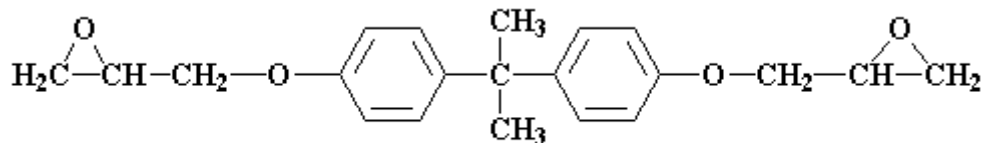


Figura 11: Reacción sal sódica de bisfenol A con epiclorhidrina. Tomado de (Grassino, 2003)

Se tiene una molécula similar al bisfenol A, con un único grupo epoxi.



**Los epoxis pueden ser pequeños como este o grandes DP=25**

Figura 12: Molécula de Bisfenol A obtenida. Tomado de (Grassino, 2003)

El tamaño del prepolímero depende de la relación epiclorhidrina/bisfenol A en la mezcla de reacción. Si la relación es de dos se tiene:

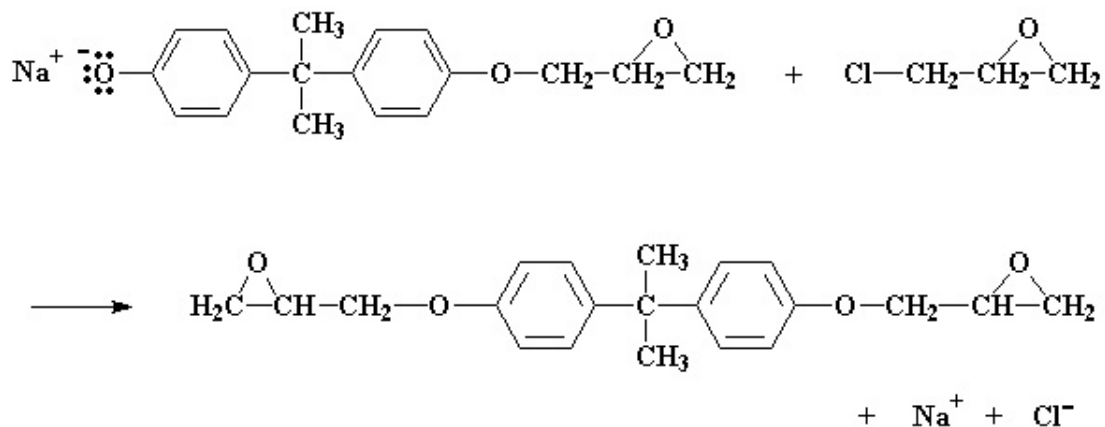


Figura 13: Formación de moléculas con dos grupos epoxi. Tomado de (Grassino, 2003)

La reacción se detiene porque no hay más sal sódica de bisfenol A con la que reaccionar. Aunque parecería, a primera vista, que el diglicidil éter se prepararía con una relación molar de epiclorhidrina-bisfenol A 2:1, las consideraciones de probabilidad indican que se producirán algunas especies de mayor peso molecular.

Experimentalmente se encuentra que cuando se emplea una proporción de 2:1, el rendimiento del éter diglicidílico es inferior al 10%. Por lo tanto, en la

práctica se puede emplear de dos a tres veces la cantidad estequiométrica de epiclorhidrina (Brydson, 1999).

Si la relación es menor que dos, no toda la sal sódica de bisfenol A podrá reaccionar con la epiclorhidrina. Suponiendo una relación 3/2, cuando todas las moléculas de epiclorhidrina hayan reaccionado, tendremos una relación de uno:

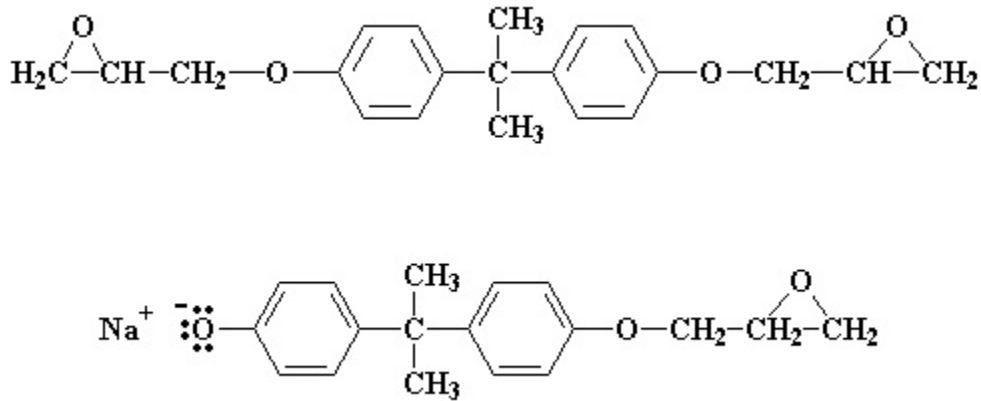
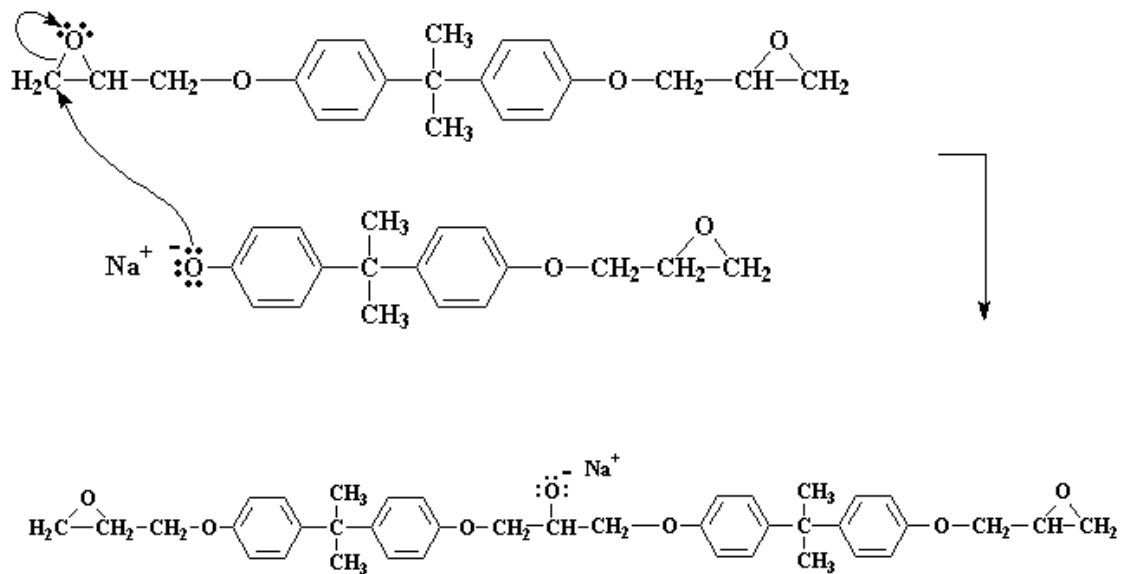


Figura 14: Moléculas obtenidas si relación de sal sódica y epiclorhidrina es de 3/2. Tomado de (Grassino, 2003)

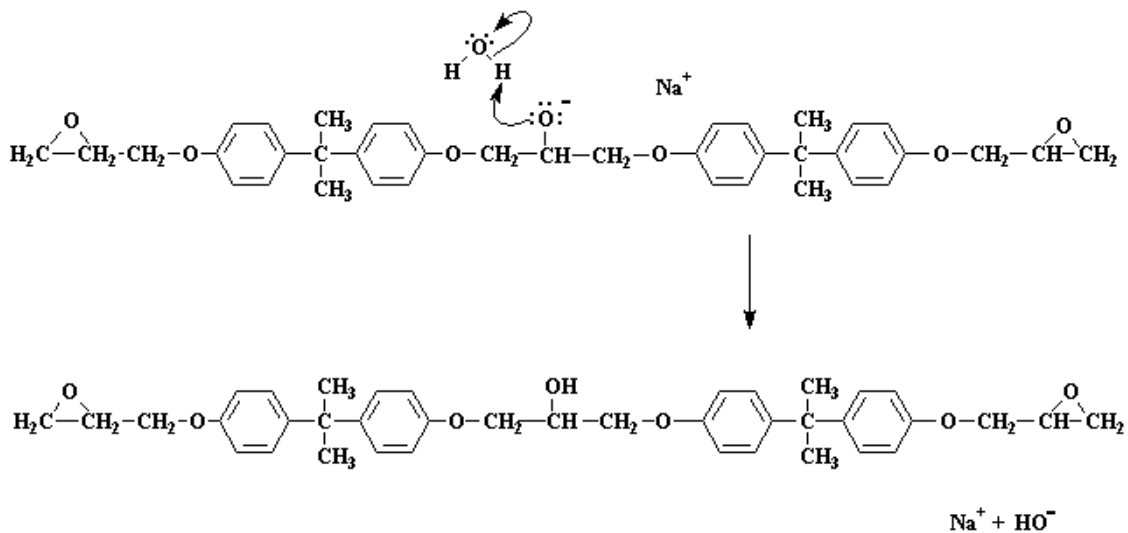
Entonces ambas moléculas podrán reaccionar entre sí para dar lugar a esta otra:



**La sal sódica ataca al epóxido, dando un dímero.  
Este dímero es una sal de sodio**

Figura 15: Formación de dímero por ataque de sal sódica al epóxido. Tomado de (Grassino, 2003)

Obteniendo un dímero que es una sal sódica. Un par electrónico del oxígeno atacará al hidrógeno del agua (producida al formar la sal de bisfenol A) quitándole uno de ellos:



El oxígeno negativo toma un protón del agua, generándose un grupo alcohol y nuevamente se forma NaOH

Figura 16: Formación DGEBA y NaCl. Tomado de (Grassino, 2003)

El oxígeno forma un alcohol y otra vez se obtiene NaOH y la reacción continúa. Cuanta más epiclohidrina tengamos con respecto a la sal de bisfenol A, mayor será el oligómero que obtendremos.

### Curado del diepoxi con diamina

La reticulación de las resinas epoxídicas puede realizarse a través de los grupos epoxi o de los grupos hidroxilo (pueden ser los que poseen las mismas moléculas del dímero, generando homopolimerización).

También se pueden distinguir dos tipos de agentes de curado, sistemas catalíticos y agentes de reticulación polifuncionales que unen las moléculas de resina epoxi entre sí. Algunos sistemas pueden incluir tanto el sistema catalítico como el de reticulación (Brydson, 1999).

En el proceso catalítico, el anillo epoxi puede entonces ser fácilmente atacado no solo por el hidrógeno activo y los iones disponibles, sino también por las aminas terciarias:

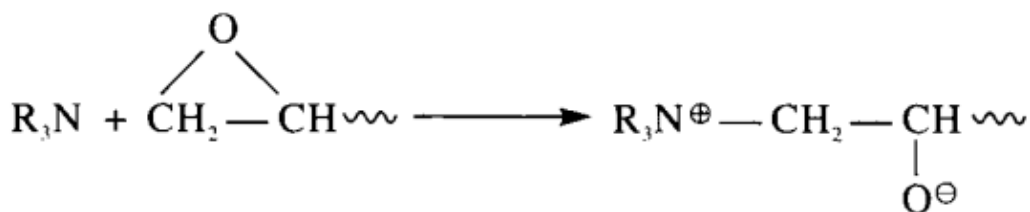


Figura 17: Proceso catalítico con aminas terciarias. Tomado de (Brydson, 1999)

Este ion puede entonces abrir un nuevo grupo epoxi generando otro ion que a su vez puede reaccionar con otro grupo epoxi.

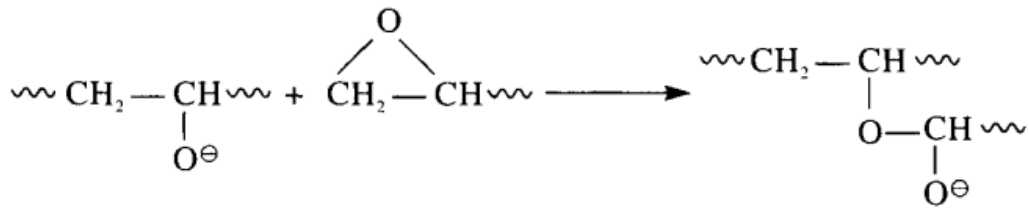


Figura 18: Ataque de ion previamente formado a grupo epoxi. Tomado de (Brydson, 1999)

Dado que esta reacción puede ocurrir en ambos extremos de la molécula (en el caso de las resinas de éter diglicidílico), se formará una estructura reticulada.

La reacción general se complica por el hecho de que el grupo epoxi, particularmente cuando se cataliza, reacciona con los grupos hidroxilo, la reacción se expresa de la siguiente manera:

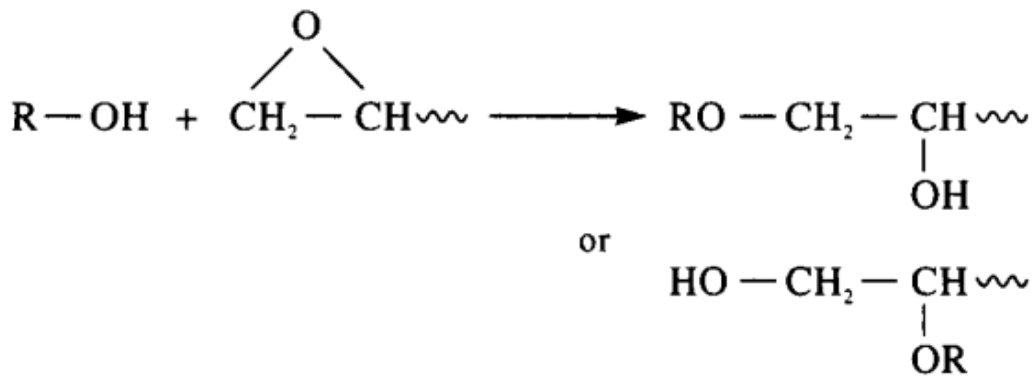


Figura 19: Influencia grupos hidroxilo cuando la reacción es catalizada. Tomado de (Brydson, 1999)

Este producto contendrá nuevos grupos hidroxilo que pueden reaccionar con otros anillos epoxi, generando más grupos hidroxilo activos, es decir:

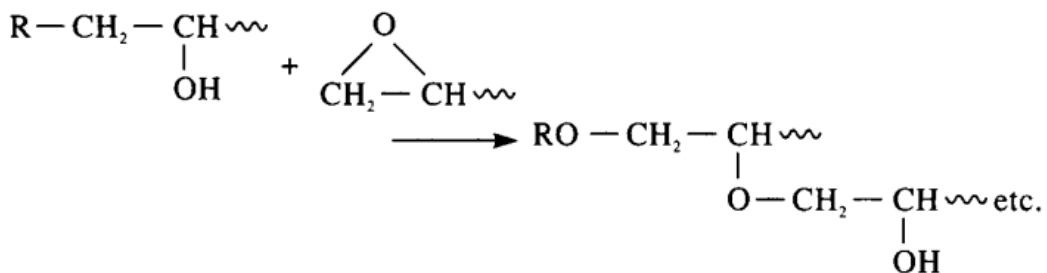
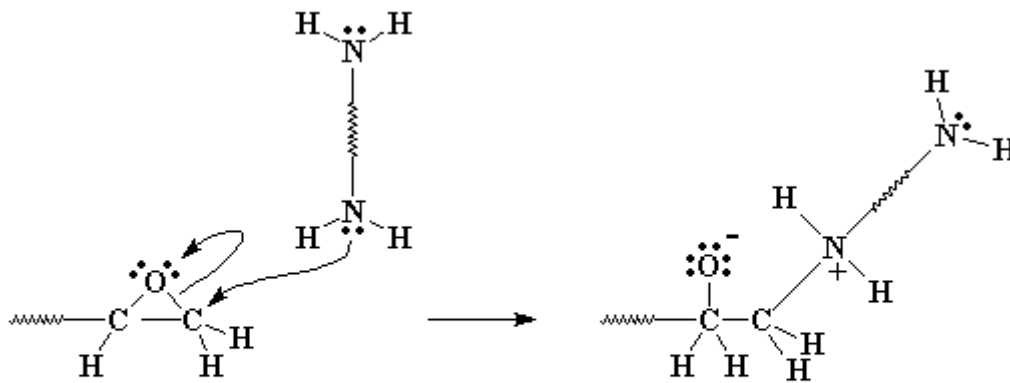


Figura 20: Formación de más grupos hidroxilo activados. Tomado de (Brydson, 1999)

El predominio de una reacción sobre la otra está muy influenciado por el sistema catalítico empleado.

Además de las reacciones catalíticas, las resinas pueden reticularse mediante agentes que se unen a través de las moléculas epoxi.

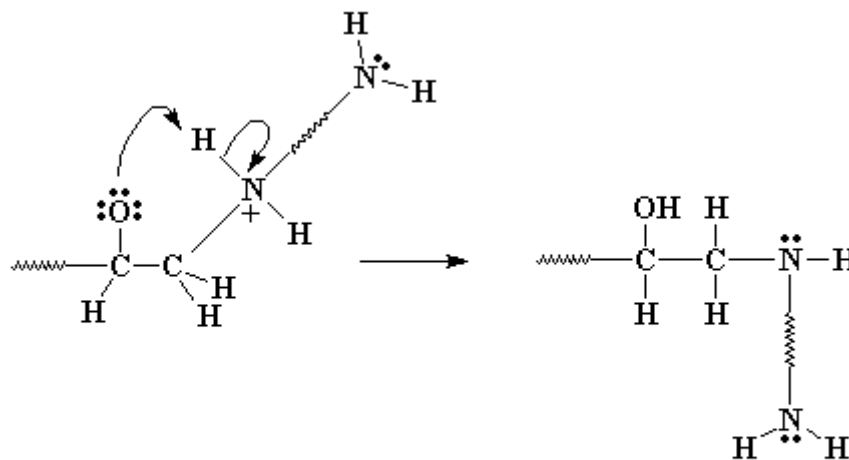




**Los electrones de la diamina atacan al carbono próximo al oxígeno epoxi, confiriéndole carga negativa al oxígeno y carga positiva al nitrógeno**

*Figura 23: Ataque de la diamina al grupo epoxi. Tomado de (Grassino, 2003)*

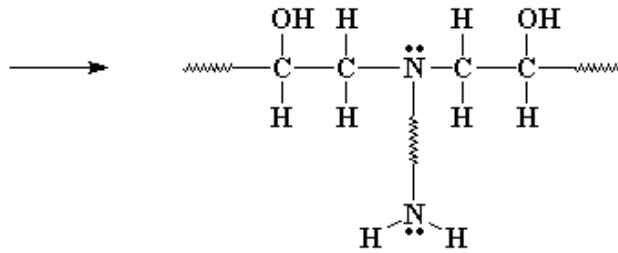
Entonces los electrones del oxígeno atacan al hidrógeno unido al nitrógeno y forman un enlace separándolo, pero dejando neutro al nitrógeno, el oxígeno a su vez también queda neutro al ganar un protón y formar un grupo alcohol.



**El par de electrones extras del oxígeno toman un hidrógeno del nitrógeno formándose un grupo alcohol y un grupo amina**

*Figura 24: Formación grupo alcohol tras abrir el anillo epoxi. Tomado de (Grassino, 2003)*

El grupo amino aún tiene un hidrógeno de sobra y puede reaccionar con otro grupo epoxi, exactamente de la misma manera.

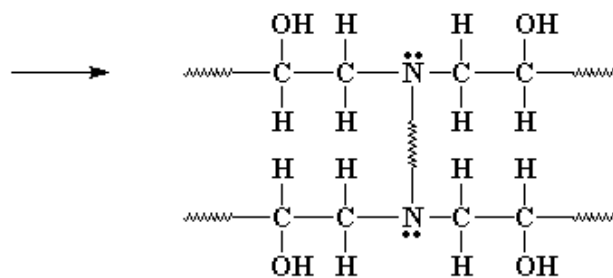


**Otro grupo terminal epoxi se une al mismo grupo amina**

Figura 25: Unión de otro terminal epoxi por ataque a hidrógeno activo. Tomado de (Grassino, 2003)

Pero al ser una diamina, los grupos amino del otro extremo de la diamina pueden también reaccionar con dos grupos epoxi.

En definitiva, al final se obtienen cuatro prepolímeros epoxi unidos a una sola molécula de diamina (Ojeda, 2011).



**Entonces otros dos grupos epoxi se unen a la amina del otro grupo terminal de la diamina y eventualmente todo el oligómero diepoxi se convierte en una gran red molecular**

Figura 26: Unión de grupos epoxi en una diamina. Tomado de (Grassino, 2003)

También los otros extremos de los prepolímeros diepoxi están unidos a otras moléculas de diamina. De este modo, todas las moléculas de diamina y todas las moléculas de diepoxi se unen formando una sola molécula gigante.

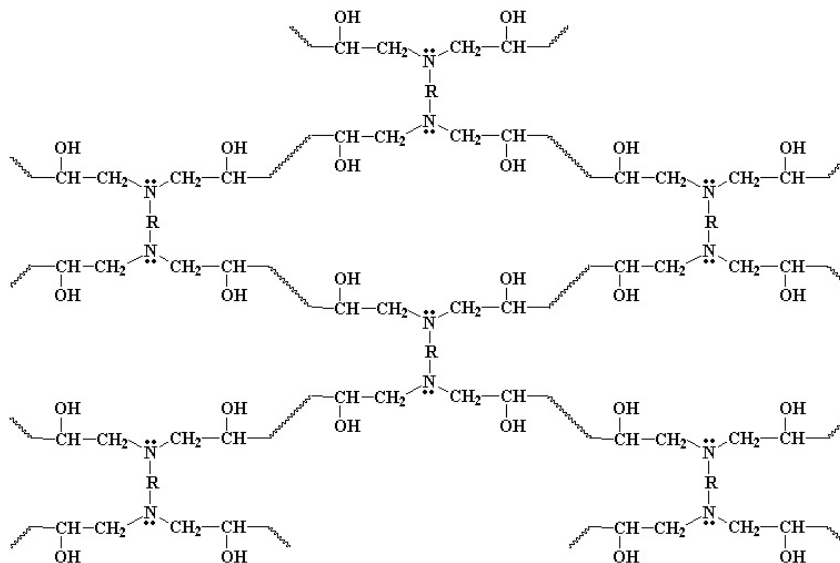


Figura 27: Reticulación de resina epoxi con diamina como agentes vinculantes. Tomado de (Grassino, 2003)

## Tipos de agentes de curado

Los endurecedores pueden clasificarse en dos grandes grupos: catalíticos y polifuncionales.

Los catalíticos actúan como iniciadores de una homopolimerización de las resinas, mientras que los polifuncionales, en cantidades estequiométricas, actúan como reactivos o monómeros dando lugar al entrecruzamiento de las moléculas de resina a través de ellos mismos.

Los agentes polifuncionales son de estructura química diversa, caracterizándose por la presencia de hidrocarburos activos. Los de más amplia utilización incluyen aminas alifáticas primarias y secundarias, poliaminas primarias y secundarias, ácidos polibásicos y anhídridos.

Pueden clasificarse también en función de su temperatura de trabajo: agentes de curado en frío y agentes de curado en caliente.

El primer grupo actúa a temperaturas ordinarias incluso en atmósferas húmedas. Los agentes de curado en caliente no reaccionan a temperatura ambiente, pudiendo por consiguiente trabajar con mezclas estables de resina y endurecedor. Sólo cuando la temperatura se eleva alrededor de 120°C se produce el entrecruzamiento (Ojeda, 2011).

Si la operación de curado ha sido correcta y se respeta la estequiometría no deberán quedar grupos epoxi ni exceso de reactivos.

Los agentes endurecedores más comunes pueden clasificarse de la siguiente forma:

- 1) **Aminas:** Éstas pueden ser aminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias, poliaminas aromáticas o aminas cicloalifáticas.

  - Aminas alifáticas: Son en su mayoría líquidos de baja viscosidad con un olor característico e irritante. En general son moléculas pequeñas y muy volátiles, que básicamente reaccionan a través de sus radicales de hidrógeno libres. Tipo de amina utilizada en este caso de estudio.

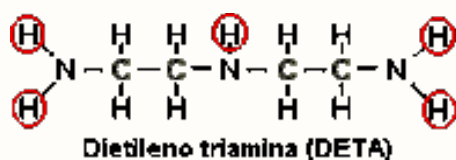


Figura 28: Ejemplo de poliamina alifática (DETA). Tomado de (Ojeda, 2011)

- Poliaminas aromáticas: En la actualidad están siendo poco utilizadas debido a su alto grado de toxicidad. Generalmente son aminas sólidas que necesitan ser fundidas y mezcladas en caliente con una resina y

posteriormente curadas a altas temperaturas. Debido a este proceso son emitidos muchos vapores amínicos corrosivos y tóxicos. Una vez curado, este sistema proporciona buena resistencia química, eléctrica, excelente resistencia a la hidrólisis y buena resistencia térmica.

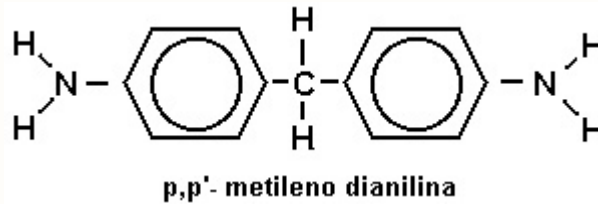


Figura 29: Ejemplo poliamida aromática metileno dianilina. Tomado de (Ojeda, 2011)

- **Aminas cicloalifáticas:** a diferencia de las alifáticas poseen un anillo de cicloalcano unido a un grupo funcional amina (-NH<sub>2</sub>). Estos compuestos son similares a las aminas alifáticas, que tienen una cadena lineal de carbono, pero en lugar de tener una cadena lineal, tienen un anillo cerrado de carbono en su estructura. Debido a su estructura cíclica, las aminas cicloalifáticas tienen propiedades físicas y químicas únicas. Por ejemplo, su punto de fusión y ebullición es generalmente más alto que el de las aminas alifáticas debido a la rigidez del anillo. También pueden ser menos solubles en agua debido a la falta de grupos polares en su estructura. Este tipo de aminas poseen mayor resistencia a la radiación, aunque posee propiedades mecánicas inferiores a las que se obtienen con las resinas alifáticas.

- 2) **Aductos de aminas:** Son mezclas de resinas que han reaccionado parcialmente y que tiene un exceso de amina. Con esto obtenemos una cadena mayor y más volátil, poseen una relación de mezcla menos crítica, generan menor exotermia, curan en forma más completa y poseen menor toxicidad.



Figura 30: Ejemplo de aducto de amina con DETA. Tomado de (Ojeda, 2011)

- 3) **Poliamidas:** Estos compuestos actúan de forma similar a las poliaminas alifáticas. Son obtenidos a través de reacciones de dimerización de aminas alifáticas con diácidos o ácidos grasos de cadena larga, resultando polímeros de alto peso molecular que varían de un líquido viscoso hasta un sólido.

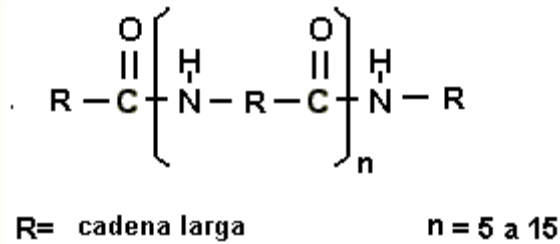


Figura 31: Ejemplo de poliamidas. Tomado de (Ojeda, 2011)

- 4) **Anhídridos aromáticos y cicloalifáticos:** Estas sustancias requieren temperaturas elevadas para reaccionar, no reaccionan a temperatura ambiente. Poseen un gran tiempo de latencia una vez incorporado a la resina y proporciona una excelente resistencia térmica.
- 5) **Resinas de formaldehído:** En este grupo están el aminoresinol (urea y melamina-formaldehído), la resina fenólica (fenol-formaldehído).

### Interacción de los de los rayos gamma con los epoxis

Los rayos gamma son fotones de alta energía sin masa ni carga, producida por eventos nucleares de fisión, decaimiento de elementos radiactivos y la aniquilación de un par positrón-electrón.

En particular, en los elementos radiactivos estos fotones son producto del proceso de desexcitación de un nucleón cuando este pasa de un nivel o estado excitado a otro de menor energía.

Debido a la alta energía de estos fotones, los rayos gamma constituyen un tipo de radiación ionizante capaz de penetrar en la materia más profundamente que la radiación alfa y beta.

El mecanismo de interacción de estos rayos con los átomos que conforman la materia causa la eyección de electrones desde capas más externas o débilmente ligadas a capas más internas o fuertemente ligadas conforme mayor sea la energía de estos fotones.

La interacción de los fotones con materia se da a través de tres procesos: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y creación de pares.

La probabilidad de ocurrencia de uno u otro fenómeno depende tanto de la energía del fotón incidente, así como del número atómico de los elementos que constituyen dicho material.

El efecto fotoeléctrico consiste en la emisión de electrones como producto de la absorción de fotones por medio de procesos de colisión.

La energía cinética con la que sale el electrón es igual a la energía del fotón gamma incidente menos la energía de enlace del electrón, tal como se observa en la siguiente ecuación:

$$T = h\nu - B$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón y  $B$  es la energía de ligadura del electrón

La probabilidad de interaccionar con un electrón es mayor cuando la energía del fotón es apenas mayor que la de ligadura.

Esto da como resultado que aparezcan profundas discontinuidades en las probabilidades de absorción para ciertas energías (Evans, 1995).

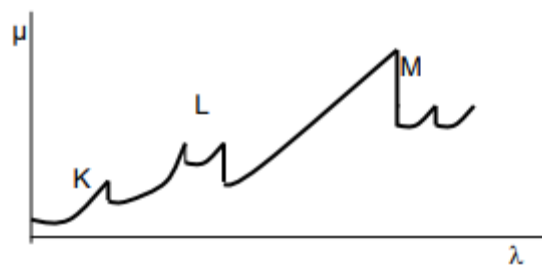


Figura 32: Variación del coeficiente de absorción fotoeléctrica en función de la longitud de onda. Tomado de (Evans, 1995)

Cuando la energía del fotón supera la de ligadura de la capa K (la más interna), todos los electrones pueden sufrir el efecto, pero la absorción mayor ocurre en esta capa.

Cuando la energía se va haciendo bastante mayor es cada vez más difícil para el electrón llevarse el exceso de energía y entonces la absorción por este proceso disminuye considerablemente incrementándose la importancia de otros procesos (Evans, 1995).

En particular, el efecto fotoeléctrico, generalmente ocurre a niveles de energía bajos (menores a 0.5 MeV) y su probabilidad de ocurrencia aumenta conforme mayor sea el número atómico del átomo (aproximadamente  $Z^3$ ) (Evans, 1995).

El efecto Compton es el resultado de una colisión elástica entre un fotón y un electrón en el cual parte de la energía del fotón es transferida al electrón y aquel es dispersado con menor energía (Evans, 1995).

El electrón que es chocado tiene una masa,  $m$ , que está relacionada con su masa en reposo,  $m_0$ , y con su velocidad por:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad \text{donde: } \beta = v/c$$

Cómo deben conservarse la energía y el momento del sistema, es sencillo obtener expresiones para la energía cinética del electrón y la  $h\nu'$  para el fotón dispersado:

$$T = hv \frac{\alpha(1 - \cos \phi)}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)} \quad \text{donde: } \alpha = \frac{hv}{mc^2}$$

$$hv' = \frac{hv}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)}$$

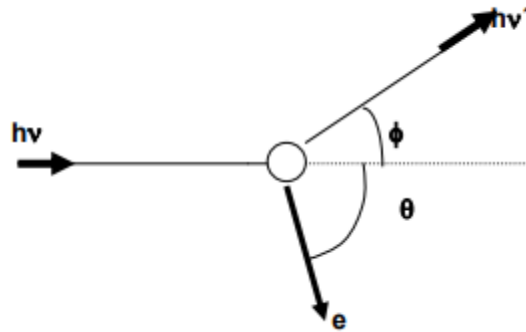


Figura 33: Esquema de colisión. Tomado de (Evans, 1995)

La probabilidad de efecto Compton decrece según se incrementa la energía del fotón incidente y es relativamente independiente del número atómico del material absorbente.

Este fenómeno es el principal procedimiento de absorción de rayos gamma en un rango de energía intermedio entre 100 keV y los 10 MeV (Evans, 1995).

El tercer fenómeno conocido como producción de pares, ocurre a energías fotónicas mayores que el doble de la energía equivalente a la masa en reposo del electrón (0,511 MeV), o sea, para energías superiores a 1,02 MeV.

En este proceso el fotón interactúa con el núcleo y desaparece con la producción de dos partículas: un electrón negativo y uno positivo (positrón). Toda la energía en exceso de los 1,02 MeV se convierte en energía cinética de las dos partículas creadas (Simon, 1993).

La ocurrencia de cada uno de estos fenómenos se puede observar a través del gráfico de Evans (Figura 34), donde, por ejemplo, se muestra que, para materiales de bajo Z, el efecto Compton domina la absorción total en un rango energético entre 0.1 MeV y 10 MeV. Para Z mayores, es el efecto fotoeléctrico que domina en un rango de energías más estrecho inferior a los 0.5 MeV.

Para ningún Z, con una energía fotónica inferior a 5 MeV se observa producción de pares (Simon, 1993).

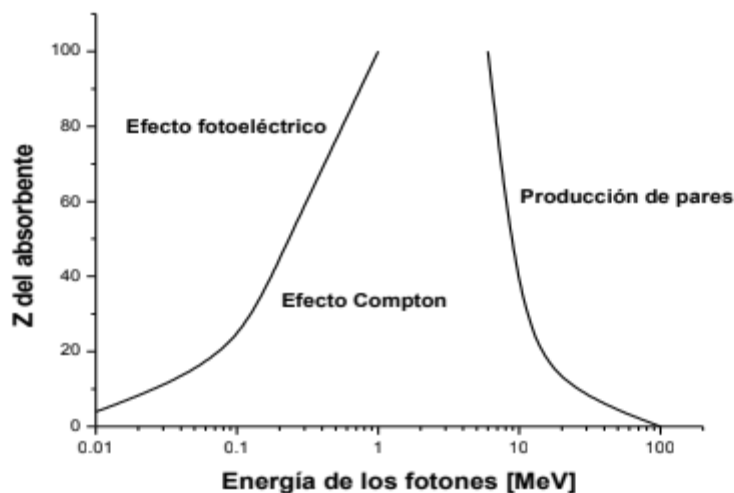


Figura 34: Gráfico de Evans. Tomado de (Evans, 1995)

Como consecuencia de cualquiera de los fenómenos antes mencionados, se producen electrones secundarios con suficiente energía para generar una estela de ionizaciones en paso a través del material.

La generación de radiación gamma como consecuencia de la desaceleración de estos frente a un núcleo (bremsstrahlung) también suele darse, aunque en menor proporción debido a que es un fenómeno más característico de altas energías y altos números atómicos, de esta manera por ejemplo para el oxígeno ( $Z=8$ ), la ionización por bremsstrahlung corresponde sólo alrededor del 2% cuando este es irradiado con radiación gamma de 2 MeV (Simon, 1993).

## Mecanismo de daño en resinas epoxi

En particular, cuando se irradia una resina epoxi compuesta principalmente por elementos orgánicos ( $Z \leq 8$ ) con una fuente de  $^{60}\text{Co}$  que emite en un rango de energía de 1.2 y 1.3 MeV (fuente principalmente utilizada en irradiaciones gamma), el efecto predominante es el Compton, donde el electrón desplazado perderá la energía cinética transferida por el fotón conforme este interactúa con los átomos circundantes a través de colisiones que dan como producto la ionización y excitación de estos, liberando aún más electrones y causando la rotura de enlaces y la formación de radicales libres (Simon, 1993).

Los efectos de la ionización, la eliminación de un electrón de un átomo en una molécula, se han discutido en la literatura con menos frecuencia que los efectos de la rotura de enlaces covalentes.

Sin embargo, una Tabla de los efectos de los iones en el polietileno irradiado incluye tanto el entrecruzamiento como el desprendimiento de gas, los

principales modos de daño producidos después de la escisión del enlace, cuando se forman los radicales libres (Zimmermann, Schalm, Sadegui, & Schroder, 2021).

Un radical libre contiene un electrón que no está apareado con respecto a su estado de espín; por lo tanto, es muy reactivo. De esta forma la interacción de los radicales libres con las macromoléculas circundantes pueden dar como resultado reacciones que incluyen:

- Reticulación (formación de enlaces entre dos cadenas de polímero)
- Insaturación (formación de dobles enlaces dentro de una cadena de polímero)
- Degradación o escisión de cadena (rotura de las cadenas de polímero)
- Evolución de gas (formación de pequeñas moléculas como consecuencia de la rotura de la cadena polimérica).

Existe una competencia entre las diferentes reacciones que pueden darse en el material como consecuencia de la interacción de la radiación y los radicales libres generados a través de esta, donde la predominancia de una u otra reacción impactan en el comportamiento mecánico y térmico del material, pudiendo ser beneficiosas o negativas para su aplicación.

De esta forma, el dominio de una u otra reacción es función tanto de las características fisicoquímicas del material, como de las características de la irradiación a la cual es sometido el material (dosis, tasa, atmósfera, temperatura energía y demás).

Suele observarse que la presencia de aire amplifica los efectos de la radiación. Varios estudios han informado que se produce una degradación más severa a dosis ionizantes totales similares o incluso más bajas cuando las muestras se exponen a tasas de dosis más bajas, pero en ambientes con aire.

La razón de esto es que el oxígeno molecular reacciona fácilmente con los radicales libres, lo que aumenta la tasa de degradación de los polímeros al incluir efectos oxidativos que magnifican la degradación (degradación oxidativa).

La degradación oxidativa está limitada por la difusión, por lo que la influencia de este fenómeno dependerá tanto de la duración como de la temperatura del ensayo. Se ha observado que en ensayos de corta duración con altas tasas de dosis se minimizan los efectos oxidativos.

Por otro lado, como la temperatura de irradiación afecta los rendimientos de las reacciones radioquímicas de entrecruzamiento y escisión de cadenas, se ha observado que, al realizar ensayos a bajas temperaturas, el efecto de estas reacciones iniciadas por efectos radiactivos, avanzan extremadamente lento o incluso no llegan a ocurrir hasta que la muestra estudiada es calentada.

Con respecto a la evolución del gas, se sabe que los gases que se desprenden de las resinas epoxi son principalmente hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. También se producen pequeñas cantidades de etano y metano. La cantidad desprendida se expresa por el valor G, definido

como el número de cambios químicos producidos por 100 eV de energía absorbida.

Los valores relativos de G de los gases producidos dependen de la composición química, tanto de la resina como del endurecedor, pero más fuertemente del endurecedor. La Tabla 1 muestra los valores G relativos para los tres principales sistemas de resina, cada uno con tres endurecedores de uso común.

Las estructuras químicas de los tres tipos de resina enumerados en la Tabla son: DGEBA, EPN y TGDM (Simon, 1993).

Tabla 1: Valor de G de DGEBA, EPN, TGDN. Tomado de (Simon, 1993)

Resina	DGEBA			EPN			TGDM		
Endurecedor	TETA	DDM	MNA	TETA	DDM	MNA	TETA	DDM	MNA
Hidrógeno	0,21	0,1	0,1	0,21	0,1	0,1	0,23	0,15	0,14
Dióxido de carbono	0,001	0,0014	0,35	0,001	-	0,33	-	-	0,38
Monóxido de carbono	0,037	0,028	0,14	0,017	0,011	0,15	0,019	0,018	0,082
Etano	0,001	0,0015	-	0,0007	-	-	-	0,0003	-
Metano	0,003 7	0,0015	-	0,0026	0,0002	-	0,0022	0,0026	-

Para los tres tipos de resina, el valor G para el hidrógeno con el endurecedor de amina alifática TETA (trietilentetramina) es aproximadamente el doble que el obtenido con el endurecedor aromático DDM (diaminodifenilmetano).

El valor G para el hidrógeno con el endurecedor de anhídrido de uso común, MNA, es similar al valor G obtenido con el endurecedor DDM, pero las resinas curadas con MNA también poseen un valor de G grande para monóxido de carbono, producto de la degradación de los enlaces éster, y dióxido de carbono, de ácidos de grupos carboxílicos [Evans y Morgan, 1984]. Así, el mayor volumen de gas se genera a partir de resinas curadas con agentes anhídridos.

Dado que los endurecedores de anhídrido como MNA reducen significativamente las viscosidades en el sistema de resina, este endurecedor se usa comúnmente para la impregnación al vacío (Simon, 1993).

Con respecto a la escisión de enlaces se sabe que la unidad constitutiva que se repite en un polímero epoxi reticulado con amina se representa de la siguiente manera:

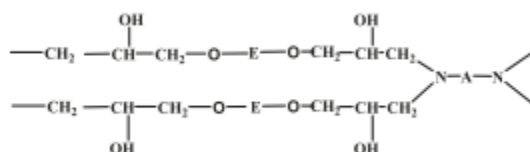


Figura 35: Representación resina epoxi reticulada con amina. Tomado de (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz, & Verdu, 2013)

Aquí E es el núcleo de diepoxi y A es el núcleo de diamina. Por ejemplo en el caso de PAA, el bisfenol A es el núcleo E y la poliamida alifática es el núcleo A.

Todas estas redes tienen en común un segmento isopropanol. Este segmento, es sin duda un punto débil, tanto en procesos puramente radioquímicos como en los de oxidación por radicales.

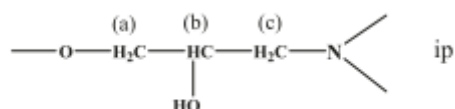


Figura 36: Segmento de isopropanol. Tomado de (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz, & Verdu, 2013)

Los tres carbonos (a, b y c) son relativamente susceptibles al ataque de los radicales porque están unidos a átomos electronegativos (O o N) cuyos efectos desestabilizadores son bien conocidos.

De aquí, una amplia variedad de productos de oxidación pueden ser observables por FTIR. Se sabe que la oxidación de los carbonos (a) y (b) dan lugar a la aparición de grupos que contienen carbonilos, tales como aldehídos, cetonas, ácidos, peróxidos y otros grupos que caen en la banda de  $1710\text{ cm}^{-1}$  -  $1770\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de FTIR. Por otro lado, el carbono (c) también da lugar a la aparición de una amida terciaria y otros compuestos amidas que son fácilmente distinguibles porque caen cercano a los  $1660\text{ cm}^{-1}$  del espectro FTIR (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz, & Verdu, 2013), tal como se observa en la Figura 37.

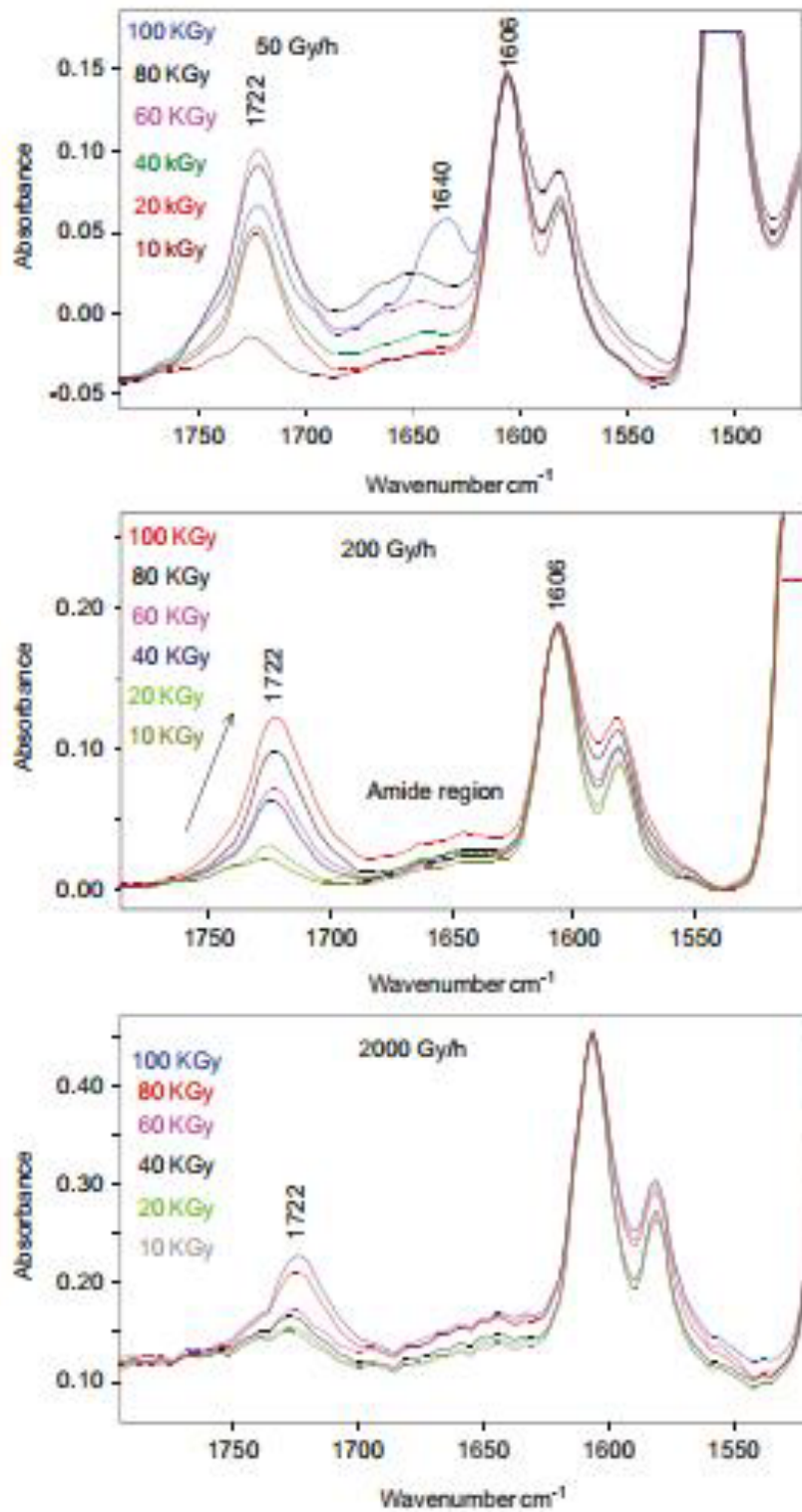


Figura 37: Espectro de FTIR de DGEb/POPA cuando es irradiado a 10, 20, 40, 60, 80 y 100 kGy. Tomado de (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz, & Verdu, 2013)

Aquí el pico en  $1722\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la formación de metil cetona, que ha sido formado por el reordenamiento de radicales  $P^+$  por escisión  $\beta$  en el lado del oxígeno (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz, & Verdu, 2013).

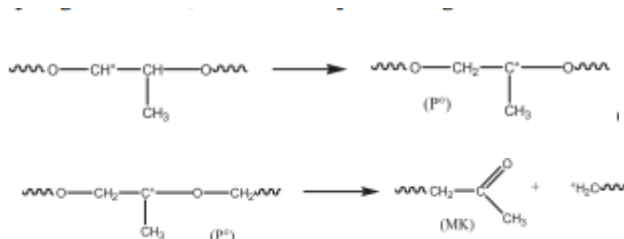


Figura 38: Formación de metil cetona por ataque radical con escisión. Tomado de (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz, & Verdu, 2013)

## Degradación de propiedades mecánicas y térmicas

En un ensayo experimental que involucró la preparación de dos mezclas de epoxi a partir de dos resinas, 70% y 60% de DER 331 (DGEBA, EEW promedio de 186 ) y el 30% y 40% restante de DER 732 (poliglicol diepóxido líquido, EEW promedio de 320), respectivamente.

A estas, se añadió como agente de curado DEH 26 (TEPA, amina alifática) o MPDA (amina aromática) en proporciones estequiométricas, dando lugar a cuatro sistemas epoxi diferentes denominados M1 para 70:30::331:732 curado con MPDA, M2 para 60:40::331:732 curado con MPDA, T1 para 70:30::331:732 curado con TEPA y T2 para 60:40::331:732 curado con TEPA. El curado del epoxi se realizó a 80°C durante una hora y 100°C durante dos horas en un horno.

Las probetas de epoxi tipo hueso obtenidas fueron irradiadas a una dosis de 50 Mrads y 100 Mrads de radiación gamma de una fuente de  $^{60}\text{Co}$  y 5 especímenes de cada sistema fueron ensayados en una máquina instron a una velocidad de deformación de  $0,004 \text{ min}^{-1}$  (Netravali & Manji, 1991).

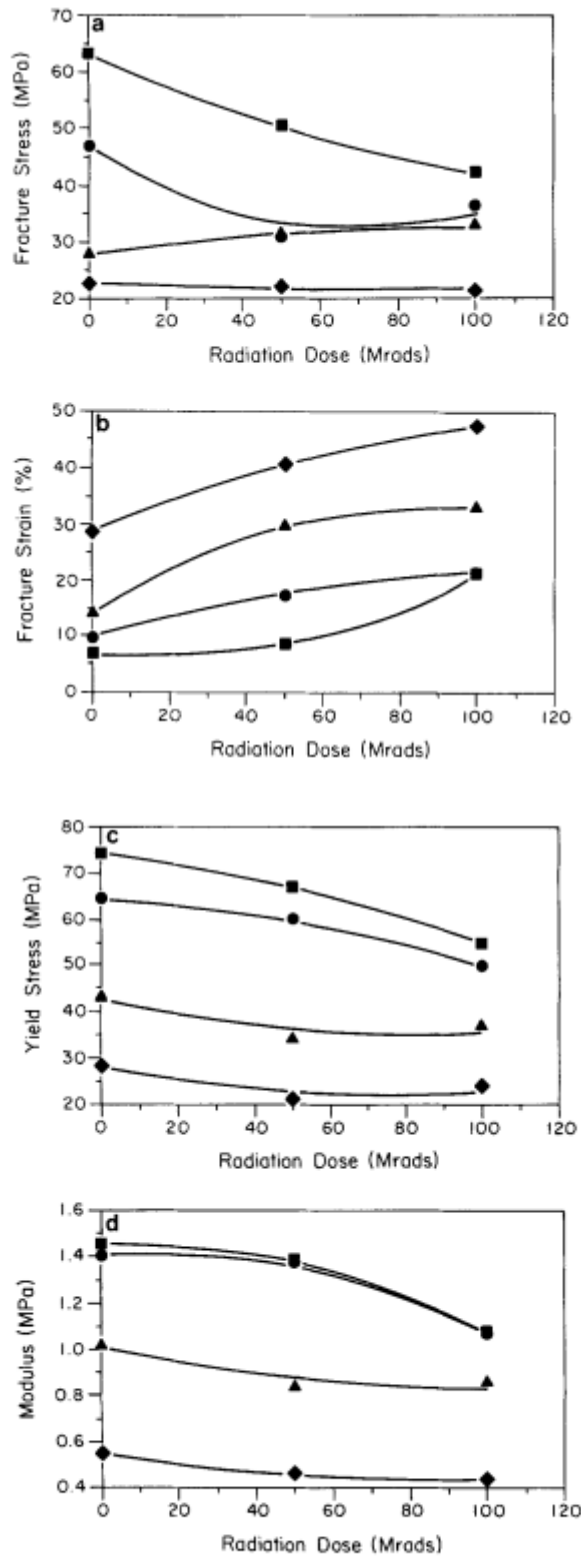


Fig. 1. Effect of radiation dose on the mechanical properties of the epoxies. (a) Fracture Stress; (b) Fracture Strain; (c) Yield Stress; and (d) Modulus. Key: —■— M<sub>1</sub>, —●— M<sub>2</sub>, —▲— T<sub>1</sub>, —◆— T<sub>2</sub>.

Figura 39: Efecto de la dosis (50 y 100 Mrads) en la tensión a la fractura, la deformación a la fractura, la tensión de fluencia y el módulo elástico. Tomado de (Netravali & Manji, 1991)

Tabla 2: Propiedades de tracción vs dosis para la mezcla de epoxi (Ojeda, 2011). Tomado de (Netravali & Manji, 1991)

Epoxi	Dosis de radiación (Mrad)	Tensión a rotura (MPa)	Deformación a rotura (%)	Tensión de Fluencia (MPa)	Deformación de Fluencia (%)	Módulo de Young (GPa)
M1	0	63,4	7,0	74,3	6,5	1,46
	50	50,5	8,4	67,2	6,6	1,39
	100	42,1	21,6	55,0	7,7	1,08
M2	0	47,0	9,8	64,7	64,7	1,41
	50	30,7	17,2	60,3	60,3	1,38
	100	36,2	21,3	49,8	49,8	1,07
T1	0	28,0	14,1	43,1	6,3	1,02
	50	31,5	29,8	34,2	5,2	0,84
	100	33,1	33,0	37,0	5,9	0,86
T2	0	22,9	28,6	28,6	6,8	0,55
	50	22,0	40,6	21,2	7,7	0,46
	100	21,2	47,4	24,1	24,1	0,44

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2 y la Figura 39. Allí se ve que para la resina epoxi M1 (curada con MPDA) el límite elástico mostró una disminución del 10% de 74,3 MPa a 67,2 MPa para una exposición de 50 Mrads y una disminución de más del 25 % para una exposición de 100 Mrads.

La tensión de fractura disminuyó de 63,4 MPa (especímenes de control) a 42,1 MPa en los especímenes expuestos a una dosis de 100 Mrads. El módulo también disminuyó de 1,46 GPa (especímenes de control) a 1,08 GPa para muestras a 100 Mrads.

Estos resultados indican un predominio de la escisión de cadena sobre el entrecruzamiento. Esto se confirma por la tensión de fractura que mostró un aumento monótono del 7% en las muestras de control (no irradiadas) a 21,6% cuando la exposición es de 100 Mrads.

El epoxi M2 también mostró una disminución monotónica similar en el módulo y el esfuerzo de fluencia cortante y un aumento en la tensión de fractura con la dosis de radiación.

Para el epoxi T1, curado con TEPA, el esfuerzo cortante de fluencia disminuyó más del 20 % después de la exposición inicial de 50 Mrads.

La deformación elástica aumentó del 14,1 % al 29,8 % y el módulo disminuyó de 1,02 GPa para el control a 0,84 GPa para la dosis de 50 Mrads.

Sin embargo, más allá de la dosis inicial de 50 Mrads, el efecto no es tan significativo.

De hecho, el límite elástico y el módulo aumentaron ligeramente para una dosis de 100 Mrads, mientras que la tensión de fractura aumentó ligeramente. Para el epoxi T2, que es más flexible, el efecto de la radiación es casi el mismo que en T1.

Esto sugiere de nuevo que los epóxidos T1 y T2 son epóxidos de tipo escisión de cadena similares a M1 y M2. Todos los epoxis, claros y transparentes antes de la irradiación, cambiaron a color ámbar después de la irradiación debido a los radicales generados (Netravali & Manji, 1991).

Otro estudio mostró un desplazamiento de la resistencia a la compresión con el aumento de las dosis para una serie de probetas (50 por dosis) de bisfenol A, con grado de polimerización n, de 8 a 11 mantenidas al vacío, e irradiadas por rayos gamma de una fuente de  $^{60}\text{Co}$ .

La distribución de valores para la deformación por compresión hasta la falla se mantuvo normal y casi idéntica al de dosis cero para una dosis de  $10^5$  Gy. Pero cuando la dosis llegó a ser  $10^6$  Gy, la distribución ya no era normal, la media se desplazó a un valor más bajo y se mostró una cola con tensiones más bajas (Figura 40).

Los resultados para la deformación por compresión hasta la falla fueron similares (Figura 41), excepto que la media se desplazó a un valor más bajo (en comparación con el valor de dosis cero) a  $10^5$  Gy así como a  $10^6$  Gy.

Como se observa en la Figura 42, la media del módulo elástico también disminuyó con el aumento de la dosis de radiación, pero se mantuvo una distribución normal.

Sin embargo, el ancho, o la varianza, de la distribución aumentaron. La disminución del módulo elástico según los autores (Nishijima & Okada) es consecuencia de la reticulación del epoxi que aumenta la masa molecular promedio de las cadenas e influye inversamente en el valor de esta propiedad ( $E = 3pRT / Mc$  en la teoría viscoelástica, donde p es la densidad, R es la constante del gas, T es la temperatura absoluta y Mc es la masa molecular promedio de una cadena de polímero) (Nishijima & Okada, 1978).

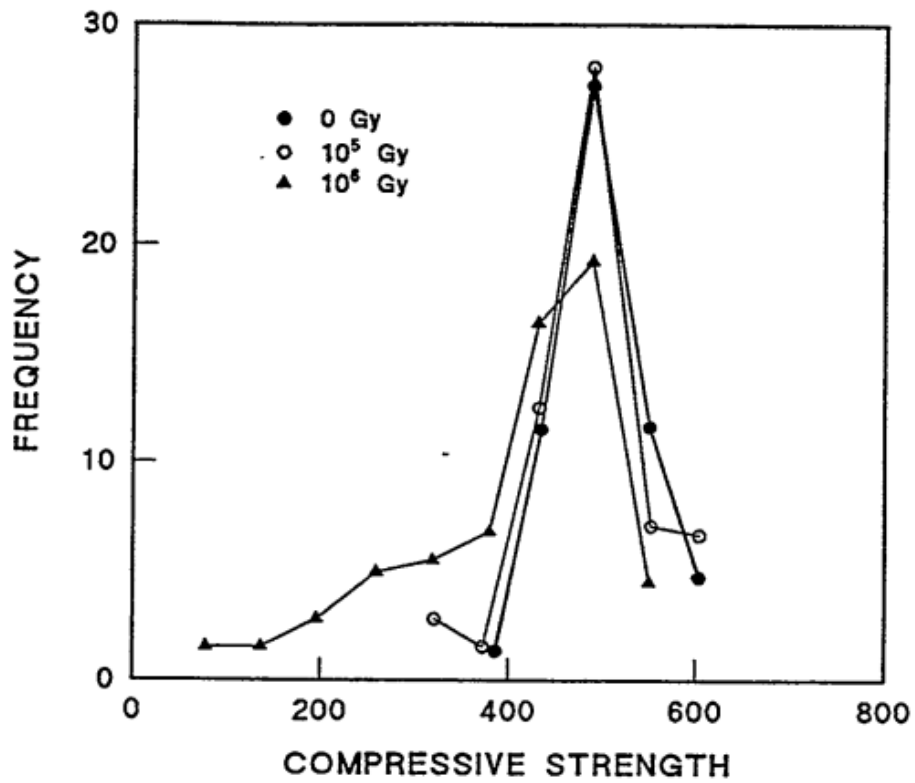


Figura 40: Resistencia a la compresión a dosis de 0,  $10^5$ ,  $10^6$  Gy. Tomado de (Nishijima & Okada, 1978)

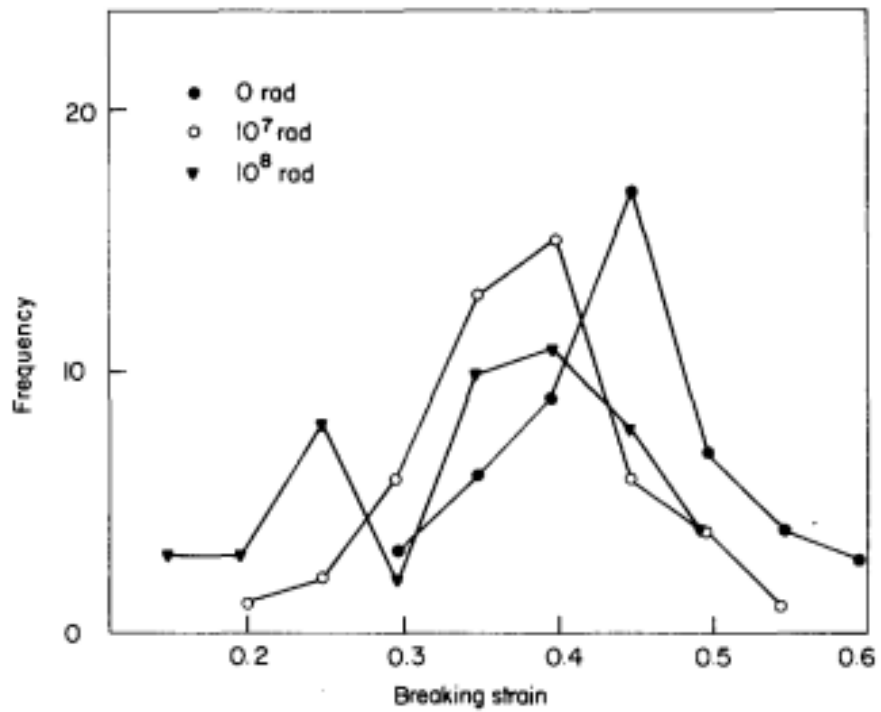


Figura 41: Deformación de compresión a la falla a dosis de 0,  $10^7$ ,  $10^8$  Gy. Tomado de (Nishijima & Okada, 1978)

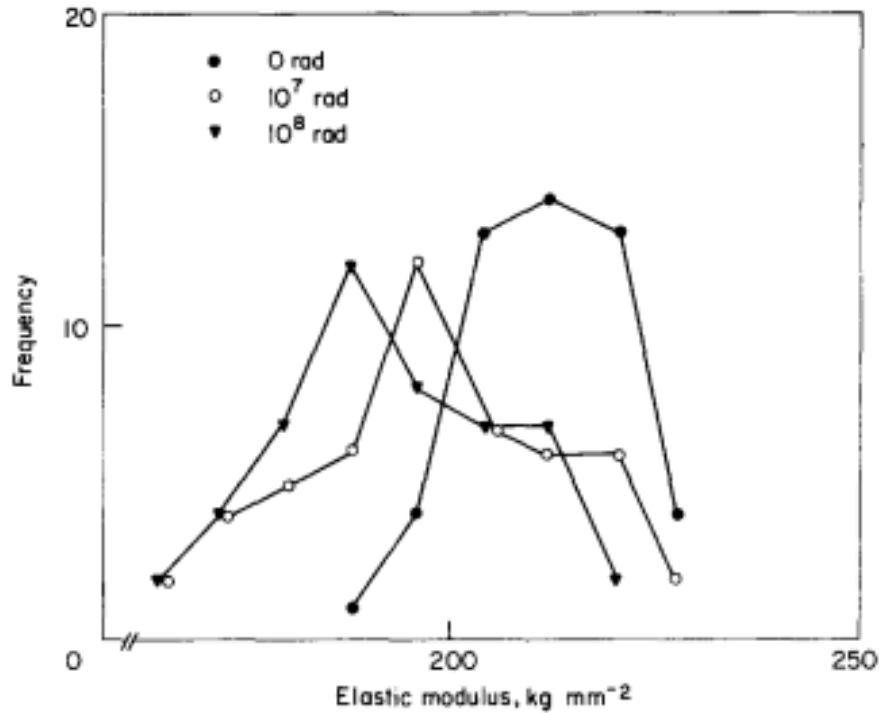


Figura 42: Módulo elástico a dosis de 0, 10<sup>7</sup>, 10<sup>8</sup> Gy. Tomado de (Nishijima & Okada, 1978)

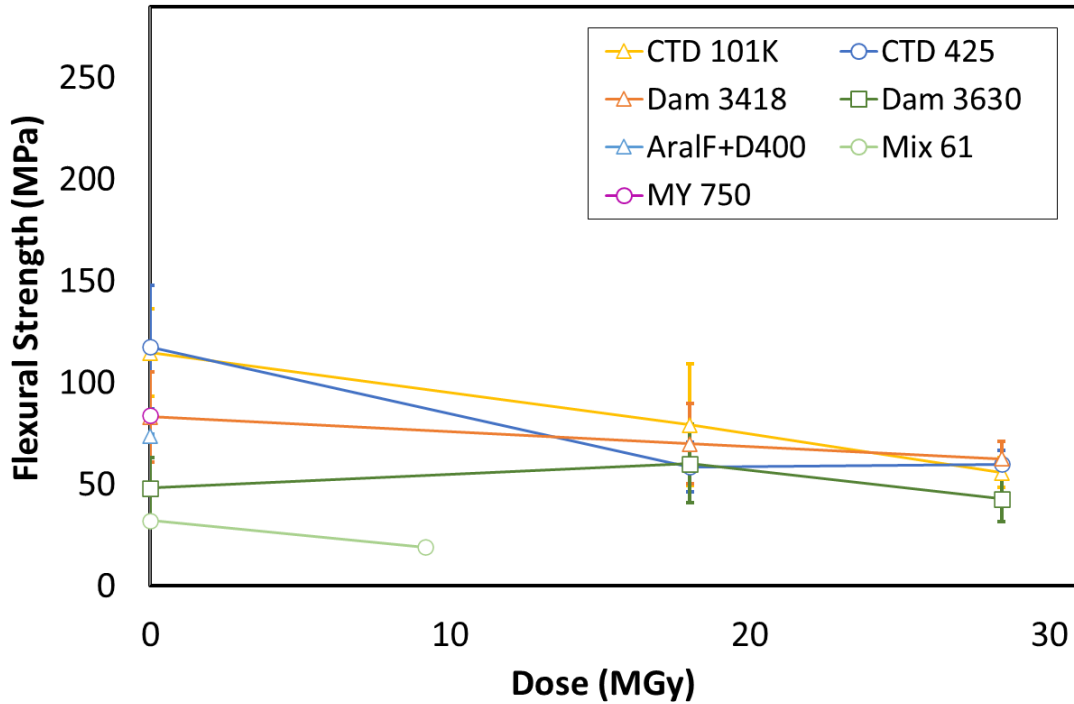
En otro estudio más recientemente, que involucró a los materiales poliméricos mostrados en la Tabla 3, se observa el comportamiento mecánico y térmico de estos materiales cuando son irradiados con radiación gamma de una fuente de <sup>60</sup>Co a dosis de 10, 20 (18), 30 (28), 40, 50 y 100 MGys (PMMA), bajo una atmósfera de aire y una temperatura entre 40 y 50°C (Marraco Borderas, Fagundes de Sousa, & Del Valle Grande, 2020).

Se testearon 610 probetas de flexión, 1130 probetas charpy, 118 de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y 470 de short-beam strength (SBS). Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 43, 44, 45 y 46.

Tabla 3: Resinas epoxi evaluadas. Tomado de (Marraco Borderas, Fagundes de Sousa, & Del Valle Grande, 2020)

Material	Resina	Endurecedor	Acelerador	Proveedor
Duratron	Polyetherimide	-	-	Mitsubishi Chemical Advanced Materials
BTS2	Bismaleimide triazine	-	-	Arisawa
Rikalite	Bismaleimide triazine	-	-	Nippon Rika
CTD 101K *	DGEBA epoxy	Methyl nadic anhydride (MNA)	Tributylamine	CTD
CTD 425 *	DCBE cyanate ester/Bisphenol F Bisphenol A epoxy 40:60	Para-nonylphenol	-	CTD
Araldite F *	DGEBA epoxy	Polyetheramine (Jeffamine D-400)	-	Huntsman
Damisol 3418 *	DGEBA epoxy	Tetrahydromethylphthalic anhydride Tetrahydrophthalic anhydride	-	Von Roll
Damisol 3630 *	Polyesterimide	1,4 Butanediol Dimethacrylate	-	Von Roll
Mix 61 *	DGEBA epoxy	Polyetheramine (Jeffamine D2000)	Diethyltoluenediamine (Aradur 5200)	Ciba Huntsman Sigma-Aldrich
Araldite MY 750 *	DGEBA epoxy	Aliphatic polyamine (Aradur HY 5922)	-	Huntsman

(a) Flexural strength - Resin Samples at RT



(b) Flexural Strength - Resin Samples at 77 K

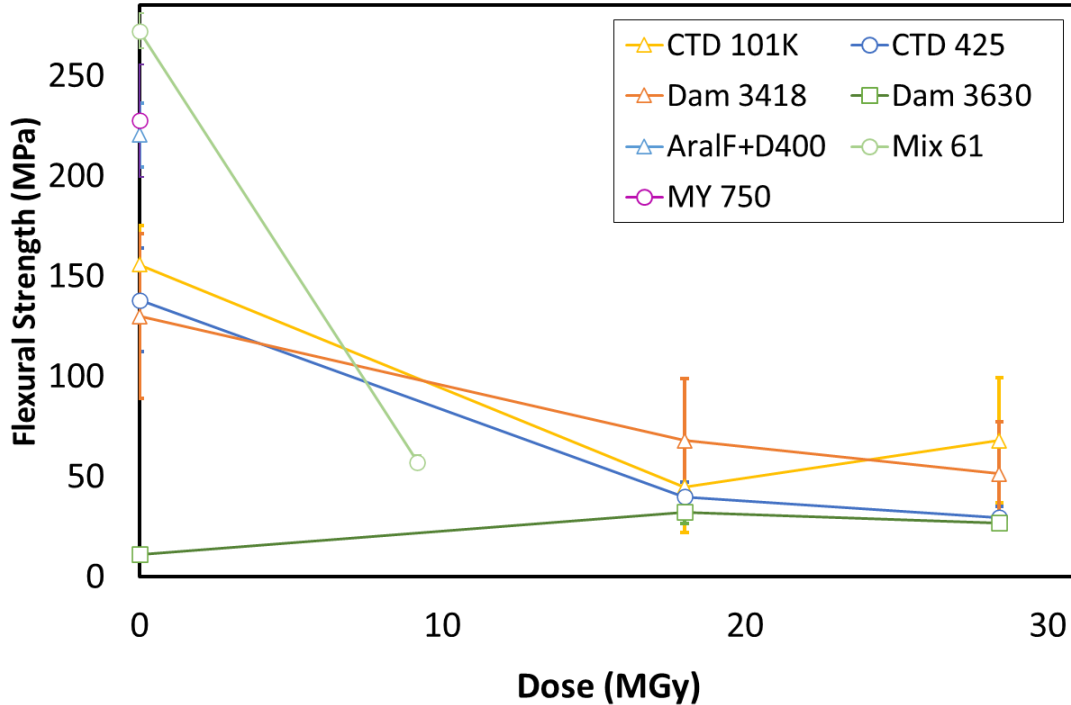


Figura 43: Resistencia y deformación a flexión de algunas de las resinas a 10, 18 y 30 MGy. Tomado de (Marraco Borderas, Fagundes de Sousa, & Del Valle Grande, 2020)

De acuerdo con (Marraco Borderas, Fagundes de Sousa, & Del Valle Grande, 2020), las resinas no irradiadas muestran un valor alto de resistencia a

la flexión a 77 K, excepto el Damisol 3630. No hubo cambios significativos en las resinas irradiadas a 18 MGy con respecto a las irradiadas a 28 MGy.

En las probetas de charpy mostradas más abajo no se ve diferencia entre las probetas ensayadas a RT (Temperatura ambiente) y las ensayadas a 77K. En los ensayos de short bean strength (Figura 46) la araldite F y MY 750 muestran una degradación de propiedades significativa a 10 MGy, CTD 101K, CTD 425 y Damisol 3418 tienen un comportamiento similar a 77K. Por otro lado, el BTS2 y Rikalite que poseen la resistencia a la flexión a 50 MGy, pierden menos del 5 y el 20% de SBS a RT y a 77K.

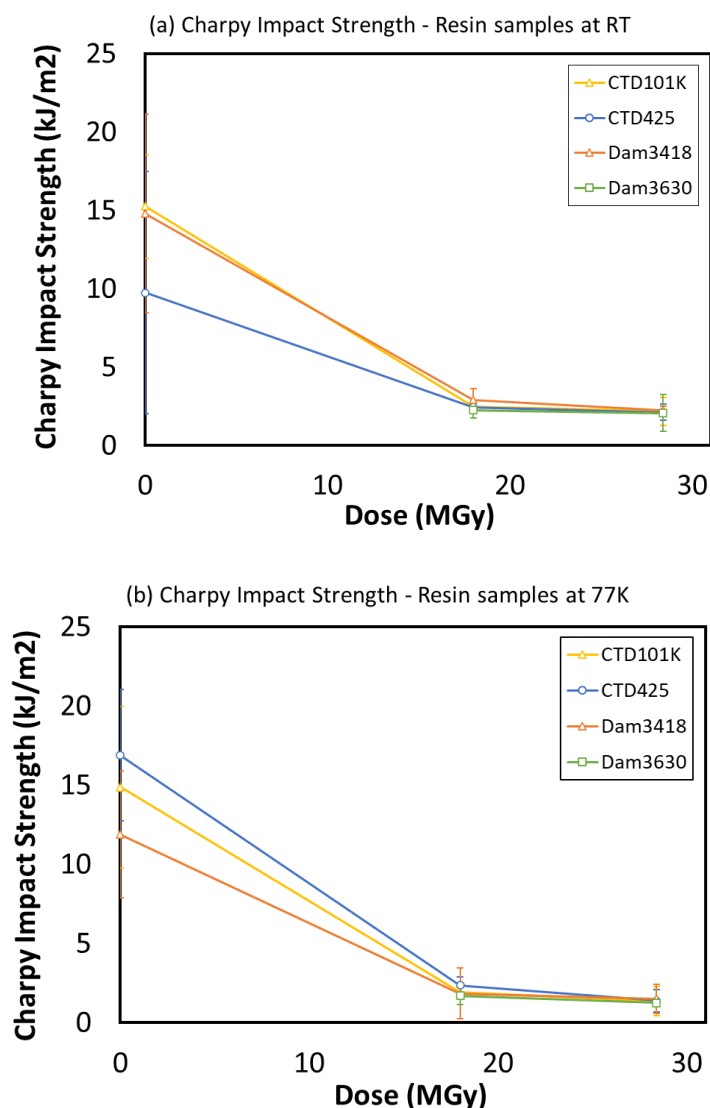


Figura 44: Resultado ensayo de Charpy (energía absorbida) de algunas resinas epoxi cuando son irradiadas a dosis de 0, 18 y 30 MGy. Tomado de (Marraco Borderas, Fagundes de Sousa, & Del Valle Grande, 2020)

Con respecto a los análisis térmicos mostrados más abajo, (Marraco Borderas, Fagundes de Sousa, & Del Valle Grande, 2020) dicen que solo graficaron los resultados consistentes, y dan como hipótesis de la dispersión la

no homogeneidad de las dosis absorbidas, cuestionando además, si la Tg es un buen parámetro para determinar los cambios químicos en las resinas después de la irradiación.

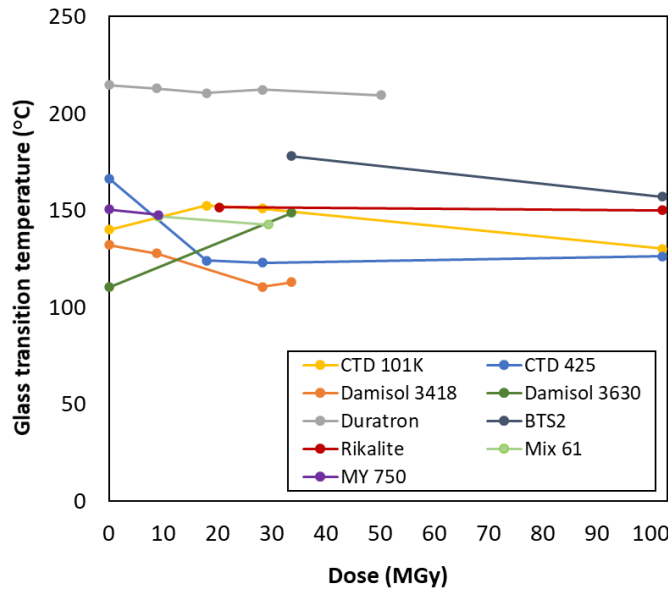
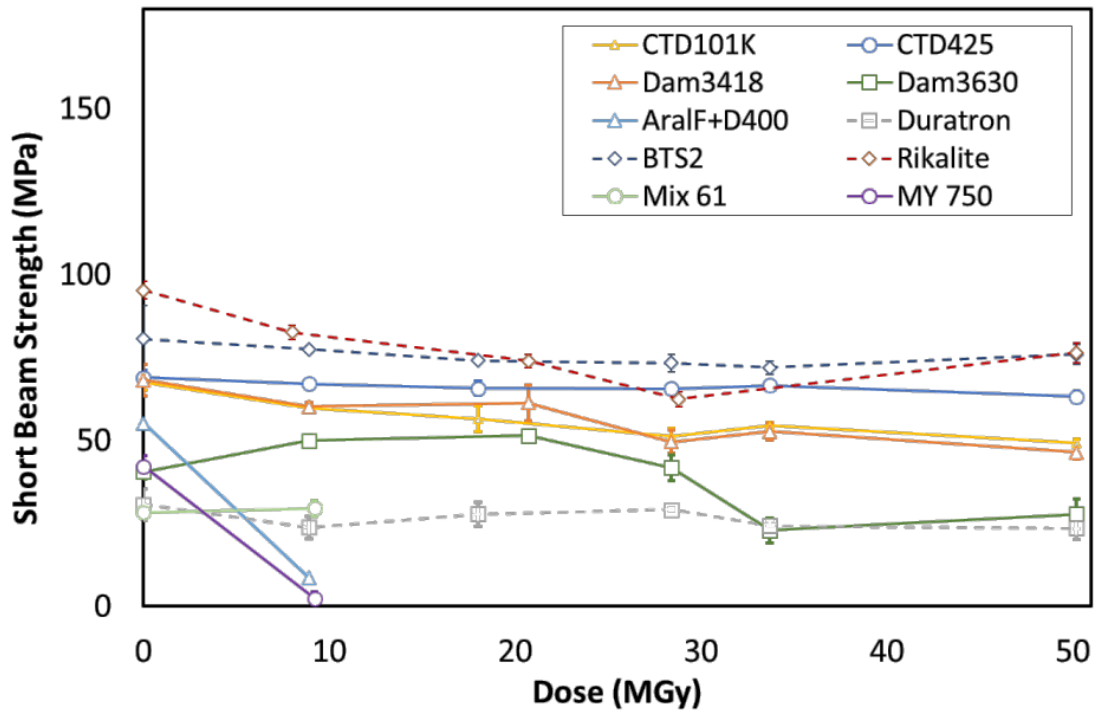


Figura 45: Temperatura de transición vítrea (Tg) de algunas resinas epoxi cuando son irradiados a dosis 10, 20, 30 40 y 100 MGy. Tomado de (Marraco Borderas, Fagundes de Sousa, & Del Valle Grande, 2020)

(a) SBS Strength - Laminate Samples at RT



(b) SBS Strength - Laminate Samples at 77K

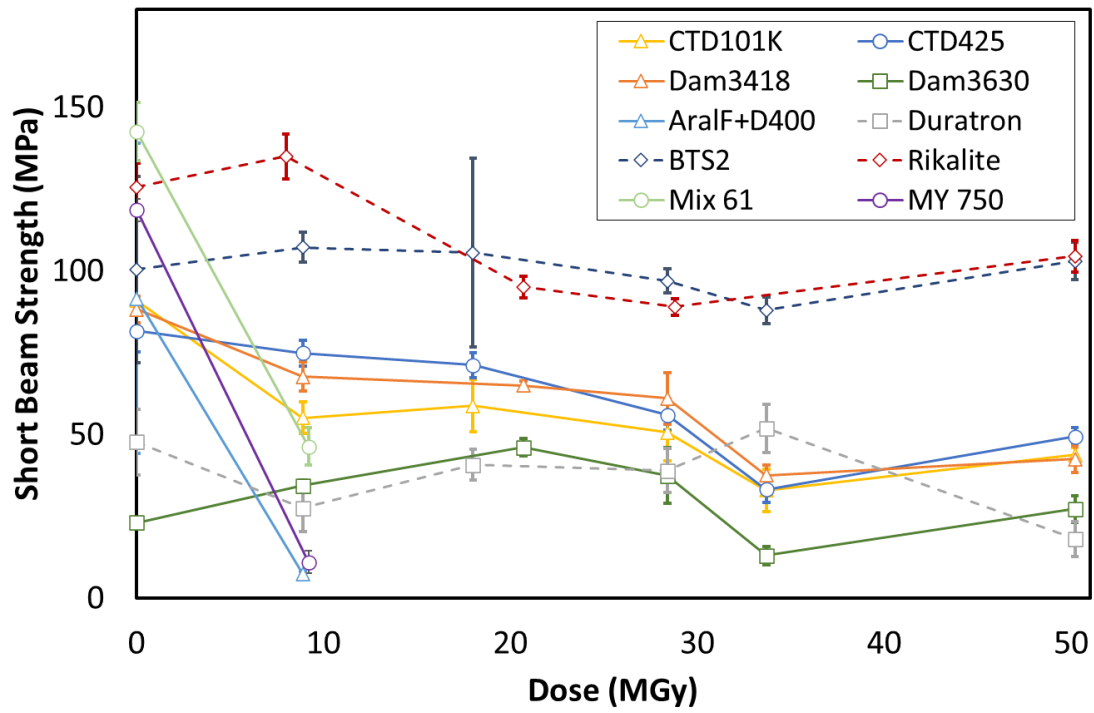


Figura 46: Short-Beam Strength de algunos materiales compuestos cuando son irradiados con dosis de 10, 20, 30, 35, 50 MGy. Tomado de (Marraco Borderas, Fagundes de Sousa, & Del Valle Grande, 2020)

De acuerdo con los resultados obtenidos, la Araldite F con Jeffamine D400 y MY 750, muestran pobre resistencia a la radiación y no deberían ser consideradas a dosis mayores a 10 MGy. Las Figuras 47 y 48 se muestra el estado de las resinas de Araldite F con D400 Jeffamine y MY 750 resinas al ser irradiadas a 20 MGy, donde se observa el cambio morfológico, dimensional y de color de las mismas.



*Figura 47: Probetas de Araldite F con D400 Jeffamine después ser irradiadas a 20 MGy. Tomado de (Marraco Borderas, Fagundes de Sousa, & Del Valle Grande, 2020)*



*Figura 48: Probetas de MY 750 después de ser irradiadas a 20 MGy. Tomado de (Marraco Borderas, Fagundes de Sousa, & Del Valle Grande, 2020)*

Ensayos a 77 K realizados por (Wu, Li, Huang, Huang, & Li, 2013) sobre probetas laminadas de resina epoxi de diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF) reforzadas con fibra de vidrio (libre de boro) muestran reducción de la resistencia aparente al cizallamiento interlaminar (ILSS) cuando son irradiadas a dosis de 1 MGy, 5 MGy Y 10 MGy.

Una reducción correspondiente al 0.56, 6.2 y 42 % del valor inicial de esfuerzo a la rotura se muestra en las Figuras 49.

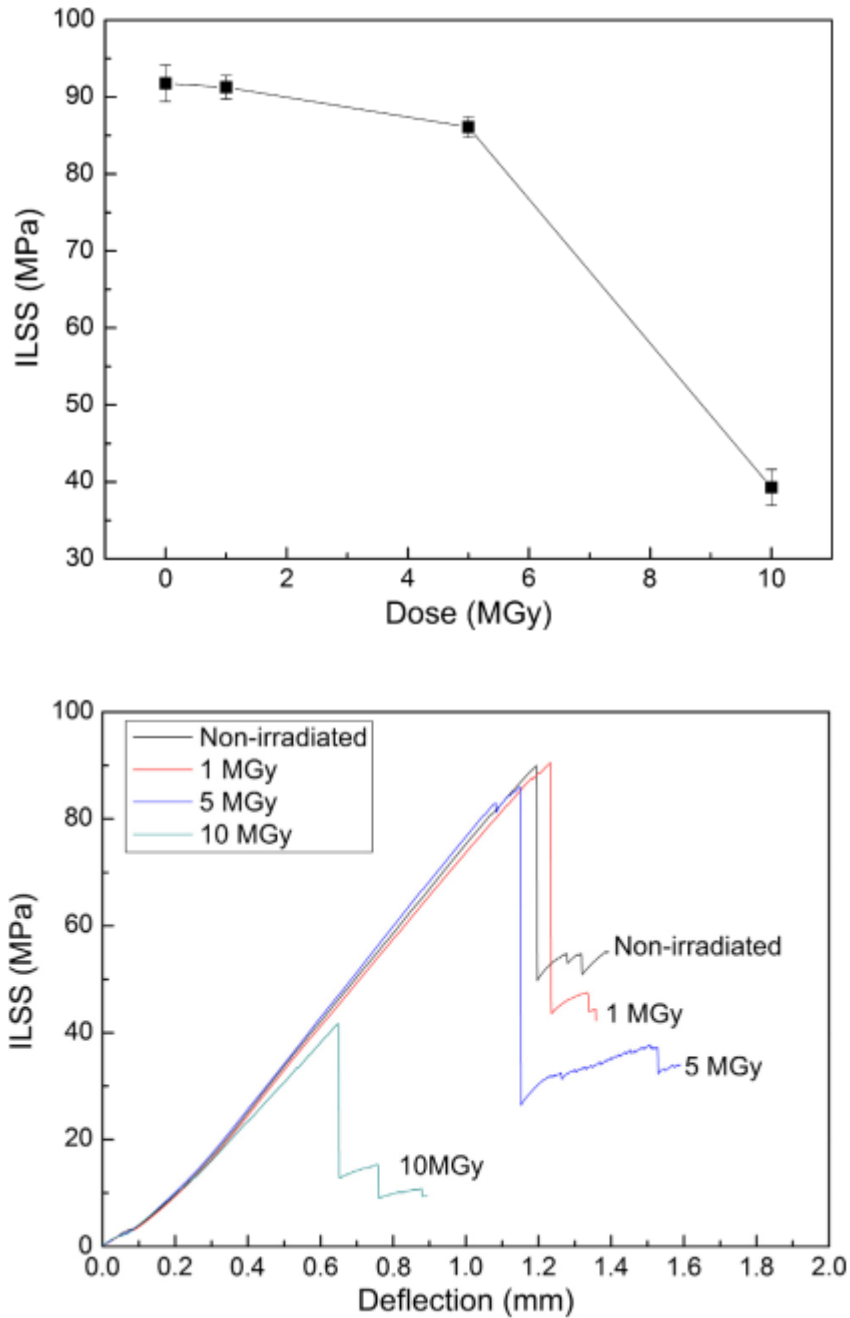


Figura 49: Resistencia al cizallamiento interlaminar aparente (ILSS) después de ser irradiado a 0, 1, 5 y 10 MGy, en la Figura b se muestra las curvas y la deflexión que sufre las probetas al ser ensayadas. Tomado de (Wu, Li, Huang, Huang, & Li, 2013)

Por otro lado, una disminución en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se muestra en la Figura 50 como consecuencia del efecto competitivo de reticulación y degradación debidos a la irradiación.

Durante la irradiación, la escisión de la cadena conduce a la formación de productos de bajo peso molecular y, en consecuencia, la  $T_g$  disminuye debido a la disminución de la densidad de reticulación y la autoplastificación del polímero.

En paralelo, la reticulación que se produce simultáneamente con la escisión de la cadena conduce a una red más densa con la formación de reticulaciones entre las cadenas principales y, por tanto, a un cierto aumento de  $T_g$ . Los dos efectos en competencia conducen finalmente a una ligera influencia sobre los valores de  $T_g$  (Wu, Li, Huang, Huang, & Li, 2013).

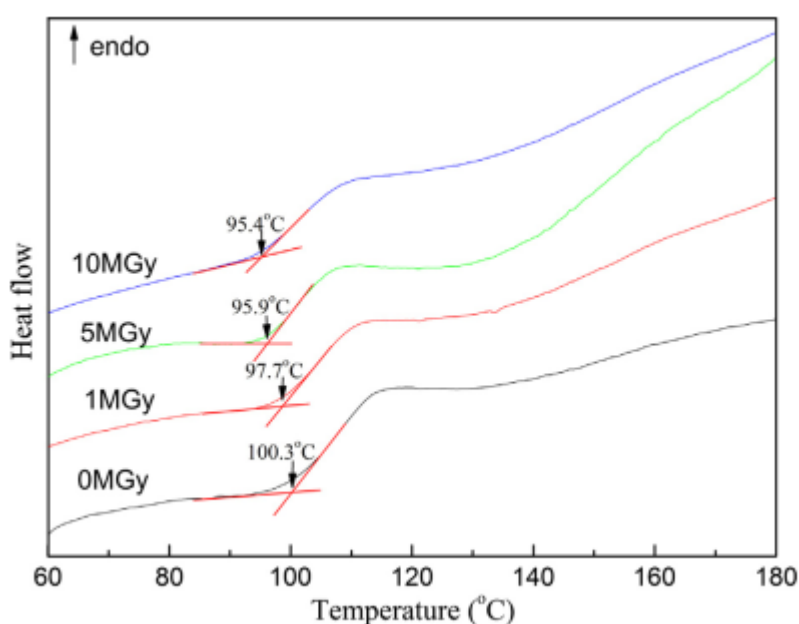


Figura 50: Temperatura de transición vítrea para DGEBF después de ser irradiado a 0, 1, 5 y 10 MGy. Tomado de (Wu, Li, Huang, Huang, & Li, 2013)

En los ensayos de TGA en atmósfera inerte de  $N_2$  sobre DGEBF mostrados en la Figura 51, se observa una significativa disminución en la temperatura inicial de descomposición (IDT, donde se pierde 5% de la masa inicial), pasando 359°C (sin irradiar) a 354, 293 y 270°C cuando es irradiado a dosis de 1, 5 y 10 MGy respectivamente. La causa de esto es la degradación y la formación de más oligómeros cuando las dosis de radiación son mayores a 5 MGy (Wu, Li, Huang, Huang, & Li, 2013).

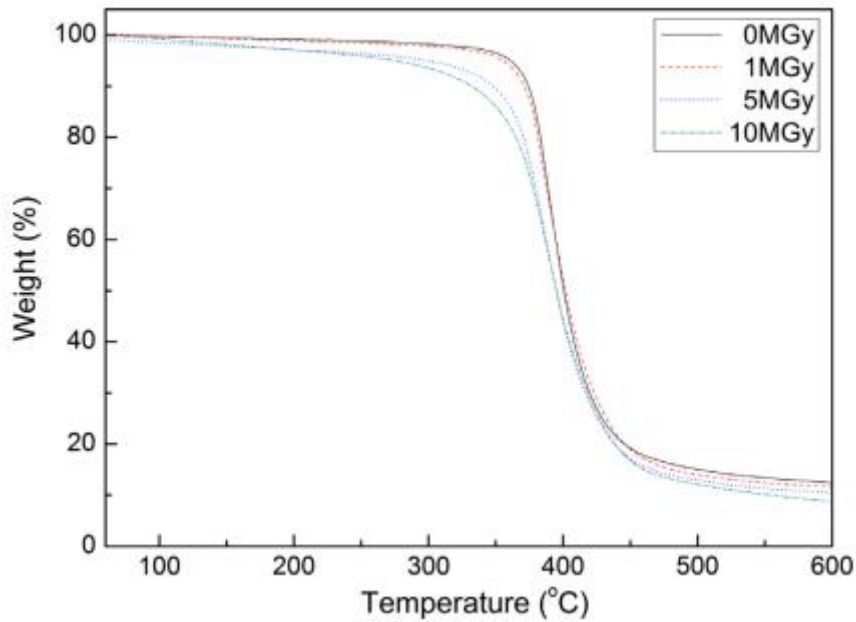


Figura 51: Curvas termogravimétricas para DGEBA luego de ser irradiado a 0, 1, 5 y 10 MGy. Tomado de (Wu, Li, Huang, Huang, & Li, 2013)

Por otro lado, como consecuencia de la irradiación la resina epoxi suele cambiar de color, tal como se muestra en la Figura 52, donde se observa que a medida que aumenta la dosis la resina toma un color más opaco.

La causa se ha interpretado como la formación de especies conjugadas y productos de oxidación resultantes del ataque a grupos aromáticos y reacciones de radio-oxidación. Estas reacciones también son las responsables de la aparición de nuevas bandas de absorción a longitudes de onda cercanas a 1718 y 1645  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros de FTIR, tal como se observa en la Figura 53. Estos picos se relacionan a la formación de grupo carbonilo y amida o cetona aromática (productos de radiólisis) respectivamente y su intensidad es mayor conforme aumenta la dosis suministrada a la resina (Wu, Li, Huang, Huang, & Li, 2013).



Figura 52: Cambio de coloración de las probetas ensayadas con DGEBA después de ser irradiadas a 0, 1, 5 y 10 MGy. Tomado de (Wu, Li, Huang, Huang, & Li, 2013)

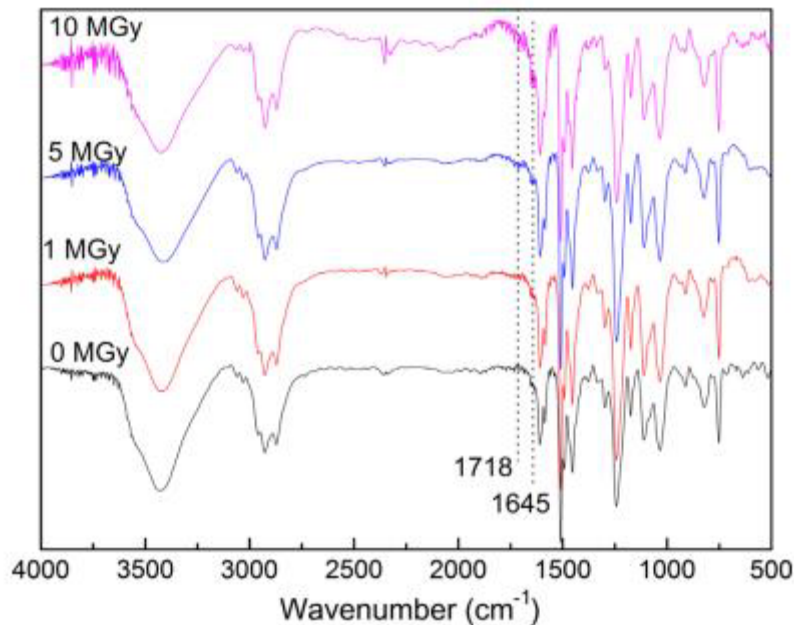


Figura 53: Espectro FTIR de DGEBF luego de ser irradiado a 0, 1, 5 y 10 MGy. Tomado de (Wu, Li, Huang, Huang, & Li, 2013)

## Interacción de las resinas epoxi con neutrones

La interacción de los neutrones con los materiales depende tanto de la energía que estas partículas poseen como de la naturaleza nuclear de los elementos que conforman el material. La probabilidad de ocurrencia de una reacción en particular queda determinada a través sección eficaz que es función de las propiedades previamente mencionadas.

Los neutrones térmicos (energía =  $kT = 2,5 \times 10^{-8}$  MeV) interactúan con la materia principalmente mediante reacciones de transmutación ( $n, \gamma$ ), en las que el neutrón es capturado por un núcleo y se emite un rayo gamma.

Las reacciones de transmutación pueden ser inducidas por neutrones de muy baja energía debido a la ausencia de una barrera de Coulomb o carga; de hecho, para neutrones de energía por debajo de  $10^{-3}$  MeV, la sección eficaz para la captura varía inversamente con la velocidad del neutrón, y puede alcanzar una magnitud que es miles de veces la sección eficaz geométrica del núcleo.

A energías algo más altas, hasta alrededor de  $10^{-2}$  MeV, se producen nuevamente secciones transversales muy altas para la captura de neutrones, como se muestra en la Figura 54, a ciertas energías preferenciales o de resonancia que corresponden a niveles discretos de energía dentro del núcleo. Sin embargo, la absorción de resonancia ocurre principalmente en núcleos con números de masa superiores a 100, lo que excluye los átomos de H, C, N y O que constituyen las resinas epoxi (Simon, 1993).

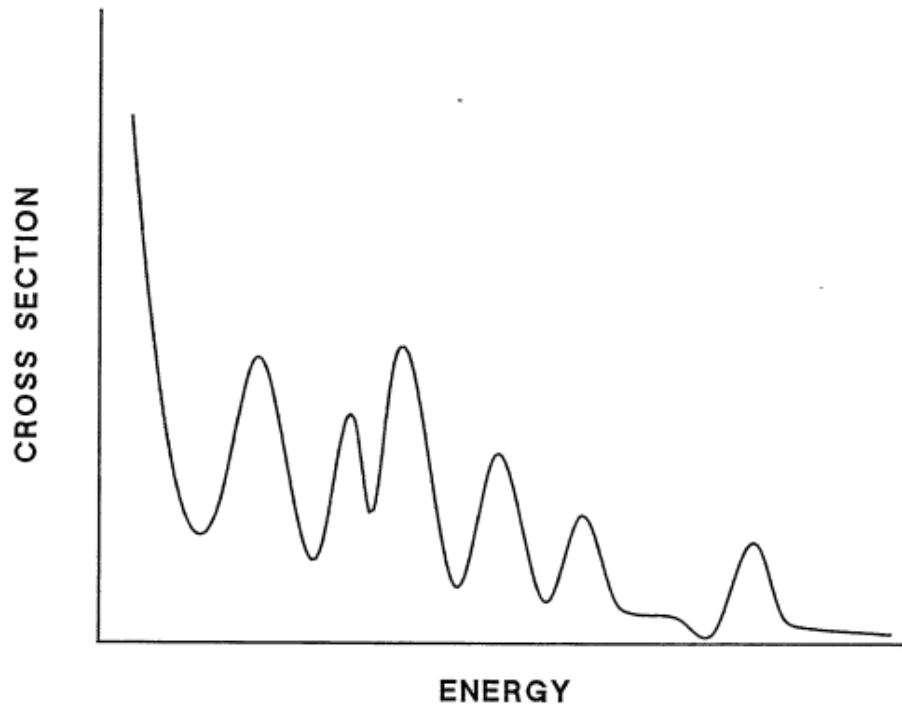


Figura 54: Sección eficaz en función de la energía de los neutrones. Tomado de (Simon, 1993)

En materiales orgánicos como las resinas epoxi, la sección efectiva de reacciones de transmutación ((n, $\gamma$ );(n, $\beta$ );(n, $\alpha$ )) donde se generan partículas ionizantes, no es importante hasta energías bastante altas ( $\geq 2\text{MeV}$ ). De esta manera, la principal interacción de los neutrones con la materia es a través de la dispersión generada de la colisión entre estas partículas con los átomos del material.

Estos átomos "golpeados" han transferido energías cinéticas que pueden cubrir una amplia gamma de valores. En los aisladores orgánicos, el efecto principal es la liberación de iones de hidrógeno o protones (Simon, 1993). Esto ocurre porque la energía transferida en colisiones elásticas (aproximación de núcleo duro) viene dada por:

$$E_{transferida} = \frac{4M}{(M + 1)^2} E_{incidente}$$

donde M es la masa atómica relativa del átomo impactado y la dirección de retroceso está en línea con la dirección de incidencia.

Dado que la masa del átomo de hidrógeno es casi igual a la masa del neutrón, la relación entre la energía transferida y la incidente es casi igual a 1 (o  $\frac{1}{2}$  si se promedia el ángulo de retroceso).

Sin embargo, para los átomos de C, esta relación es 0,28 y para los átomos de O, es 0,21. La energía mínima necesaria para sacar un átomo de su sitio reticular, el umbral de energía de desplazamiento es de unos 25 eV para la mayoría de los materiales (Simon, 1993).

La literatura proporciona muy poca información específica sobre el daño primario producido en los aisladores orgánicos por los protones y otros átomos inactivados con energías cinéticas de hasta varios MeV.

Por el contrario, el daño químico que se produce como resultado de la ionización o la excitación se ha discutido ampliamente.

Dado que la energía de ionización en los materiales orgánicos es solo de 10 a 12 eV, el átomo impactado se ioniza fácilmente o un electrón se excita en una órbita ligada de mayor energía.

Las interacciones electrostáticas entre el ion en movimiento y los átomos estacionarios disipan aún más la energía hasta que el ion se detiene.

La excitación de las moléculas poliméricas del epoxi puede producirse directamente mediante la interacción con los iones en movimiento o indirectamente mediante la generación de un ion polimérico y su posterior recombinación con un electrón térmico.

Es muy probable que la excitación de la molécula de polímero resulte en la rotura de los enlaces covalentes dentro de la molécula, con la formación de radicales libres (porque los electrones en el enlace estaban emparejados).

Los radicales libres son muy reactivos y pueden iniciar más reacciones químicas. Como puede ser, el rompimiento de la cadena principal o la cadena lateral de un polímero epoxi.

Esto da como resultado la escisión de la cadena o el entrecruzamiento y, a veces, después de la recombinación de iones, el desprendimiento de gas (Simon, 1993).

Al igual que para materiales irradiados con rayos gamma, hay una competencia entre las diversas reacciones que pueden darse en el material como consecuencia de la interacción de los neutrones (átomos y electrones ionizados) y los radicales libres generados a través de estos, lo cual, igualmente impactan en el comportamiento mecánico y térmico del material.

Un estudio a baja temperatura realizado sobre materiales para el sistema de aislamiento de imanes (Tabla 4) determinó las propiedades mecánicas (tensión y corte interlaminar) de una serie de probetas antes y después de la irradiación con neutrones a la fluencia de operación del ITER,  $1 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ).

Las probetas se fabricaron con cintas de fibra de vidrio sin boro y láminas de Kapton enrolladas en forma de sándwich en varias capas superpuestas a la mitad sobre placas de acero que fueron impregnadas con resina en vacío (Prokopec, Humer, Maix, & Weber, 2003).

Tabla 4: Resinas fabricadas para caracterización mecánica de daño por neutrones. Tomado de (Prokopec, Humer, Maix, & Weber, 2003)

Sistema	Componente 1	Componente 2	Aditivos	Viscosidad y ciclo de curado	Proveedores
TFMC 1 DGEBA	Araldite F	HY905	< 80 mPa s at 80°C 100 - 135°C, ~ 12 h	Used by Ansaldo Superconductors	
TFMC 2 DGEBA	MY745	HY905	DY073	< 80 mPa s at 80°C 90 – 105°C, ~ 12 h	Used by Alstom
T1 CE (cyanate ester)	AroCy L10	Mn AANP*	< 80 mPa s at 40°C 80 – 160°C, ~ 12 h	Proposed by Huntsman	
T1 CE (cyanate ester)	AroCy L10	Mn AANP*	< 80 mPa s at 40°C 80 – 160°C, ~ 12 h	Sample without Kapton	
T2 DGEBA + CE	PY306 (60%)	AroCy L10 (40%)	Mn AANP*	~100 mPa s at 40°C 80 – 160°C, ~ 12 h	Proposed by Huntsman
T3 DGEBA	MY790-1	HY1102	< 80 mPa s at 80°C 120 + 140°C, ~ 12 h	Proposed by Huntsman	
T4 DGEBA filled	CW229	HW229	Filled with Wolastonit	2000 mPa s at 60°C 110 – 140°C, ~ 12 h	Proposed by Huntsman as filler

T5 DGEBA	MY790-1	HY5200	~500 mPa s at 40°C 110 – 140°C, ~ 12 h	Proposed in report of Oxford Instrum.	
T6 'Orlither m' DGEBA	LY1025/CH	HY906	OH44 from Alstom/ CH	< 70 mPa s at 80°C 100 – 130°C, ~ 12 h	Used by ABB/BNG for W7-X coils
T7 DGEBA	MY790-1	HY1102	< 80 mPa s at 80°C 120 °C, ~ 12 h	T3 not fully cured	
T8 DGEBA + CE	PY306 (70%)	AroCy L10 (30%)	Mn AANP*	<100 mPa s at 70°C 80 – 160°C, ~ 12 h	Ordered by ATI For blend optimization

Los resultados de los ensayos de tracción a 90° (perpendicular a la dirección de las fibras) realizados sobre los materiales, muestran que los sistemas de aislamiento basados en la DGEBA muestran una degradación significativa, algunos de ellos dramática, de sus propiedades mecánicas después de la irradiación.

Las muestras impregnadas con CE puro no muestran ninguna degradación medible. Sin embargo, este material es bastante caro y delicado en su aplicación debido a posibles reacciones exotérmicas.

Una serie de muestras con una mezcla de resinas CE con DGEBA en la proporción 40:60, 30:70 y 20:80, tampoco muestran una degradación significativa después de la irradiación.

Su aplicación es menos delicada que la de la CE pura (Prokopec, Humer, Maix, & Weber, 2003).

De esta forma, aunque el DGEBA, no muestra una buena resistencia a la radiación neutrónica, la copolimerización se muestra como una buena alternativa en términos tecnológicos para su aplicación en entornos radiactivos y en particular para la fabricación de sistemas de aislamiento.

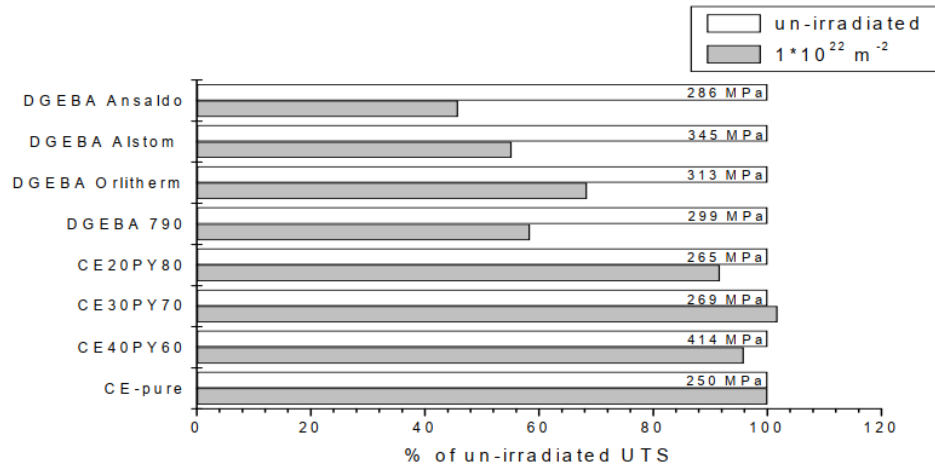


Figura 55: a) Tensión a rotura de algunas resinas cuando son irradiadas a la dosis de operación del ITER. Tomado de (Prokopec, Humer, Maix, & Weber, 2003)

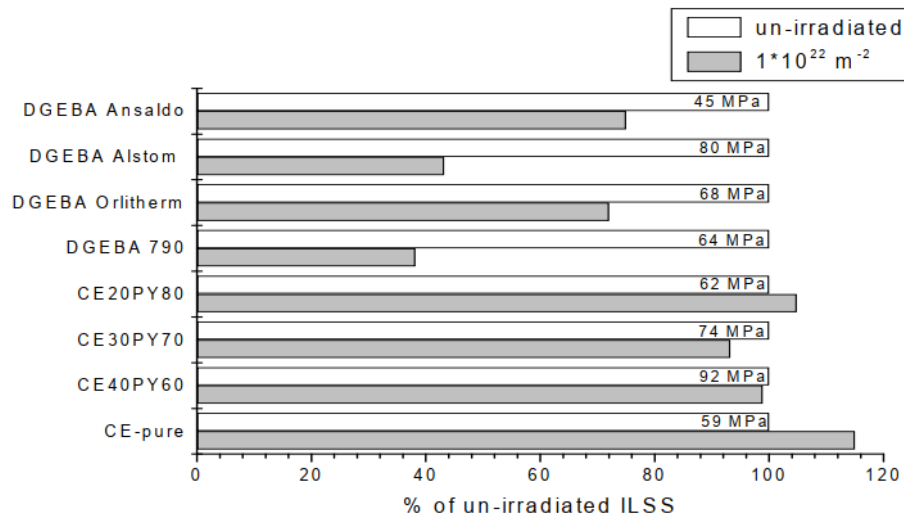


Figura 56: b) Resistencia al cizallamiento interlaminar aparente de algunas resinas cuando son irradiadas a la dosis de operación del ITER. Tomado de (Prokopec, Humer, Maix, & Weber, 2003)

## Capítulo 3: Materiales y métodos

### Fabricación de las probetas de resina epoxi

El material utilizado para la fabricación de las probetas fue una resina epoxi compuesta por diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), EEW 176-184 g/eq, y poli-oxi-propilendiamina (Polieteramina) como agente endurecedor, en una proporción 100/33, proporción estequiométrica teórica, según las relaciones mostradas más abajo. Ficha técnica de cada componente adjuntas en el Anexo 1. El contenido de amina primaria se obtuvo de la hoja de datos fabricante del endurecedor (Burton; Alexande, Klein, Garibay-Vasquez, Pekarik, Henkee, 2005)

$$\begin{aligned} \text{Peso equivalente de hidrógeno de amina (AHEW)} &= \frac{1000}{2 \times \text{Contenido de amina primaria [eq/g]}} \\ &= \frac{1000}{2 * 8.3} = 60 \text{ g/eq} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\text{Peso equivalente de hidrógeno de amina (AHEW)}}{\text{Peso equivalente de epoxi (EEW)}} &= \frac{X}{100} \Rightarrow X = \frac{(AHEW)}{(EEW)} \times 100 \\ &= \frac{60}{180} \times 100 = 33,3 \text{ phr de D-230} \end{aligned}$$

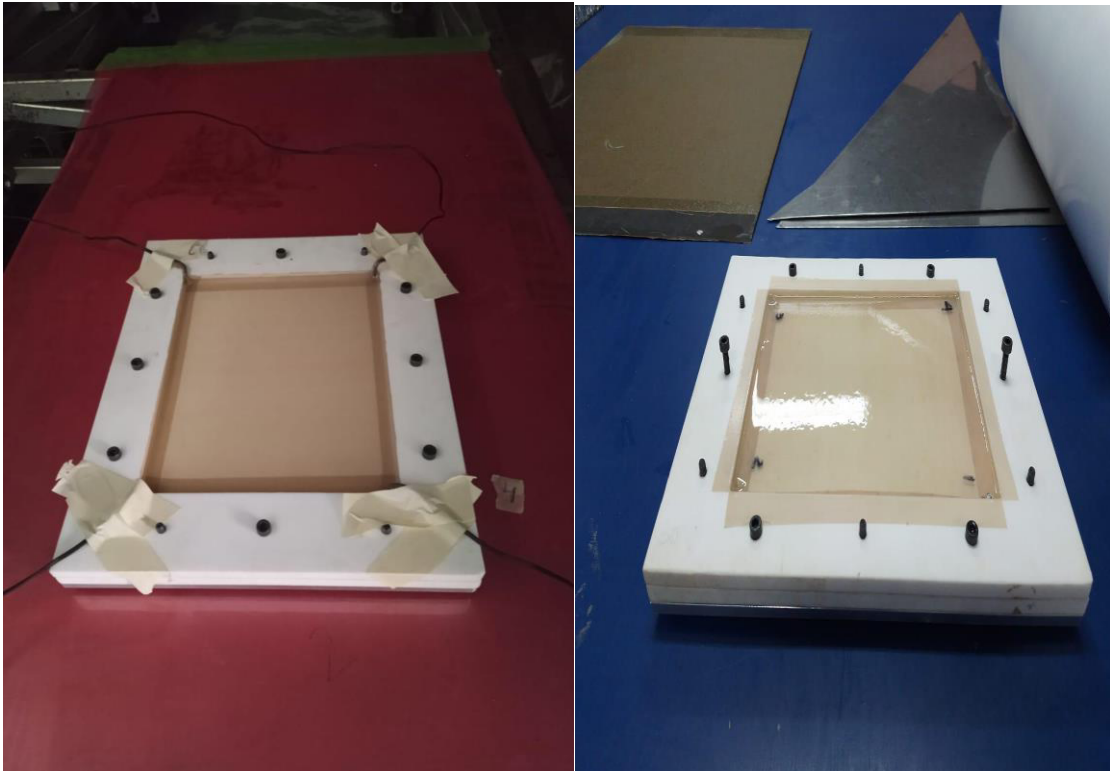
La elección de la resina epoxi DGEBA endurecida con Jeffamine D-230 para aplicaciones en la industria nuclear se debe a varias razones. En primer lugar, esta combinación proporciona una alta resistencia mecánica, térmica y química, lo que la hace adecuada para aplicaciones en ambientes extremos. Además, posee un bajo contenido de impurezas y una buena estabilidad a largo plazo, ya que al ser curada con Jeffamine D-230 tiene una buena resistencia a la radiación ionizante, lo que es esencial en la industria nuclear.

Por otro lado, en términos de manipulación y seguridad, la resina epoxi DGEBA endurecida con Jeffamine D-230 es relativamente segura de manejar, siempre y cuando se sigan las medidas de seguridad adecuadas, como el uso de equipo de protección personal y la ventilación adecuada en la zona de trabajo. Además, Jeffamine D-230 no es clasificado como peligroso en los términos de la reglamentación GHS (Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos), lo que significa que es menos tóxico y peligroso en comparación con algunos endurecedores de aminas aromáticas o cicloalifáticas.

En términos de manipulación, el proceso de curado de la resina DGEBA con Jeffamine D-230 es relativamente sencillo, y se puede realizar a temperatura

ambiente. Además, es compatible con una variedad de métodos de procesamiento, incluyendo laminado manual, filament winding y moldeo por inyección, lo que le da una amplia gama de aplicaciones potenciales.

Dos planchas de 200x160x4 mm fueron fabricadas a partir de 150 g de DGEBA y Polieteramina que se vertieron en el molde de teflón mostrado en la Figura 57 y 58.



*Figura 57: Molde con resina y termocuplas para fabricación de la primera y segunda plancha*

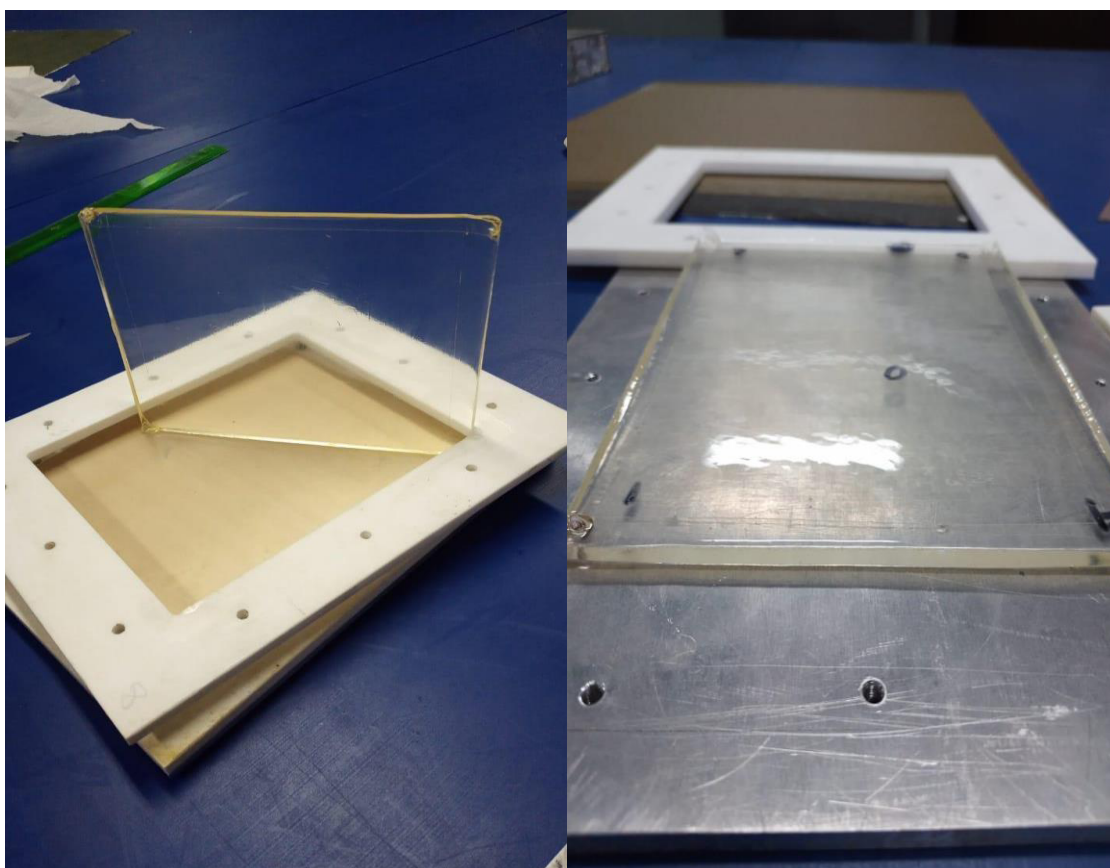


Figura 58: Primera y segunda plancha de resina epoxi fabricadas y despegadas

El curado y post curado se realizó en el autoclave INCOL del Departamento de Materiales Compuestos, siguiendo el ciclo térmico recomendado por el proveedor mostrado en la Tabla 5, y donde se determinó el tiempo óptimo de las rampas de forma de disminuir la inercia térmica, tal como se ve en el termograma de proceso mostrado en la Figuras 59 y 60.

Tabla 5: Ciclo térmico recomendado por el fabricante

Temperatura [°C]		Tiempo [min]	Descripcion del proceso termico
T1	60	100	Aumento de de temperatura (T <sub>amb</sub> a T1)
	60	240	Temperatura constante en T1

T2	80	80	Aumento de de temperatura (T1 a T2)
	80	120	Temperatura constante en T2
T3	100	80	Aumento de de temperatura (T2 a T3)
	100	120	Temperatura constante en T3

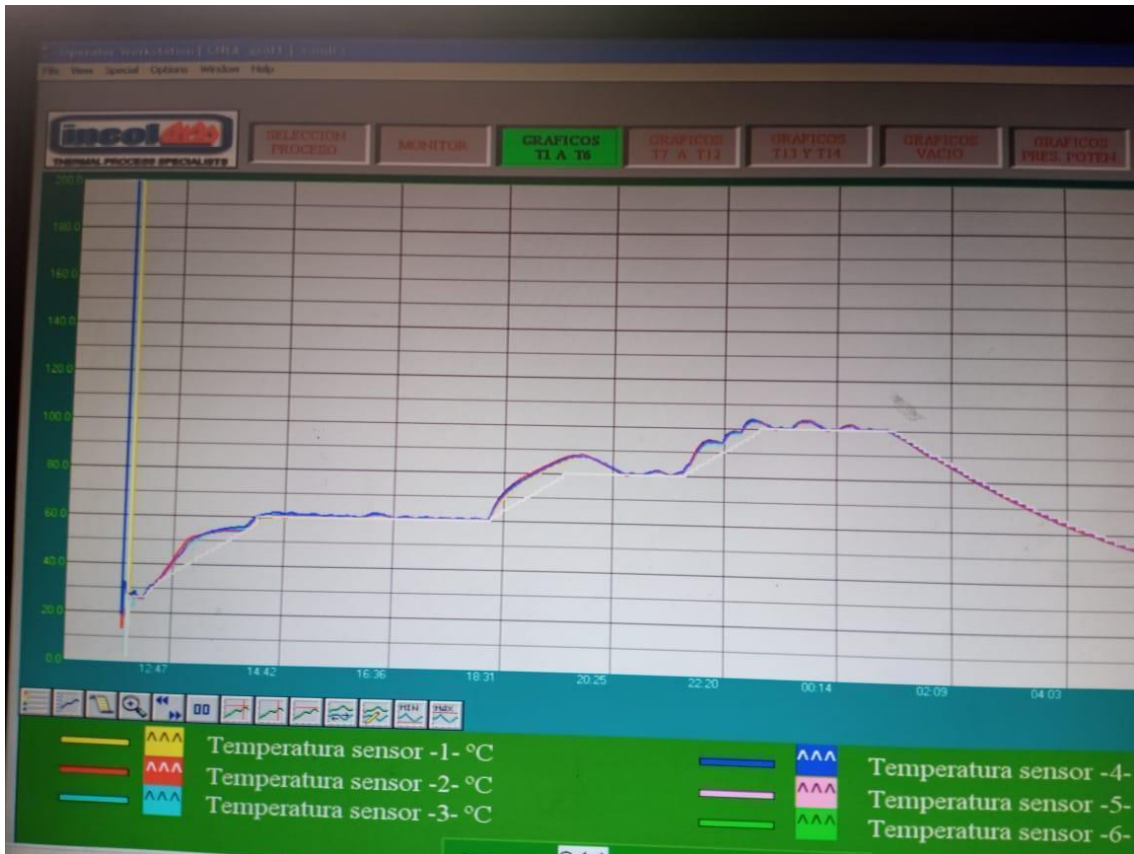


Figura 59: Ciclo de temperatura medido por el autoclave en la fabricación de la primera plancha

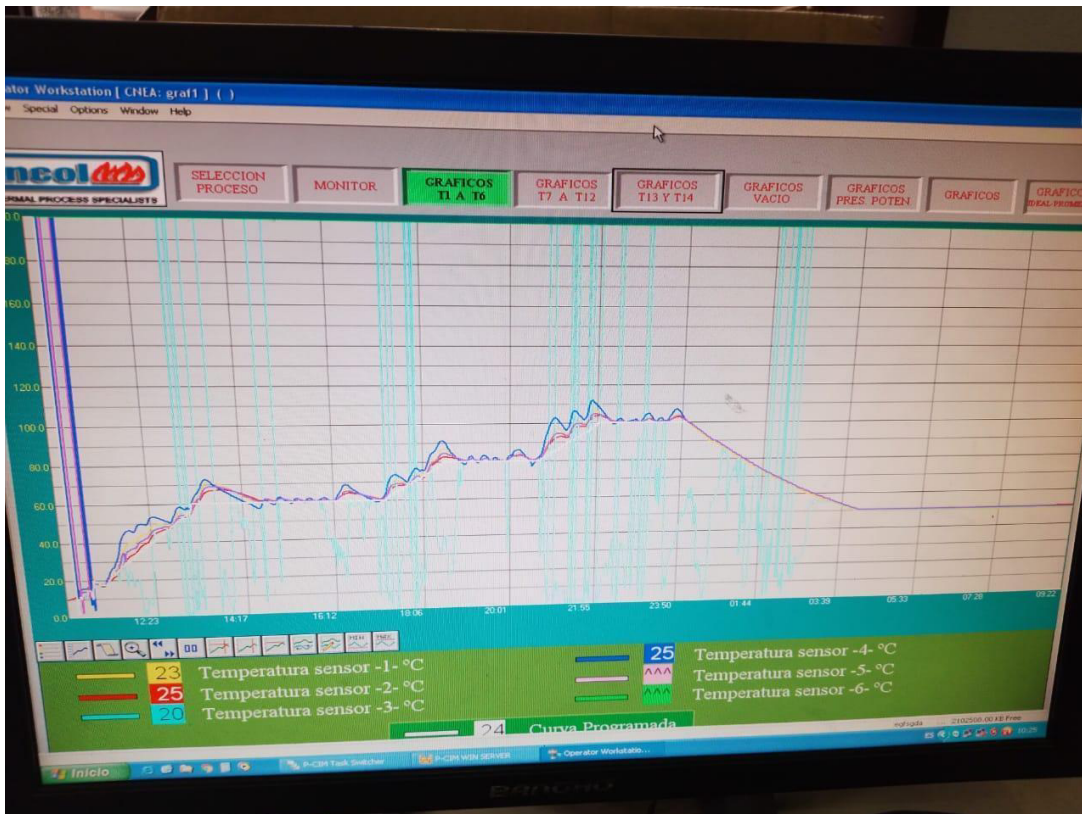
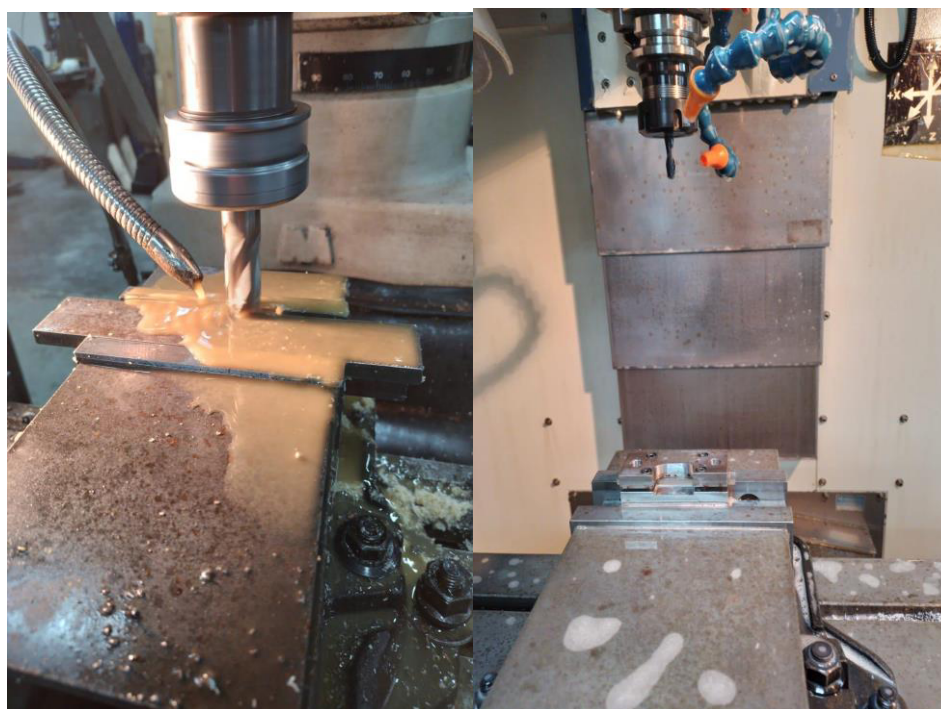


Figura 60: Ciclo de temperatura medido por el autoclave en la fabricación de la Segunda plancha

Las probetas de resina epoxi fueron fabricadas cortando la plancha previamente fabricada, ajustando el ancho en la fresadora y llevando la longitud calibrada en el torno CNC en el Taller de Fractomecánica de Centro Atómico Constituyentes (CAC), tal como se muestra en la Figura 61.



*Figura 61: Fresado y maquinado con CNC de las probetas*

Las probetas tienen forma tipo hueso con dimensiones correspondientes al espécimen V de la norma ASTM D 638 para ensayos de tracción de materiales plásticos. La selección de este espécimen se da a fin de disminuir el material a ser irradiado y facilitar la manipulación de este. Las dimensiones, la forma (Figura 1 del Anexo 2) y la norma en que se basó su fabricación se muestran en el Anexo 2.

Tal como se muestra en las Tablas 1 y 2 del Anexo 3, las probetas mostraron que el espesor es inconstante en la sección estrecha, por lo que fue caracterizado en tres puntos que se agruparon por semejanza dimensional y luego se distribuyeron para formar los conjuntos a irradiar según cada dosis. Esto se hizo para obtener una mejor distribución estadística que permita mejorar la precisión de la información adquirida en los ensayos posteriores.

Cabe destacar que la segunda plancha de resina, fue fabricada un tiempo después que la primera plancha, lo que permitió hacer un mejor seguimiento a la posición de cada probeta, y donde, como se muestra en la Figura 62, permite determinar que la causa de la des-uniformidad del espesor es un inadecuado nivelado en el proceso de curado, algo que siempre se trató de corregir usando niveles ubicados en diferentes posiciones, pero que al ser subjetivo no bastó para evitar esta imperfección.



Figura 62: Probetas organizadas como la segunda plancha, se observa mayor espesor aumenta en dirección de la probeta 11, mostrando que en este lugar estaba más desbalanceado respecto los otros lados

Por recomendación, en ambos casos se evitó maquinar las probetas hasta un mismo espesor para no aumentar dispersión de las propiedades determinadas en los ensayos, debido al comportamiento frágil del material.

## Irradiación

### Irradiación gamma

La irradiación del material epoxi se hizo en la planta de irradiación semi industrial (PISI), ubicado en el Centro Atómico Ezeiza (CAE), la cual cuenta con una fuente de  $^{60}\text{Co}$ , que emite rayos gamma con energías de 1.17 y 1.33 MeV a una intensidad mayor al 99% para cada una. La temperatura de la irradiación fue la de la habitación (20 °C), tampoco hubo un control sobre la atmósfera por lo que es importante tener en cuenta la presencia de oxígeno y su influencia en los procesos de oxidación.

Previo a realizar la irradiación se hizo una caracterización de la tasa de dosis en las posiciones (A, B y C) en las que las probetas fueron irradiadas. Para esto se usó una serie de probetas del mismo material que fueron dispuestas junto a dosímetros con los que se capturó la dosis absorbida en cada una en cada posición, tal como se muestra en las Figuras 63 y 64.

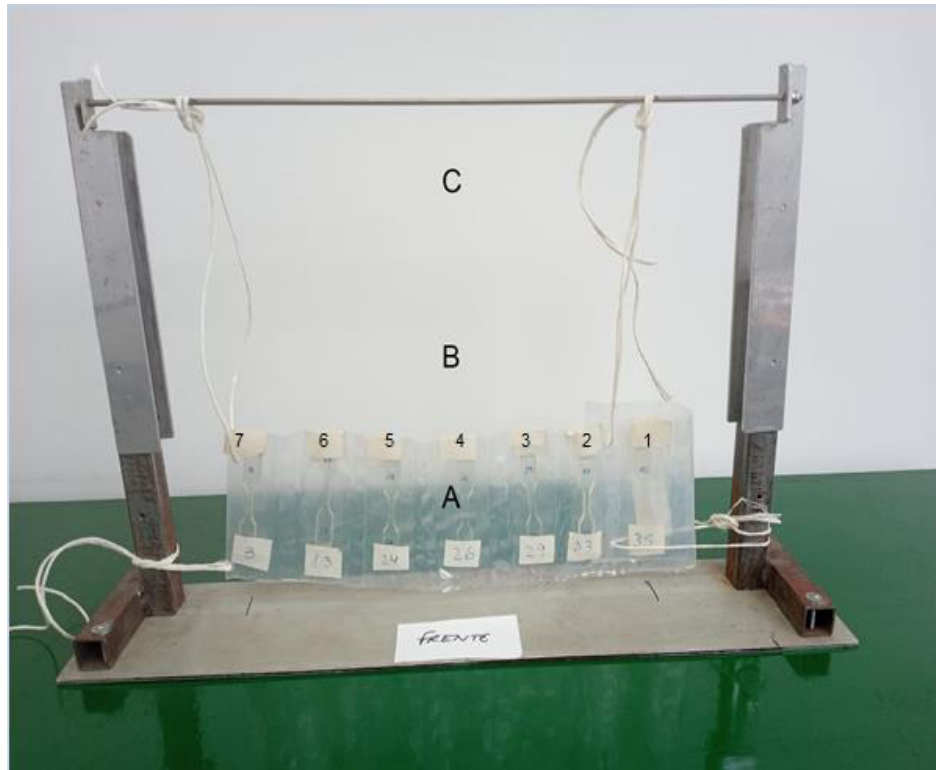


Figura 63: Probetas a irradiar para determinar tasa de dosis

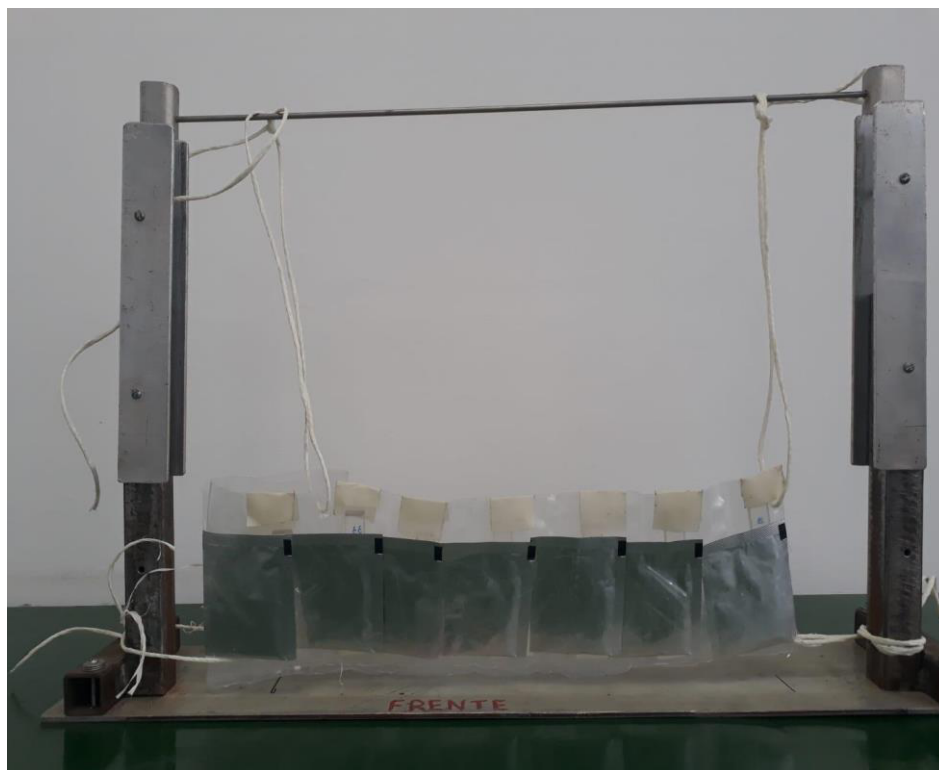


Figura 64: Probetas a irradiar para determinar tasa de dosis con dosímetros

Estas probetas se ubicaron a la mínima distancia disponible de la fuente 7,5 cm, sobre una mesada tal como se muestra en la Figura 65.



Figura 65: Mesada donde estuvieron dispuestas las probetas durante la irradiación

La dosis absorbida en las posiciones A, B y C durante 2,5 h, 1,8667 h y 1,8667 h respectivamente, permitió calcular la tasa de dosis tal como se muestra en la Tabla 1 del Anexo 4. Cabe mencionar que estas probetas con las que se hizo la dosimetría absorbieron una dosis de 0.1 MGy por lo que también serán ensayadas y servirán para caracterizar la degradación que sufre este material cuando es irradiado con gamma.

Como se muestra en la Tabla 6, la determinación del tiempo de irradiación se hizo usando tasa de dosis mínima e igual a 16,01 kGy/h (primera plancha de resina), sobre estimando en 8% más cada dosis solicitada y considerando que la operación de la planta es de 24 horas diarias durante los 7 días de la semana.

Tabla 6: Tiempo de irradiación

<b>Tiempos de irradiación con una tolerancia del 8%</b>			
<b>Dosis [kGy]</b>	<b>Tasa (kGy/h)</b>	<b>Tiempo [h]</b>	<b>Tiempo [hs – min - seg]</b>
100	16,01	6,23	6 – 14 – 1

540	15,32	35,24	35 - 14 - 25
1080	16,01	67,46	67 - 27 - 28
2160	15,32	140,96	140 - 57 - 36
5400	16,01	337,29	337 - 17 - 21
10800	16,01	674,58	674 - 34 - 42

Cabe mencionar que, para la irradiación de la segunda plancha de resina, que como se comentó anteriormente fue fabricada tiempo después, no se realizó una nueva caracterización de la tasas de dosis a través de dosímetros, sino que se consideró la disminución de la actividad de la fuente y por lo tanto la disminución de la tasa de dosis. De esta forma, esta plancha fue irradiada con una tasa de dosis de 15,32 kGy/h, tal como se muestra en la Tabla 6.

### Irradiación con neutrones

La irradiación con neutrones se realizó en el reactor experimental RA-1, ubicado en el Centro Atómico Constituyentes (CAC). Este reactor es de tipo tanque abierto, con una potencia de 40 kW, con núcleo de uranio enriquecido al 20% reflejado por grafito, y con agua liviana desmineralizada como moderador refrigerante.

La irradiación se llevó a cabo en el canal reflector central, ubicado en el centro del grafito central, tal como se observa en la Figura 66, usando una capsula de aluminio (*can*) de una 1 pulgada de diámetro (mismo del canal).

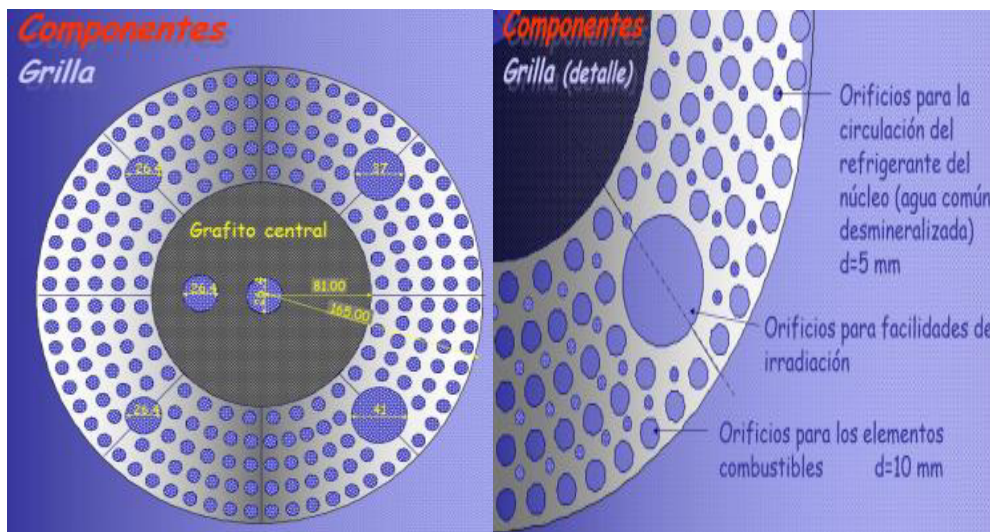


Figura 66: Grilla del reactor RA1

Este canal, posee el mayor flujo de neutrones rápidos, principal contribuyente del daño en los materiales orgánicos, tal como se comentó anteriormente en el capítulo anterior. La temperatura del reactor durante la irradiación fue de 17 °C, al igual que la irradiación gamma, no hubo un control de la atmosfera por lo que es importante considerar la presencia de oxígeno en el entorno y las reacciones de oxidación que puedan desarrollarse de la interacción del material con este.

El cálculo de la dosis se realizó usando la regla de conversión para neutrones rápidos ( $E > 0.1$  MeV) en epoxi,  $1 \text{ Gy} = 10^{15} \text{ n/m}^2$ , dada por (Simon, 1993). La dosis solicitada corresponde a una dosis de 0.1 MGy, correspondiente a la menor dosis absorbida con gammas, la intención de esta es realizar una comparación entre el grado de degradación de la resina producto de los dos diferentes tipos de radiación. Los cálculos de la tasa de dosis se muestran en las Tablas 2 y 3 del Anexo 4. El tiempo de irradiación se muestra en la Tabla 7.

*Tabla 7: Tiempo de irradiación requerido para alcanzar una dosis de 0.1 MGy en la facilidad reflector central del RA1*

<b>Dosis</b>	<b>Tiempo [s]</b>	<b>Tiempo [h - min]</b>
<b>0.1 MGy</b>	2,38x10 <sup>4</sup>	6 - 37

La estimación de la actividad producto de la activación se realizó utilizando la herramienta Neutron Activation Calculator disponible en el portal: <https://www.wise-uranium.org/>, tal como se muestra en la Figura 67.



decae bastante rápido. Por lo que fue importante dejarla decaer dentro del mismo canal antes de sacar las probetas.

La actividad producto de la activación de los dos otros elementos, N y C, es bastante baja, por lo que no representa un problema para la manipulación, una vez decaído el oxígeno.

Tabla 8: Reacciones de la interacción de la resina epoxi con los neutrones rápidos en los elementos constitutivos de la resina epoxi

Original Nuclide	Reaction	Activation (->) & Decay (~>) Products	Half-Life
Neutron flux = 420.0e9 per cm <sup>2</sup> s Irradiation = 6.61 h; Delay = 0 h			
<u>1.680 g Hydrogen:</u>			
		(not found)	
<u>14.42 g Carbon:</u>			
<u>C-12</u>	====(n, 2n) ->	<u>C-11</u>	(20.38 m)
<u>C-13</u>	====(n, 3n) ->	<u>C-11</u>	(20.38 m)
<u>C-13</u>	====(n, A) ->	<u>Be-10</u>	(1.600e6 a)
<u>3.860 g Oxygen:</u>			
<u>O-16</u>	====(n, 2n) ->	<u>O-15</u>	(122.2 s)
<u>O-16</u>	====(n, 3n) ->	<u>O-14</u>	(70.60 s)
<u>O-17</u>	====(n, 3n) ->	<u>O-15</u>	(122.2 s)
<u>O-17</u>	====(n, A) ->	<u>C-14</u>	(5.730e3 a)
<u>620.0 mg Nitrogen:</u>			
<u>N-14</u>	====(n, 2n) ->	<u>N-13</u>	(9.965 m)
<u>N-14</u>	====(n, p) ->	<u>C-14</u>	(5.730e3 a)
<u>N-15</u>	====(n, 3n) ->	<u>N-13</u>	(9.965 m)

Tabla 9: Reacciones y actividad producto de las interacciones con los neutrones térmicos en los elementos constitutivos de la resina epoxi

Original Nuclide	Reaction	Activation (->) & Decay (~>) Products	Half-Life
Neutron flux = 750.0e9 per cm <sup>2</sup> s Irradiation = 6.61 h; Delay = 0 h			
<u>1.680 g Hydrogen:</u>			
487.1 µg <u>H-2</u>	<u>(n,γ)</u>	-> 2.417 Bq <u>H-3</u>	(12.35 a)
<u>14.42 g Carbon:</u>			
171.6 mg <u>C-13</u>	<u>(n,γ)</u>	-> 745.7 mBq <u>C-14</u>	(5.730e3 a)
<u>3.860 g Oxygen:</u>			
8.683 mg <u>O-18</u>	<u>(n,γ)</u>	-> 34.87 kBq <u>O-19</u>	(26.91 s)
<u>620.0 mg Nitrogen:</u>			
		(not found)	

Por otro lado, de acuerdo con la experiencia en trabajos previos, era posible que también hubiera activación de parte de elementos residuales o contaminantes del proceso de síntesis de la resina. Como se muestra en la Figura 3 del Anexo 4, donde se observa la presencia de sodio (Na) y bromo (Br), los cuales, según (Espinosa, Daveiro, & Anello, 2019), son residuos de síntesis (caso sodio (Na) que interviene como intermediario (NaOH) en la síntesis de DGEBA), contaminantes (Caso bromo (Br) posible impureza de los reactivos de partida de la resina). (Espinosa, Daveiro, & Anello, 2019) realizan una Espectroscopia por Fluorescencias de Rayos X (FRX), de la cual se obtiene el espectro mostrado en la Figura 4 del Anexo 4, y donde cuantitativamente se obtiene la concentración de los residuos o contaminantes mostrados en la Tabla 10, donde, el cloro es el elemento residual principal, producto de la reacción de bisfenol A con la epíclorhidrina tal como se mostró en el proceso de síntesis mostrado en el capítulo anterior; y donde, el magnesio y el silicio causan incertidumbre, al no ser residuos habituales, ya que no es posible relacionar su presencia con alguna etapa de la síntesis de la resina, por lo que, posiblemente pudieron aparecer producto del proceso de maquinado de las probetas o podría tratarse de alguna incorrecta asignación de parte del software de espectroscopia, ya que en el espectro no se destacan picos predominantes de estos, sus picos están al nivel del fondo o su pico puede estar constituido por la convolución de varios picos característicos de los elementos presentes..

Tabla 10: concentración de residuos o contaminantes de la resina epoxi

<b>Elemento</b>	<b>Concentración</b>
<b>Cl</b>	0,96 %
<b>Mg</b>	0,26 %
<b>Na</b>	3,21 ppm
<b>Si</b>	184 ppm

Considerando las concentraciones mostradas en la Tabla 10, que posiblemente no sean las mismas de la resina utilizada, ya que el proveedor de la resina en este caso es diferente al de la resina usada por (Espinosa, Daveiro, & Anello, 2019); se estimó la posible actividad producto de la activación de estos elementos. La Tabla 10 del Anexo 4, muestra la posible masa de estos elementos en las resinas irradiadas. La Tabla 11 muestra las reacciones de estos elementos con los neutrones rápidos, pero igual que se comentó anteriormente son de baja probabilidad, ya que se incluye la interacción de neutrones de alta energía. La Tabla 12, muestra las reacciones de activación y la actividad, producto de la interacción de los neutrones térmicos con estos elementos.

Tabla 11: Reacciones de la interacción de la resina epoxi con los neutrones rápidos en los posibles elementos residuales o contaminantes de la resina epoxi

neutron flux = <u>420.0e9</u> per cm <sup>2</sup> s Irradiation = 6.61 h; Delay = 0 h				
Original Nuclide	Reaction	Activation (->) & Decay (~>) Products	Half-Life	
<u>200.0 mg Chlorine:</u>				
<u>Cl-35</u>	<u>(n,p)</u> ->	<u>S-35</u>	(87.44 d)	
<u>Cl-35</u>	<u>(n,α)</u> ->	<u>P-32</u>	(14.29 d)	
<u>Cl-37</u>	<u>(n,2n)</u> ->	<u>Cl-36</u>	(301.0e3 a)	
<u>Cl-37</u>	<u>(n,t)</u> ->	<u>S-35</u>	(87.44 d)	
<u>54.00 mg Magnesium:</u>				
<u>Mg-24</u>	<u>(n,p)</u> ->	<u>Na-24</u>	(15.00 h)	
<u>Mg-24</u>	<u>(n,t)</u> ->	<u>Na-22</u>	(2.602 a)	
<u>Mg-26</u>	<u>(n,t)</u> ->	<u>Na-24</u>	(15.00 h)	
<u>6.600 mg Sodium:</u>				
<u>Na-23</u>	<u>(n,2n)</u> ->	<u>Na-22</u>	(2.602 a)	
<u>3.800 mg Silicon:</u>				
<u>Si-28</u>	<u>(n,p)</u> ->	<u>Al-28</u>	(2.240 m)	
<u>Si-28</u>	<u>(n,t)</u> ->	<u>Al-26</u>	(716.0e3 a)	
<u>Si-30</u>	<u>(n,t)</u> ->	<u>Al-28</u>	(2.240 m)	

Tabla 12: Reacciones y actividad producto de las interacciones con los neutrones térmicos en los posibles elementos residuales o contaminantes de la resina epoxi

Neutron flux = <u>750.0e9</u> per cm <sup>2</sup> s Irradiation = 6.61 h; Delay = 0 h				
Original Nuclide	Reaction	Activation (->) & Decay (~>) Products	Half-Life	
<u>200.0 mg Chlorine:</u>				
149.4 mg <u>Cl-35</u>	<u>(n,γ)</u> ->	145.9 Bq <u>Cl-36</u>	(301.0e3 a)	
50.53 mg <u>Cl-37</u>	<u>(n,γ)</u> ->	265.1 MBq <u>Cl-38</u>	(37.21 m)	
<u>54.00 mg Magnesium:</u>				
(not found)				
<u>6.600 mg Sodium:</u>				
6.600 mg <u>Na-23</u>	<u>(n,γ)</u> ->	18.08 MBq <u>Na-24</u>	(15.00 h)	
<u>3.800 mg Silicon:</u>				
125.7 μg <u>Si-30</u>	<u>(n,γ)</u> ->	167.3 kBq <u>Si-31</u>	(157.3 m)	

Es importante destacar la actividad producto del cloro, sodio y silicio. Esto implicó, como se muestra en la Tabla 11 del Anexo 4, que se requieran al menos 10 días de decaimiento, para luego poder manipular las probetas. En particular esta estimación previa, fue coherente a lo observado en la irradiación, tal como se observa en la Figura 68, donde, una vez finalizada la irradiación se hicieron mediciones periodicas de la tasa de dosis, hasta tener valores bajos que permitan la manipulación segura de las probetas. Por lo que, una vez obtenido este valor, se extrajeron del can de aluminio dentro del cual se las irradió. La tasa de dosis fue de 23  $\mu\text{Sv/h}$  y 600 nSv/h, para el can de aluminio y set de probetas respectivamente. Por lo que se determinó que el CAN era el principal aportante de dosis después de ese tiempo de decaimiento

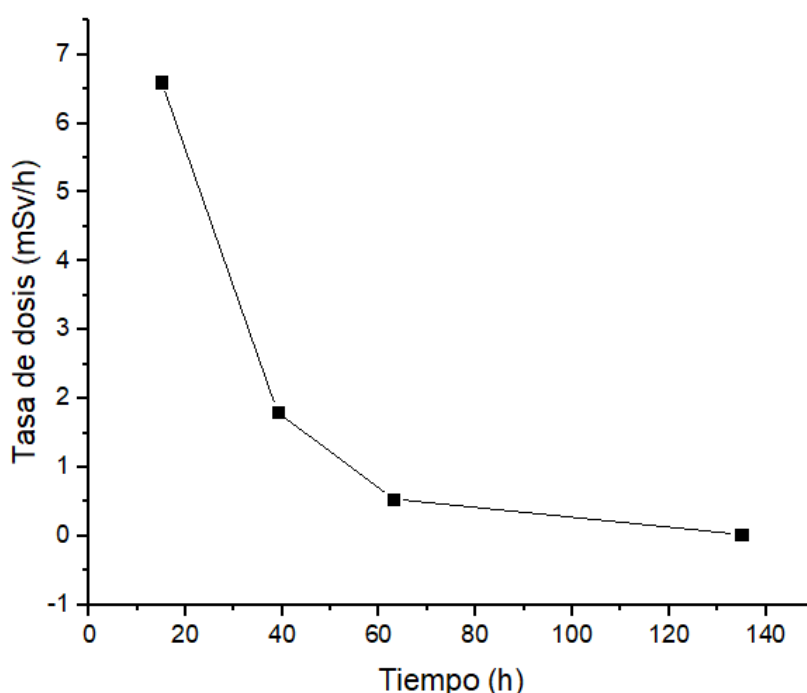


Figura 68: Curva de decaimiento de las probetas irradiadas (incluyendo can)

En las Figuras 69 y 70 se muestran los espectros multicanal realizados a las probetas post-irradiación. En estos espectros, se observan los principales elementos que se han activado y contribuyen a la tasa de dosis que emite el material. De estos, cabe destacar la presencia del sodio (Na) como principal emisor e impureza de la producción de DGEBA. El mismo decae rápidamente con un periodo de 15 h. A partir de estas Figuras, se observa cómo disminuye el número de cuentas entre cada espectro.

Como se muestra en las Figuras, también se observa, la presencia de Bromo (Br). Este elemento puede haber estado presente en la resina a partir de la epibromohídrica o tetrabromobisfenol A. Ambos compuestos pueden ser reactivos de partida para la producción de DGEBA. Este último, es comúnmente utilizado como retardante de llama, por lo que podría haber sido agregado como aditivo.

Los elementos metálicos observados tales como Tungsteno (W), Cromo (Cr), Zinc (Zn), Oro (Au), Cobalto (Co), Paladio (Pd) y Antimonio (Sb), pueden haberse adherido en el proceso de maquinado de las probetas.

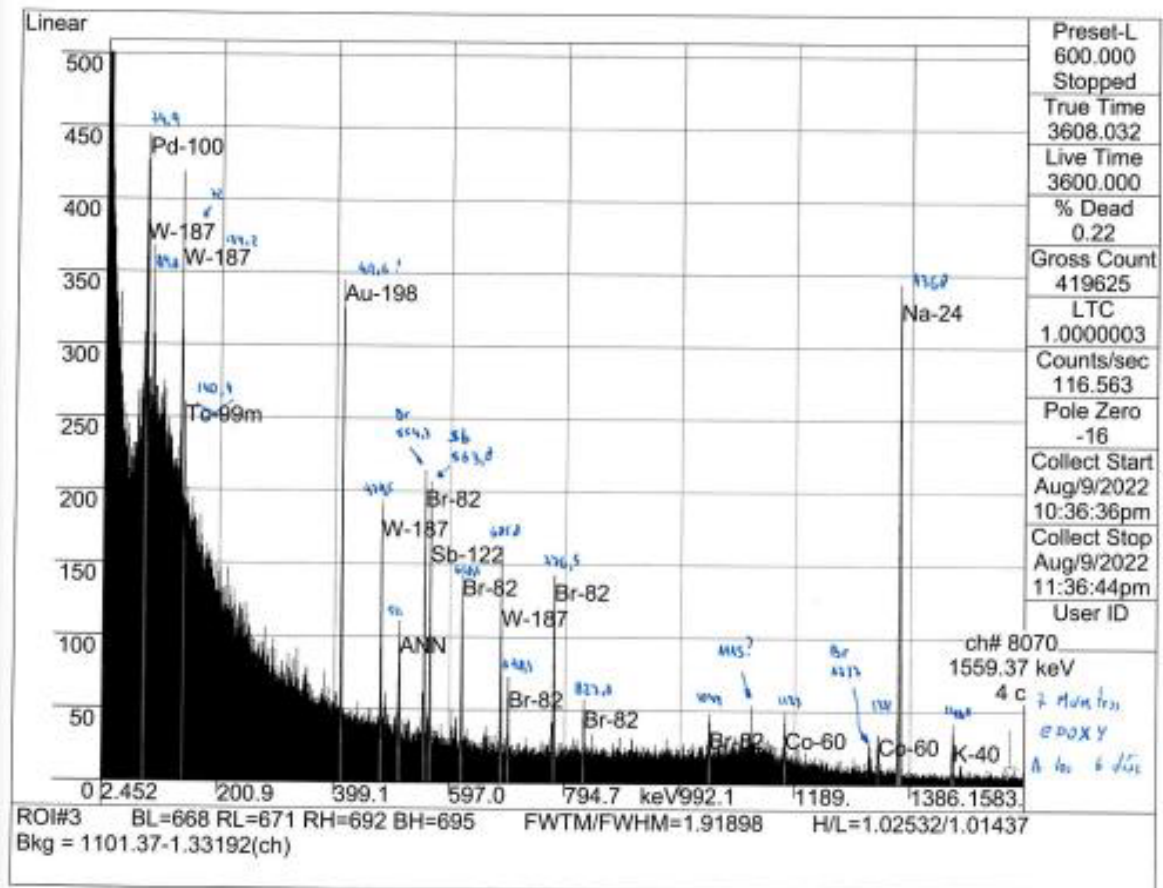


Figura 69: Multicanal de la muestra de resina epoxi post irradiación a las 138 h

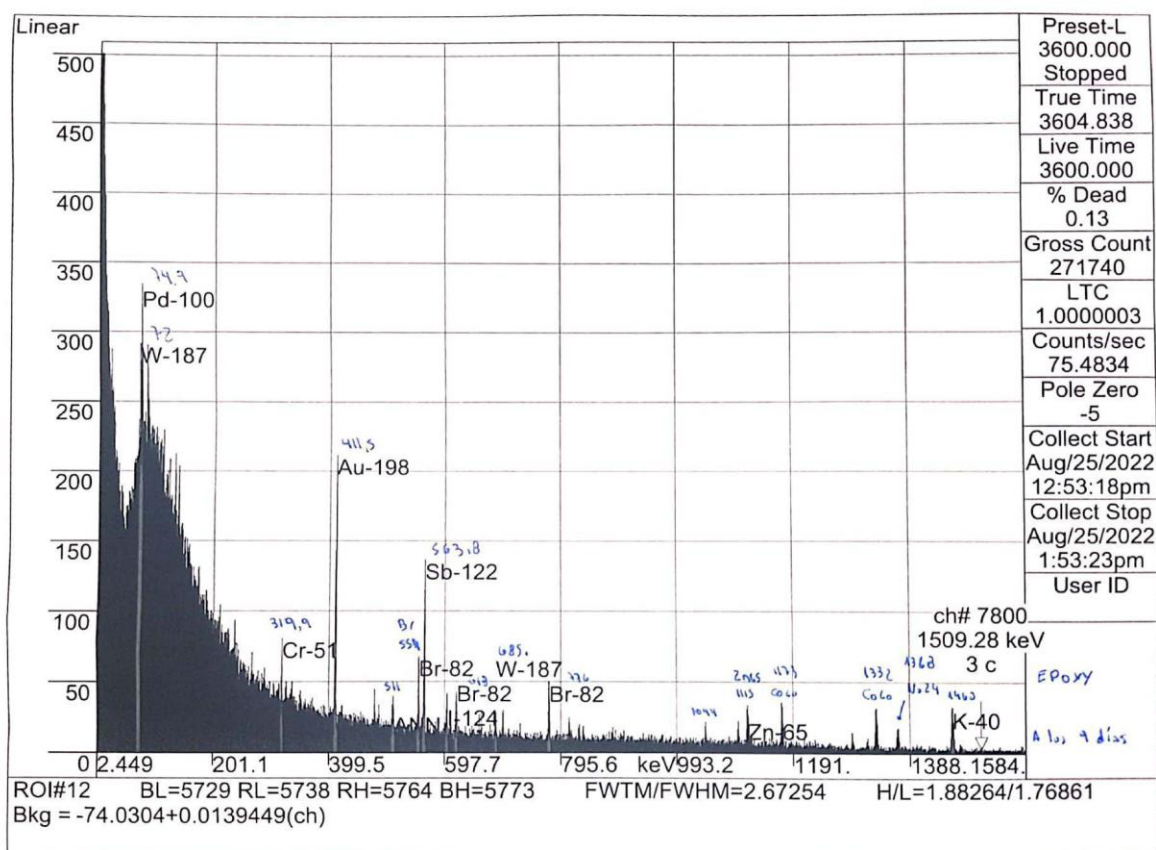


Figura 70: Multicanal de la muestra de resina epoxi post irradiación a las 170 h

## Caracterización térmica de la resina

### Determinación del grado de curado

La determinación del grado de curado de la resina se hizo con el fin de verificar la eficacia del proceso de curado y con esto, garantizar la repetitividad del proceso de fabricación de probetas y disminuir incertidumbre en los procesos posteriores. Para esto, se realizaron ensayos calorimétricos en los que el calor generado es proporcional al consumo del equivalente epoxídico (Vázquez-Torres & Cedeño, 2010). De esta forma, El grado de curado se determinó tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{1 - \Delta H_R}{\Delta H_T}$$

Donde,  $\Delta H_R$  es la entalpía o calor residual y  $\Delta H_T$  es la entalpía total del proceso de curado, los cuales se determinaron a través de barridos dinámicos de DSC, que permitieron monitorear el flujo de calor conforme la temperatura varía linealmente con el tiempo.

En la Figura 71 se muestra de manera ilustrativa el termograma dinámico de entalpía residual, mientras en la Figura 72 se muestra el de entalpía total de la reacción de curado. La integración del área entre el máximo del termograma y la línea recta que conecta la curva antes y después del máximo, permite obtener la entalpía en ambas situaciones.

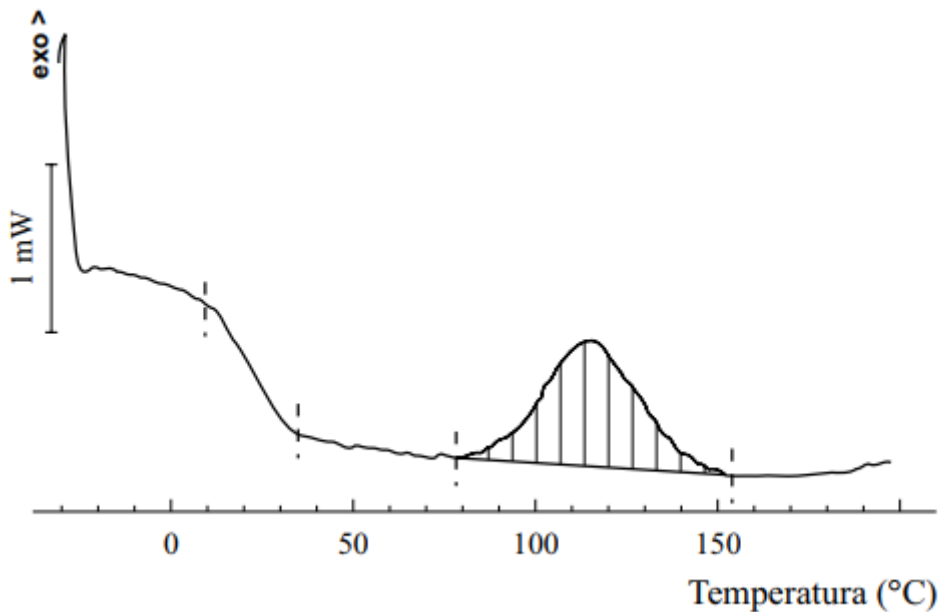


Figura 71: Entalpía residual de reacción a través de Termograma DSC. Tomado de (González García & Galego Fernández, 2000)

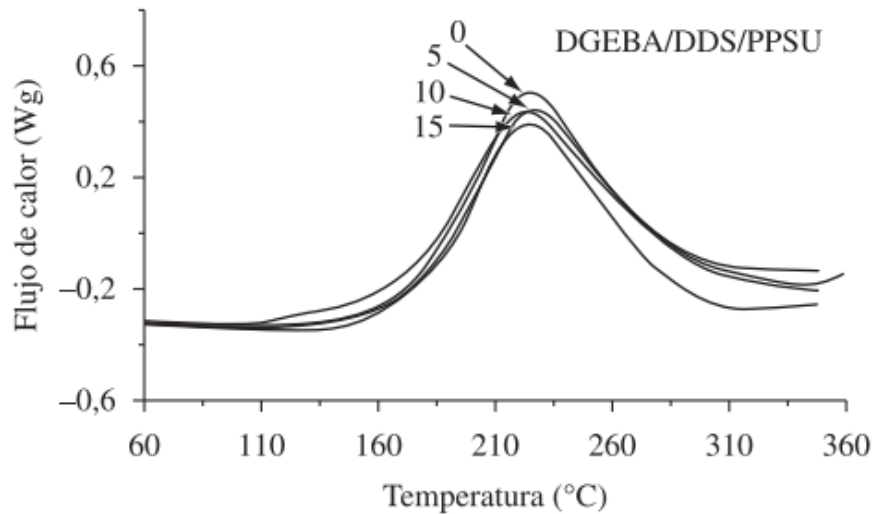


Figura 72: Entalpía Total de la reacción de curado obtenido a través de Termograma DSC. Tomado de (Vázquez-Torres & Cedeño, 2010)

Por lo tanto, los termogramas necesarios para determinar el grado de curado de la resina, se obtuvieron realizando barridos dinámico en el DSC TA Instrument Q-2000 del Grupo de Investigación de Materiales Poliméricos del Centro Atómico Ezeiza (Figura 73), usando muestras de 3 a 10 mg de resina epoxi sin curar y previamente curadas, con las que se determinó la entalpía de reacción total y residual respectivamente. La velocidad de barrido se fijó en 10 °C/min y el rango de temperatura sobre el que se hizo el barrido fue de 15 °C a 290°C.



Figura 73: Equipo de DSC TA Instrument Q-2000

## Determinación de la Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) describe la región de temperatura donde las propiedades mecánicas de los materiales cambian de rígidas a plásticas o deformables. Esta temperatura, se produce en un rango sobre el cual la movilidad de las cadenas de polímeros aumenta significativamente, por lo que también está vinculado al volumen libre entre las cadenas, según lo cual, cuando se está por encima de la  $T_g$ , aumenta el volumen libre, y las cadenas se pueden mover con mayor facilidad a una nueva posición donde pueda librarse de las tensiones ejercidas sobre el material, cosa que no es posible cuando la temperatura es menor que la  $T_g$ .

La determinación de la temperatura de transición vítrea, se obtuvo haciendo uso de los termogramas dinámicos obtenidos por el DSC en las muestras de resina previamente curada, pre y post irradiación aplicando el método de Richardson, es decir, determinando la temperatura en donde el área A es igual al área B, entre los puntos fijados en la zona vítrea y la región gomosa, tal como se ilustra en la Figura 74.

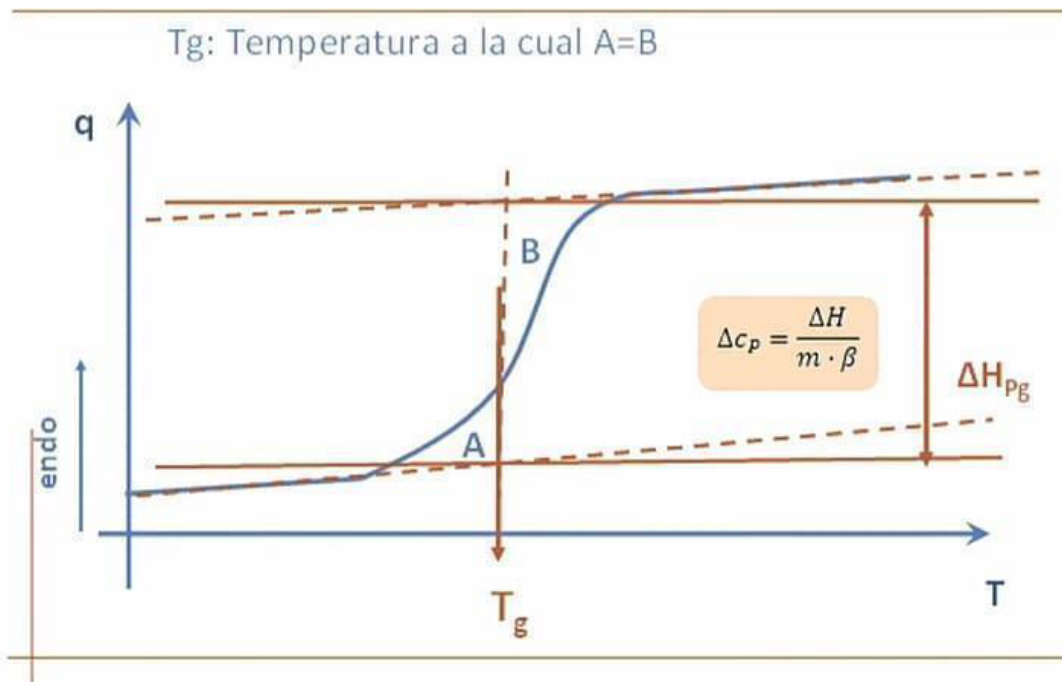


Figura 74: Esquema método de Richardson. Tomado de (Ribes Greus, 2012)

Para obtener los termogramas dinámicos se hizo uso del mismo procedimiento utilizado para determinar el grado de curado, es decir, a través de barrido dinámicos de DSC, usando muestras de 3 a 10 mg resina epoxi previamente curada, a una velocidad de barrido de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y en un rango de temperatura entre  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## Análisis Termogravimétrico (TGA)

Con el fin de evaluar la estabilidad térmica y observar los cambios en los procesos de descomposición de la resina producto de la interacción del material con la radiación, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA). Los termogramas obtenidos en este análisis permitieron observar cómo varía el peso de material con el aumento de la temperatura, y a la vez observar el flujo de calor que la máquina imprime y las reacciones que tienen lugar.

Este análisis, se realizó en un equipo SHIMADZU DTG – 50 (Figura 75), en un rango térmico entre la temperatura ambiente, 20 °C, y 550°C, con una velocidad de barrido de 10 °C/min, y con una atmósfera inerte de nitrógeno para evitar el desarrollo de reacciones de oxidación. Semejante a la calorimetría diferencial de barrido (DSC), este análisis requirió ubicar una pequeña cantidad de muestra, de 3 a 15 mg, en un crisol de aluminio perforado para permitir el escape de gases producto de las reacciones de descomposición del material.



Figura 75: Equipo de análisis termogravimétrico SHIMADZU DTG – 50

## Ensayos mecánicos

Los ensayos de tracción proporcionaron información importante del comportamiento mecánico de la resina al proveer parámetros relacionados con la resistencia, la rigidez y la tenacidad de este material, a través de las curvas de tensión-deformación producto de la aplicación de una tasa de carga o deformación constante. De esta forma, este ensayo permitió caracterizar el daño

que este material sufre por interacción con la radiación y puede ser un indicador del tiempo de vida útil de este material.

Este ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente en la máquina hidráulica MTS 647 del Grupo de Fractomecánica del Centro Atómico Constituyentes (Figura 76), además de esto se usó un extensómetro MTS Model 632- 16 a fin de poder recopilar de manera más precisa la deformación que sufre la probeta cuando esta es ensayada hasta la rotura. La velocidad de desplazamiento de 1 mm/min, correspondiente a la velocidad de ensayo más baja según la norma ASTM D-638. Las Figuras 1, 2 y 3 del Anexo 6 ilustran cómo se realizó este procedimiento.



*Figura 76: Máquina de ensayos universal MTS 647*

## **Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia de transformada de Fourier (FTIR), recibe su nombre ya que es necesario pasar por una transformación de Fourier para convertir los datos sin procesar en un resultado espectral real. Esta espectroscopia

proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas. El principio básico de funcionamiento es el mismo detrás de la espectroscopia molecular, es decir, las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración). En la región infrarroja del espectro, las frecuencias de resonancia (vibración) de una molécula se deben a la presencia de grupos funcionales moleculares. Un grupo funcional es simplemente un grupo de dos o más átomos, enlazados de una manera específica.

En general, el número de modos normales de vibración en que se puede descomponer el movimiento de toda molécula no lineal es  $3n-6$ , siendo  $n$  el número de átomos de la molécula, de esta pueden distinguirse dos grupos básicos: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, mientras que las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión, que a la vez pueden clasificarse como movimientos simétricos o asimétricos. Así, por ejemplo los átomos en un grupo  $\text{CH}_2$ , encontrado comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas, estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (*scissoring* o tijereteo y *rocking* o balanceo, respectivamente), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (*wagging* o aleteo y *twisting* o torsión, respectivamente). La interpretación de los espectros obtenidos suele ser compleja, ya que en una molécula que contiene más de dos átomos, pueden darse todos los tipos de vibraciones, además puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si estas implican enlaces a un mismo átomo central, el resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones por lo que se requiere experiencia además de contar con una buena base de datos que permita identificar la longitud de onda en la que un grupo funcional tiene una vibración en particular.

De esta forma, este ensayo permitió identificar los cambios químicos que sufre la resina después de ser irradiada, ya que los grupos funcionales formados a través de la escisión y recombinación de las macromoléculas que componen el material, pueden ser observados cualitativamente en un espectro (interferograma) que contiene la intensidad producto de la absorción completa de la muestra descrita en función de la longitud de onda.

La obtención de este espectro se llevó a cabo con el espectrofotómetro NICOLET 6700 del Grupo de Investigación de Materiales Poliméricos del Centro Atómico Ezeiza (Figura 77), realizando un barrido en un rango de  $500$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  y usando un instrumento para ATR. 32 barridos fueron fijados para obtener una precisión de  $4\text{ cm}^{-1}$ .



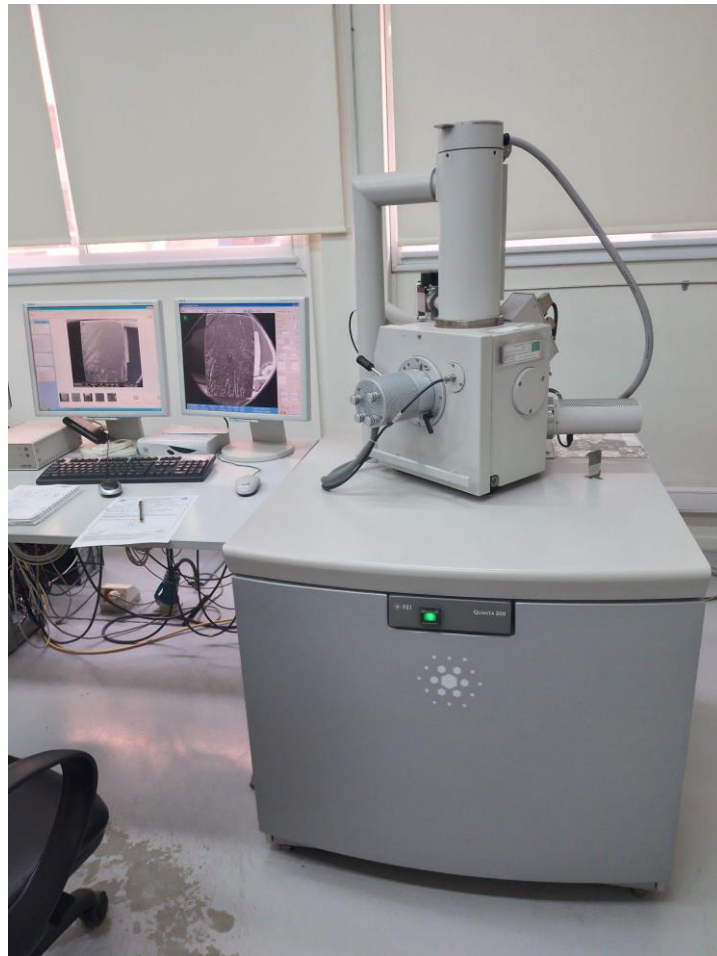
*Figura 77: Equipo de espectroscopia de transformada de Fourier NICOLET 6700*

## **Microscopía Electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido hace interaccionar un haz de electrones acelerados, generados a partir del efecto termoiónico o la emisión de campo de un filamento de tungsteno o de cristales de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ). Este haz es conducido a través de un medio de alto vacío con una serie de lentes electromagnéticas que enfocan y coliman el haz para hacerlo interaccionar sobre la superficie del material analizar. Producto de estas interacciones con los átomos que conforman el material se producen, además de rayos X, electrones secundarios, electrones retrodispersados y electrones Auger; los cuales, son capturados con diferentes elementos para crear la imagen que refleja las características superficiales del área de interacción; proporcionando información de las formas, texturas y composición química del material analizado.

El análisis microscópico se realizó con el fin de determinar las diferencias morfológicas en la superficie de fractura de las probetas ensayadas mecánicamente, además de determinar semi-cuantitativamente la composición elemental de las resinas utilizadas en la fabricación de las probetas.

Este análisis se llevó a cabo en el microscopio Quanta 200 del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Departamento de Materiales del Centro Atómico Constituyentes (Figura 78). Este microscopio cuenta con un filamento de tungsteno para la producción de los electrones, los cuales son acelerados a una potencia de 25 kV y poseen un diámetro final de haz sobre la superficie (spot) de 4. Para la adquisición de la imagen se utilizaron los electrones secundarios, mientras el EDX, utilizó los rayos X producto de la interacción con el haz de electrones acelerados.



*Figura 78: Microscopio electrónico de barrido Quanta 200*

Ya que las muestras deben ser conductoras para poder interactuar con los electrones y generar la imagen, la superficie a estudiar fue recubierta con oro tal como se observa en la Figura 79, a través de pulverización catódica.



*Figura 79: Probetas recubiertas con Oro*

## Capítulo 4: Resultados y análisis

### Grado de curado

La Figura 80 representa el promedio de la entalpía total de los termogramas mostrados en las Figuras 1, 2 y 3 del Anexo 5, correspondientes a la resina a curar fabricada con la Primera plancha. En esta se observa que la entalpía de reacción total es 448 J/g, igual al valor de entalpía de reacción total obtenido por (Macan, Ivankovic, Ivankovic, & Mencer, 2004).

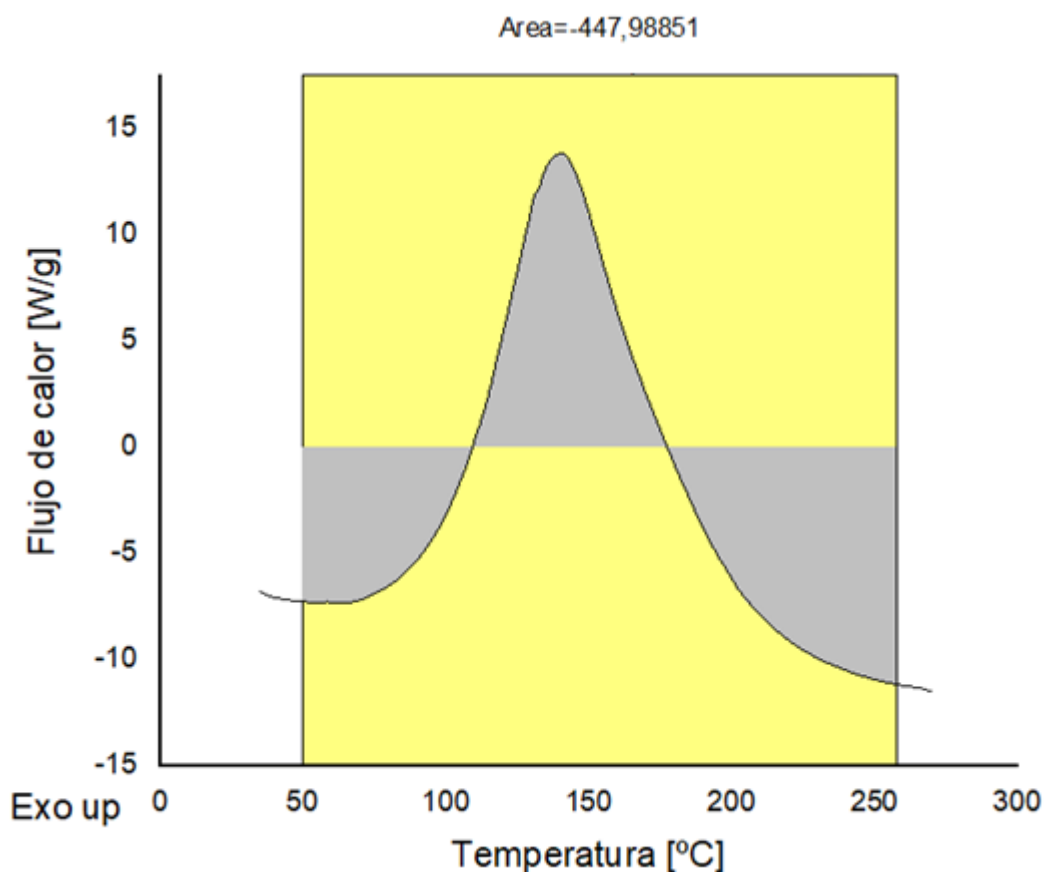


Figura 80: Integración del área bajo la curva para la obtención de la entalpía total de reacción del curado de DGEBA endurecida con polieteramina

La Figura 81 y 82 representan el promedio de la entalpía residual observada en los termogramas mostrados en las Figuras 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, y 12 del Anexo 5, correspondiente a muestras de resina previamente curadas fabricadas con la primera y segunda plancha, respectivamente. En ambos casos la resina fue curada usando el ciclo recomendado por el proveedor.

Para ambas planchas no se observa la presencia de ningún pico, que pueda ser asociado a la entalpía residual de resina sin reaccionar, lo cual, tal como se observa en las Figuras 81 y 82, indica que la entalpía residual es insignificante para ambas planchas, 1.18 W/g para la primera plancha de resina y 2.07 W/g para la segunda plancha de resina, que comparado a la entalpía total de reacción 448 W/g, nos indicaría que el grado de curado de las resinas es aproximadamente 100% en ambos casos.

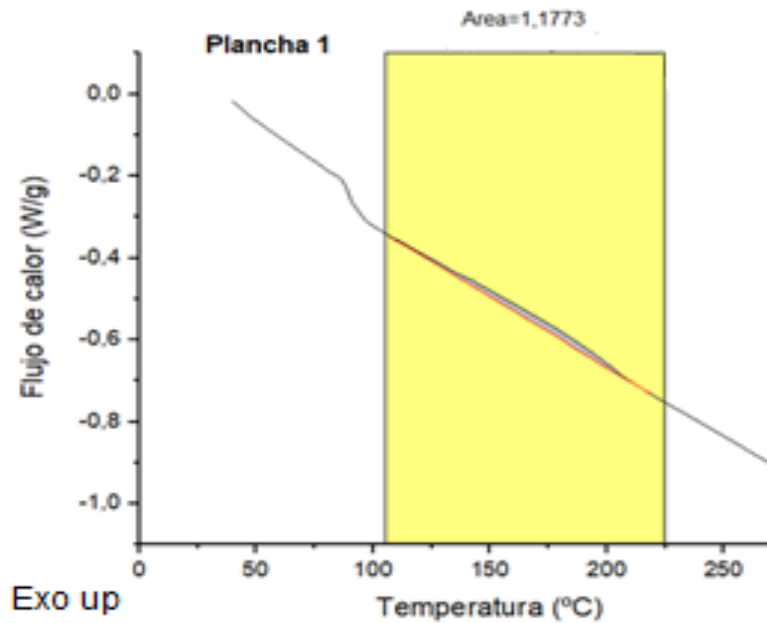


Figura 81: Integración del área bajo la curva para la obtención de la entalpía residual de reacción del curado de DGEBA endurecida con polieteramina D-230 para la primera plancha de resina

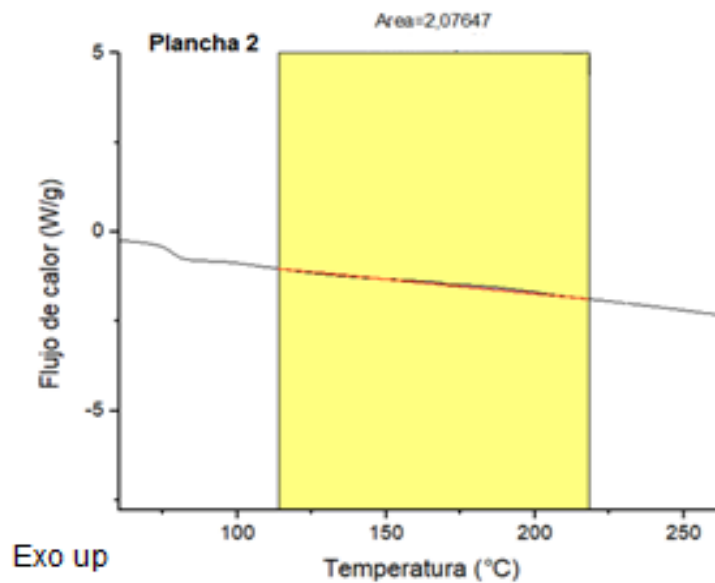


Figura 82: Integración del área bajo la curva para la obtención de la entalpía residual de reacción del curado de DGEBA endurecida con polieteramina D-230 para la segunda plancha de resina

## Temperatura de transición vítrea (Tg)

Los termogramas obtenidos de los ensayos dinámicos de las muestras previamente curadas pre-irradiación fabricadas con la primera plancha, se muestran en las Figuras 4, 5, 6, 7, y 8 del Anexo 5, allí se observa que la temperatura de transición vítrea (Tg) promedio es de 91,2 °C, correspondiente a lo observado en la literatura para este mismo material, 90 °C según el proveedor y 89,1 °C según (Macan, Ivankovic, Ivankovic, & Mencer, 2004).

En la Figura 83 se resumen los termogramas obtenidos para todas las muestras de resina fabricados con la Primera plancha e irradiados con gamma a dosis de 0 MGy, 0.1 MGy, 1 MGy y 5 MGy, donde se observa que todas las curvas muestran una sola temperatura de transición vítrea lo que indica que tienen una fase homogénea. Además, de que en la resina irradiada a 0.1 MGy, no hay cambios con respecto al valor de Tg obtenido en la resina sin irradiar (0 MGy), mientras que, a dosis mayores se observa que hay una disminución de la temperatura de transición vítrea (Tg) conforme aumenta la dosis absorbida.

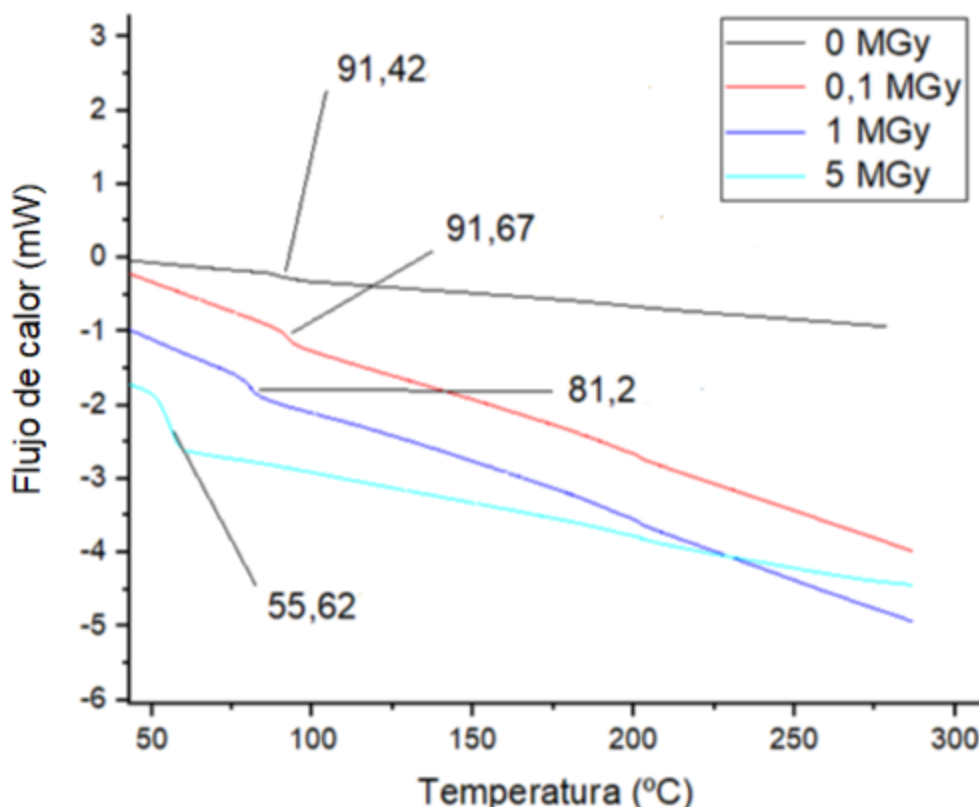


Figura 83: Termogramas obtenidos con DSC para el DGEBA endurecida con polietereamina sin irradiar (0 MGy) y cuando es irradiado a dosis de 0.1 MGy, 1 MGy y 5 MGy

El comportamiento observado se puede explicar de acuerdo a (*Netravali & Manji, 1991*), según estos autores, las reacciones predominantes en los materiales poliméricos al ser irradiados son: la reticulación y la escisión. La primera de estas, la reticulación, parte de la escisión de las cadenas e incluye la reconformación de estas, a través de enlaces laterales, produciendo un aumento del peso molecular promedio; mientras que, en la escisión no hay una reconformación de estos enlaces, por lo que hay una reducción del peso molecular promedio de las cadenas.

Estas reacciones compiten durante el proceso de irradiación, por lo tanto, el efecto general es determinado por cuál de las dos predomina. En los polímeros en los que predomina la reticulación, la red aumenta la densidad de entrecruzamientos reduciendo el volumen libre y reduciendo la movilidad de las cadenas que conforman el polímero, por lo que la Tg puede aumentar o mantenerse constante después de la irradiación.

Contrario a lo anterior, en la escisión de cadena, se generan moléculas de menor tamaño molecular, que, relacionado con la plastificación, pueden ubicarse entre las cadenas, y además de aumentar volumen libre podrían mejorar la movilidad de estas, lo que disminuye la temperatura de transición vítrea (Tg).

No obstante, aunque esto último, es coherente a lo comentado por (*Wu, Li, Huang, Huang & Li, 2013*), quienes relacionan esto con la auto-plastificación del polímero, es importante aclarar que tal como se observó en el capítulo anterior, como consecuencia de la irradiación en los casos a los que se atribuyó el predominio de la escisión, la rigidez del material aumenta, algo diferente al comportamiento que un plastificante tiene en el material y que inverso a esto, podría relacionarse con el fenómeno de anti-plastificación para explicar la disminución de la Tg, ya que adición de un aditivo, o más general, cualquier característica estructural que tiende a aumentar la distancia entre las cadenas de polímero disminuye la densidad de la energía cohesiva, y, por lo tanto, reduce la Tg.

Sin embargo, es importante entender que la disminución de la temperatura de transición vítrea (Tg) en este fenómeno, la anti-plastificación, no se atribuye al aumento de la movilidad, sino todo lo contrario, con la reducción de la movilidad molecular del polímero, atribuido a menos volumen libre; lo que reduce el espacio para el movimiento, y las interacciones polímero-anti plastificante, que restringe los segmentos de polímero en su lugar.

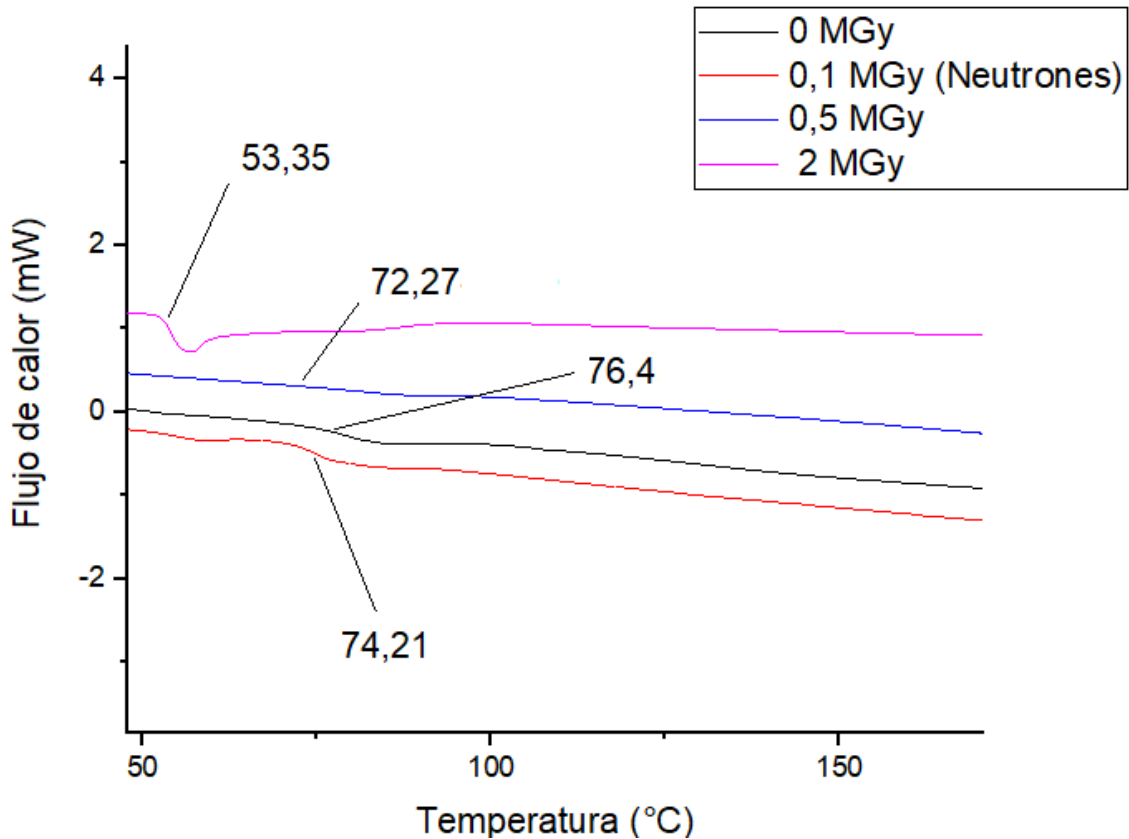


Figura 84: Temperatura de transición vítrea  $T_g$  de las probetas sin irradiar e irradiadas con neutrones a 0.1 MGy, fabricados con la segunda plancha

En la Figura 84, se muestran las curvas calorimétricas de las muestras fabricadas con la segunda plancha e irradiadas con gamma a 0.5 MGy y 2 MGy y con neutrones a 0.1 MGy. En esta, se observa un desplazamiento de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) hacia una temperatura cada vez menor conforme mayor es la dosis absorbida, indicando que la escisión es el proceso predominante en todos los casos.

En particular para la muestra irradiada con neutrones, esta ligera diferencia de  $T_g$ , respecto la muestra no irradiada, podría representar un comportamiento diferente a lo observado en la muestra fabricada con la primera plancha e irradiada a esta misma dosis (0.1 MGy) con gamma. Para la cual, la temperatura se mantuvo constante o con un muy ligero aumento respecto la muestra no irradiada indicando que una fuerte competencia entre la escisión y la reticulación, y donde este último, dada la ligera diferencia respecto la muestra no irradiada en ese caso, puede ser el proceso predominante.

Para las probetas irradiadas con gamma y con neutrones a 0.1 MGy, esta diferencia de comportamiento térmico después del envejecimiento, puede estar relacionado con la diferencia de tasa de dosis, la cual, para la muestra irradiada con neutrones es menor, dado que hay involucrado un tiempo exposición mayor, que permitiría, que una mayor cantidad de reacciones de oxidación tengan lugar en la resina, aseverando el daño que esta sufre consecuencia de la radiación.

Por otro lado, para muestra irradiada a 2 MGy, el desplazamiento de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), llega a ser bastante importante, 23 °C respecto a la muestra no irradiada. Lo cual cae en el punto medio de los cambios observados en las probetas irradiadas a 1 MGy y 5 MGy, que cambiaron aproximadamente 10°C y 35°C, respectivamente.

Por lo tanto, este desplazamiento de la  $T_g$  puede ser útil como una indicación del grado de daño que ha sufrido la resina, pero, además, porque limita la aplicación de estas resinas, en entornos radiactivos en los que puede haber importantes ciclos térmicos.

## **Termogravimetría**

En la Figura 85 se resumen las curvas termogravimétricas de las muestras de resina epoxi fabricadas con la primera plancha. En estas, se observa que cuando la resina es irradiada con 0.1 MGy el comportamiento es similar al de la resina sin irradiar (0 MGy) con una muy ligera disminución de la temperatura de degradación inicial (IDT) y aumento de la masa residual a 550 °C, que se podría relacionar a una ligera mejora de la estabilidad térmica.

Por otro lado, cuando la resina es irradiada a 1 MGy, la IDT es igual al de la resina no irradiada, aunque la masa residual a 550 °C disminuye significativamente. En las probetas irradiadas a 5 MGy y 10 MGy, se observa que la pérdida de masa empieza a una temperatura menor con respecto a la de la muestra no irradiada, de esta forma, la IDT es cada vez menor cuando la dosis absorbida es mayor, y la masa residual es reducida casi completamente a 550°C.

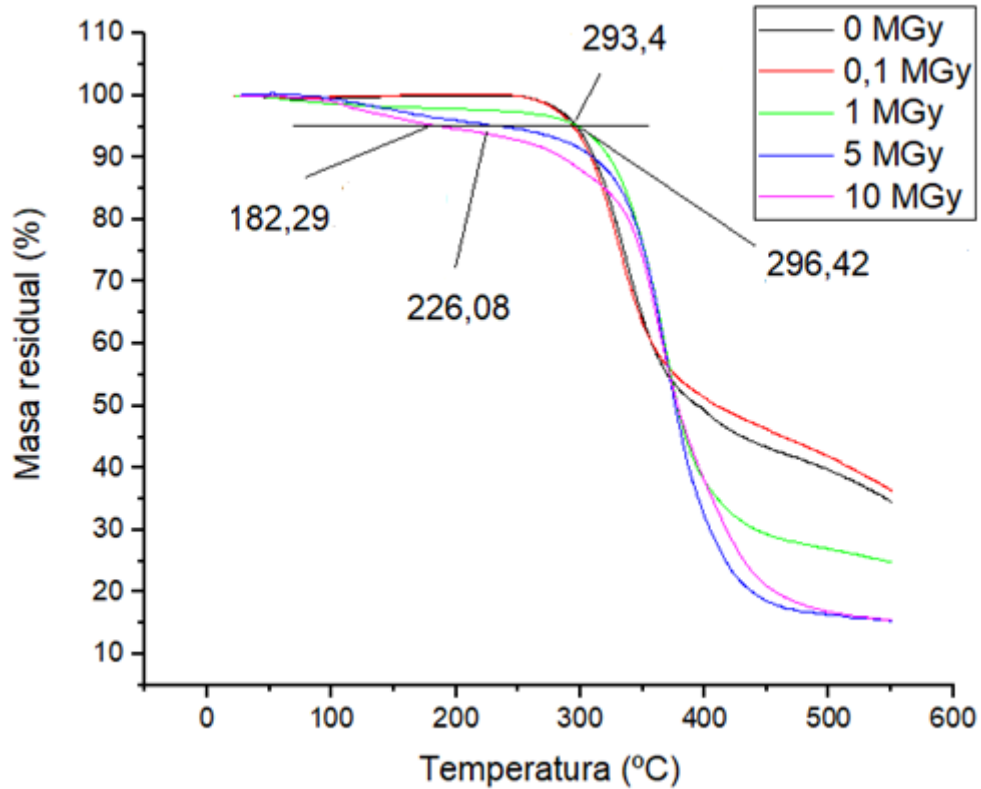


Figura 85: Termogramas de TGA para el DGEBA endurecida con polieteramina sin irradiar (0 MGy) y cuando es irradiado a dosis de 0.1 MGy, 1 MGy y 5 MGy

En la Figura 86, se muestran los picos que representan la temperatura máxima (T<sub>max</sub>), es decir, la temperatura donde el proceso de pérdida de peso sucede de manera acelerada y coincidente con el punto de inflexión en el proceso de degradación. Aquí se observa que la resina no irradiada y la irradiada a 0.1 MGy, poseen un T<sub>max</sub> menor que las probetas irradiadas a dosis mayores, donde:

$$T_{\text{Max } 1 \text{ MGy}} < T_{\text{Max } 10 \text{ MGy}} < T_{\text{Max } 5 \text{ MGy}}.$$

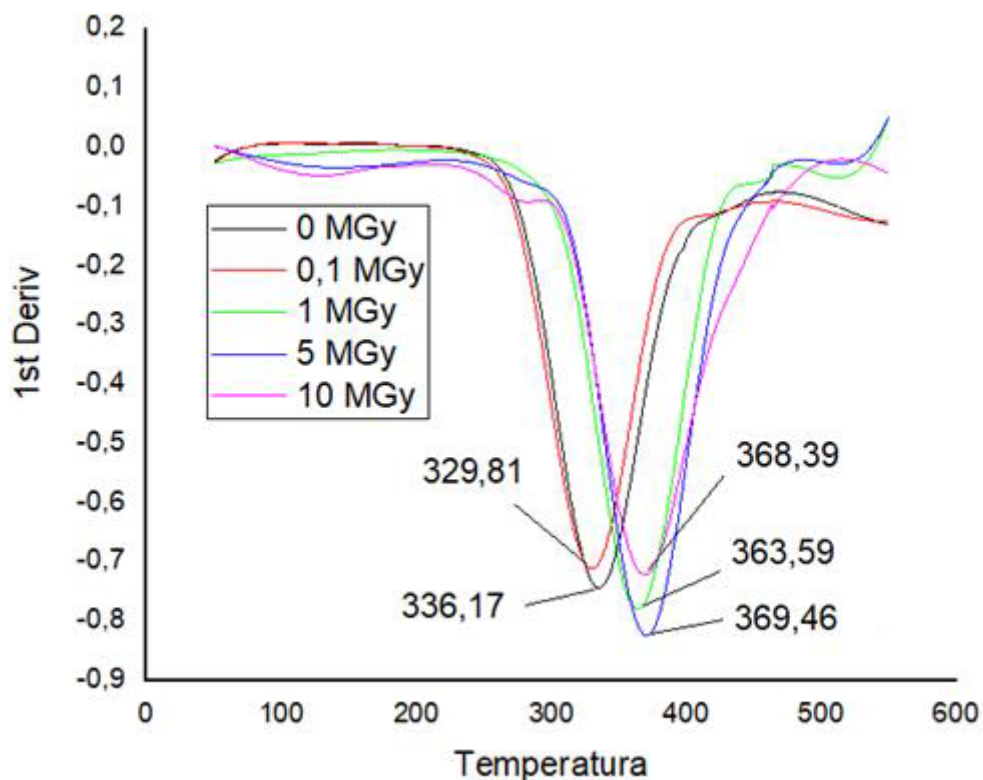


Figura 86: Derivada primera de las termogramas termogravimétricos para el DGEBA endurecida con polieteramina D-230 sin irradiar (0 MGy) y cuando es irradiado a dosis de 0.1 MGy, 1 MGy y 5 MGy

En la Figura 87 se muestra el TDA obtenido por el equipo en el proceso de formación del espectro termogravimétrico, que hace referencia a la potencia medida por el equipo. En esta se puede ver que para la resina no irradiada (0 MGy), la irradiada a 0.1 MGy y a 1 MGy, sobresalen dos picos principales, mientras en el resto de las resinas ensayadas no se destacan estos.

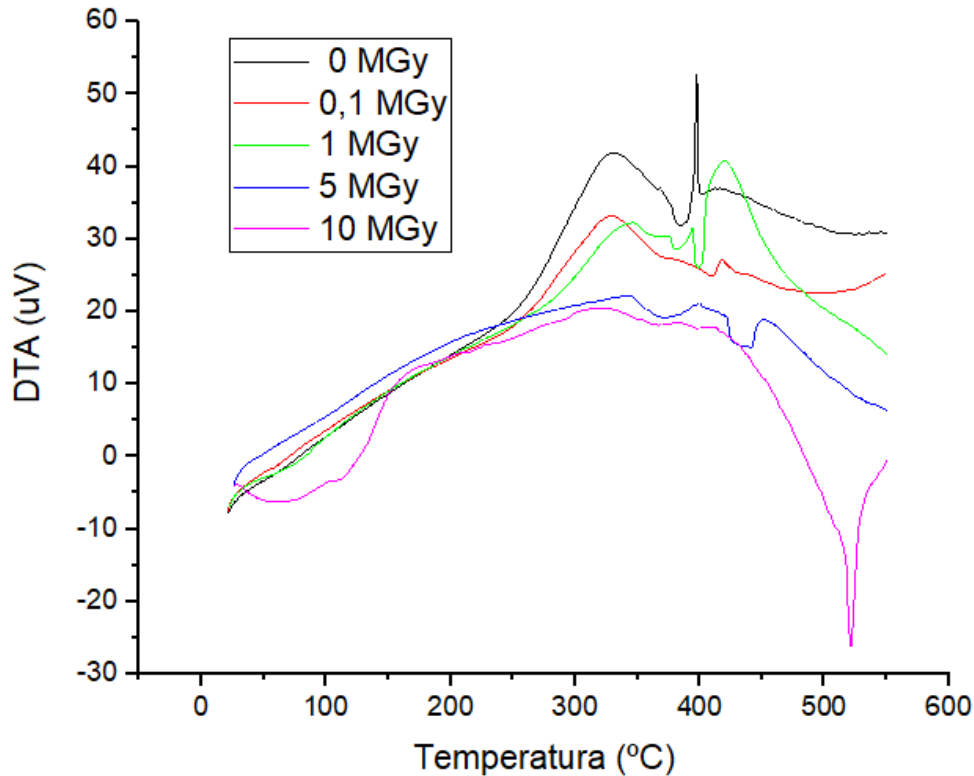


Figura 87: Termogramas de TDA para el DGEBA endurecida con polieteramina sin irradiar (0 MGy) y cuando es irradiado a dosis de 0.1 MGy, 1 MGy y 5 MGy

También, como se observa en la Figura 88 y se puede constatar en las Figuras 13, 14, 15 (correspondiente a la 88), 16 y 17 del Anexo 5, el segundo pico observable en el termograma de DMA, coincide con el final del proceso de pérdida de peso acelerada, por lo que es posible asociar este al desarrollo de otros procesos de descomposición que retrasan o inhiben el proceso de pérdida de peso y hacen que en particular, en las muestras no irradiadas (0 MGy) y la irradiada a 0.1 MGy, la  $T_{max}$  sea menor cuando se compara en general con las muestras de resinas que fueron irradiadas, así mismo puede ser la razón por la que la  $T_{max}$  de la muestra irradiada a 5 MGy es ligeramente mayor a la muestra irradiada a 1 MGy.

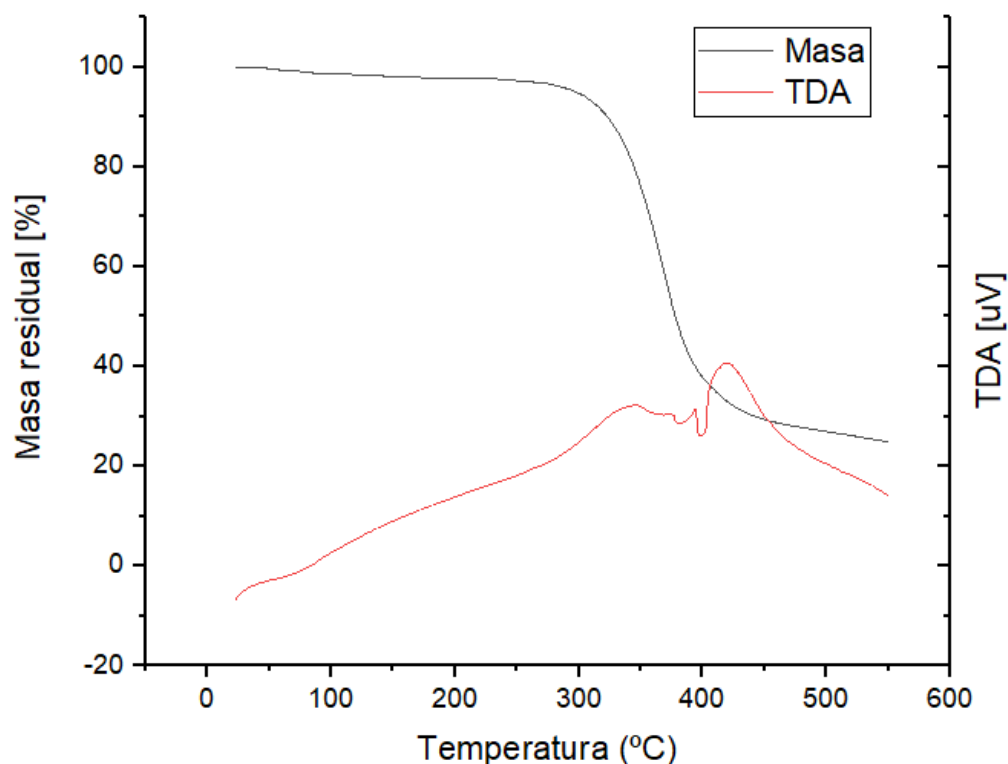


Figura 88: Termogravimetría de DGEBA + Polieteramina D-230 con una dosis absorbida de 1 MGy

De acuerdo a (Wu, Li, Huang, Huang & Li, 2013), el comportamiento observado se podría explicar teniendo en cuenta que en la muestra no irradiada y la irradiada a 0.1 MGy, el proceso de descomposición térmica consiste en una etapa con una pérdida principal entre los 350 °C y 550°C, debido a la degradación de la estructura de red, mientras, que en las resinas irradiadas a dosis mayores, tal como se observa en la Figura 85, el proceso de descomposición empieza antes de los 300 °C y se atribuye a la rotura del oligómero.

Según (Vivas, de Souto & Suarez, 2022), que estudiaron el comportamiento en resina de DGEBA (mezcla entre DER 324 y DER 383) endurecido con DEH 24 (TETA), cuando es sometido a tratamientos de envejecimiento térmico y por radiación, el proceso de pérdida de peso en general, sucede en dos etapas, la primera (entre 350-550 °C) asociada a la deshidratación y formación de una estructura poli aromática con dominios carbonosos (dominios turboestráticos) débilmente organizados en capas paralelas y, la segunda (entre 550 y 800 °C), una reacción termo oxidativa que produce una degradación carbonosa. La primera etapa coincide con lo observado por (Paterson-Jones, 1975) donde comenta que el agua al igual que los compuestos fenólicos, tales como el fenol, bisfenol A, isopropilfenol, etc., son los principales productos de degradación a temperaturas entre 300 y 350°C.

Estas etapas son coherentes a lo comentado por (van Krevelen, 1975) que dice que la pirólisis generalmente procede en dos etapas: una descomposición

primaria en el rango de 350° a 550°C; en donde, a menudo habrá ablandamiento del material y formación de neblina de alquitrán, donde frecuentemente se obtiene como residuo de pirólisis (semicoque); aunque, esto no sucede en la pirólisis de polímeros completamente alifáticos que están libres de halógeno y grupos -OH. Sin embargo, tampoco es necesario que se produzca un reblandecimiento, siempre que la sustancia de partida esté fuertemente reticulada o contenga grupos deshidrogenantes reactivos (-OH, =OH, haluro). Básicamente, la descomposición del material de partida polimérico en alquitrán y gas por un lado y carbón por el otro es una reacción de desproporción que conduce a fracciones ricas en hidrógeno y pobres en hidrógeno. Por encima de 550°C, a menudo habrá una segunda etapa de pirólisis, donde, el carbón primario de la primera etapa se carbonizará en un residuo de carbón final con la consiguiente formación de un gas muy rico en hidrógeno que termina en un rango de 800°C a 1000°C.

De acuerdo a (Vivas, de Souto & Suarez, 2022) dado que en la resina irradiada hay una competencia entre la escisión y reticulación de las cadenas, es probable que cuando la resina es irradiada a 0.1 MGy, sea este último (la reticulación), tal como también se evidencia con la Tg, el fenómeno predominante, que mejore el grado de curado de la resina, haga reaccionar las trazas de resina residual que quedó sin reaccionar, además de mejorar el grado de entrecruzamiento y por lo tanto mejore la estabilidad térmica de la resina.

Por otro lado, puede que en las muestras irradiadas a 1 MGy, 5 MGy y 10 MGy, la escisión sea el proceso predominante, que, coherente con los resultados de Tg, y de acuerdo a (Wu, Li, Huang, Huang & Li, 2013), es un indicador de que la resina ya ha sufrido una importante descomposición que disminuye el gasto energético para la rotura de enlaces y la formación de oligómeros que disminuyen la IDT, pero además, en concordancia con (Lee, Kim & Hwang, 2008) y (Kim, Im, Choi & Lee, 2010), la disminución de la IDT, con el aumento de la dosis absorbida puede atribuirse a los cambios estructurales de la red producto de las reacciones oxidación por difusión que dan lugar a la formación de peróxidos que aceleran el proceso de degradación. Esto último también acorde a lo observado por (Vivas, de Souto & Suarez, 2022), que no solo señalan que el proceso de envejecimiento por radiación está controlado por difusión, causando que la degradación sea principalmente superficial en las muestras irradiadas, sino que además, en estas, la pérdida de masa ocurre predominantemente en la primera etapa; lo que podría explicar porque en las sometidas a altas dosis, no se observa el desarrollo de la segunda etapa de degradación.

Como se muestra en la Figura 67 que incluye las curvas termogravimétricas de la muestra sin irradiar (A) y las irradiadas a 100 kGy (B) y 250 kGy (C) obtenidas por (Vivas, de Souto, & Suarez, 2022), el segundo proceso de descomposición empieza a una temperatura cercana a los 550 °C, correspondiente a la temperatura final del barrido realizado en este trabajo, por lo que esta segunda etapa de descomposición no se logra ver, pero explica el comportamiento mostrado por la muestra sin irradiar, y la irradiada a 0.1 MGy, para las cuales la

masa residual a 550°C es mayor que el resto de las muestras irradiadas a mayor dosis.

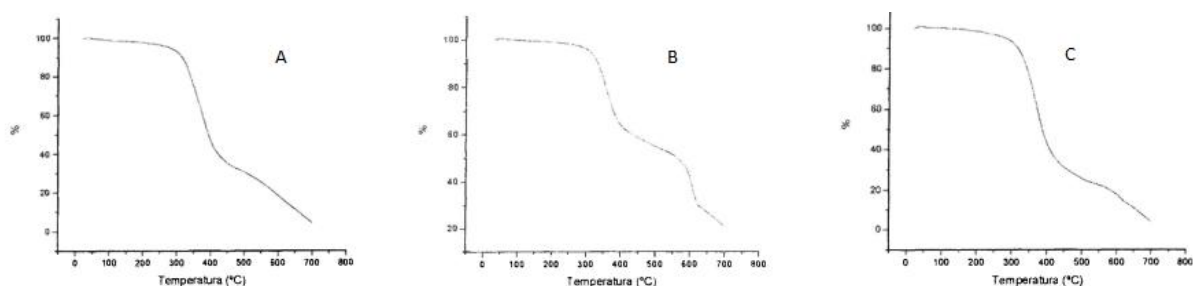


Figura 89: Termogramas de TGA para el sistema DGEBA + TETA, obtenidos por (Vivas, de Souto, & Suarez, 2022), para muestras sin irradiar (A), e irradiados a dosis de 100 kGy (B) Y 250 kGy ©

La causa por la cual, se desarrollan dos etapas en este tipo en este sistema epoxi (DER 383 + D-230) no es clara, pudiendo estar asociada a la presencia de elementos halógenos tales como el cloro y el bromo, que suelen actuar como retardantes de llama en los procesos de descomposición térmicos. El cloro presente en este sistema como producto residual de la formación de DGEBA a partir de la epiclorhidrina, mientras que el bromo puede haber aparecido a partir de la epibromohidrina o el tetrabromobisfenol A, ambos reactivos alternativos para la producción de DGEBA, y este último (tetrabromobisfenol A), comúnmente adicionado a las resinas comerciales como retardante de llama. Sin embargo, las concentraciones para obtener este efecto retardante suelen ser más altas que las observadas en esta resina, tal como se mostró en la espectroscopia mostrada en la Figura 113, y en el multicanal mostrado en las Figuras 69 y 70, donde en particular, la presencia de bromo no entra dentro del límite de detección de la espectroscopia, pero si es un producto importante de activación.

Por otro lado, como mencionan (Hwang & Jung, 2001) otra causa puede ser, que, en los polímeros libres de halógenos, la formación de carbón (carbonilla) puede limitar la producción de gases combustibles, disminuir la exotermia de la reacción de pirólisis, disminuir la conductividad térmica de los materiales en llamas y, en consecuencia, limitar la inflamabilidad de los materiales.

## Ensayos de tracción

Las curvas de tracción de las probetas fabricadas con la primera plancha, sin irradiar (0 Gy) se muestran en las Tablas 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 del Anexo 6. Tal como se representa en la Figura 90, es importante destacar, que la probeta 4 y 34 tienen un comportamiento diferente, ya que poseen un comportamiento plástico significativamente mayor al observado en el resto y al esperado para esta resina, ya que según la literatura, el comportamiento de esta resina es de

naturaleza frágil, lo que lleva a considerar la posible presencia de inhomogeneidades en el proceso de mezcla o en des uniformidades térmicas durante el proceso de curado, ya que pueden conducir a diferencias locales en la densidad de entrecruzamiento que podrían causar de este comportamiento.

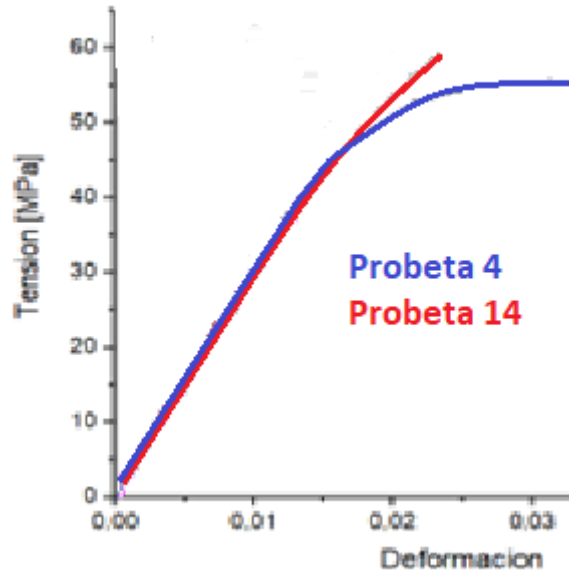


Figura 90: Representación del comportamiento observado en la probeta 4 y la probeta 14

Los valores de los parámetros obtenidos a través de las curvas de tracción para set de probetas sin irradiar fabricado con la primera plancha se corresponden bastante bien con aquellos obtenidos en la literatura para el mismo material, tal como se muestra en las Tabla 13 y 14.

Tabla 13: Resultados obtenidos de los ensayos mecánicos con las probetas fabricadas con la primera plancha de resina

Set	Módulo de Young's E (GPa)	Tensión de fluencia (MPa)	Tensión a rotura (Última) (MPa)	Deformación a rotura (Última) (%)	Sistema
0 MGy	3,29 ± 0,06	32,6 ± 1,71	54,3 ± 3,61	2,91 ± 1,2	DER 383 + D-230
0.1 MGy	3,79 ± 0,13	33,29 ± 5,77	50,34 ± 6,83	1,7 ± 0,46	DER 383 + D-230
1 MGy	4,16 ± 0,09	25,67 ± 9,02	28,7 ± 13,01	0,723 ± 0,363	DER 383 + D-230

<b>5 MGy</b>	-	-	2,31	-	<b>DER 383 + D-230</b>
--------------	---	---	------	---	----------------------------

Tabla 14: Resultados obtenidos de la literatura a 0 MGy

Literatura 0 MGy					
Set	Módulo de Young's E (GPa)	Tensión de fluencia (MPa)	Tensión a rotura (Última) (MPa)	Deformación a rotura (Última) (%)	Sistema
(Burton; Alexander; Klein; Garibay-Vasquez;Pe karik; Henkee, 2005)	3,28	-	52,4	2	Araldite GY-6010 + D-230
(Shan, Verghese, Robertson, &Reifsnider, 1999)	3,1 ± 0,2		51,2		Epon 828 + D-230
(Perchacz, Beneš, Zhigunov,Se rkis, & Pavlova, 2016)	2 ± 0,25		54 ± 1	10 ± 1	DER 332 + D-230
(Zhou, Movva, & Lee, 2008)	3,1 ± 1		69		Epon 828 + D-230
(Hertzberg, Manson, Connelly, & Hwang, 1985)	3,6		62	10	DER 331 + D-230
(Le, Kuan, Dai, Zaman, Luong, & Ma, 2011)	2,75 ± 0,1		57,1 ± 0,5		Araldite F + D-230
(Huang, & Chu, 1996)	2,74		47		DER 331 + D-230
(Zaman, Kuan, Meng, Michelmores, Kawashima, Pitt, Zhang, Gouda, Luong, & Ma, 2012)	2,692 ± 0,129		63,98 ± 2,14	5,31 ± 0,29	Araldite F + D-230

Como se observa en la Tabla 22 del Anexo 6, la probeta número 20 fue la única que se pudo ensayar a una dosis de 5 MGy, el resto de las probetas se encontraba en alto estado de degradación por lo que no fue posible ensayarlas. La intención de fijar el extensómetro, el ajuste de las mordazas o simplemente la manipulación y posicionamiento con respecto al eje de carga producía esfuerzos que llevaban a la fractura de estas.

De esta forma como se muestra en las Figuras 5 y 6 del Anexo 6, se hicieron varias modificaciones al sistema de ensayo, con la intención de inhibir o reducir esos esfuerzos que llevan a la fractura del material, el sistema de agarre mostrado en la Figura 7 de este Anexo fue el que hizo posible la evaluación de esta única probeta, aunque no fue posible obtener más información del ensayo más que la tensión a rotura y una idea de la deformación a rotura dada por el desplazamiento del cabezal.

A 10 MGy las probetas se encuentran en alto estado de degradación, por lo que no fue posible hacer ensayos mecánicos sobre ninguna de estas. Su simple manipulación llevaba a la fractura de estas tal como se observa en la Figura 8 del Anexo 6.

Como se observa en las Tablas 23, 24, 25 y 26 del Anexo 6, existe una importante dispersión de datos en las propiedades mostradas en la Tabla 13 (Módulo de Young, tensión de fluencia, tensión y deformación a rotura) para las probetas irradiadas, lo que conduce a que el valor de la desviación estándar de estas propiedades (Tabla 13) sea significativamente grande, con lo cual es difícil diferenciar si existe un algún cambio en estas propiedades consecuencia de la dosis de radiación gamma absorbida. Estos cambios son más importantes en la resina irradiada a 0.1 MGy, donde la competencia entre los procesos de escisión y reticulación llega a ser más marcada, tal como se observó previamente con los resultados de los ensayos térmicos, que parece mostrar un predominio de este último proceso.

Esta dispersión podría tratar de explicarse a través de la no uniformidad de dosis absorbida, ya que para cada probeta la tasa de dosis varía ligeramente de forma ascendente entre las posiciones 1 y 7 para cada altura de irradiación (A, B y C), tal como se observa en Tabla 1 del Anexo 4. Lo que, según (Simon, 1993), permitiría que las probetas de tasa de dosis más baja estén sometidas a una mayor difusión de oxígeno y, por tanto, más reacciones de los radicales libres con el oxígeno y produciendo más daño superficial por radiación.

Tal como se observa en las Tablas 45 y 46 del Anexo 6, la disminución conforme aumenta la dosis absorbida en la tensión y deformación a rotura de las posiciones 5 y 6, en particular, fue menor al resto de posiciones; lo que hace dudar que la no uniformidad en la tasa de dosis no sea completamente la causa de la dispersión.

Sin embargo, de acuerdo a las personas responsables la planta de irradiación (PISI), existen importantes variaciones de actividad entre los lápices de  $^{60}\text{Co}$  que conforman la fuente, que conducen a diferencias de actividad de hasta un orden

de magnitud, en distancias pequeñas (aprox. 2 cm). Por lo que, dado que las probetas son irradiadas tan cerca a estas grillas (7,5 cm, para tener altas tasas y alcanzar de forma rápida las dosis exigidas), la variación local de la tasa llega a ser significativa.

De esta forma, se recurre a herramientas estadísticas para el tratamiento, calificación y comparación de los datos obtenidos a través de los ensayos de tracción. Para esto, en primer lugar, se utilizó la Prueba de Tuckey como criterio de exclusión de datos atípicos, la cual, propone establecer un rango intercuartílico ( $IRC=Q3-Q1$ ), que al no depender de los valores extremos, permite prescindir de aquellos datos que excedan dicho intervalo ( $Atípico < Q1 - 1,5 \times IRC$  o  $Q3 + 1,5 \times IRC > Atípico$ ). Cabe mencionar, que esta regla nace como convención o acuerdo entre los estadísticos y no es una regla universal, pero sirve para identificar los datos que varían significativamente del promedio, ya que en el rango entre el primer y tercer cuartil suele caer el 50% de los datos adquiridos.

En las Tablas 49, 50, 51 y 52 del Anexo 6, se muestran los resultados de la aplicación de esta prueba, donde se observa, que no hay valores que salgan del rango definido, por lo que, de acuerdo con este método, no hay valores atípicos que pueden ser descartados.

La evaluación a través de métodos más robustos como la prueba de Grubbs, no es posible, dado que su aplicación no es recomendable en conjuntos muestrales de 6 o menos (caso de algunas mediciones donde ha fallado el extensómetro, por ejemplo), ya que, al ser un método iterativo en donde cada valor atípico se evalúa y se elimina a la vez hasta no detectar más, como consecuencia de múltiples iteraciones, se puede cambiar las probabilidades de detección, y etiquetar la mayoría de los puntos como valores atípicos.

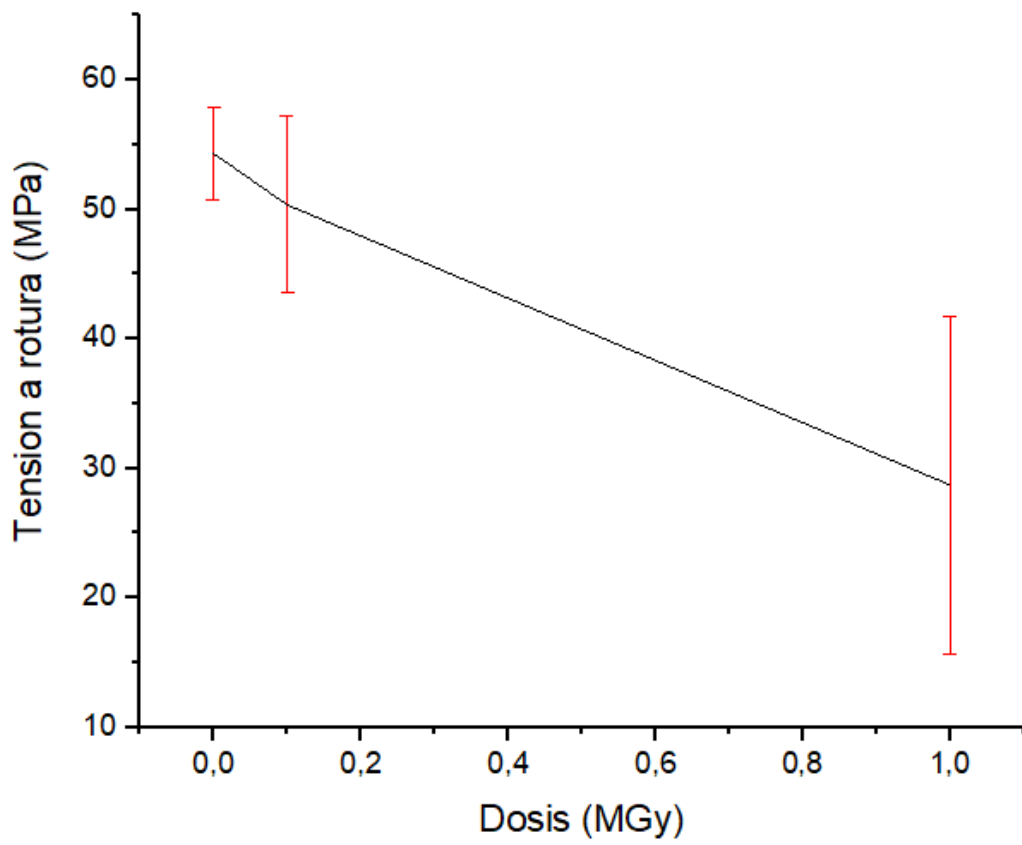


Figura 91: Tensión a rotura vs dosis absorbida para DGEBA endurecida con polieteramina D-230 (Primera plancha de resina)

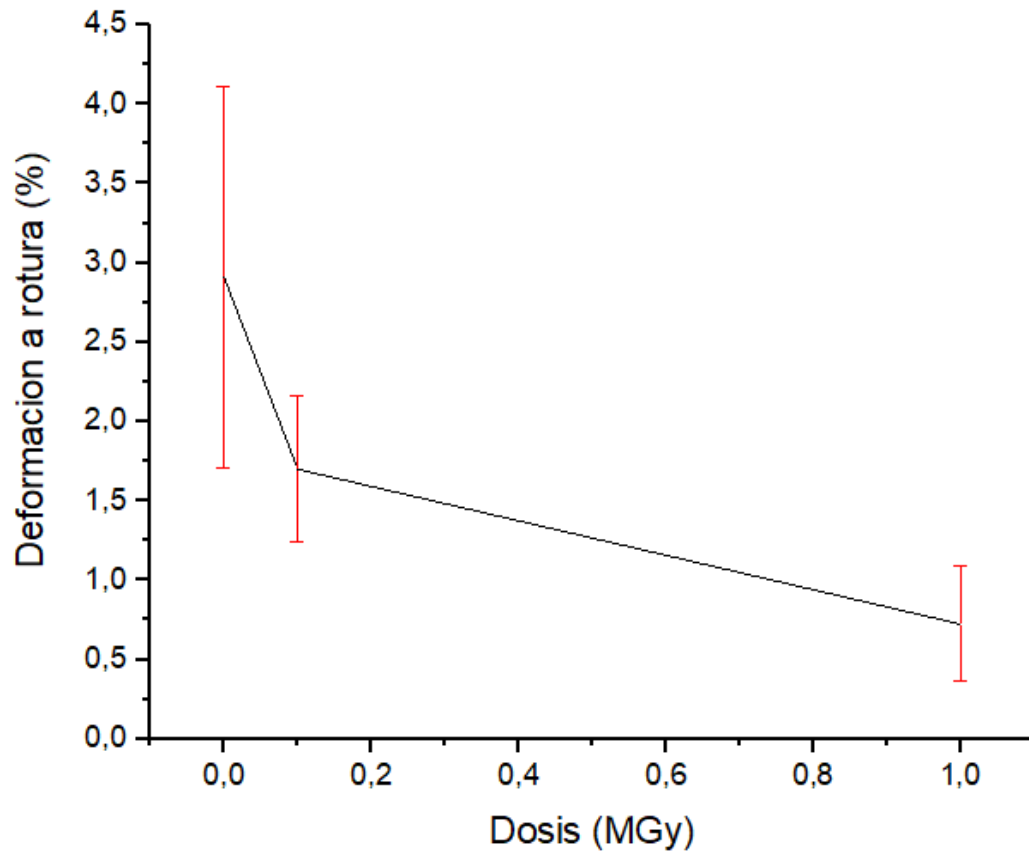


Figura 92: Deformación a rotura vs dosis absorbida para DGEBA endurecida con polieteramina D-230 (Primera plancha de resina)

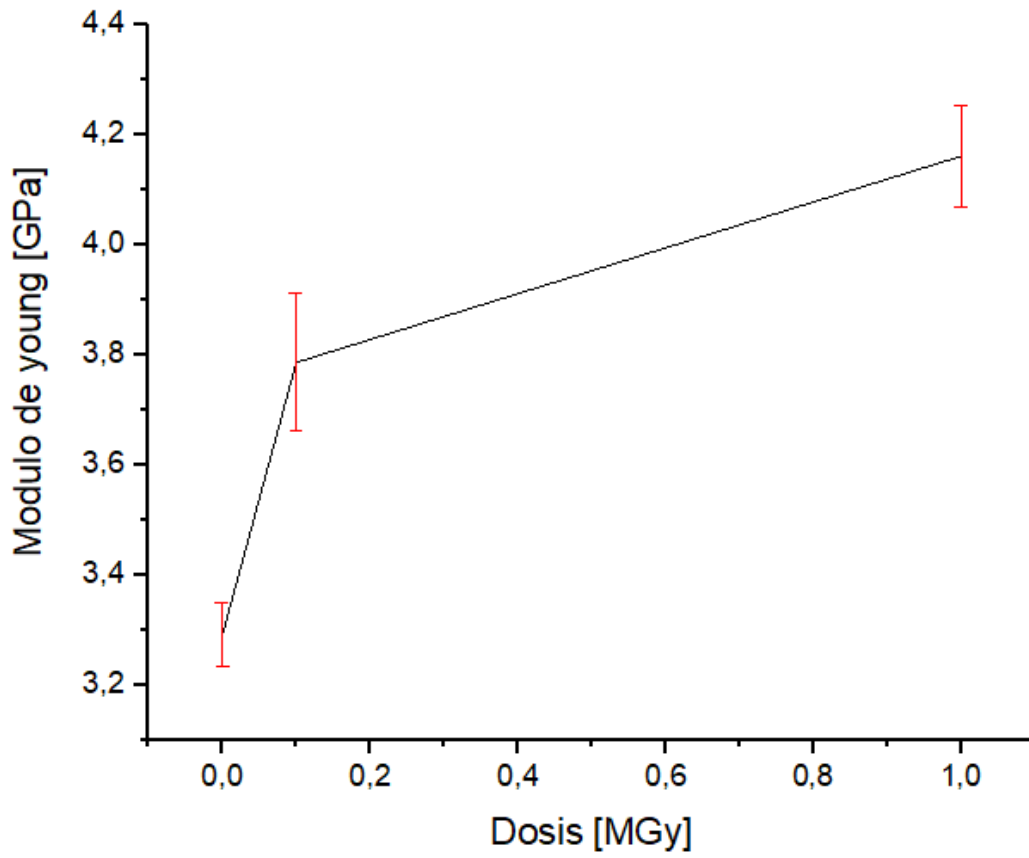


Figura 93: Modulo de Young vs dosis absorbida para DGEBA endurecida con polieteramina (Primera plancha de resina)

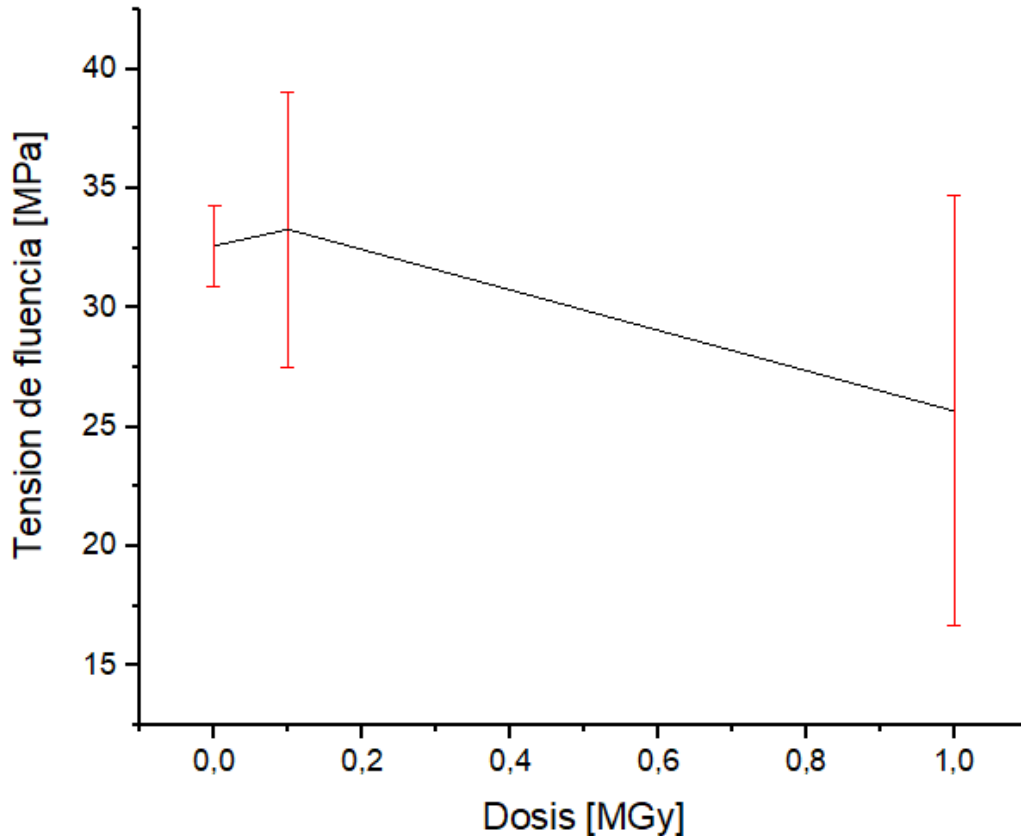


Figura 94: Tensión de fluencia vs dosis absorbida para DGEBA endurecida con polieteramina (Primera plancha de resina)

En las Figuras 91, 92, 93 y 94 se muestra cómo cambia la tensión y deformación a rotura, además del módulo de Young y la tensión de fluencia en función de la dosis absorbida, sin embargo, como se mencionó antes, debido al enorme valor de desviación estándar no es posible asegurar si hay cambios significativos en estas propiedades como consecuencia de la radiación. De esta forma, se hace uso de la prueba t de Student, que compara las medias de dos series de mediciones realizadas sobre las mismas unidades estadísticas.

Este método requiere que los datos posean una distribución normal, lo cual, según las observaciones de (Nishijima & Okada, 1978), al ensayar una gran cantidad de probetas de compresión, de un epoxi a base de Bisfenol A, concluyó que, las distribuciones de las probetas no irradiadas y con dosis absorbida de  $10^7$  rad (0.1 MGy) pueden considerarse distribuciones normales, mientras que las probetas con dosis absorbidas de  $10^8$  rad (1 MGy) no siguen esta distribución.

Para corroborar esto se realizó la prueba de normalidad Shapiro-Wilk, que plantea la hipótesis nula en que una muestra proviene de una distribución normal. Esta prueba evalúa este supuesto, a través del cálculo del estadístico W (W es una probabilidad por lo que está entre 0 y 1) a partir de las diferencias de las observaciones previamente organizadas de menor a mayor (primero con último, segundo con primero, etc.), las medias y la covariancia de la muestra. La hipótesis nula se rechazará si W es demasiado pequeño, pero dado que se puede calcular p, si el p-valor es menor a alfa (nivel de significancia, 0.05 en este

caso) entonces la hipótesis nula es rechazada (se concluye que los datos no vienen de una distribución normal). Si el p-valor es mayor a alfa, se concluye que no se puede rechazar dicha hipótesis. Los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 53 del Anexo 6, donde se observa que para todos los datos el p-valor es mayor que alfa, por lo que los datos tienden a seguir una distribución normal.

La prueba t de Student también requiere que las varianzas de las muestras independientes a comparar sean iguales, ya que para el cálculo del estadístico t ((diferencia de promedios entre grupos) / (error estándar de la diferencia)), además de los grados de libertad, requiere el cálculo de la varianza combinada (error estándar de la diferencia= f(varianza combinada)). Sin embargo, si las varianzas son diferentes no hay impedimento, ya que se puede tomar el error estándar de cada grupo por separado, y a partir de esto estimar el error estándar global de la diferencia entre medias. Además de usar fórmulas más complejas para el cálculo de los grados de libertad (uso de software).

Por lo tanto, para determinar si las varianzas son iguales o diferentes se usaron las pruebas F de Fisher y Bartlett, métodos utilizados también por (Nishijima & Okada, 1978), en el tratamiento estadístico de sus observaciones. Ambas pruebas son sensibles a las desviaciones de la normalidad, pero como se observó previamente, puede ser aplicado con tranquilidad, según los resultados de la prueba de Shapiro-Wilk.

Al ser pruebas de hipótesis, ambas pruebas están sujetas a un estadístico que valida o refuta, como hipótesis, si las dos varianzas son iguales, para lo cual, si el valor de este estadístico, que puede ser llevado a ser un p-valor, es mayor que el valor de significancia escogido (0.05), se valida la hipótesis, caso contrario se rechaza y se toma una hipótesis alternativa, es decir, las varianzas tienen alguna diferencia.

Los resultados obtenidos calculados con el software XLSTAT se muestran en las Tablas 54 y 55 del Anexo 6, en estas se puede ver una correlación entre ambas pruebas, siendo, el módulo de Young entre las probetas de 0 y 1 MGy, el único dato que no corresponde entre ambos métodos, ya que la prueba F de Fisher considera las varianzas iguales, a partir de una ligera diferencia con respecto al valor de significancia, y la prueba de Bartlett rechaza esta hipótesis. Por lo que, usando la prueba de Levene con la mediana sobre esta propiedad, tal como se muestra en la Tabla 56 del Anexo 6, se llega a un acuerdo, dándole la razón al resultado obtenido con la prueba de Bartlett.

En los resultados mostrados en las Tablas, también se observa que la varianza de la tensión de rotura aumenta como consecuencia del envejecimiento, de esta forma:

$$\sigma_{0 \text{ MGy}}^2 < \sigma_{0.1 \text{ MGy}}^2 < \sigma_{1 \text{ MGy}}^2.$$

El módulo Young también muestra un aumento de la varianza para las probetas irradiadas :

$$\sigma_{0\text{ MGy}}^2 < \sigma_{0.1\text{ MGy}}^2 = \sigma_{1\text{ MGy}}^2$$

Por otro lado, tanto la deformación a la rotura como la tensión de fluencia muestran el siguiente comportamiento:

$$\sigma_{0\text{ MGy}}^2 = \sigma_{0.1\text{ MGy}}^2 ; \sigma_{0\text{ MGy}}^2 \neq \sigma_{1\text{ MGy}}^2 \text{ y } \sigma_{0.1\text{ MGy}}^2 = \sigma_{1\text{ MGy}}^2$$

Lo cual puede explicarse considerando que el valor de la varianza para las probetas irradiadas a 0.1 MGy se ubica en el medio de la varianza de las no irradiadas y aquellas irradiadas a 1 MGy, por lo su diferencia respecto a cada extremo no representa una diferencia significativa, desde el punto de vista estadístico, pero al comparar los extremos si existe una diferencia clara.

De esta forma se puede afirmar que:

$$\sigma_{0\text{ MGy}}^2 > \sigma_{1\text{ MGy}}^2 \text{ y } \sigma_{0\text{ MGy}}^2 < \sigma_{1\text{ MGy}}^2$$

Para la deformación a rotura y la tensión de fluencia respectivamente.

También vale aclarar que en todos los casos se observa un marcado aumento de la varianza (error), entre las probetas no irradiadas e irradiadas, en función de la dosis absorbida y relativo a la sensibilidad de propiedad a las condiciones de ensayo.

Al realizar las pruebas t para cada una de las propiedades mecánicas, cabe mencionar que para el par de muestras que no cumplen con la igualdad de varianzas, el software utilizado (XLSTAT), aproxima los grados de libertad con la fórmula de Welch-Satterthwaite y estima el t crítico utilizando la aproximación de Cochran-Cox. De esta forma se tienen los valores que se muestran en la Tabla 57 del Anexo 6, donde, se observa que no hay una diferencia significativa, desde el punto de vista estadístico, para la tensión de rotura de las probetas no irradiadas (0 MGy) y aquellas irradiadas a 0.1 MGy, mientras si hay una diferencia, tanto para las no irradiadas (0 MGy) como las irradiadas a 0.1 MGy, cuando son comparadas con las de 1 MGy.

De esta forma:

$$\mu_{0\text{ MGy}} = \mu_{0.1\text{ MGy}} > \mu_{1\text{ MGy}}$$

También, de acuerdo con esta Tabla, se puede afirmar que no hay cambios significativos, desde el punto de vista estadístico, en la tensión de fluencia entre las probetas no irradiadas y aquellas irradiadas a 0.1 MGy y 1 MGy, de forma que:

$$\mu_{0\text{ MGy}} = \mu_{0.1\text{ MGy}} = \mu_{1\text{ MGy}}.$$

Por otro lado, desde el punto de vista estadístico se puede afirmar que hay cambios tanto en la deformación a rotura como en el módulo de Young con el aumento de la dosis absorbida, de esta forma, se observa que la deformación varía de forma descendente con el aumento de dosis:

$$\mu_{0\text{ MGy}} > \mu_{0.1\text{ MGy}} > \mu_{1\text{ MGy}}$$

Mientras el módulo de Young lo hace de manera ascendente:

$$\mu_{0 \text{ MGy}} < \mu_{0.1 \text{ MGy}} < \mu_{1 \text{ MGy}}$$

Los cambios observados en las propiedades mecánicas y térmicas como consecuencia de la irradiación se pueden explicar a través de las reacciones de reticulación y escisión que tienen lugar en el interior del material, las cuales, según (Netravali & Manji, 1991) se asocian a la rotura de los enlaces de las cadenas laterales y principales respectivamente. En particular, la reticulación se asocia con la reconfiguración de estos enlaces laterales, por lo que hay un aumento en el peso molecular promedio, mientras que la escisión se asocia con la reducción de esta propiedad.

Cuando un epoxi es irradiado ambas reacciones suceden de manera simultánea, de forma que hay una competencia, que involucra un reordenamiento estructural y molecular del material, y, por lo tanto, dificulta atribuir que el comportamiento del material se deba al predominio de una reacción en particular.

No obstante, según (Netravali & Manji, 1991), los polímeros en donde se observa una reducción de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y una degradación de las propiedades mecánicas, están dominados por la escisión; lo que podría asociarse en parte a lo observado en este caso, donde la  $T_g$  disminuye al igual que la tensión a rotura, caso de las resina fabricada con la primera plancha e irradiadas a 1 MGy, pero que no explica bien el aumento del módulo de Young, que según (Nishijima & Okada, 1978) y (Chen, Zhao, Zhang, Wu, Huang, Liu & Wang, 2019), debe disminuir cuando la escisión domina. Pero que, de acuerdo a estos últimos (Chen, Zhao, Zhang, Wu, Huang, Liu & Wang, 2019), en los que se coincide en la disminución de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) pero no en disminución de la tensión de rotura, ya que para ellos la tensión a rotura aumenta hasta un umbral debido a la heterogeneidad espacial del entrecruzamiento, el aumento del módulo de Young podría derivarse de los efectos posteriores a la irradiación, es decir, el envejecimiento físico a largo plazo que acelera el fenómeno de oxidación superficial, donde las aminas y los productos que contienen carbono oxidado pueden generar abundantes enlaces de hidrógeno para construir una red de reticulación física y dar como resultado el aumento del módulo elástico.

Lo anterior, aunque ayuda a explicar el por qué pasan las cosas, se queda algo corto en explicar el cómo pasan, de esta manera, es necesario un mecanismo al que se pueda hacer una atribución fenomenológica de los efectos particularmente observados, que involucre, tanto la escisión como la reticulación de las cadenas como parte de un proceso mucho más complejo que implique los cambios físicos y químicos que sufre la resina como consecuencia de la interacción con la radiación.

Por lo tanto, con la intención de ir más profundo respecto a esto último, se propone (sin una validación total), que lo observado dentro de esta resina epoxi, además de estar asociado a la escisión y reticulación de las cadenas, entendida esta última como interacción química, podría involucrar un mecanismo

semejante a la anti-plastificación interna. Fenómeno que sufren los polímeros a los que se agrega un aditivo de bajo peso molecular (llamado anti-plastificante o endurecedor) y que como consecuencia de esto, sufre un endurecimiento (aumento de la rigidez), un fortalecimiento y la disminución de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

Según (Jackson, & Caldwell, 1967), el mecanismo de este fenómeno es complejo e involucra la combinación de varios factores como son: la reducción del volumen libre del polímero, la interacción entre los grupos polares del polímero y del anti plastificante y una acción de rigidez física debida a la presencia de moléculas rígidas de anti plastificante adyacentes a los grupos polares del polímero. Todo esto coherente con la reticulación física, previamente discutida por (Chen, Zhao, Zhang, Wu, Huang, Liu, & Wang, 2019) como causa del aumento del módulo de Young.

Según (Pandini, Bignotti, Baldi & Sartore, 2016), la anti-plastificación, es particularmente importante en las redes de epoxi, ya que puede ser promovido no solo por aditivos específicos de bajo peso molecular, sino también por cambios en la estructura de la red, como se obtiene en presencia de sistemas no estequiométricos o parcialmente reaccionados, o cuando se usa una monoamina como extensor de cadena. Por lo tanto, es posible que exista un efecto de auto-anti-plastificación, producto de las reacciones de escisión y reticulación, que conducen al reordenamiento estructural y químico, generando no solo compuestos de bajo peso molecular, sino también, rígidos y polares, características que según (Jackson, & Caldwell, 1967), son necesarias en ambos, polímero (resina) y anti plastificador (productos de escisión), para que ocurra este fenómeno. Así mismo, es probable que estos productos, se ubiquen en los espacios entre las cadenas del polímero y pueden interaccionar con estas, restringiendo o inhibiendo el movimiento segmentario, lo que en particular podría explicar la disminución del volumen libre, asociado con la disminución de  $T_g$ , y el aumento de la rigidez, asociado con el aumento del módulo y la disminución de la deformación a rotura.

Por otro lado, la disminución de la tensión a rotura quedaría explicada a través del predominio de la escisión, que conduce a la ruptura de los enlaces en las cadenas principales y evita que haya un fortalecimiento, producto de la interacción de estas cadenas con las laterales (reticulación), así como con los anti plastificantes (productos de escisión) ubicados entre estas.

Esto último, ya que, según (Jackson, & Caldwell, 1967), cuando tanto el polímero como el aditivo (las moléculas producto de la escisión) consisten en moléculas rígidas, es posible que el aditivo endurezca el polímero pero no lo refuerce, lo que puede ocurrir cuando el polímero o el aditivo no son suficientemente polares, ya que la acción fortalecedora puede deberse a la interacción entre los grupos polares del anti plastificante y los del polímero, pero además, si las moléculas polares del aditivo son gruesas, separan demasiado las cadenas de polímero e interfieren con las fuerzas de atracción entre las cadenas.

De esta forma, este efecto podría asignar un mecanismo que describa los cambios observados en este trabajo, sin embargo, no es posible hablar con total certeza y se requeriría hacer una mayor cantidad de ensayos, en particular de DMA, con los cuales, a través del ensanchamiento o reducción del pico de relajación  $\beta$ , es posible corroborar que el comportamiento observado se puede asociar a este fenómeno, en este sistema, resina y endurecedor en particular (trabajo futuro).

En la Tabla 15 se resumen los resultados obtenidos en los ensayos de tracción realizados sobre las probetas fabricadas con la segunda plancha. La idea con la fabricación de esta, era la de complementar las curvas de degradación de las propiedades mecánicas en función de la dosis absorbida, con la adición de más puntos que permitieran visualizar el comportamiento que muestra el material cuando es expuesto a radiación ionizante, además de comparar el comportamiento de este cuando es expuesto a dos tipos de radiación diferente con misma cantidad de energía absorbida por unidad de masa (dosis), 0.1 MGy con gamma y con neutrones.

Sin embargo, tal como se observa entre las Tablas 23 a 44 del Anexo 6, el comportamiento observado en las probetas fabricadas con la segunda plancha es diferente a las fabricadas con la primera, mostrando un comportamiento mucho más plástico, con la presencia de un máximo de tensión correspondiente al punto donde inicia la estricción de la sección transversal al eje de carga. La Figura 95, trata de ejemplificar esta diferencia al comparar el comportamiento observado entre la probeta 19 fabricada con la Primera plancha e irradiada a 1 MGy y la probeta 10 fabricada con la Segunda plancha e irradiada a 2 MGy.

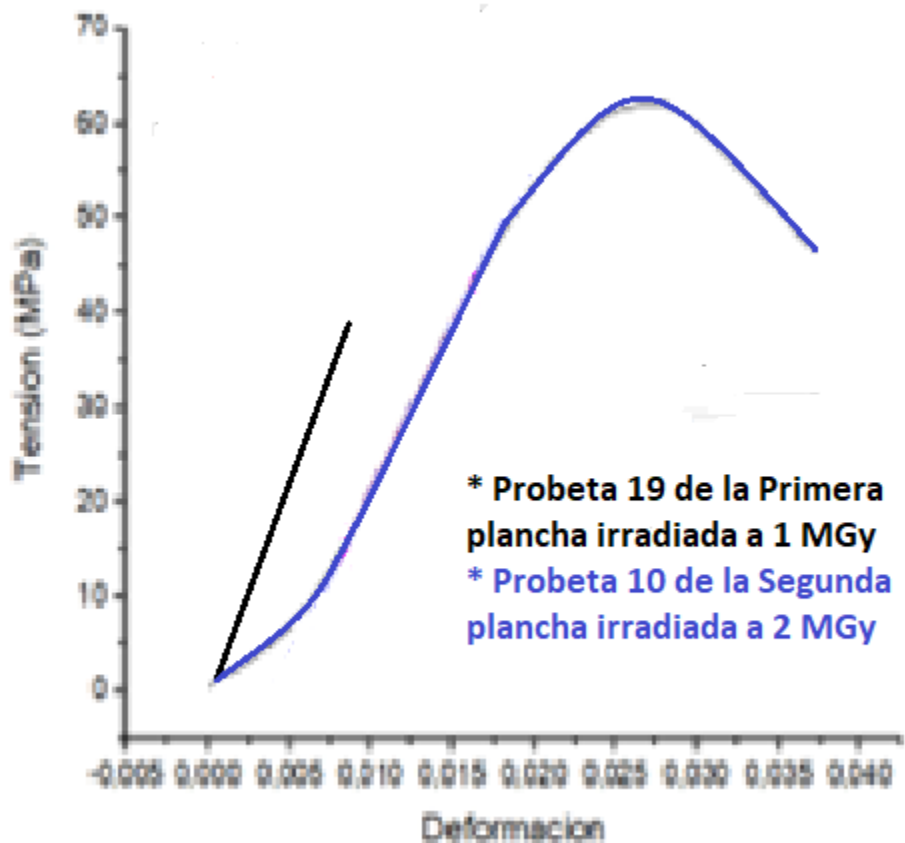


Figura 95: Comparación de las curvas de tracción de la probeta 19 fabricada con la Primera plancha y la probeta 10 fabricada con la Segunda plancha

La presencia de este punto permite a la resina resistir grandes esfuerzos sin llegar a la rotura, por lo que, la resistencia a la radiación del material es mejor en las probetas fabricadas con la segunda plancha; lo que hace, que los resultados de los ensayos no sean congruentes con la tendencia que se venía observando. Por lo que los puntos obtenidos en esta curva no son complementarios a los obtenidos con los ensayos realizados sobre las probetas fabricadas con la primera plancha.

La razón por la cual hay diferente comportamiento mecánico en las probetas fabricadas con la segunda plancha respecto la primera, no es clara, ya que para la fabricación de la segunda plancha se siguió el mismo procedimiento utilizado en la primera, usando la misma relación de mezcla, 100/33, con el mismo ciclo de curado tal como se observa en la Figura 60. Por lo que se procedió a averiguar con el proveedor, según el cual, en ambos casos se trata del mismo sistema, de resina y endurecedor (DER 383 y Jeffamine D-230), con el mismo productor, Olin y Huntsman respectivamente.

En las Figuras 9, 10, 11 y 12 del Anexo 5, se muestran las curvas calorimétricas obtenidas por DSC, donde no se observa la presencia de ningún pico asociado a la entalpía residual de un curado incompleto, aunque, se observa que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), es menor a la obtenida

anteriormente, 78 °C respecto los 90°C obtenido en la primera plancha, por lo que la diferencia de comportamiento podría estar asociada a la presencia de algún aditivo (plastificante) o diluyente, aunque también a un inadecuado mezclado estequiométrico, del cual, aunque se utilizó la misma relación de mezcla, el mezclado se realizó subjetivamente de manera manual hasta que la viscosidad de la mezcla parecía uniforme en todo el recipiente.

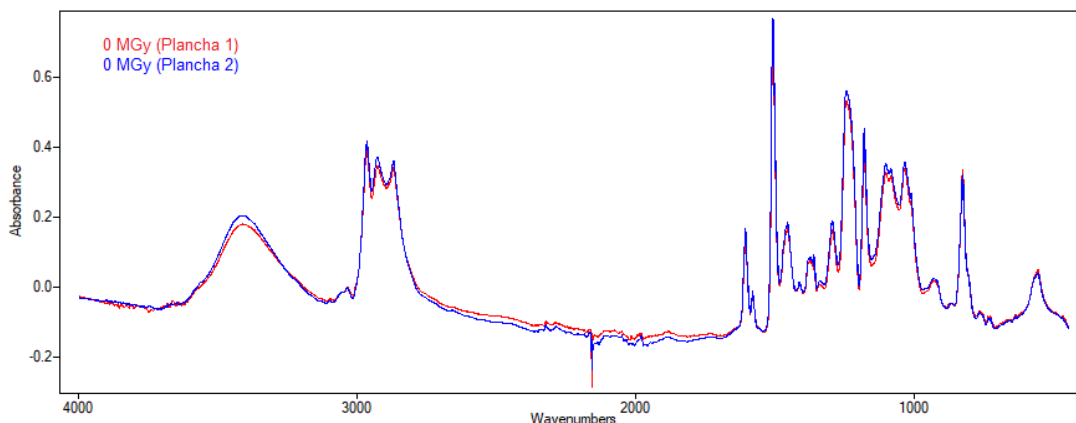


Figura 96: Espectro de FTIR, de probetas sin irradiar fabricadas con la primera plancha y la segunda plancha de resina en la longitud de onda entre 450  $\text{cm}^{-1}$  y 4000  $\text{cm}^{-1}$

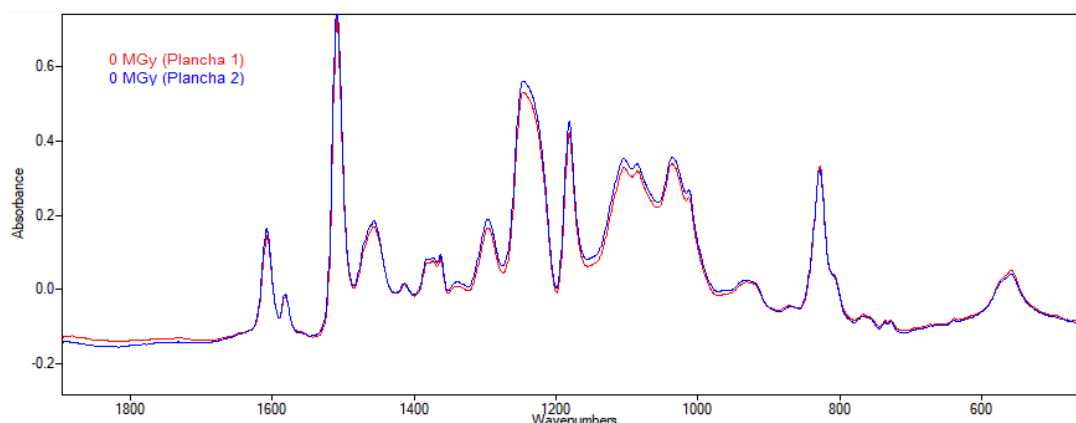


Figura 97: Espectro de FTIR, de probetas sin irradiar fabricadas con la primera plancha y la segunda plancha de resina en la longitud de onda entre 500  $\text{cm}^{-1}$  y 1900  $\text{cm}^{-1}$

Sin embargo, como se muestra en las Figuras 96 y 97, al comparar los espectros de FTIR obtenidos con muestras de ambas planchas, no se observan diferencias significativas entre ambos espectros, son casi coincidentes, sin la presencia de otros picos que puedan ser asociados a la presencia de otras especies (aditivos, diluyentes o humedad) que hayan podido estar presentes en la resina o hayan podido ingresar en algún componente como producto del envejecimiento que este haya sufrido.

Lo que también lleva a considerar que puede haber diferencias entre el número de equivalentes epoxi o amina, que conducen a que la relación

estequiométrica utilizada no sea válida, o que el largo de las cadenas que componen cada componente sea diferente, lo que, en función de la rigidez o la flexibilidad de las moléculas constituyentes, además de las interacciones que pueden desarrollarse con las cadenas adyacentes, puede influir en el comportamiento térmico y mecánico, al mejorar el movimiento relativo entre estas, lo que puede ser la causa de la disminución de la Tg, tal como se observó en la Figura 84.

*Tabla 15: Resultados obtenidos de los ensayos mecánicos con las probetas fabricadas con la plancha de resina 2*

<b>Set</b>	<b>Módulo de Young E (GPa)</b>	<b>Tensión de fluencia (MPa)</b>	<b>Tensión a rotura (Última) (MPa)</b>	<b>Deformación a rotura (Última) (%)</b>	<b>Tensión máxima [MPa]</b>
<b>0 MGy</b>	3,01 ± 0,35	46 ± 5,66	57,06 ± 6,36	6,1 ± 2,7	64,95 ± 0,79
<b>0.5 MGy</b>	3,34 ± 0,16	39,5 ± 2,18	46,69 ± 2,47	5,6 ± 1	59,1 ± 1,65
<b>2 MGy</b>	3,56 ± 0,32	40,78 ± 2,38	39,23 ± 17,79	2,9 ± 1,5	63,03 ± 1,53

Volviendo a los resultados mostrados en la Tabla 15, es importante mencionar que solo se dispuso de dos probetas de blanco (0 MGy), ya que se esperó el mismo comportamiento que las fabricadas con la primera plancha, es decir, el mismo nivel de rigidez.

Por este motivo, con el fin de tener un valor en las propiedades mecánicas de las probetas sin irradiar fabricadas con la segunda plancha, además de incluir la información obtenida en la primera, se hizo uso de la información obtenida de la literatura para resinas con el mismo número de CAS y el mismo endurecedor, mezcladas en proporciones estequiométricas, tal como se muestra en la Tabla 14.

Esta es la razón de la gran dispersión que presentan los resultados de las probetas sin irradiar, representado por el valor de desviación estándar en las propiedades mecánicas de tracción mostradas en la Tabla 15, aunque, a su vez, también permite que la tensión a rotura, deformación rotura y el módulo de Young no tengan diferencias desde el punto de vista estadístico cuando se compara con la primera plancha, tal como muestra la Tabla 74 del Anexo 6.

Como se muestra en la Tabla 68 del Anexo 6, todas las propiedades mecánicas de las probetas irradiadas con gamma en esta segunda plancha siguen una distribución normal. Sin embargo, en las probetas irradiadas con neutrones a una dosis de 0.1 MGy, particularmente, la deformación a rotura no sigue esta distribución.

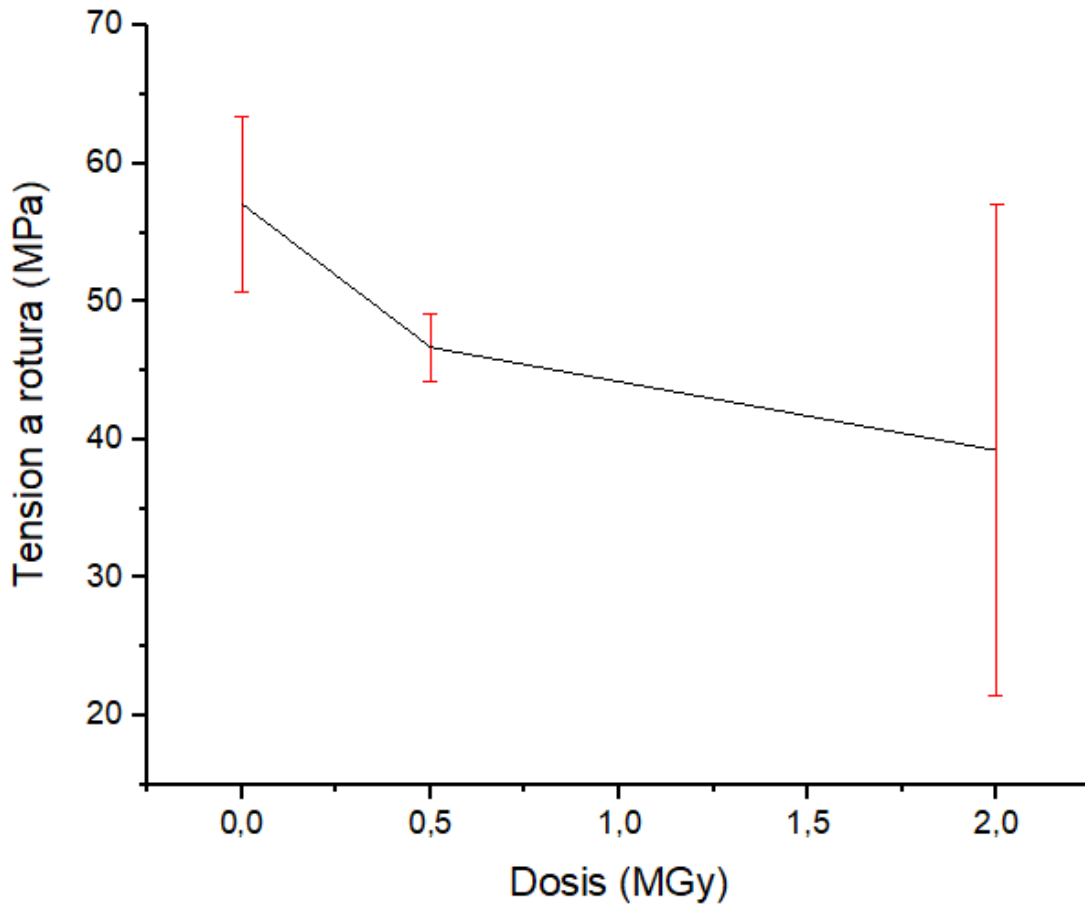


Figura 98: Tensión a rotura vs dosis absorbida para DGEBA endurecida con polieteramina D-230 (segunda plancha)

En la Figura 98 se observa la variación de la tensión a rotura con la dosis para las probetas fabricadas con la segunda plancha e irradiadas con gamma. En esta se observa una tendencia donde, conforme aumenta la dosis, la tensión a rotura disminuye. Sin embargo, de acuerdo la Tabla 69 y 70 del Anexo 6, se puede afirmar que la dispersión de los datos es baja a 0.5 MGy, mientras que aumenta significativamente cuando la dosis absorbida es 2 MGy:

$$\sigma_{0.5\text{ MGy}}^2 < \sigma_{0\text{ MGy}}^2 < \sigma_{2\text{ MGy}}^2$$

Según la Tabla 71 de este mismo Anexo se observa que:

$$\mu_{0\text{ MGy}} > \mu_{0.5\text{ MGy}} = \mu_{2\text{ MGy}}$$

Es decir, hay una disminución de la tensión a rotura cuando las muestras son irradiadas, sin embargo, no hay cambios significativos en la tensión de rotura desde el punto de vista estadístico cuando aumenta la dosis absorbida. Lo cual parece ser consecuencia de la dispersión de los datos.

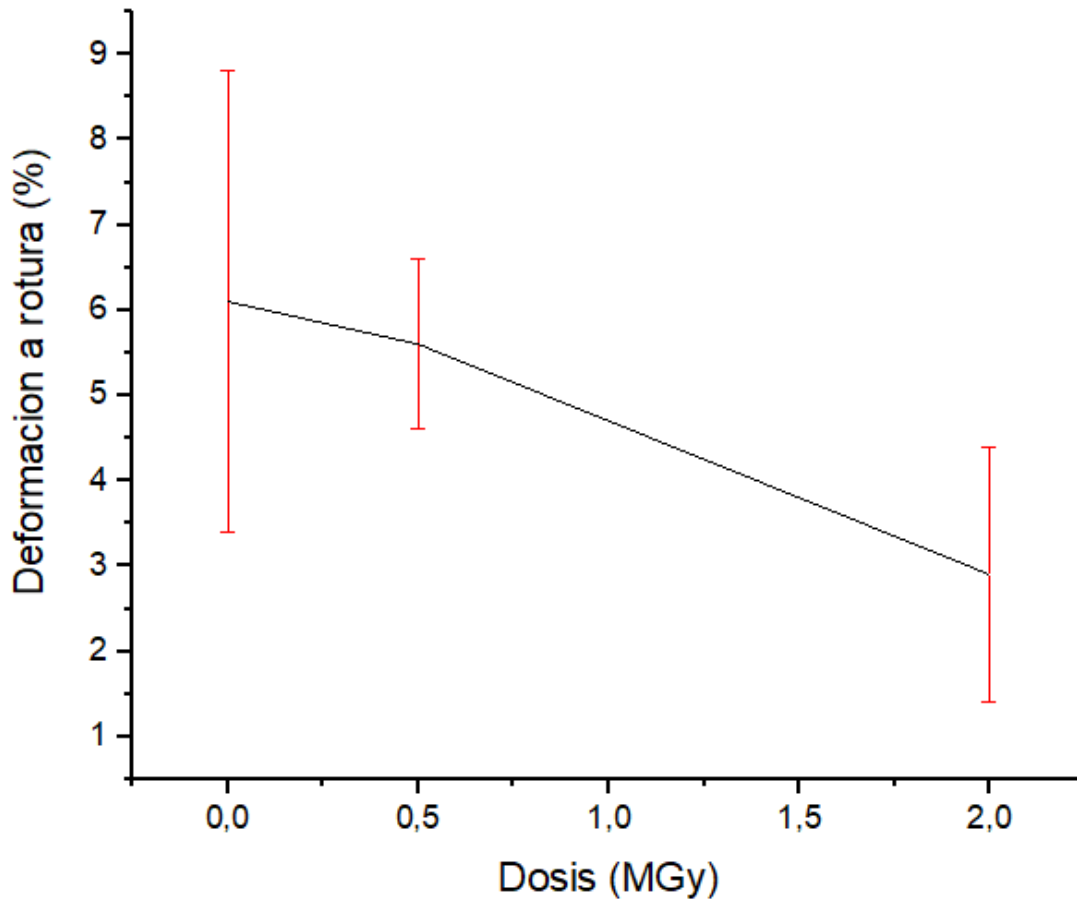


Figura 99: Deformación a rotura vs dosis absorbida para DGEBA endurecida con polieteramina D-230 (segunda plancha)

Como se observa en la Figura 99, en base a los datos de las Tablas 69 y 70 del Anexo 6, la varianza de la deformación a rotura entre las probetas irradiadas es menor respecto a la de la resina sin irradiar para una dosis absorbida de 0.5 MGy pero igual para una dosis de 2 MGy:

$$\sigma_{2\text{MGy}}^2 = \sigma_{0\text{MGy}}^2, \sigma_{0.5\text{MGy}}^2 < \sigma_{0\text{MGy}}^2 \text{ y } \sigma_{0.5\text{MGy}}^2 = \sigma_{2\text{MGy}}^2$$

Lo que conduce, desde el punto de vista estadístico, según la Tabla 71 de este mismo Anexo, a afirmar que la deformación a rotura de la muestra irradiada a 0.5 MGy fue menor que la de las probetas irradiadas a 2 MGy:

$$\mu_{2\text{MGy}} < \mu_{0.5\text{MGy}}$$

Ya que la dispersión, producto del limitado y diverso grupo de datos obtenidos de la literatura, causa que la deformación a rotura de las probetas sin irradiar sea igual para las probetas irradiadas a 0.5 MGy pero mayor a las irradiadas a 2 MGy:

$$\mu_{0\text{MGy}} = \mu_{0.5\text{MGy}} \text{ y } \mu_{0\text{MGy}} > \mu_{2\text{MGy}},$$

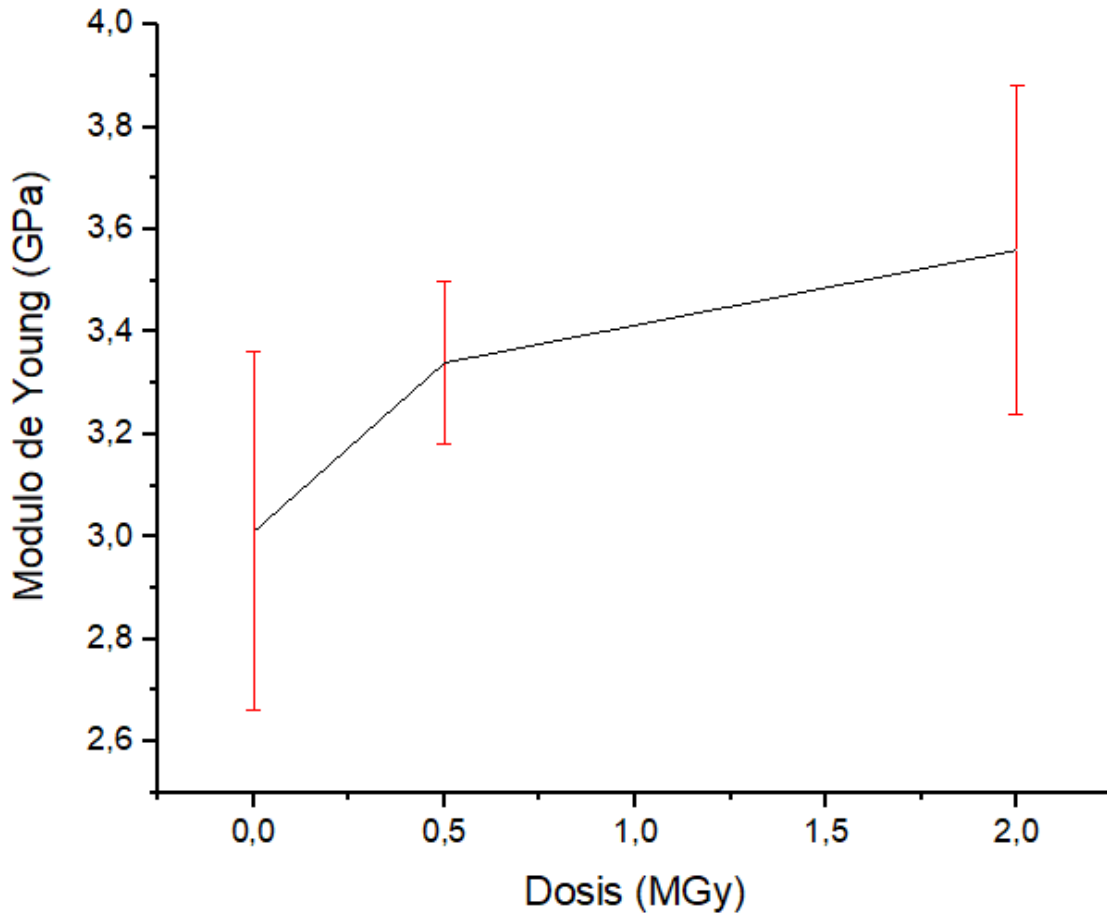


Figura 100: Modulo de Young vs dosis absorbida para DGEBA endurecida con polieteramina (Segunda plancha)

Como se observa en la Figura 100, y de acuerdo a las Tablas 69, 70 y 71 del Anexo 6, se puede afirmar que la varianza del módulo de Young, se mantiene constante con el aumento de la dosis:

$$\sigma_{0\text{MGy}}^2 = \sigma_{0.5\text{MGy}}^2 = \sigma_{2\text{MGy}}^2$$

Mientras las medias de esta propiedad:

$$\mu_{0\text{MGy}} < \mu_{0.5\text{MGy}} = \mu_{2\text{MGy}}$$

En otras palabras, el módulo de Young de las probetas envejecidas por radiación a 0.5 MGy y 2 MGy, es mayor con respecto a las no irradiadas.

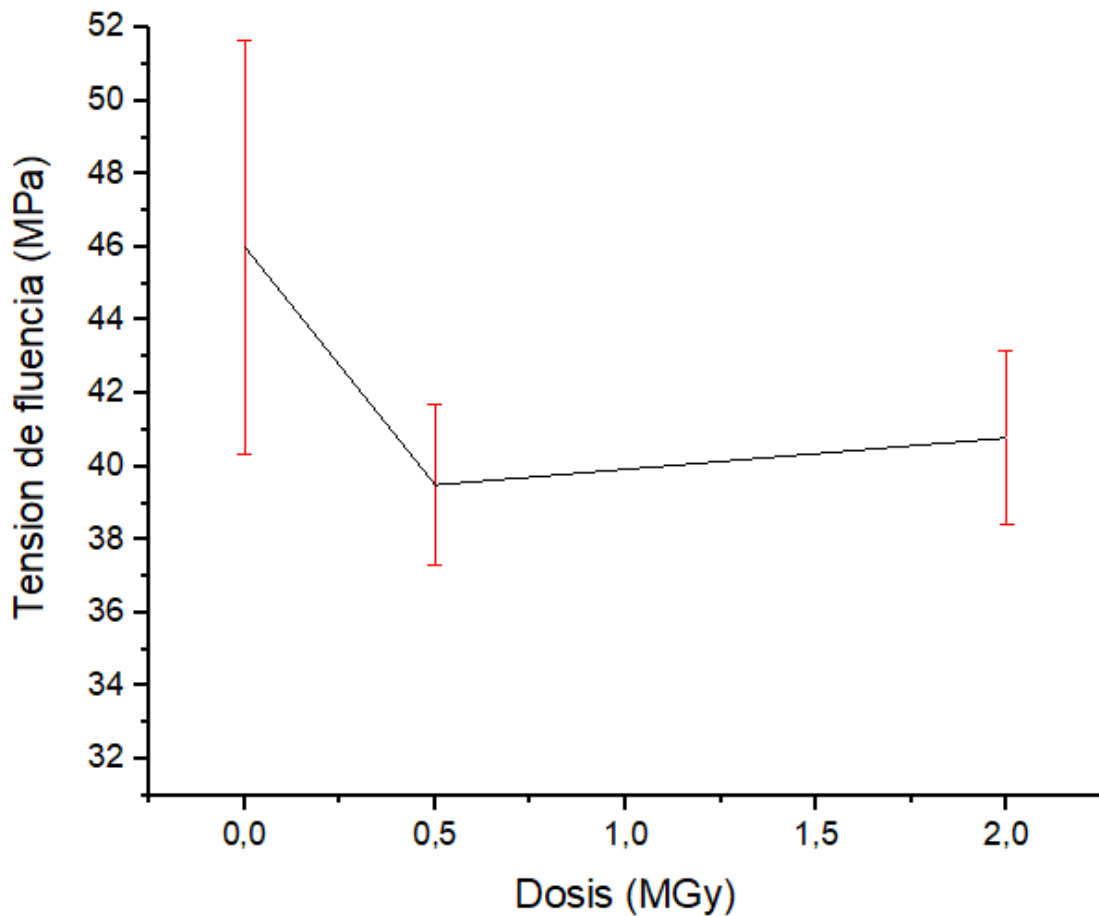


Figura 101: Tensión de fluencia vs dosis absorbida para DGEBA endurecida con polieteramina (Segunda plancha)

En la Figura 101 se muestra cómo cambia la tensión de fluencia con el aumento de dosis absorbida. Aunque, por el nivel de rigidez comentado en la literatura, el número de datos de tensión de fluencia en las probetas no irradiadas, consta de los valores obtenidos de las únicas dos probetas sin irradiar disponible de este ensayo, las cuales están debajo del requerido para validar si los datos provienen de una distribución normal.

Igualmente, con base en esto, según las Tablas 69, 70 y 71 del Anexo 6, se observa que la varianza se mantiene constante con el aumento de la dosis absorbida, mientras la media, disminuye con la dosis absorbida para una dosis de 0.5 MGy, pero no muestra cambios significativos para una dosis 2 MGy y entre 0.5 MGy y 2 MGy:

$$\sigma_{0\text{MGy}}^2 = \sigma_{0.5\text{MGy}}^2 = \sigma_{2\text{MGy}}^2$$

$$\mu_{0.5\text{MGy}} = \mu_{2\text{MGy}}, \mu_{0.5\text{MGy}} < \mu_{0\text{MGy}} \text{ y } \mu_{0\text{MGy}} = \mu_{2\text{MGy}}$$

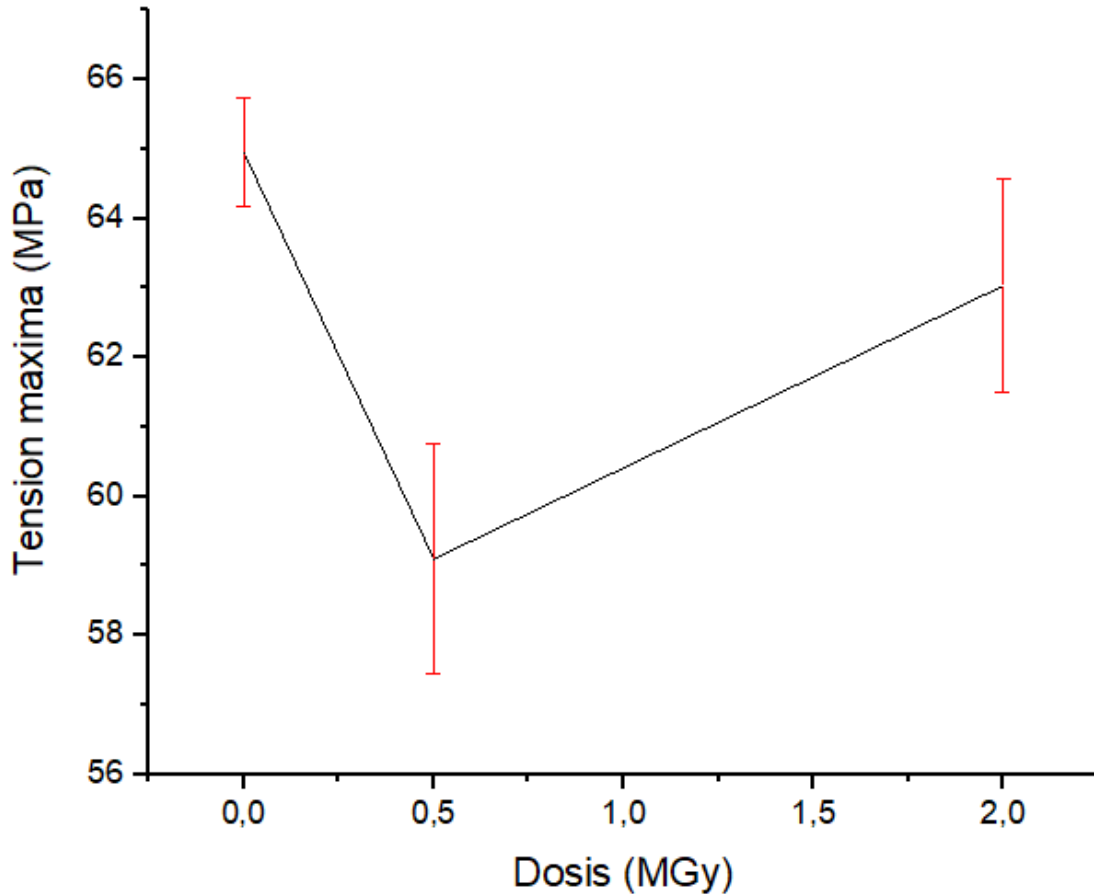


Figura 102: Tensión de fluencia vs dosis absorbida para DGEBA endurecida con polieteramina (Segunda plancha)

En la Figura 102 se muestra como varía la tensión máxima con el aumento de la dosis absorbida, sin embargo, al igual que la tensión de fluencia, el número de datos de la tensión máxima en las probetas no irradiadas, no es suficiente para validar si la distribución es normal, igualmente como se procedió anteriormente, de acuerdo a las Tablas 69, 70 y 71 del Anexo 6, se puede afirmar que:

$$\sigma_{0\text{ MGy}}^2 = \sigma_{0.5\text{ MGy}}^2 = \sigma_{2\text{ MGy}}^2$$

$$\mu_{0.5\text{ MGy}} < \mu_{2\text{ MGy}} = \mu_{0\text{ MGy}}$$

Es decir, la dispersión se mantiene constante, mientras la tensión máxima que soporta el material antes de la estricción de la sección perpendicular al eje de carga disminuye particularmente cuando la dosis absorbida es de 0.5 MGy..

Como se mencionó anteriormente, este comportamiento es diferente al observado en la primera plancha, para la cual, sólo en un par de muestras sin irradiar se observó un comportamiento ligeramente plástico, atribuido a la posible presencia de inhomogeneidades de mezcla, o quizás, no contar con los medios para garantizar la uniformidad térmica en el proceso de curado.

Sin embargo, en ninguna otra muestra irradiada se observó ese comportamiento, la rigidez aumentaba con el aumento de la dosis, mientras la tensión a rotura disminuía significativamente como consecuencia de esta.

Como se comentó anteriormente, el comportamiento plástico no es común en los epoxis, lo que dificultó obtener datos de tensión de fluencia y tensión máxima en la literatura. Estos, seguramente nos hubiese permitido ver cómo evolucionan estas propiedades en función de la dosis absorbida.

Es interesante destacar que la disminución de la deformación y tensión a rotura, además del aumento del módulo de Young respecto a las muestras no irradiadas, puede ser un indicador, de que al igual que la primera plancha, la antiplastificación de tiene lugar al interior de la resina como consecuencia de la irradiación.

Así mismo, tal como se observó en las curvas calorimétricas mostradas en la Figura 84, hubo un desplazamiento de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) hacia una temperatura menor en las muestras fabricadas con la segunda plancha e irradiadas con gamma a dosis de 0.5 MGy y 2 MGy, lo cual, además de indicar que la escisión es el proceso predominante, es otro indicio de que el fenómeno de anti plastificación puede tener lugar en las muestras irradiadas fabricadas con esta segunda plancha.

Tabla 16: Comparación de propiedades entre la primera plancha y la segunda plancha irradiadas a 0.1 MGy

Set	Módulo de Young's E (GPa)	Tensión de fluencia (MPa)	Tensión a rotura (Última) (MPa)	Deformación a rotura (Última) (%)	Tensión máxima [MPa]
0.1 MGy (Gamma)	3,79 ± 0,13	33,29 ± 5,77	50,34 ± 6,83	1,7 ± 0,46	
0.1 MGy (Neutrones)	3,63 ± 0,39	38,8 ± 1,83	48,44 ± 2,44	7,2 ± 4	59,99 ± 4,07

En la Tabla 16 se compara las diferentes propiedades mecánicas obtenidas a través de ensayos de tracción en las probetas irradiadas a 0.1 MGy con rayos gamma y con neutrones. Según esta y de acuerdo a las Tablas 72, 73 y 74 del Anexo 6, para la tensión a rotura y la tensión de fluencia se puede afirmar que:

$$\sigma_{0.1 \text{ MGy (Gamma)}}^2 > \sigma_{0.1 \text{ MGy (Neutrones)}}^2 \text{ y } \mu_{0.1 \text{ MGy (Gamma)}} = \mu_{0.1 \text{ MGy (Neutrones)}}$$

En otras palabras, la dispersión es mayor en las probetas fabricadas con la primera plancha e irradiadas con gamma, aunque desde el punto de vista estadístico, los promedios de estas propiedades son iguales a los promedios de

las probetas fabricadas con la segunda plancha e irradiados con neutrones rápidos.

Para el módulo de Young también se observa la igualdad de los promedios, aunque en esta propiedad, la varianza de la muestra irradiada con neutrones es mayor que la de las probetas irradiadas con gamma:

$$\mu_{0.1 \text{ MGy (Gamma)}} = \mu_{0.1 \text{ MGy (Neutrones)}} \text{ y } \sigma_{0.1 \text{ MGy (Gamma)}}^2 < \sigma_{0.1 \text{ MGy (Neutrones)}}^2$$

Para la deformación a rotura, se observa que hay un aumento tanto en la dispersión como en los promedios de esta propiedad:

$$\sigma_{0.1 \text{ MGy (Gamma)}}^2 < \sigma_{0.1 \text{ MGy (Neutrones)}}^2 \text{ y } \mu_{0.1 \text{ MGy (Gamma)}} < \mu_{0.1 \text{ MGy (Neutrones)}}$$

Por lo que el comportamiento plástico de las probetas fabricadas con la segunda plancha puede ser la causa de esta diferencia.

Parte de este comportamiento podría explicarse teniendo en cuenta disparidad a la tasa de dosis, que conduce a que en las probetas irradiadas a menor tasa de dosis haya una mayor difusión de oxígeno, y por lo tanto, sufran mas daño superficial a causa de las reacciones de este elemento con los radicales libres productos de la irradiación.

Lo anterior, se evidenció en los resultados calorimétricos, ya que en las probetas irradiadas con gamma la Tg se mantuvo constante o tuvo un ligero aumento, mientras que en las probetas irradiadas con neutrones a una tasa de dosis menor, la Tg disminuyó respecto al valor observado en las probetas sin irradiar.

Sin embargo, respecto a los resultados mecánicos, dada la diferencia de comportamiento de ambas planchas de resina, es difícil hacer alguna atribución y comparación entre ambos conjuntos muestrales.

Por otro lado, la dispersión para cada irradiación podría explicarse teniendo en cuenta lo que se había mencionado antes para gamma, es decir, la cercanía a la fuente donde la actividad varía significativamente de forma lateral asociada a la actividad de cada lápiz de cobalto; aunque para los neutrones, la causa puede ser que en el canal del reactor se produce un efecto de apantallamiento entre las mismas probetas o el mismo can, que al poseer elementos de bajo número atómico pueden termalizar los neutrones rápidos, principales productores del daño en las resinas, disminuyendo el daño que sufre el material.

Por lo tanto, con el objetivo de hacer una comparación de daño entre las probetas irradiadas con cada plancha, tal como se muestra en la Tabla 17, se calculó en qué porcentaje ha cambiado cada propiedad respecto a las mismas sin irradiar. Aquí se observa, que entre las probetas irradiadas a 0.1 MGy con gamma y neutrones, hay una diferencia de 7,85 % y el 5,75 % en la tensión a rotura y el módulo de Young respectivamente. Sin embargo, la deformación a rotura en las irradiadas a 0.1 MGy con gamma y con neutrones cambia respecto a la inicial en sentidos contrarios. Es decir, en las probetas irradiadas con

neutrones, la deformación aumentó producto de la irradiación, mientras que, en las irradiadas con gamma, esta propiedad disminuyó.

Esto último debe considerarse, partiendo de la base que, para las probetas fabricadas con la segunda plancha, la resina sin irradiar posee un valor promediado de varios datos, que, aunque incluye al único dato del blanco de la segunda plancha, también contempla una gran variabilidad de datos producto de la literatura. Por lo que quizás, este no sea el comportamiento observado cuando se compare con un conjunto mayor de probetas sin irradiar fabricadas totalmente con la segunda plancha (trabajo futuro). Además, según la Tabla 71 del Anexo 6, no posee diferencias apreciables desde el punto de vista estadístico cuando el promedio de la deformación a rotura de ambas probetas es comparado a través de la prueba t.

*Tabla 17: Cambios en las propiedades mecánicas de las probetas irradiadas cuando son comparadas con respecto las no irradiadas en función de la plancha de fabricación de cada set de probetas*

<b>Sistemas</b>	<b>Cambio en Tensión a rotura (%)</b>	<b>Cambio en Deformación a rotura (%)</b>	<b>Cambio en Modulo de Young (%)</b>
<b>0.1 MGy (Gamma)-0 MGy (Primera plancha)</b>	7,26	41,38	-14,85
<b>1 MGy- 0 MGy (Primera plancha)</b>	10,76	75,17	-27,27
<b>0.1 MGy (Neutrones)-0 MGy (Segunda plancha)</b>	15,11	-15,08	-20,60
<b>0.5 MGy- 0 MGy (Segunda plancha)</b>	18,17	8,20	-10,96
<b>2 MGy- 0 MGy (Segunda plancha)</b>	31,25	52,46	-18,27

Como se venía comentando anteriormente, el comportamiento plástico claramente mejora la resistencia a la radiación de las muestras fabricadas con la segunda plancha, ya que, aunque en la Tabla 17, se observa que el cambio en la tensión a rotura es menor en las probetas fabricadas con la primera plancha; el desarrollo de un máximo de tensión en las irradiadas fabricadas con la segunda plancha, que aumenta conforme la dosis absorbida es mayor, permite a estas probetas conservar su resistencia.

Además, aunque el cambio de rigidez sigue la misma tendencia, es decir, aumenta conforme la dosis absorbida es mayor, y disminuye la tenacidad, el cambio de las propiedades incluso a dosis mayores es menor en las probetas fabricadas con la segunda plancha, lo que le permite a estas, absorber mayor cantidad de energía cuando son sometidas a un esfuerzo, es decir, ser más tenaces que las fabricadas con la primera plancha.

Lo anterior se evidencia en la Tabla 17, donde, para las probetas fabricadas con la segunda plancha e irradiadas a 2 MGy, el cambio en la deformación a rotura y el módulo de Young, respecto las sin irradiar, es 22,7% y 9 %, respectivamente, más bajo que el cambio observado en estas propiedades en las probetas fabricadas con la primera plancha e irradiadas a 1 MGy. Por lo que, en las fabricadas con la segunda plancha, el cambio en las propiedades mecánicas es mucho menos severo con el aumento de la dosis absorbida.

## FTIR

En esta sección se resumen los cambios químicos que tienen lugar en la resina epoxi producto de la interacción con radiación gamma a dosis de 0, 0.1, 0.5, 1, 2, 5 y 10 MGy, para esto, se escogió al igual que (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz & Verdu, 2013) el pico de aromáticos en  $1606\text{ cm}^{-1}$  como referencia para normalizar y comparar los espectros. Vale la pena destacar que la formación de los espectros se realizó sobre la superficie de las probetas mecánicas previo y después a su ensayo, por lo que, dada la limitada difusión de oxígeno y en función del espesor, algunos picos muy específicos relacionados a especies producto de procesos de oxidación sólo son observables a grandes dosis absorbidas. Estos picos son observables con técnicas de espectroscopia FTIR, más sensibles (transmitancia), que involucran muestras mucho más delgadas donde los procesos de oxidación son más significativos y por lo tanto observables a menores dosis.

De acuerdo con la Figura 103, es de destacar, la desaparición de los picos ubicados a  $860\text{ cm}^{-1}$  ( $836\text{ cm}^{-1}$ ) y  $915\text{ cm}^{-1}$  ( $916\text{ cm}^{-1}$ ), los cuales, según (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz & Verdu, 2013) y (El Harfi, Mouhib, Rami, Meghraoui, Ziraoui, & El khoukhi, 2010) se atribuyen a los grupos epoxi (oxirano) presentes en la resina, por lo que su aparición en las muestras sin irradiar indica la presencia de resina que no reaccionó en el proceso de curado. La desaparición

de estos en los espectros de las muestras irradiadas podría explicarse a través del consumo de estas especies a través de las reacciones de reticulación o escisión inducidos por radiación.

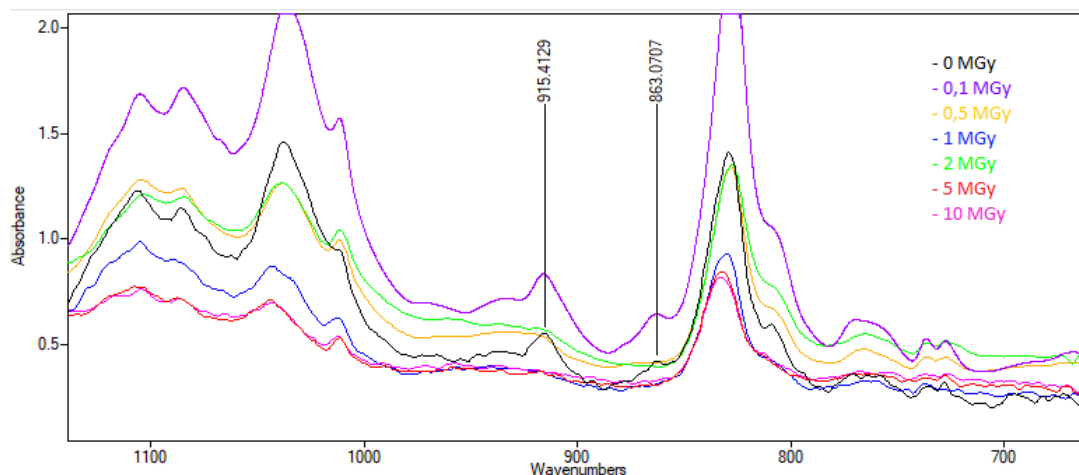


Figura 103: Espectro FTIR de DGEBA endurecido con polieteramina D-230 en longitudes de onda de 650 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , picos en 915 y 836  $\text{cm}^{-1}$

En la Figura 104 se puede observar la aparición de dos picos principales ubicados en el espectro a longitudes de onda de  $1725 \text{ cm}^{-1}$  y  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . El primero de estos picos ( $1725 \text{ cm}^{-1}$ ) está asociado a la vibración de estiramiento de carbonilos C-O y en particular, según (Xing, Bai, Wen, Zhao, Meng & Li, 2021) y (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz & Verdu, 2013), se atribuye a la metil cetona; mientras el segundo pico ( $1650 \text{ cm}^{-1}$ ) se asocia con la vibración de estiramiento de amidas C-N, y en particular según (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz, & Verdu, 2013) se atribuye a aminas terciarias. Aunque (Longiéras, Sebban, Palmas, Rivaton & Gardette, 2007) lo atribuyen también a la insaturación de amida ( $1660 \text{ cm}^{-1}$ ), y los mismos autores en un trabajo publicado en el 2005 (Longiéras, Sebban, Palmas, Rivaton & Gardette, 2005), previamente habían atribuido el pico de longitud de onda de  $1652 \text{ cm}^{-1}$  específicamente a la vinil amina insaturada. Por otro lado (Celina, Linde & Martinez, 2021), lo atribuye con la acetamida.

Ambos picos son producto de procesos radiolíticos y de oxidación y son predominantes hasta 5 MGy, pero tal como se muestra en el espectro de la resina irradiada a 10 MGy, se hace notable la presencia de picos en  $1640 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1670 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1680 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1715 \text{ cm}^{-1}$  y  $1733 \text{ cm}^{-1}$ , los cuales estaban compuestos dentro de estos dos picos principales ( $1725 \text{ cm}^{-1}$  y  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ), pero ahora a consecuencia del daño excesivo en el material, que involucra procesos de oxidación y radiólisis más severos, son otros componentes carbonilos los que empiezan estar presentes en mayor proporción y contribuyen más significativamente a la absorción de una longitud de onda característica.

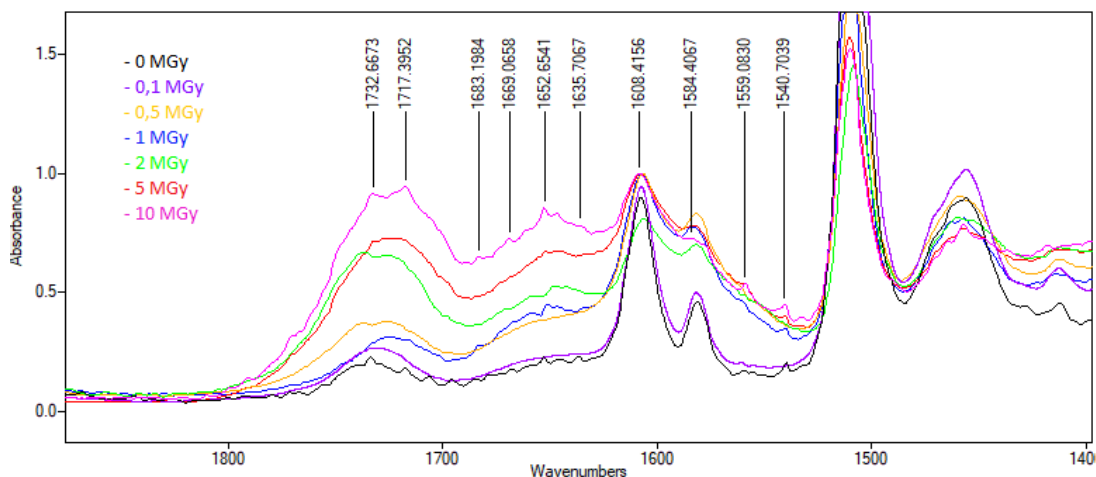


Figura 104: Espectro FTIR de DGEBA endurecido con polieteramina D-230, en longitud de onda desde 1400  $\text{cm}^{-1}$  a los 1900  $\text{cm}^{-1}$

En la región carbonilo ( $1600 \text{ cm}^{-1} - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) la aparición de estos picos indica que hay una menor selectividad de ataque radical. Sin embargo, tal como se muestra en la Figura 104, existe cierta incertidumbre acerca del tipo de carbonilo al que se le puede atribuir determinado pico. Esto se evidencia en el pico de  $1715 \text{ cm}^{-1}$ , al cual, de acuerdo (Longiéras, Sebban, Palmas, Rivaton & Gardette, 2007), se atribuye a las estructuras de cetonas, que incluyen principalmente acetona y la cadena de cetonas previamente identificadas como productos de radiólisis, mientras que (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz & Verdu, 2013), atribuyen este pico ( $1710 \text{ cm}^{-1}$ ) como tentativa a ácidos producto de la oxidación de aldehídos, ya que el hidrógeno aldehídico se puede extraer fácilmente y el radical resultante, da lugar a un radical peracilo que se convierte en perácidos y ácidos.

De igual manera, para el pico de  $1735 \text{ cm}^{-1}$ , que está en el rango superior para ésteres, es difícil distinguir si está compuesto por ésteres o aldehídos (Figura 81). Pero según (Celina, Linde & Martinez, 2021), al no observarse un crecimiento reconocible a  $\sim 1155 \text{ cm}^{-1}$ , es decir, la correspondiente extensión C–O de un éster, el producto de  $1735 \text{ cm}^{-1}$  debe estar dominado por carbonilos de aldehído y no debe asignarse a los ésteres. Aunque, según (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz & Verdu, 2013), tentativamente puede también en parte ser atribuido a las imidas ( $1730 \text{ cm}^{-1}$ ) que pueden resultar del ataque de amido metilenos en la cadena de poliamida.

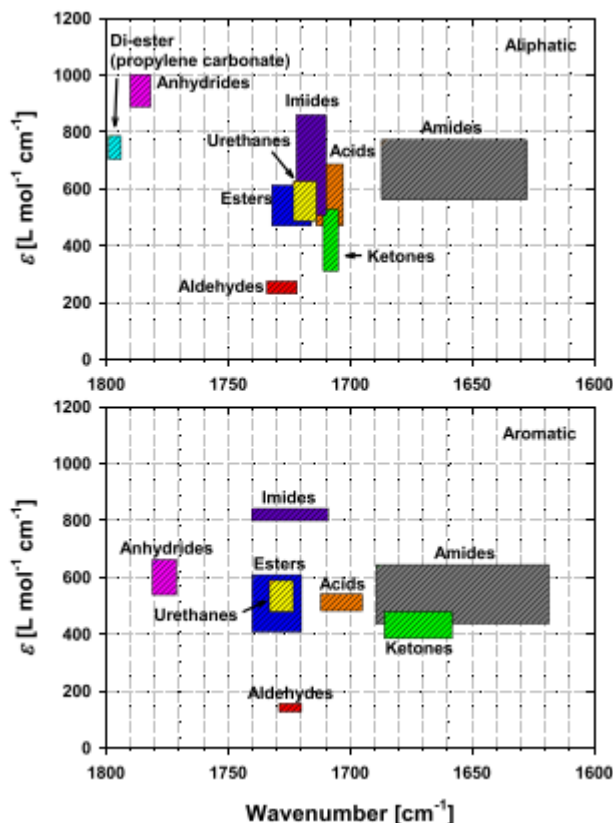


Figura 105: Posición y coeficiente de extinción para diferentes tipos de carbonilos

En particular, los picos que aparecen en el rango de 1600 cm<sup>-1</sup> a 1700 cm<sup>-1</sup>, se ha encontrado que están compuestos principalmente por amidas tal como se observa en la Figura 105. Del pico que se empieza a observar en 1636 cm<sup>-1</sup>, (Djouani, Zahra, Fayolle, Kuntz & Verdu, 2013), lo atribuye (1640 cm<sup>-1</sup>) a una amida terciaria. De los picos de 1670 cm<sup>-1</sup> y 1680 cm<sup>-1</sup> (Xing, Bai, Wen, Zhao, Meng & Li, 2021), dicen que son amidas producto de la oxidación, no visibles en procesos de envejecimiento realizados en atmósferas inertes, y que tienden a desaparecer con la profundidad, por lo que se entiende que son limitados por la difusión del oxígeno a través de la muestra. No hay una claridad con respecto a la asignación de estos picos. Según (Nandiyanto, Oktiani & Ragadhita, 2019) el pico de 1680 cm<sup>-1</sup> puede ser atribuido a estiramiento alqueno C=C, aunque, según (Celina, Linde & Martinez, 2021), este mismo pico se puede atribuir a la acetanilida aunque no hay una discusión que refuerce esta idea.

De la Figura 104, se observa la aparición de un pico en 1560 cm<sup>-1</sup>, el cual está asociado al carboxilato, según (Longiéras, Sebban, Palmas, Rivaton & Gardette, 2007), indicando la aparición de ácido carboxílico como producto de oxidación. El pico de 1580 cm<sup>-1</sup> se atribuye al estiramiento del anillo aromático C=C-C, según (Nandiyanto, Oktiani & Ragadhita, 2019). Por lo que la disminución de la intensidad puede deberse a la rotura de estos enlaces producto de procesos puramente radiolíticos. La aparición de un pico en 1540 cm<sup>-1</sup>, según (Nandiyanto, Oktiani, & Ragadhita, 2019) indica la presencia de compuestos nitro

alifáticos por lo que este puede atribuirse al aumento de amida secundaria N-H, cuyo espectro suele atribuirse a la banda de  $1545\text{ cm}^{-1}$  según (Celina, Linde & Martinez, 2021).

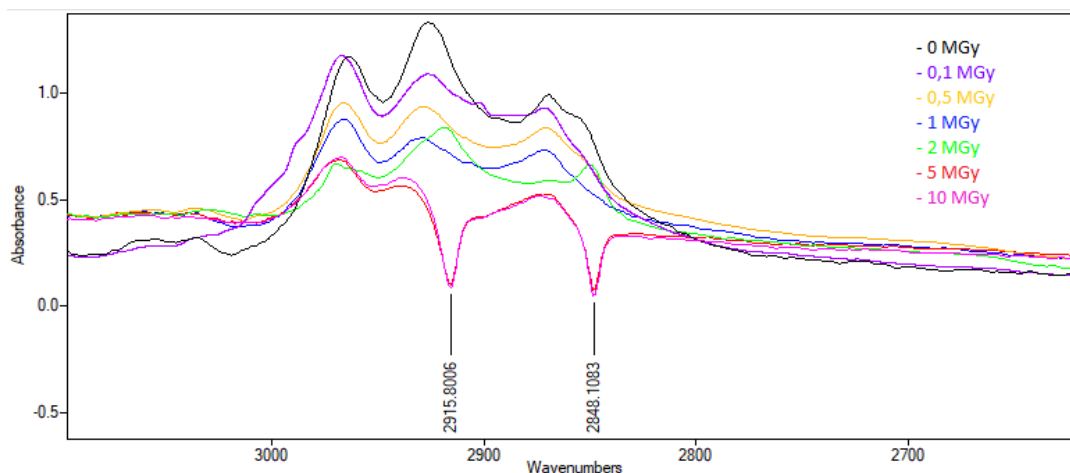


Figura 106: Espectro FTIR de DGEBA endurecido con polieteramina D-230, en longitud de onda desde  $2600\text{ cm}^{-1}$  a los  $3100\text{ cm}^{-1}$

De la Figura 106 se puede observar, una disminución de los picos en la posición de  $2918\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , los cuales, según (Xing, Bai, Wen, Zhao, Meng & Li, 2021) están relacionados con el estiramiento del metileno C-H, lo que indica una oxidación cada vez más severa de estas estructuras con el aumento de la dosis absorbida.

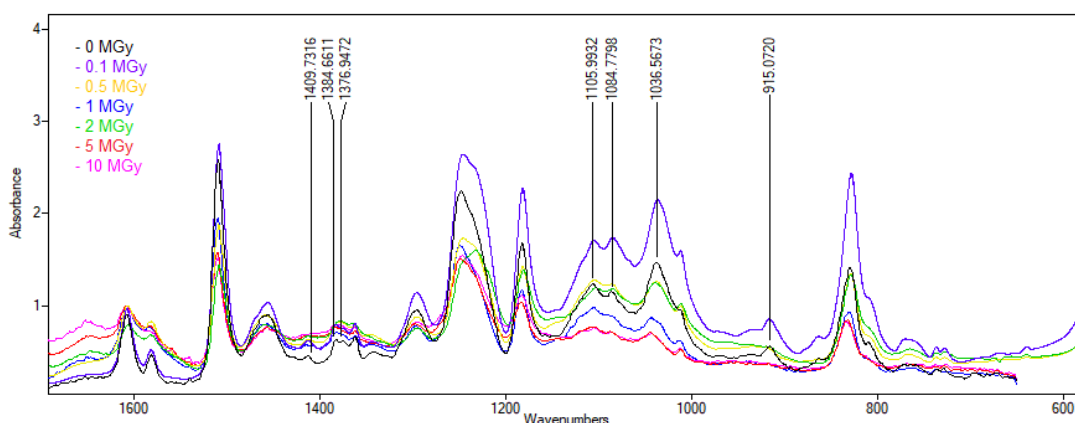


Figura 107: Espectro FTIR de DGEBA endurecido con polieteramina, en longitud de onda desde  $800\text{ cm}^{-1}$  a los  $1300\text{ cm}^{-1}$

En la Figura 107, se observa la disminución de la intensidad con el aumento de la dosis absorbida para los picos con longitud de onda de  $1105\text{ cm}^{-1}$  y  $1086\text{ cm}^{-1}$ , los cuales, según (Elkebir, 2020), se atribuyen al estiramiento del grupo alcohol -C-OH. Al ser un grupo reactivo, es probable que este grupo, interaccione con las moléculas adyacentes produciendo una reconfiguración

tanto química como estructural de la resina, que hace que la concentración de estos disminuya. Esto también se evidencia en el pico de  $1409\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo alcohol (hidroxilo), donde se observa que este pico va desapareciendo conforme aumenta la dosis absorbida de las muestras.

El pico de  $1037\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al éter (-CO-C), por lo que claramente hay una disminución de especies con este grupo con el aumento de la dosis. Los picos ubicados a  $1386\text{ cm}^{-1}$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$  corresponden, según (Elkebir, 2020), a vibraciones simétricas y asimétricas de torsión y meneo de  $\text{CH}_2$  respectivamente, de esta forma, su disminución debida al aumento de la dosis puede ser un indicador de la escisión de las cadenas, al relacionar este grupo con los elementos intermedios de las cadenas alifática que componen la resina.

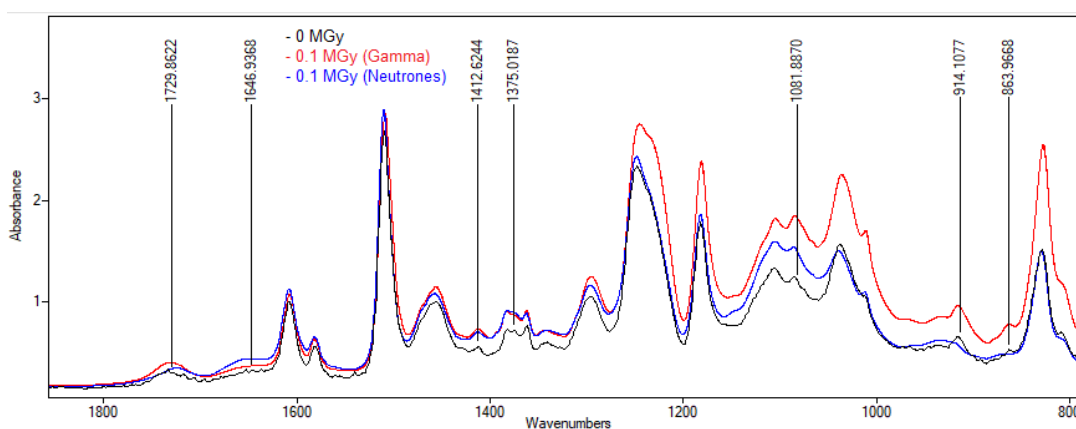


Figura 108: Espectro FTIR de DGEBA endurecido con polieteramina D-230 irradiado a 0.1 MGy por rayos gamma y por neutrones (comparación)

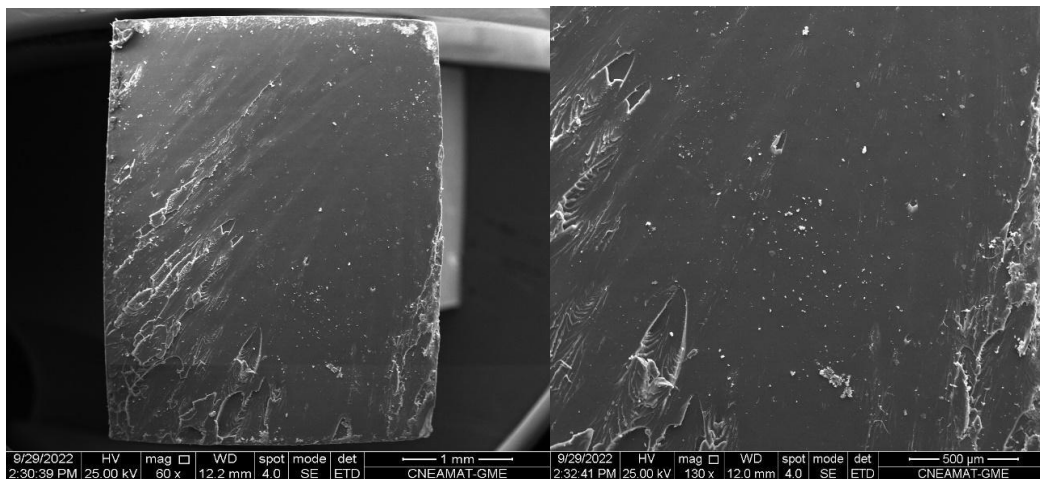
En la Figura 108 se muestran los espectros obtenidos para las muestras irradiadas a 0.1 MGy con gammas y con neutrones, donde no se observan grandes diferencias significativas, más que, la no presencia de los picos observados a  $915\text{ cm}^{-1}$  y  $860\text{ cm}^{-1}$  (oxirano), en las muestras irradiadas con neutrones. En ambas muestras irradiadas con diferentes tipos de radiación, a la dosis de 0.1 MGy, los picos de  $1650\text{ cm}^{-1}$  (amidas) y  $1725\text{ cm}^{-1}$  (carbonilos), característicos del daño por radiación en el DGEBA, no muestran cambios significativos con respecto a la muestra no irradiada.

## Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las Figuras 109 y 110 se observan las morfologías de falla de probetas sin irradiar fabricadas con la primera y segunda plancha respectivamente. En estas se observa que la superficie de fractura está caracterizada por el desarrollo de dos zonas, las cuales, según (Giannotti, Galante, Oyanguren, & Vallo, 2003) se asocian a diferentes modos de propagación de la fractura.

La zona lisa y plana (similar a un espejo) está asociada con una rápida propagación de grietas mientras la zona más áspera (rugosa) con una lenta propagación, ya que, una superficie de fractura rugosa indica la desviación de la trayectoria de la grieta, es decir, la desviación de la grieta de su plano original, lo que aumenta el área de la grieta, y, por lo tanto, aumenta la energía requerida para la propagación de esta.

Tal como se observa en estas Figuras, la superficie de falla de la probeta fabricada con la primera plancha, muestra un predominio de la zona lisa sobre la zona rugosa, con esta última, presente, principalmente, en la zona inferior izquierda de esta probeta; mientras en la en las probetas fabricadas con la segunda plancha, el caso es contrario, se observa que la zona rugosa predomina sobre la zona lisa, con una mayor cantidad de grietas tortuosas, crestas y marcas de río, que se extienden casi hasta el centro, donde se puede ver el desarrollo de un área lisa y plana.



*Figura 109: Morfología de la superficie de fractura de la probeta sin irradiar fabricada con la primera plancha de resina*

Lo anterior, es coincidente con los resultados observados en los ensayos de tracción, los cuales mostraron que las probetas fabricadas con la primera plancha tienen un comportamiento más rígido, mientras las probetas fabricadas con la segunda plancha, mostraron un comportamiento más plástico, y que se relaciona con lo anterior, dado a que en el comportamiento rígido la propagación de las fracturas es más rápida pudiendo partir desde la nucleación de una sola grieta, mientras que en el comportamiento plástico la propagación de la fractura es más lenta, ya que hay una mayor nucleación y ramificación de las grietas que llevan a la rotura de la probeta a través de otros planos.

Es importante destacar que tanto, en la superficie de fractura de la probeta fabricada con la primera plancha, como con la segunda, no se observa la presencia de grandes poros que a través de su coalescencia conduzcan a la

rápida propagación de las grietas y sean la causa de la diferencia de comportamiento observado entre las probetas fabricadas con cada plancha

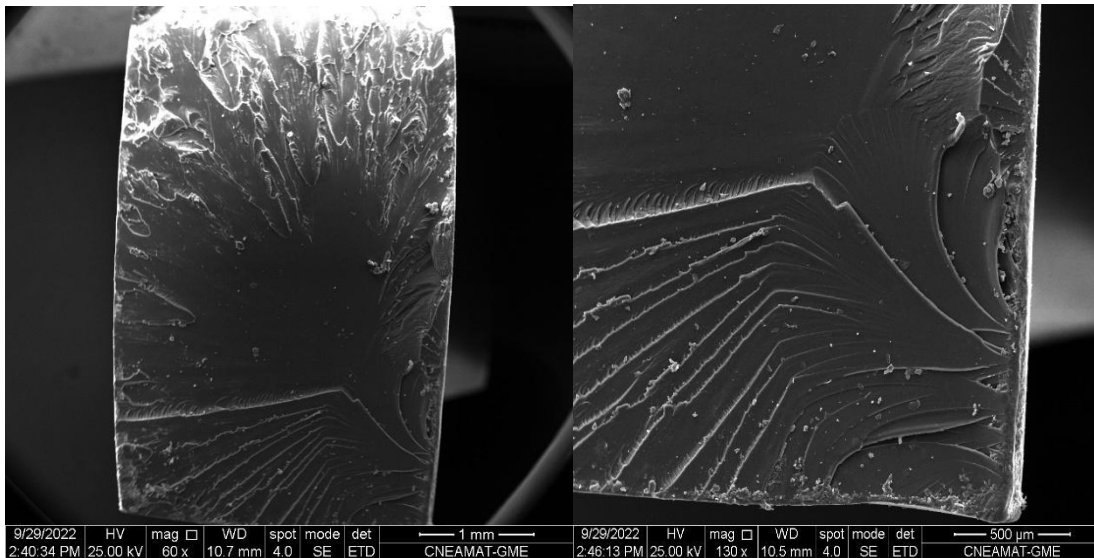
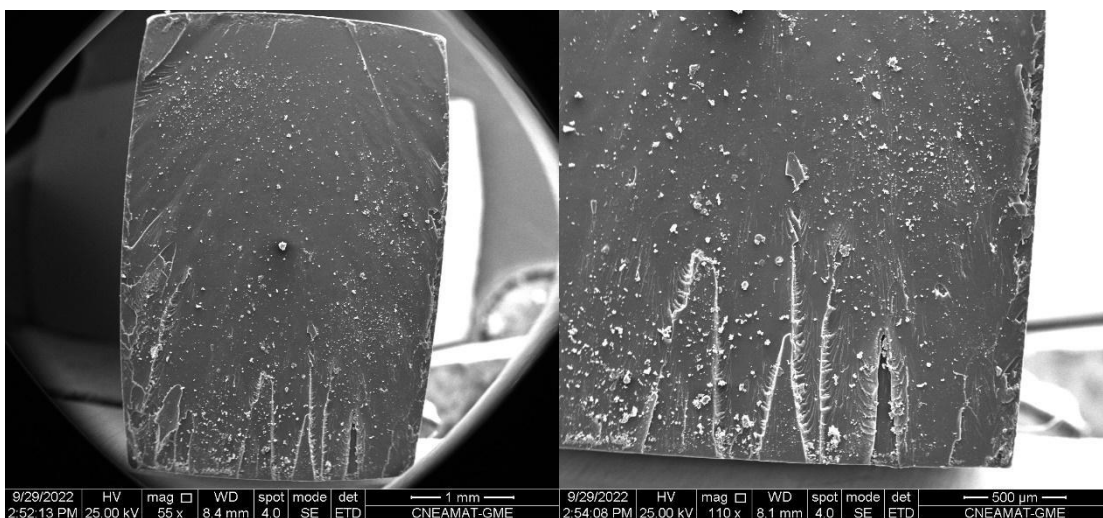


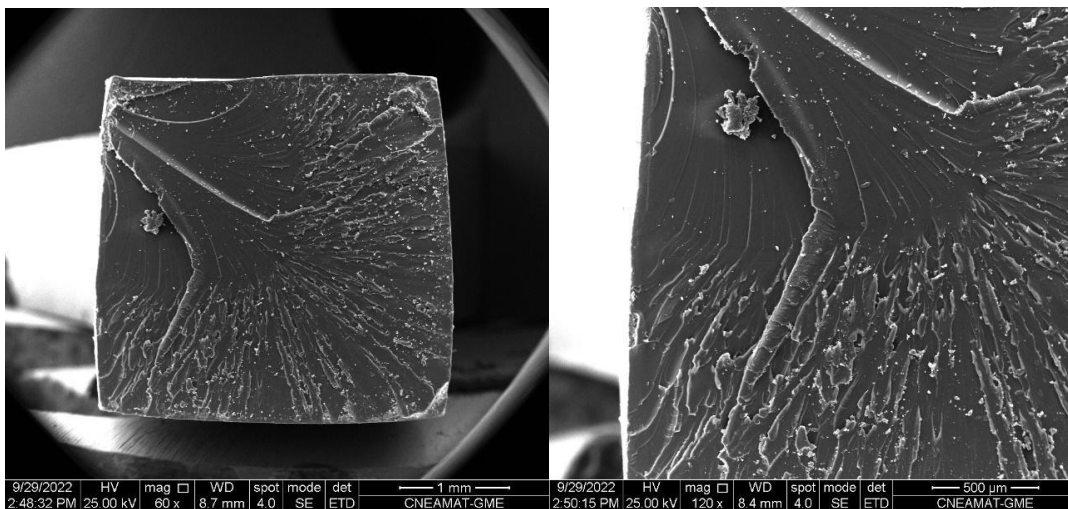
Figura 110: Morfología de la superficie de fractura de la probeta sin irradiar fabricada con la segunda plancha

En las Figuras 111 se muestra la morfología de fractura de las probetas fabricadas con la primera plancha e irradiadas con gamma a 0.1 MGy. En esta se observa un muy ligero aumento del área lisa con respecto las no irradiadas fabricadas con esa plancha, lo cual, es coherente con lo observado anteriormente en los ensayos de tracción, en particular entre las Tablas 2 y 10 del Anexo 6, donde se vio un ligero incremento de la rigidez del material con un módulo de Young que aumenta y la deformación a rotura que disminuye con respecto las probetas sin irradiar fabricadas con esta plancha.



*Figura 111: Morfología de la superficie de fractura de la probeta irradiada con gamma a 0.1 MGy fabricada con la primera plancha de resina*

En la Figura 112 se muestra la morfología de fractura de la muestra fabricada con la segunda plancha e irradiada con neutrones a 0.1 MGy. Esta, comparada con la muestra sin irradiar fabricada con la segunda plancha, muestra un ligero aumento de la zona rugosa, lo cual es coherente con los resultados de tracción observados en la Tablas 41 y 44 del Anexo 6. Esto se puede asociar con un comportamiento más plástico, del cual se evidencia, un aumento de la deformación a rotura con un significativo aumento del módulo de Young.



*Figura 112: Morfología de la superficie de fractura de la probeta irradiada con neutrones a 0.1 MGy fabricada con la segunda plancha*

En las Figuras 113 y 114, se muestran los espectros de EDX de las probetas sin irradiar fabricadas con la primera y la segunda plancha, respectivamente, en estos se observan la presencia de C, O, N, Cl, Br y Au, elementos observables a través de espectroscopia por rayos X, según la cual, no es posible observar el hidrógeno a través de esta técnica, y para la cual, el oro (Au) está presente debido al recubrimiento para llevar a cabo la microscopia.

Label A: Edax1 Muestra1

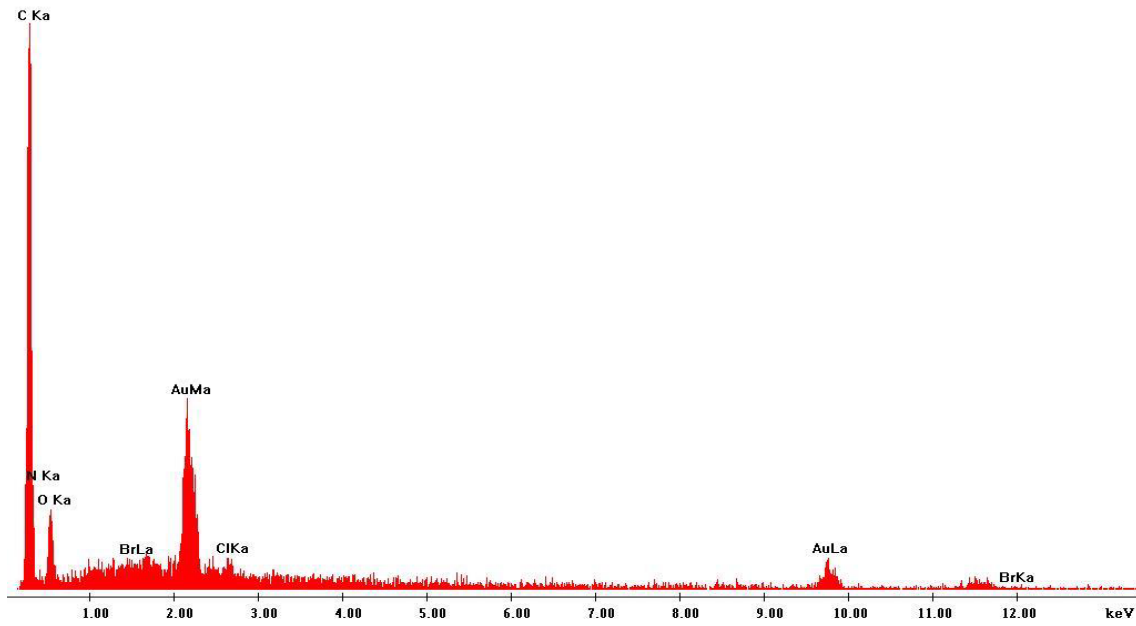


Figura 113: Espectro de EDX de la probeta fabricada con la primera plancha de resina

Label A: Edax1 Muestra2

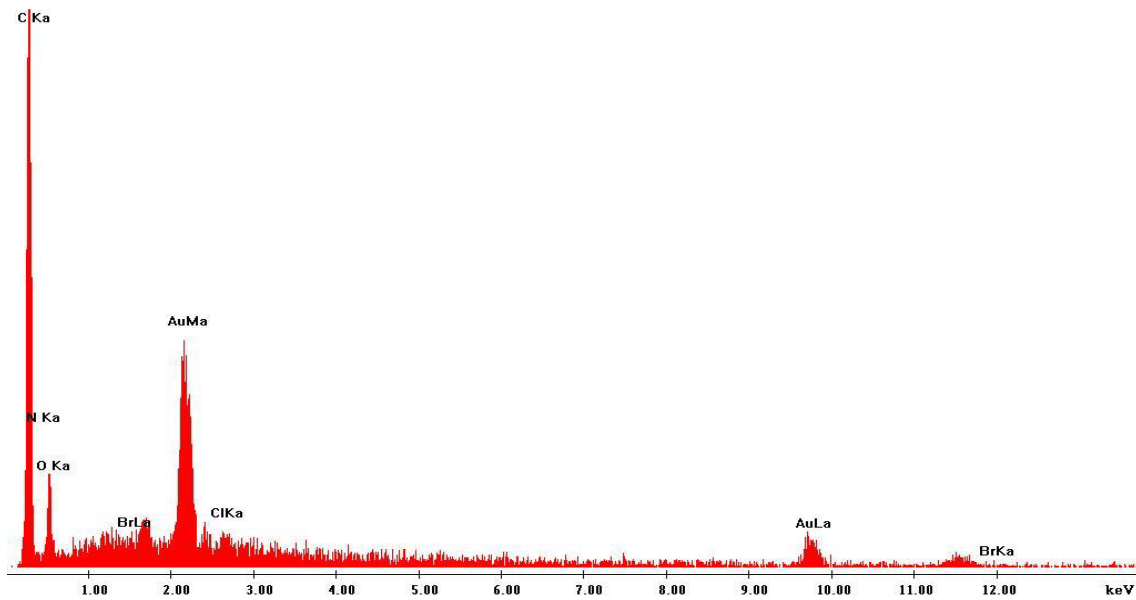


Figura 114: Espectro de EDX de la probeta fabricada con la segunda plancha de resina

Una estimación de la composición cuantitativa de las probetas sin irradiar fabricadas con la primera y la segunda plancha, se muestran en las Tablas 18 y 19, respectivamente. De acuerdo a estas no hay variación importante de composición entre las muestras fabricadas con la primera y la segunda plancha, ya que, al ignorar la presencia del oro, sus proporciones son casi coincidentes. Sin embargo, llama la atención, la presencia de cloro y bromo residual, donde, este último posee gran incertidumbre, ya que sus picos característicos no se destacan en el espectro de EDX mostrado en las Figuras 113 y 114. Además, algunos de estos, pueden quedar enmascarados por su cercanía con los del oro, al estar este en importante proporción en la superficie analizada; por lo que esta técnica no puede no ser la adecuada para determinar presencia y concentración del Br.

*Tabla 18: Composición elemental semi cuantitativa de la primera plancha de resina*

<b>Elementos</b>	<b>Wt %</b>	<b>At %</b>
<b>C K</b>	54,97	81,91
<b>N K</b>	3,37	04,31
<b>O K</b>	9,40	10,51
<b>BrL</b>	0,47	0,11
<b>ClK</b>	0,67	0,34
<b>AuL</b>	31,12	2,83

*Tabla 19: Composición elemental semi cuantitativa de la segunda plancha de resina*

<b>Elementos</b>	<b>Wt %</b>	<b>At %</b>
<b>C K</b>	55,91	83,82
<b>N K</b>	2,61	3,36
<b>O K</b>	8,42	9,48

<b><i>BrL</i></b>	0,24	0,06
<b><i>CIK</i></b>	0,69	0,35
<b><i>AuL</i></b>	32,13	2,94

## Capítulo 5: Conclusiones

1. El ciclo de curado utilizado para la fabricación de ambas planchas resina lleva a un adecuado curado de la misma, con un grado de conversión aproximado al 100%.
2. La no uniformidad de la tasa de dosis en las probetas irradiadas con gamma dada su cercanía a la fuente, producto de las diferencias de actividad de los lápices de  $^{60}\text{Co}$  que la componen, es una importante causa del aumento de dispersión en los resultados obtenidos para algunas propiedades. Particularmente la tensión a rotura en las probetas fabricadas con la primera plancha muestra evidencia de esto.
3. Los resultados de los ensayos mecánicos y térmicos de las probetas sin irradiar fabricadas con la primera plancha, son coherentes con lo observado en la literatura, indicando que el tratamiento para la extracción y fabricación fue adecuado. Esto a su vez es un indicador de que la imprecisión en la relación de aspecto producto del espesor no uniforme de las probetas, no es significativo, al normalizar las propiedades obtenidas eliminando su dependencia de esta.
4. Los resultados obtenidos a través de los ensayos térmicos sobre las muestras fabricadas con la primera plancha muestran que a dosis mayores a 0.1 MGy, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) disminuye, lo cual es un importante indicativo de degradación (predominio de la escisión) y por lo tanto, la pérdida de estabilidad térmica. Esto último se confirma a través de los ensayos mecánicos donde se observa que dosis mayores a este valor, también se tiene una importante reducción de las propiedades mecánicas 47%, 75% para la tensión y deformación a rotura a 1 MGy, además de un aumento del 26 % módulo de Young para esta misma dosis, lo que también representa que la resina se comporta mucho más rígida y por tanto mucho menos tenaz que la que se tenía antes del tratamiento de envejecimiento.
5. No es posible realizar ensayos mecánicos en esta resina (DGEBA- DER 383) en particular endurecida con polioxipropilendiamina (Jeffamine D-230), cuando ésta es irradiada 5 MGy y 10 MGy en presencia de oxígeno y a temperatura ambiente, por lo que este primer valor puede considerarse

como el punto de degradación total del material, y el límite para el desarrollo de cualquier aplicación tecnológica.

6. No es clara la diferencia de comportamiento mecánico y térmico entre las probetas fabricadas por la primera plancha y la segunda, en particular se sospecha de la presencia de algún diluyente o aditivo plastificante de parte de esta última o la inadecuada mezcla estequiométrica, que conduce a considerar si es otra resina o endurecedor, dado que al conservar la misma relación de mezcla 100/33 y el mismo ciclo térmico, que conduce a un curado alrededor del 100% en ambos casos, la diferencia puede ser dada por la variación de los equivalente epoxi o amina que puedan poseer alguno de estos dos componentes. Lo inquietante es que al comparar los espectros de FTIR de las muestras sin irradiar no se logra observar alguna diferencia significativa relacionada con algún cambio químico que pueda conducir a esta diferencia de comportamiento. Por lo que también podría tratarse de diferencias a lo largo de las cadenas entre ambas resinas, sin embargo, deberían hacerse más ensayos para poder afirmar esto.
  
7. No es posible complementar ni comparar los resultados mecánicos y térmicos obtenidos con las probetas fabricadas con la primera y la segunda plancha, aunque sí se pueden complementar los resultados de la caracterización química por FTIR, dado que los espectros de muestras sin irradiar entre ambas planchas, no muestran diferencias significativas, y el daño asociado con la aparición y cambios en la intensidad de los picos, parecen ser coherentes y complementarios a una tendencia de degradación.
  
8. Como se observó en la discusión de los espectros de FTIR, dada la enorme variedad de especies que pueden resultar producto de la interacción con la radiación no es posible en este trabajo realizar una identificación cualitativa de las especies específicas que hacen parte del mecanismo de degradación de la resina en particular. Sin embargo se da una idea de varias posibilidades que pueden resultar de este proceso, y con esto una mirada a la naturaleza de las sustancias que tienen lugar y que podrían estar relacionados con su mecanismo de degradación.
  
9. Los resultados obtenidos a través de los ensayos de Termogravimetría sobre muestras fabricadas con la primera plancha, muestran un aumento en la estabilidad térmica cuando la muestra es envejecida a 0.1 MGy, mientras muestra una reducción de esta en las muestras irradiadas a dosis mayores con procesos de descomposición que empiezan antes de

los 300 °C, y que avanzan en dos etapas hasta 1 MGy, ya que las muestras irradiadas a 5 MGy y 10 MGy muestran una degradación casi total en una única etapa que finaliza a los 550 °C producto del daño que sufre producto de la radiación que aceleran estos procesos de degradación térmica.

10. En el tratamiento de los datos obtenidos en los ensayos mecánicos, es importante destacar la labor de las herramientas estadísticas, que permitieron concluir adecuadamente las diferencias en los resultados observados y con esta atribuir adecuadamente a qué fenómeno se puede asociar determinado comportamiento. Esta herramienta también permite observar que para la primera plancha de resina en particular y bajo las condiciones de envejecimiento y ensayo definidas, que hasta 1 MGy, los resultados obtenidos para cada propiedad bajo cada condición de envejecimiento por radiación se distribuyen de manera normal. En la segunda plancha esta distribución se mantiene hasta 2 MGy. Por lo que en ambos casos es adecuado utilizar prueba t de *student* para comparar las posibles diferencias que puedan tener los resultados obtenidos.
11. Aunque los resultados obtenidos en los ensayos térmicos y mecánicos pueden explicarse a través de la competencia entre la escisión y la reticulación de las cadenas que conforman el polímero, como consecuencia de la interacción con la radiación gamma, es importante destacar el rol que puede llegar a tener la anti-plastificación como fenómeno y mecanismo con el cual se explica el aumento del módulo de Young, la disminución de la deformación a rotura y la disminución de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), por lo que su validación con ensayos de DMA es de particular interés en trabajos futuros.
12. El comportamiento plástico observado en los ensayos mecánicos de las probetas fabricadas con la segunda plancha, mejora significativamente la resistencia a la radiación de esta resina en comparación con las fabricadas con la primera plancha, al desarrollar un máximo de tensión que parece aumentar con el aumento de la dosis absorbida.
13. La comparación de daño realizado con radiación gamma y con neutrones cuando es irradiado a una misma dosis (0.1 MGy), no muestran grandes cambios a nivel químico en los espectros de FTIR, más que la desaparición del pico correspondiente a los oxiranos, en las muestras irradiadas con neutrones. Por otro lado, a nivel mecánico, según la estadística se puede afirmar que no hay diferencias en la tensión a rotura, módulo y tensión de fluencia, pero sí las hay en la deformación a rotura;

aunque como se mencionó anteriormente esta comparación no es del todo adecuada, debido a la dispersión producto de cada tratamiento de irradiación y la diferencia de comportamiento térmico y mecánico que se observa entre las probetas fabricadas con cada plancha, que conduce a que la deformación sea muy diferente en cada caso.

## Capítulo 6: Trabajo futuro

Dado que este trabajo continúa a través del proyecto ARG2017, “Strengthening capacities for the characterization of polymer-matrix composite materials to support nuclear facility design, operation and maintenance” es importante mejorar algunos aspectos relacionados con los procesos de fabricación, tratamiento y ensayo de las probetas, ya que a través del aumento de la repetitividad y la calidad de los ensayos es posible mejorar la precisión de los resultados.

Estos aspectos para mejorar como metodología son:

1. Determinar empíricamente la razón de mezcla adecuada, a través de una serie de ensayos dinámicos de DSC, con diferentes razones de mezcla, cercanos al valor teórico. Mediante esta técnica, se obtiene el valor de Tg más alto, lo que nos sugiere que es la proporción adecuada, para asegurarnos que estequiométricamente ambos componentes reaccionen completamente.
2. Automatizar el proceso de mezcla, para garantizar repetitividad en los resultados, a través de una velocidad específica durante un tiempo determinado.
3. Utilizar un método para el nivelado para la plancha de resina, que permita uniformizar los espesores de las probetas fabricadas con esta.
4. Colocar un mayor número de termocuplas en distintos lugares de la plancha, y de esta manera, tener un mejor control del proceso de curado en diferentes puntos.
5. Identificar de qué parte de la plancha se extrae cada probeta, para detectar la causa de posibles inhomogeneidades que hayan podido desarrollarse en el proceso de curado.
6. fabricar una mayor cantidad de probetas de forma ininterrumpida hasta completar todas las requeridas a irradiar y ensayar, para evitar diferencias entre una plancha y otra como consecuencia del envejecimiento del material y tener una mejor estimación estadística de los cambios observados.

7. Reubicar las probetas en el proceso de irradiación gamma a una mayor distancia de la fuente y de forma concéntrica, para garantizar la uniformidad de la tasa de dosis a la cual están expuestas las probetas. Para esto se debe determinar la tasa de dosis óptima donde además de cumplir con la uniformidad, debe permitir realizar este proceso de envejecimiento en el tiempo más corto posible donde las reacciones de oxidación no puedan tener lugar.
8. Para los ensayos de tracción, es conveniente fabricar probetas con cabezales más largos, que permitan montarse en las mordazas sin la necesidad de ubicar cuñas como suplementos. Ya que, en particular, en este trabajo, las probetas se fabricaron con las dimensiones recomendadas por la norma, sin embargo la máquina de carga de la disponíamos requerían una mayor longitud de los cabezales de las probetas tipo hueso para quedar agarradas adecuadamente.
9. Eliminando el aire que pueda quedar almacenado en la resina y aumenten la porosidad, a través de la utilización de bombas de vacío, con el fin de mejorar la calidad de las probetas.
10. Para el desarrollo de los ensayos de tracción, sería conveniente un protocolo para el adecuado posicionamiento, dirección y agarre de las probetas en la máquina a fin de evitar deslizamientos.
11. Utilizar mejores técnicas de corte que conduzcan a muestras más diminutas que puedan ser cuarteadas y ubicadas en los crisoles de estos equipos, para obtener muestras representativas para los análisis de DSC y TGA.
12. Fabricar muestras delgadas de 1 o 2 mm o extrayendo fetas de este mismo espesor de probetas más grandes, con el fin de aumentar la resolución de los espectros, para esto, también convendría tanto aumentar el número de barridos con los que se realiza el ensayo, como la resolución con que estos se realizan.
13. Realizar ensayos de tracción sobre probetas sin irradiar fabricadas con la misma resina con la que se fabricó la segunda plancha, con el fin de obtener más puntos de comparación lo que podamos comparar y evidenciar los cambios que sufre el material como consecuencia de la radiación.

14. Realizar ensayos DMA, para observar cambios en el pico de relajación beta producto de su interacción con la radiación, y poder corroborar el rol de la anti-plastificación como posible fenómeno relacionado al daño por radiación.

## Anexo 1

### Resina

---

#### Información del Producto

**Nombre comercial:** Resina Epoxi Formulación Kohlenia

**Uso:** Resina epoxi para laminación de materiales compuestos

#### Naturaleza química

Resina epoxi a base de bisfenol A / epiclorhidrina y diluyente reactivo

Resina epoxi a base de Bisfenol A                      25085-99-8

#### Propiedades físicas y químicas

**Estado físico:**                      Líquido

**Color:**                                      Ámbar

**Olor:**                                        Leve

**Punto de inflamación:**    Mayor a 130° C

**Punto de ebullición:**            Mayor a 200° C

**Presión de vapor a 20° C:** Menor a 0.01 mm Hg

**Densidad:**                              1,12-1,18 g/ cm<sup>3</sup> @20°C

### Endurecedor

#### Información del Producto

**Nombre comercial:** Endurecedor Formulación Kohlenia

**Uso:** Endurecedor de resina epoxi para laminación de materiales compuestos

**Naturaleza química:**

Endurecedor de base amina

Polioxipropilenediamina                      9046-10-0

**Propiedades físicas y químicas**

**Estado físico:**                      Líquido

**Color:**                                      Ámbar claro

**Olor:**                                      Amoniacal

**Punto de inflamación:**      Mayor a 100° C

**Punto de ebullición:**              Mayor a 200° C

**Temperatura de ignición:** Mayor a 200° C

**Densidad:**                              0,95-1,00 g/ cm<sup>3</sup>

**Formulación de epoxi kohlenia**

Sistema epoxi de 2 componentes 100:33

**Aplicación:** Fabricación de piezas de materiales compuestos

**Procesos:** Filament Winding, Infusión en vacío, RTM y laminación manual

**Descripción:** Resina epoxi con excelentes propiedades mecánicas, especialmente formulada para *filament winding*, infusión de partes grandes y otros procesos donde se requiera baja viscosidad y tiempo de proceso largo.

## Características del sistema

### Resina:

**Color:** Transparente a ámbar claro

**Viscosidad a 25°C:** 9500 cPs

**Densidad a 25°C:** 1.16 g/cm<sup>3</sup>

### Endurecedor:

**Color:** Transparente a amarillo pálido

**Viscosidad a 25°C:** 9.5 cPs

**Densidad a 25°C:** 0.948 g/cm<sup>3</sup>

## Datos de proceso

**Relación de mezcla por peso** 100:33

**Relación de mezcla por volumen** 100:40.4

### Ciclo de cura sugerido:

4 horas a 60°C, 2 horas a 80°C. Post-cura de 2 horas a 100°C

**Pot Life @25°C (40 mm, 100 ml)** 300-360 min

**Pico exotérmico (40 mm, 100 ml)** 64°C

**Viscosidad inicial de la mezcla** 600 cPs

**Tiempo de gelación @25°C** 15 horas

## Propiedades mecánicas y térmicas

**Densidad a 25°C** 1.12-1.16 g/cm<sup>3</sup>

**Dureza (Shore D/15)** 85-90

<b>Tg final (DSC)</b>	90°C
<b>Resistencia a flexión</b>	102 MPa
<b>Módulo de flexión</b>	3.14 GPa
<b>Resistencia a tracción</b>	67 MPa
<b>Resistencia a impacto Izod</b>	7.08 cm-kg/cm
<b>Elongación a rotura</b>	10%
<b>ILSS (ASTM 2344)</b>	40 MPa

---

## Anexo 2

### Dimensiones de la probeta según norma ASTM D-638

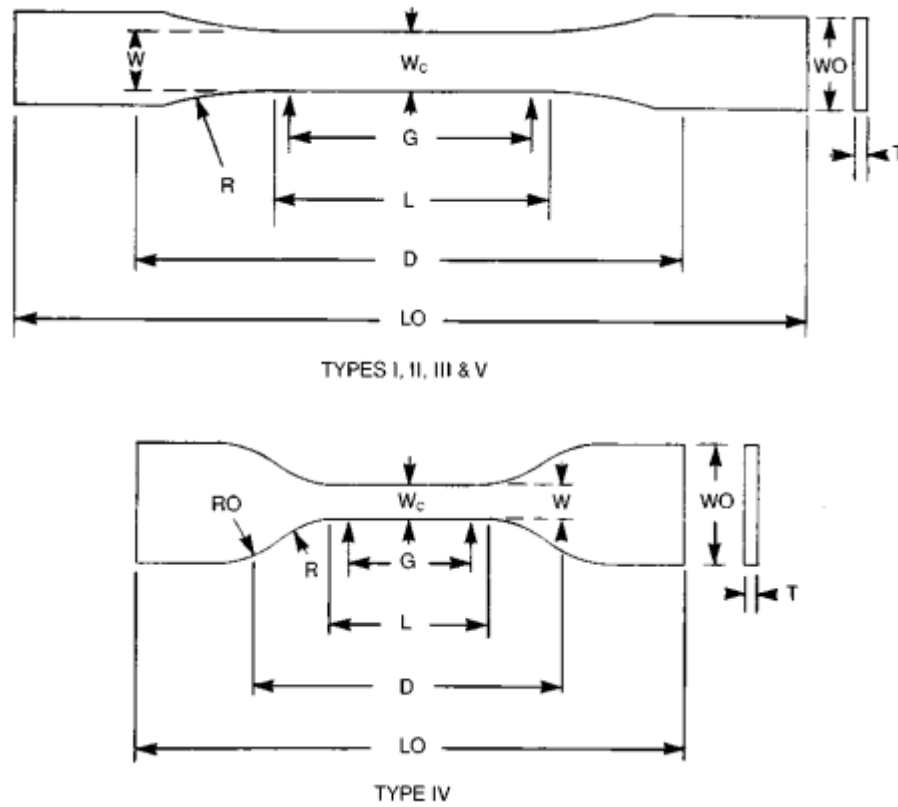


Figura 1: Forma y dimensiones de las probetas de acuerdo norma ASTM D-638

Tabla 1: Dimensiones de las probetas según norma ASTM D-638

Tipo (Espesor)/ Dimensiones	Tipo I (7 mm o menos)	Tipo II (7 mm o menos)	Tipo III (más 7 a 14)	Tipo IV (4 mm o menos)	Tipo V (4 mm o menos)	Tolerancia
W (Ancho sección delgada) [mm]	13	6	19	6	3,18	± 0,5
L (Longitud de la sección delgada) [mm]	57	57	57	33	9,53	± 0,5
WO (ancho general) [mm]	19	19	29	19	9,53	± 6,4 (3,18 Tipo V)
LO (Longitud general)	165	183	246	115	63,5	± No hay límite
G (Longitud calibrada) [mm]	50	50	50	25	7,62	± 0,25 (0,13 Tipo IV)
D (Distancia entre agarres)	115	135	115	65	25,4	± 5
R (Radio del filete) [mm]	76	76	76	14	12,7	± 1

RO (Radio exterior) [mm]				25		$\pm 1$
-----------------------------	--	--	--	----	--	---------

### Velocidad de prueba

La velocidad de ensayo debe ser la tasa relativa de movimiento de las mordazas o dispositivos de prueba durante la prueba. Se puede utilizar la velocidad de movimiento de la mordaza o accesorio accionado cuando la máquina de prueba está funcionando en vacío, si se puede demostrar que la velocidad resultante de la prueba está dentro de los límites de variación permitidos.

Elija la velocidad de prueba de la siguiente Tabla. Determine esta velocidad de prueba elegida por la especificación del material que se está probando, o por acuerdo entre los interesados. Cuando no se especifica la velocidad, use la velocidad más baja que se muestra en la Tabla 1 para la geometría del espécimen que se usa, lo que da la rotura dentro de 1/2 a 5 minutos de tiempo de prueba.

Las determinaciones del módulo pueden hacerse a la velocidad seleccionada para las otras propiedades de tracción cuando la respuesta y resolución del registrador son adecuadas.

La velocidad de ensayo para la determinación de la relación de Poisson será de 5 mm/min.

Tabla 2: Velocidad de ensayo según norma ASTM D-638

<b>Clasificación</b>	<b>Tipo de espécimen</b>	<b>Velocidad de ensayo [mm/min]</b>	<b>Deformación nominal al empezar el ensayo [mm/mm*min]</b>	
<b>Rígidos y semirrígidos</b>	<b>I, II, III Varillas y tubos</b>	<b>5 ± 25%</b>	<b>0,1</b>	
		<b>50 ± 10%</b>	<b>1</b>	
		<b>500 ± 10%</b>	<b>10</b>	
	<b>IV</b>	<b>5 ± 25%</b>	<b>0,15</b>	
		<b>50 ± 10%</b>	<b>1,5</b>	
		<b>500 ± 10%</b>	<b>15</b>	
	<b>V</b>	<b>1 ± 25%</b>	<b>0,1</b>	
		<b>10 ± 25%</b>	<b>1</b>	
		<b>100 ± 25%</b>	<b>10</b>	
	<b>No rígidos</b>	<b>III</b>	<b>50 ± 10%</b>	<b>1</b>
			<b>500 ± 10%</b>	<b>10</b>
		<b>IV</b>	<b>50 ± 10%</b>	<b>1,5</b>
<b>500 ± 10%</b>			<b>15</b>	



## Anexo 3

### Dimensiones de probetas fabricadas con la primera plancha de resina

Tabla 1: Dimensión y grupo de probetas de la primera plancha

Probeta No	T prom [mm] (medido)	T1 [mm]	T2 [mm]	T3 [mm]	T prom [mm] (Calculado)	Grupos	Grupos a dosis
1	3,23	3,21	3,21	3,19	3,2	1	1 MGy
2	3,79	3,71	3,77	3,72	3,73	3	1 MGy
3	4,63	4,58	4,62	4,67	4,62	5	0.1 MGy
4	4,2	4,16	4,15	4,08	4,13	4	0 MGy
5	3,7	3,67	3,68	3,7	3,68	2	0 MGy
6	3,52	3,53	3,5	3,5	3,51	2	1 MGy
7	3,94	3,91	3,9	3,84	3,88	3	5 MGy
8	4,12	4,07	4,09	4,11	4,09	4	5 MGy
9	3,98	3,99	3,98	3,93	3,97	3	10 MGy
10	3,13	3,1	3,13	3,15	3,13	1	5 MGy
11	4	4	4,01	4,01	4,01	3	1 MGy
12	4,03	4,07	4,01	3,98	4,02	3	0 MGy
13	4,95	4,91	4,93	4,97	4,94	5	0.1 MGy
14	4,16	4,16	4,19	4,18	4,18	4	0 MGy

15	4,35	4,36	4,34	4,34	4,35	4	<b>5 MGy</b>
16	3,24	3,26	3,24	3,23	3,24	1	<b>5 MGy</b>
17	3,64	3,67	3,64	3,64	3,65	2	<b>1 MGy</b>
18	4,31	4,33	4,3	4,25	4,29	4	<b>10 MGy</b>
19	4,27	4,29	4,28	4,27	4,28	4	<b>1 MGy</b>
20	3,58	3,51	3,52	3,54	3,52	2	<b>5 MGy</b>
21	3,79	3,81	3,78	3,76	3,78	3	<b>10 MGy</b>
22	4,43	4,45	4,42	4,38	4,42	4	<b>10 MGy</b>
23	3,18	3,16	3,18	3,18	3,17	1	<b>10 MGy</b>
24	4,48	4,45	4,45	4,48	4,46	5	<b>0.1 MGy</b>
25	3,41	3,37	3,39	3,4	3,39	2	<b>10 MGy</b>
26	3	2,94	2,96	2,98	2,96	5	<b>0.1 MGy</b>
27	3,44	3,4	3,43	3,45	3,43	2	<b>0 MGy</b>
28	3,66	3,57	3,6	3,66	3,61	2	<b>10 MGy</b>
29	4,61	4,63	4,62	4,62	4,62	5	<b>0.1 MGy</b>
30	3,84	3,82	3,83	3,84	3,83	3	<b>5 MGy</b>
31	3,1	3,12	3,1	3,1	3,11	1	<b>0 MGy</b>
32	3,35	3,36	3,33	3,31	3,33	1	<b>1 MGy</b>
33	4,75	4,82	4,77	4,71	4,77	5	<b>0.1 MGy</b>

34	3,28	3,31	3,28	3,26	3,28	1	<b>0 MGy</b>
35	4,51	4,46	4,49	4,54	4,5	5	<b>0.1 MGy</b>

## Dimensiones de probetas fabricadas con la segunda plancha de resina

Tabla 2: Dimensión y grupo de probetas segunda plancha de resina

Probeta No	T prom [mm] (medido)	T1 [mm]	T2 [mm]	T3 [mm]	T prom [mm] (Calculado)	Grupos	Grupos a dosis
1	4,1	4,09	4,09	4,03	4,07	2	<b>0.5 MeV</b>
2	4,11	4,11	4,08	4,04	4,08	3	<b>2 MeV</b>
3	4,11	4,11	4,1	4,06	4,09	2	<b>0.5 MeV</b>
4	4,13	4,16	4,11	4,11	4,13	3	<b>2 MeV</b>
5	4,17	4,2	4,18	4,14	4,17	2	<b>0.5 MeV</b>
6	4,24	4,28	4,24	4,22	4,25	3	<b>2 MeV</b>
7	4,33	4,36	4,32	4,31	4,33	2	<b>0.5 MeV</b>
8	4,44	4,47	4,44	4,4	4,44	3	<b>2 MeV</b>
9	4,52	4,56	4,53	4,49	4,53	2	<b>0.5 MeV</b>
10	4,7	4,7	4,66	4,63	4,66	3	<b>2 MeV</b>
11	4,75	4,8	4,77	4,75	4,77	0	<b>0 MGy</b>
12	4,14	4,17	4,12	4,08	4,12	2	<b>0.5 MeV</b>
13	3,96	3,99	3,94	3,9	3,94	3	<b>2 MeV</b>
14	3,85	3,86	3,81	3,77	3,81	3	<b>2 MeV</b>
15	3,68	3,71	3,69	3,65	3,68	2	<b>0.5 MeV</b>
16	3,6	3,63	3,59	3,54	3,59	1	<b>Neutrones</b>

17	3,52	3,54	3,49	3,46	3,50	1	<b>Neutrones</b>
18	3,4	3,45	3,41	3,36	3,41	1	<b>Neutrones</b>
19	3,38	3,4	3,37	3,32	3,36	1	<b>Neutrones</b>
20	3,32	3,35	3,32	3,27	3,31	1	<b>Neutrones</b>
21	3,3	3,33	3,27	3,22	3,27	1	<b>Neutrones</b>
22	3,24	3,29	3,23	3,18	3,23	1	<b>Neutrones</b>

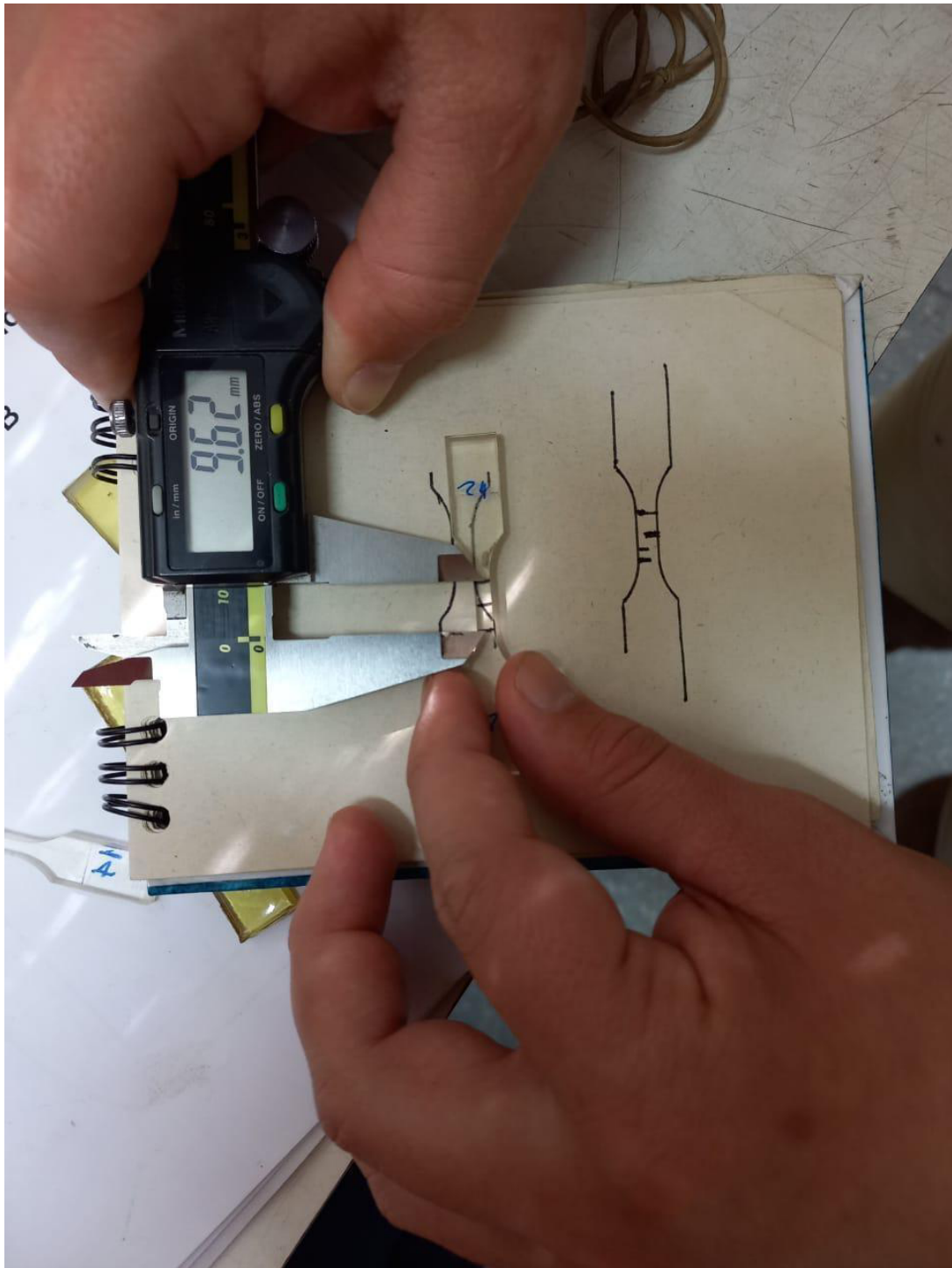


Figura 1: Forma y caracterización dimensional de las probetas en 3 puntos

## Anexo 4

### Irradiación gamma



Figura 1: Fuente de  $^{60}\text{Co}$

Tabla 1: Determinación de tasa de dosis en las 3 posiciones de irradiación

DOSÍMETRO		ABSORBANCIA	ESPESOR	ABS/ESP	DOSIS (kGy)	TASA DE DOSIS (kGy/h)
A	1	0,93	2,82	0,33	43,1	17,24

<b>A</b>	<b>2</b>	1,01	2,99	0,34	46,2	18,48
<b>A</b>	<b>3</b>	0,99	2,86	0,34	48,7	19,48
<b>A</b>	<b>4</b>	1,02	2,92	0,35	51,1	20,44
<b>A</b>	<b>5</b>	1,09	3,07	0,35		
<b>A</b>	<b>6</b>	1,08	3,01	0,36		
<b>A</b>	<b>7</b>	1,1	3,05	0,36		
<b>B</b>	<b>1</b>	0,87	3,07	0,282	30,9	16,55
<b>B</b>	<b>2</b>	0,78	2,66	0,29	33,3	17,84
<b>B</b>	<b>3</b>	0,85	2,84	0,3	34,8	18,64
<b>B</b>	<b>4</b>	0,88	2,87	0,31	36,5	19,55
<b>B</b>	<b>5</b>	0,95	3,05	0,31	38,3	20,52
<b>B</b>	<b>6</b>	0,94	2,99	0,31	38,7	20,73
<b>B</b>	<b>7</b>	0,93	2,92	0,32	39,7	21,28
<b>C</b>	<b>1</b>	0,78	2,81	0,28	29,9	16,02
<b>C</b>	<b>2</b>	0,88	3,07	0,29	32,1	17,2
<b>C</b>	<b>3</b>	0,9	3,04	0,3	34	18,21
<b>C</b>	<b>4</b>	0,88	2,83	0,31	36,6	19,61
<b>C</b>	<b>5</b>	0,95	3,03	0,31	38	20,36
<b>C</b>	<b>6</b>	0,9	2,87	0,32	38,8	20,79
<b>C</b>	<b>7</b>	0,91	2,82	0,32	40,8	21,88

## **Irradiación con neutrones**

El reactor cuenta con 5 facilidades de irradiación:

- Reflector Central
- Grafito Interior
- Núcleo
- Columna Térmica
- Columna Rápida

## FLUJOS EN LAS FACILIDADES DE IRRADIACION DEL RA-1

### REFLECTOR CENTRAL

FLUJO TERMICO :  $0,75 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

FLUJO EPITERMICO:  $0,14 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

FLUJO RAPIDO:  $0,42 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

### GRAFITO INTERIOR:

FLUJO TERMICO:  $0,63 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

FLUJO EPITERMICO:  $0,66 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

FLUJO RAPIDO:  $0,15 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

### NUCLEO:

FLUJO TERMICO:  $1,5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

FLUJO EPITERMICO:  $1,1 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

FLUJO RAPIDO:  $0,37 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

### COLUMNA TERMICA:

FLUJO TERMICO:  $1,85 \times 10^8 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

FLUJO EPITERMICO:  $7 \times 10^8 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

(Para energías :  $4,14 \times 10^{-7} \text{ Mev} \leq E \leq 1 \times 10^{-2} \text{ Mev}$ )  $2,8 \times 10^7 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

FLUJO RAPIDO:

(Para energías:  $1,3 \text{ Mev} \leq E \leq 17,3 \text{ Mev}$ )  $5,8 \times 10^6 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

### COLUMNA RAPIDA:

FLUJO TERMICO: (distancia: 1cm)  $2,6 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

(distancia: 13 cm)  $1,1 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

FLUJO EPITERMICO: (distancia: 1 cm)  $2,8 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

(distancia: 13 cm)  $1,8 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

FLUJO RAPIDO: (distancia: 1 cm)  $5,5 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$

(distancia: 13 cm)  $2,1 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg}$



Figura 2: Flujo de las facilidades del RA1

Tabla 2: Flujos en las facilidades Columna Rápida y Reflector Central del RA1

Flujos neutrónicos [n/m2.s]	Columna rápida (13 cm)	Columna rápida (1 cm)	Reflector central
Rápido	$2,1 \times 10^{14}$	$5,5 \times 10^{14}$	$4,2 \times 10^{15}$
Térmico	$1,1 \times 10^{15}$	$2,6 \times 10^{15}$	$7,5 \times 10^{15}$
Epitérmico	$1,8 \times 10^{15}$	$2,8 \times 10^{15}$	$1,4 \times 10^{15}$

Tabla 3: Tasa de dosis en epoxis en las facilidades Columna Rápida y Reflector Central del RA1

Tasa de neutrones rápidos [Gy/s]	Columna rápida (13 cm)	Columna rápida (1 cm)	Reflector Central
	$2,1 \times 10^{-1}$	$5,52 \times 10^{-1}$	$4,22 \times 10^{-1}$

Tabla 4: Composición química de la resina y el endurecedor

Elemento	Peso atómico	DGEBA [C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ]	CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> [OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )] <sub>n</sub> NH <sub>2</sub>	
			C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>2.68</sub>
Nitrógeno [g/mol]	14	0	28,01	0
Oxígeno [g/mol]	16	64	0	42,88
Carbono [g/mol]	12,01	252,23	36,03	96,57
Hidrógeno [g/mol]	1,01	24,19	10,08	16,21
		340,42	74,12	155,65

<b>Peso molecular [g/mol]</b>	229,78
-------------------------------	--------

Considerando que la masa molecular promedio del endurecedor es 230, el valor de n es 2,68.

*Tabla 5: Características físicas de una probeta*

<b>Masa una probeta [g]</b>	4,15
<b>Densidad [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,16
<b>Volumen de una probeta [cm<sup>3</sup>]</b>	3,71
<b>Area sup. probeta [cm<sup>2</sup>]</b>	7,77

*Tabla 6: Masas y moles de las probetas irradiadas en el reactor*

<b>Espesor probeta [mm]</b>	<b>Volumen [cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Masa probeta [g]</b>	<b>Masa DGEBA [g]</b>	<b>Moles DGEBA</b>	<b>Masa Endurecedor [g]</b>	<b>Moles Endurecedor</b>
3,59	2,69	3,12	2,35	0,0069	0,77	0,0034
3,50	2,62	3,04	2,29	0,0067	0,75	0,0033
3,41	2,56	2,96	2,23	0,0065	0,74	0,0032
3,36	2,52	2,93	2,20	0,0065	0,73	0,0032
3,31	2,49	2,88	2,17	0,0064	0,72	0,0031
3,27	2,46	2,85	2,14	0,0063	0,71	0,0031
3,23	2,43	2,81	2,12	0,0062	0,70	0,0030

Tabla 7: Masa de los elementos que constituyen la resina

Masa DGEBA [g]	Moles DGEBA	Masa Hidrógeno [g]	Masa carbono [g]	Masa Oxígeno [g]
2,35	0,0069	0,17	1,74	0,44
2,29	0,0067	0,16	1,69	0,43
2,23	0,0065	0,16	1,65	0,42
2,20	0,0065	0,16	1,63	0,41
2,17	0,0064	0,15	1,61	0,41
2,14	0,0063	0,15	1,59	0,40
2,12	0,0062	0,15	1,57	0,40
<b>Total</b>		1,10	11,47	2,91

Tabla 8: Masa de los elementos que constituyen el endurecedor

Masa Endurecedor [g]	Moles Endurecedor	Masa Hidrógeno [g]	Masa Carbono [g]	Masa Oxígeno [g]	Masa de Nitrógeno [g]
0,77	0,0034	0,0886	0,45	0,144	0,094
0,75	0,0033	0,0863	0,44	0,141	0,092
0,74	0,0032	0,0841	0,42	0,137	0,090
0,73	0,0032	0,0831	0,42	0,135	0,089
0,72	0,0031	0,0818	0,41	0,133	0,087
0,71	0,0031	0,0808	0,41	0,132	0,086

0,70	0,0030	0,0798	0,40	0,130	0,085
<b>Total</b>		0,58	2,95	0,95	0,62

Tabla 9: Masa total de los elementos de la resina en el reactor

Masa por elemento	Total
<b>Masa total de Hidrógeno [g]</b>	1,68
<b>Masa total de Carbono [g]</b>	14,42
<b>Masa total de Oxígeno [g]</b>	3,86
<b>Masa total de Nitrógeno [g]</b>	0,62

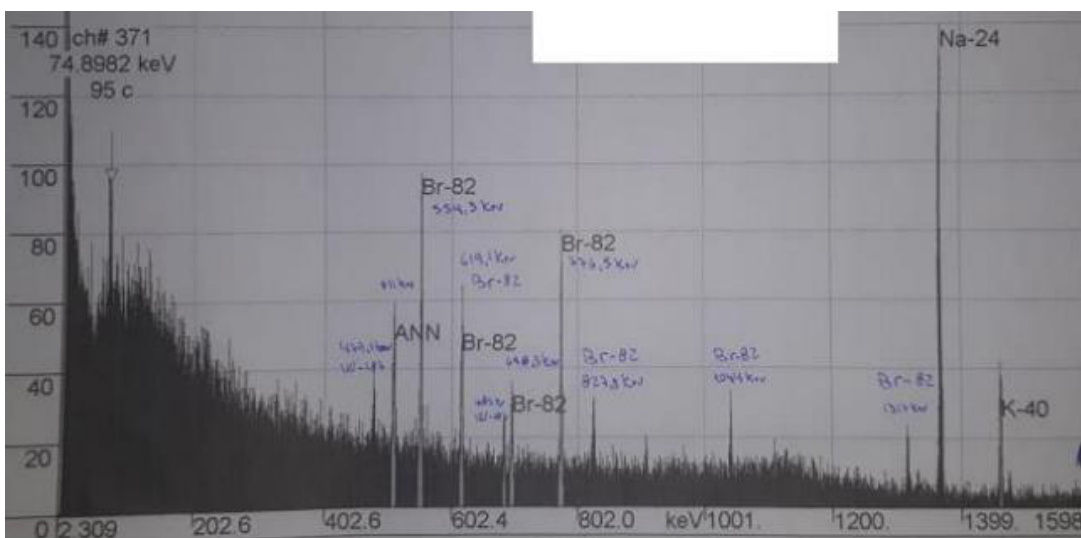


Figura 3: análisis multicanal de una muestra de DGEBA endurecido con aminas ciclo alifáticas irradiada con neutrones

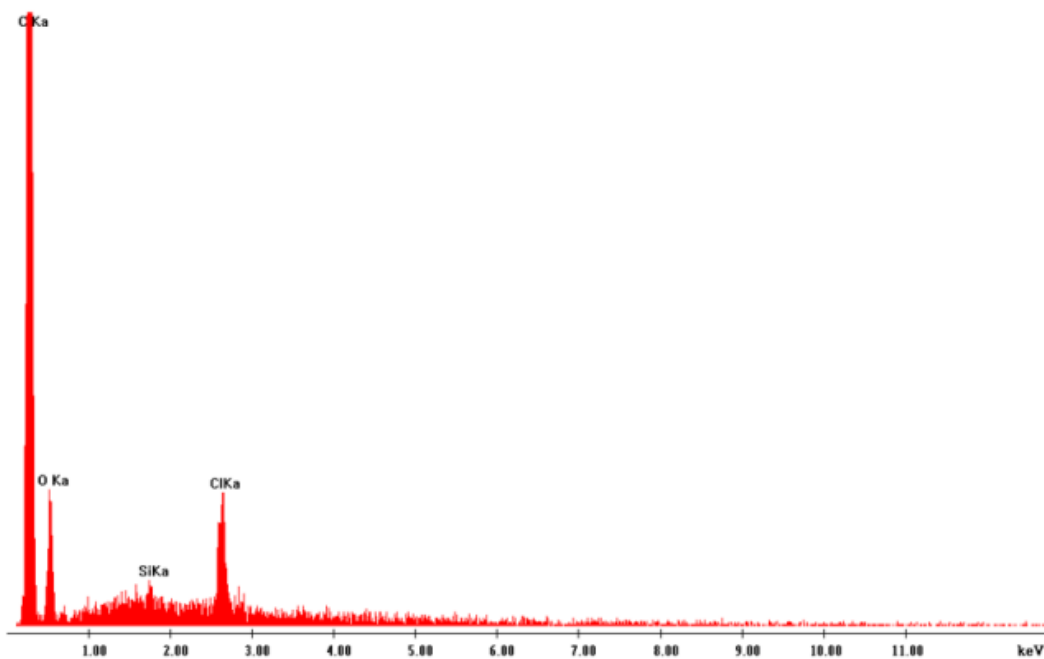


Figura 4: Espectroscopía de fluorescencias de rayos X en DGEBA endurecido aminas ciclo alifáticas

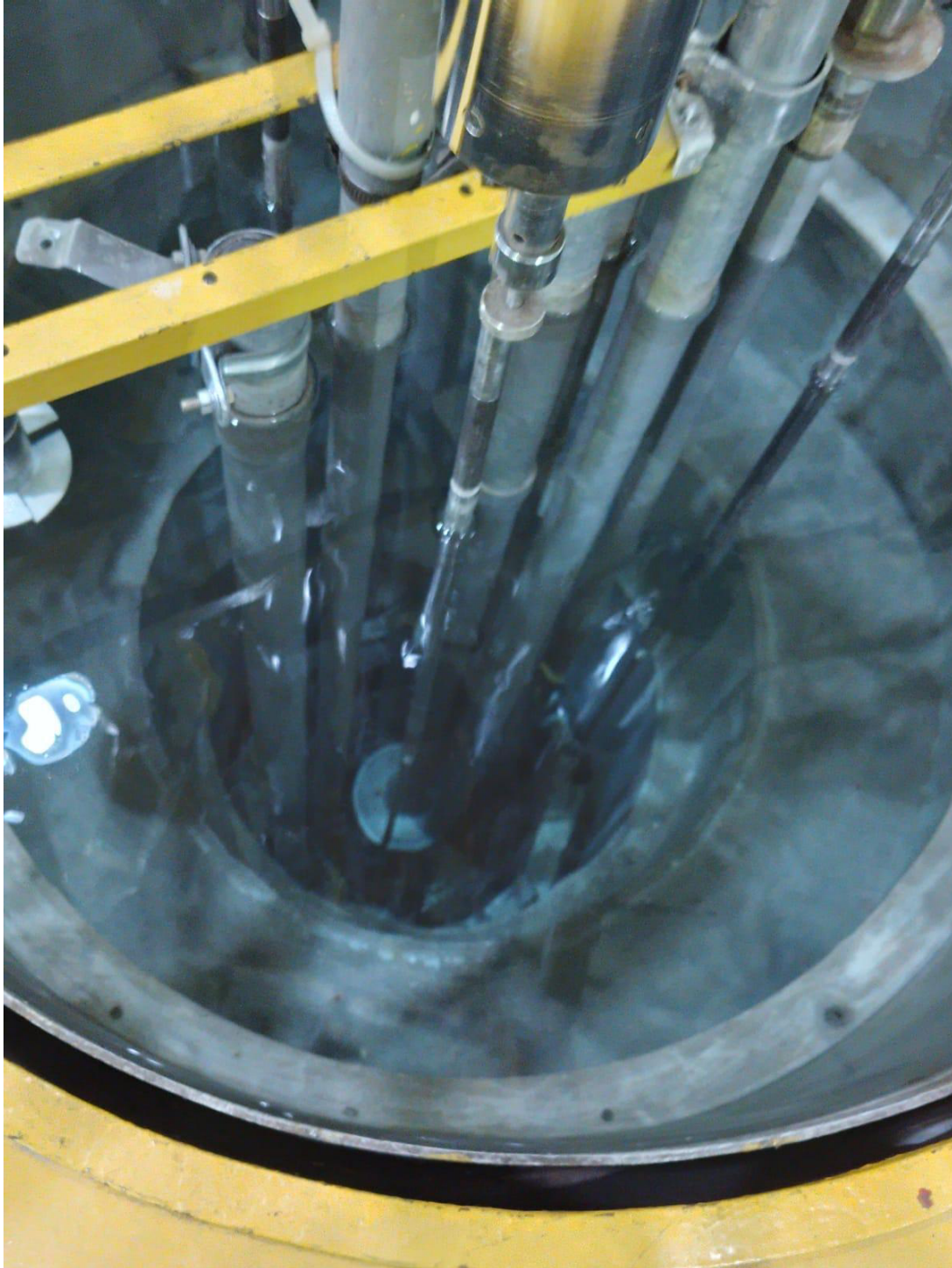
Tabla 10: Masa de elementos residuales o contaminantes en la resina epoxi

Masa probeta [g]	Cloro [g]	Magnesio [g]	Sodio [g]	Si [g]
3,12	0,030	0,0081	0,001	0,00057
3,04	0,029	0,0079	0,00098	0,00056
2,96	0,028	0,0077	0,00095	0,00055
2,93	0,028	0,0076	0,00094	0,00054
2,88	0,028	0,0075	0,00093	0,00053
2,85	0,027	0,0074	0,00091	0,00052
2,81	0,027	0,0073	0,00090	0,00052
<b>Total</b>	0,20	0,054	0,0066	0,0038

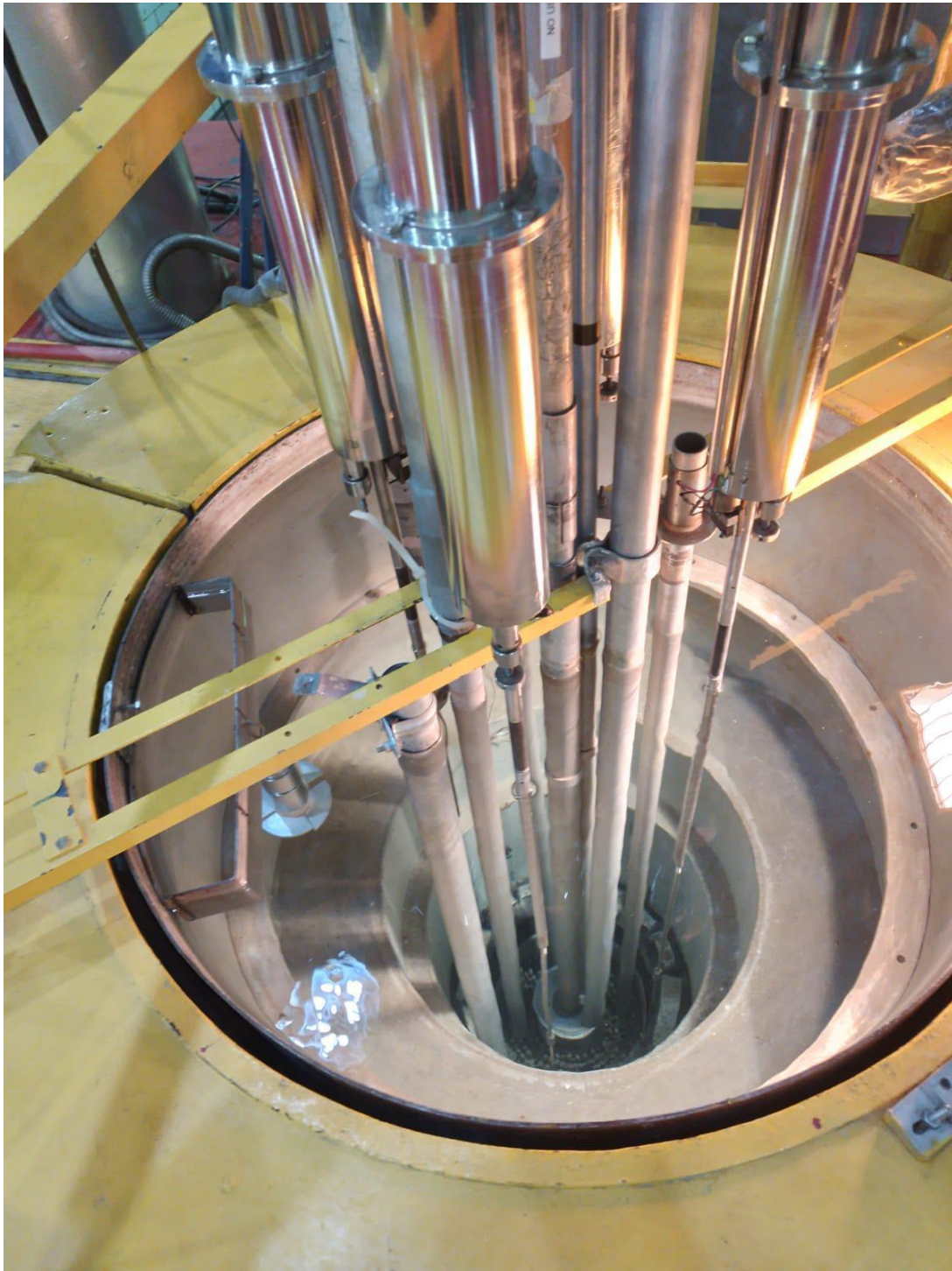
Tabla 11: Actividad producto de los elementos residuales o contaminantes después de un tiempo de decaimiento de 10 días después de la radiación

Original Nuclide	Reaction	Activation (->) & Decay (~>) Products	Half-Life
Neutron flux = $750.0e9$ per $cm^2s$ Irradiation = 6.61 h; Delay = 240 h			
<u>200.0 mg Chlorine:</u>			
149.4 mg <u>Cl-35</u>	<u>(n,G)</u>	-> 145.9 Bq <u>Cl-36</u>	(301.0e3 a)
50.53 mg <u>Cl-37</u>	<u>(n,G)</u>	-> 0 Bq <u>Cl-38</u>	(37.21 m)
<u>54.00 mg Magnesium:</u>			
(not found)			
<u>6.600 mg Sodium:</u>			
6.600 mg <u>Na-23</u>	<u>(n,G)</u>	-> 276.0 Bq <u>Na-24</u>	(15.00 h)
<u>3.800 mg Silicon:</u>			
125.7 $\mu$ g <u>Si-30</u>	<u>(n,G)</u>	-> 0 Bq <u>Si-31</u>	(157.3 m)

### Seguimiento decaimiento de productos activados por neutrones



*Figura 5: Boca del reactor experimental RA1*



*Figura 6: Facilidades y loops de irradiación del reactor RA1*

## Anexo 5

### Entalpía total de reacción de curado

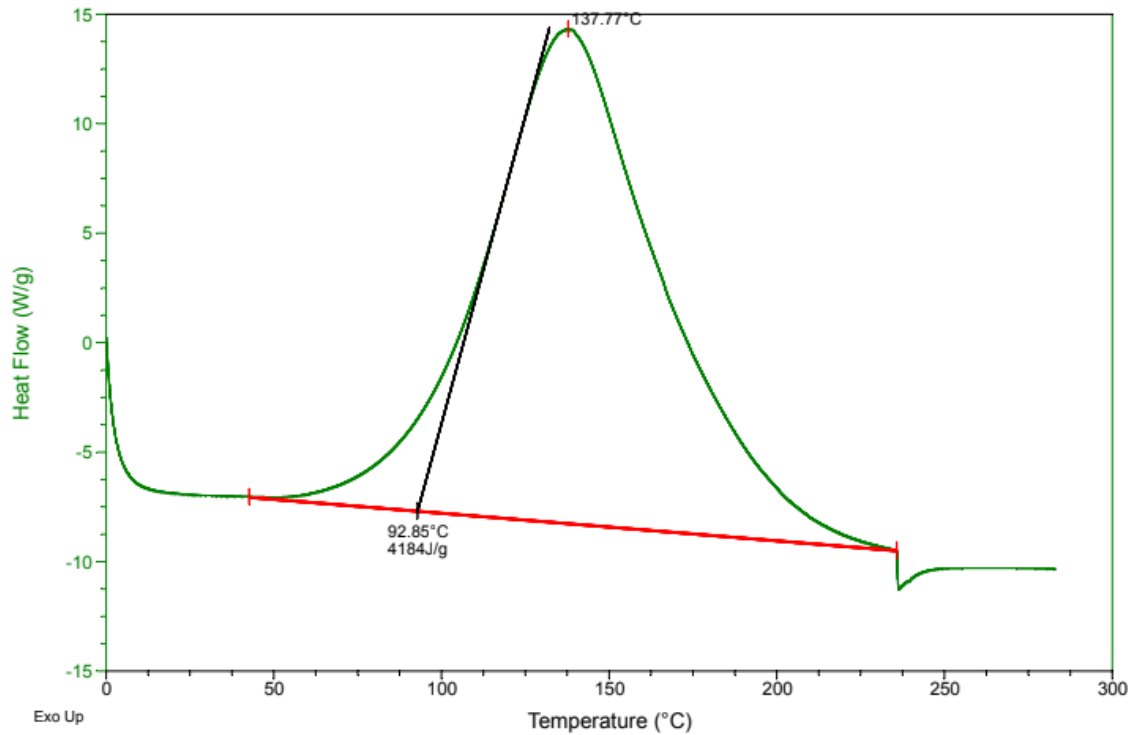


Figura 1: Termograma dinámico de la primera plancha de resina a curar (DGEBA + polieteramina D-230)

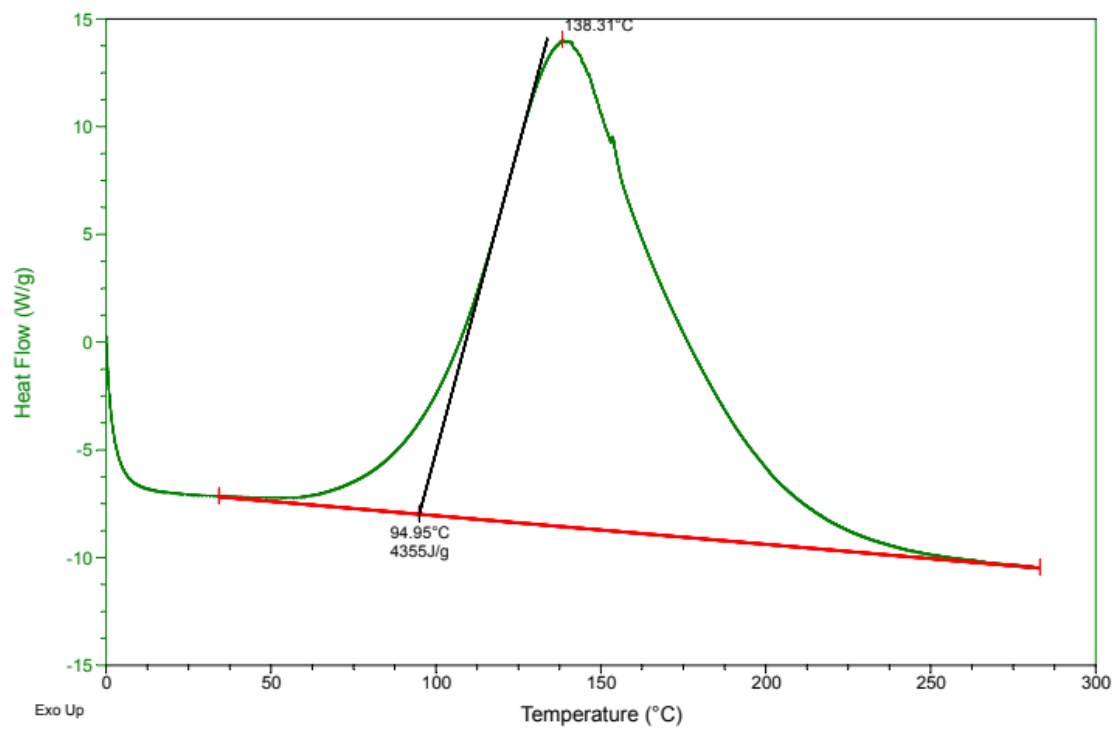


Figura 2: Termograma dinámico de la primera plancha de resina a curar (DGEBA + Polieteramina D-230)

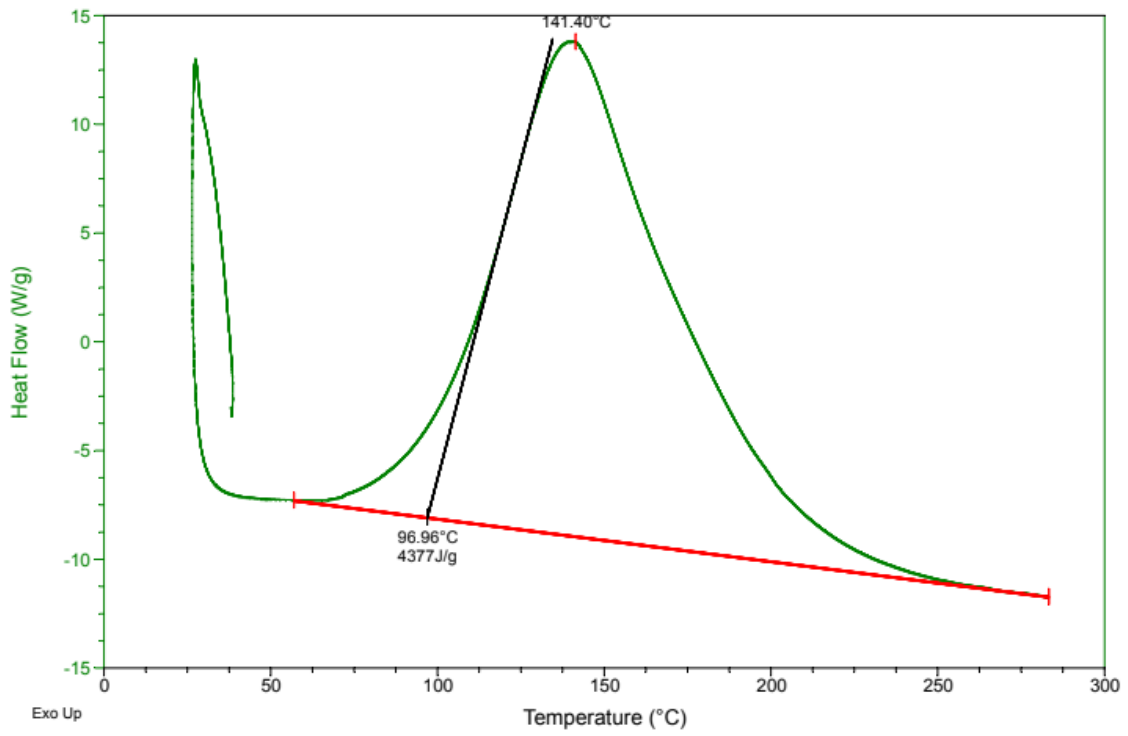


Figura 3: Termograma dinámico de la primera plancha de resina a curar (DGEBA + Polieteramina D-230)

## Temperatura de transición vítrea (Tg) de la primera plancha sin irradiar

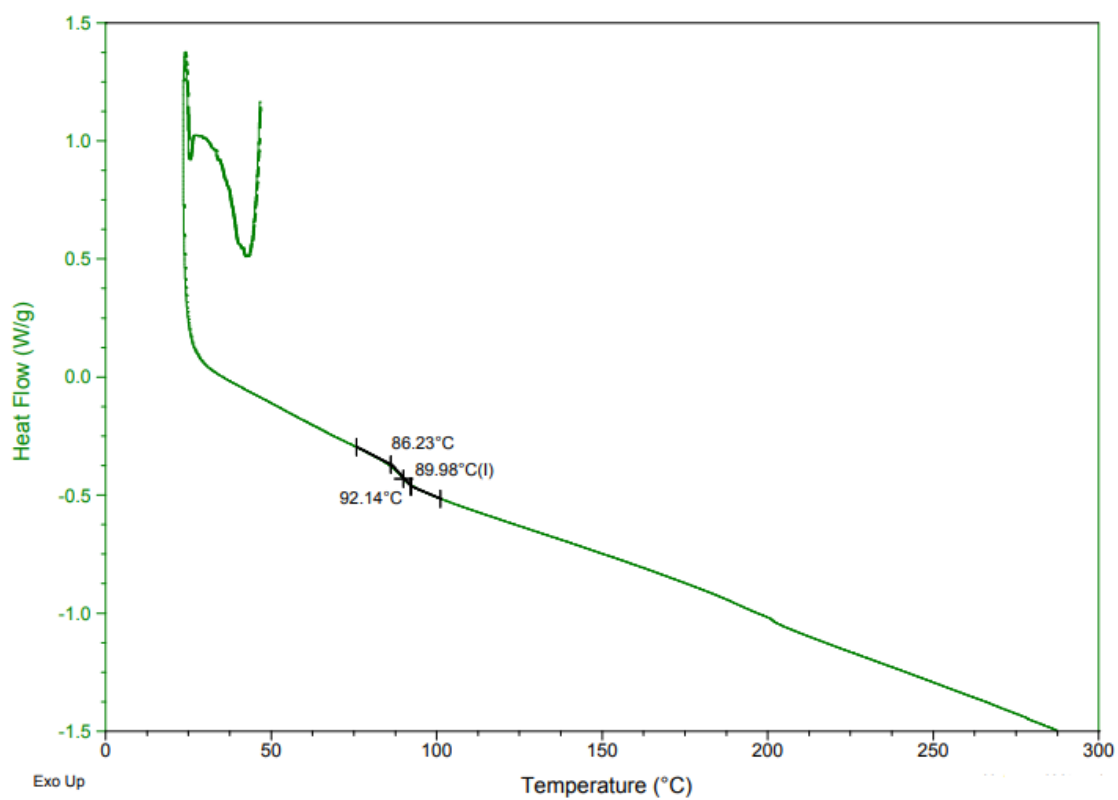


Figura 4: Termograma dinámico y Tg de una muestra de la primera plancha de resina pre-irradiación previamente curada (DGEBA + Polieteramina D-230)

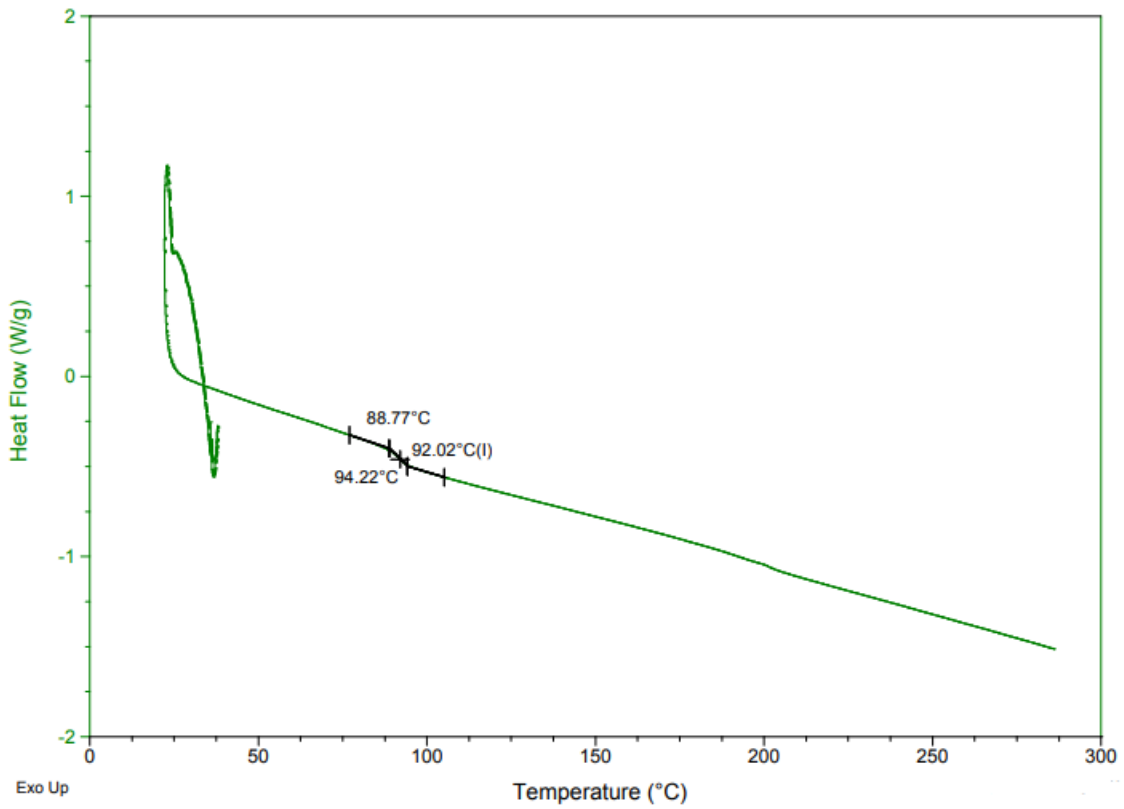


Figura 5: Termograma dinámico y Tg de una muestra de la primera plancha de resina pre-irradiación previamente curada (DGEBA + Polieteramina D-230)

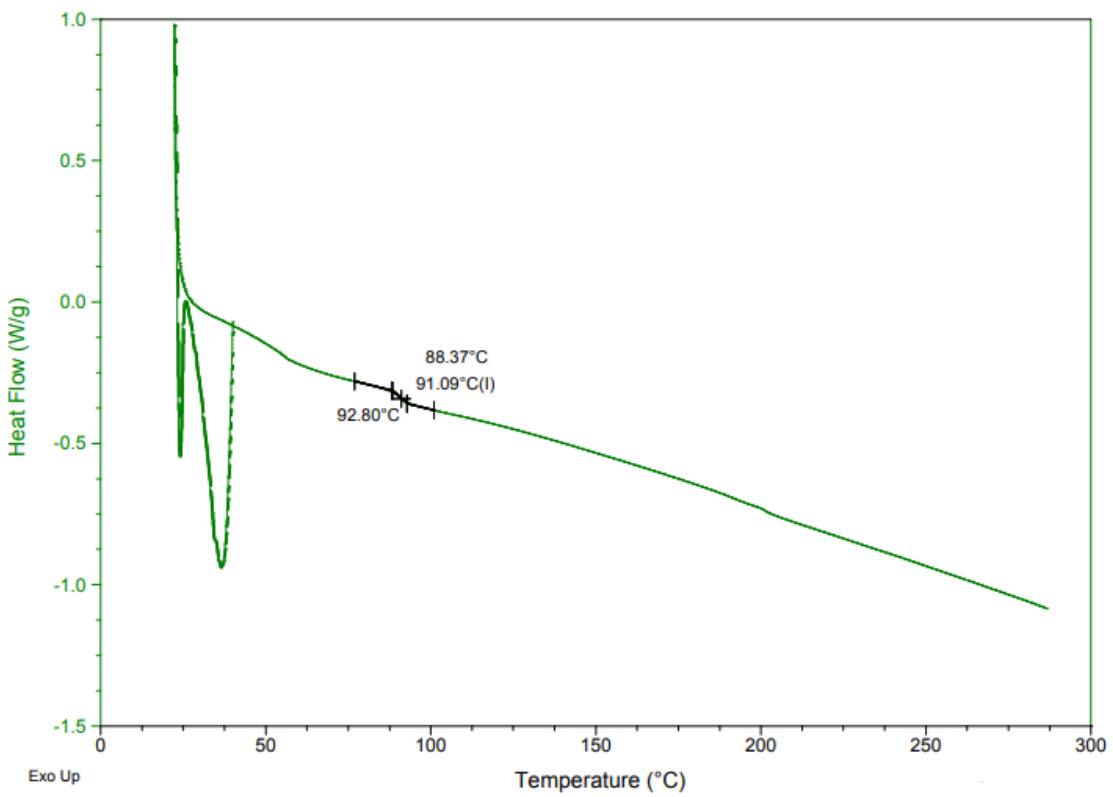


Figura 6: Termograma dinámico y Tg de una muestra de la primera plancha de resina pre-irradiación previamente curada (DGEBA + Polieteramina D-230)

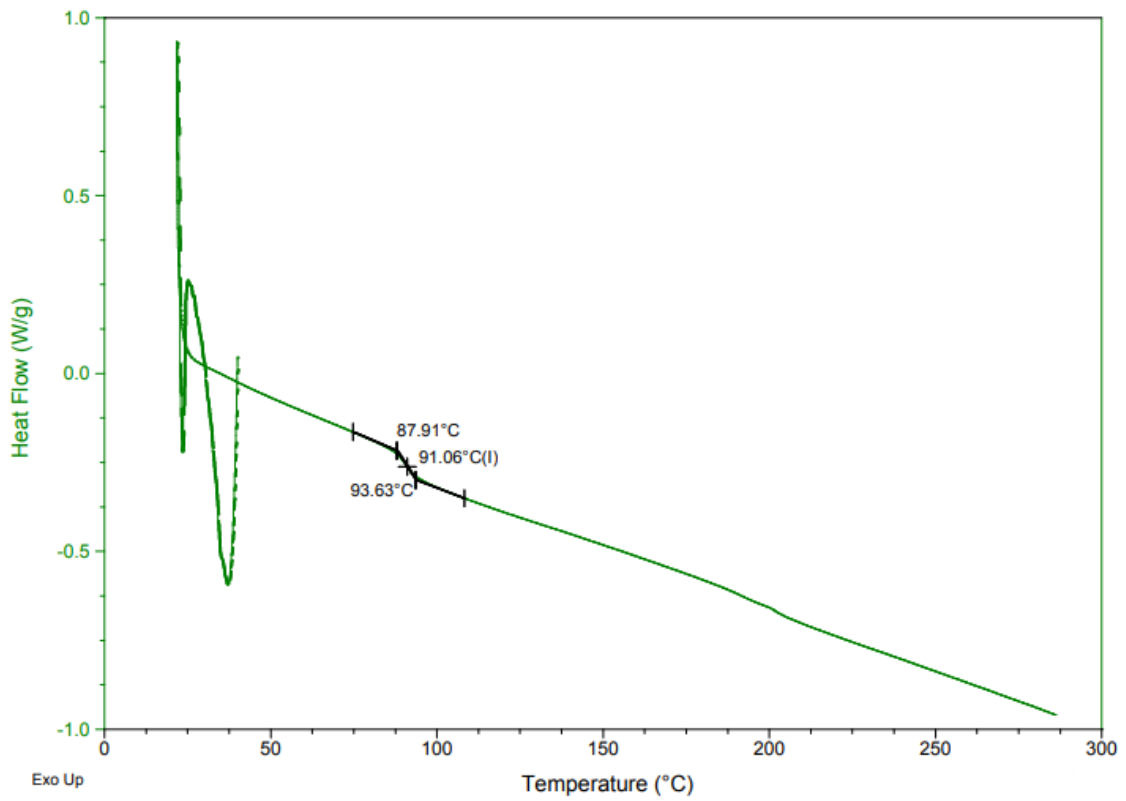


Figura 7: Termograma dinámico y Tg de una muestra de la primera plancha de resina pre- irradiación previamente curada (DGEBA + Polieteramina D-230)

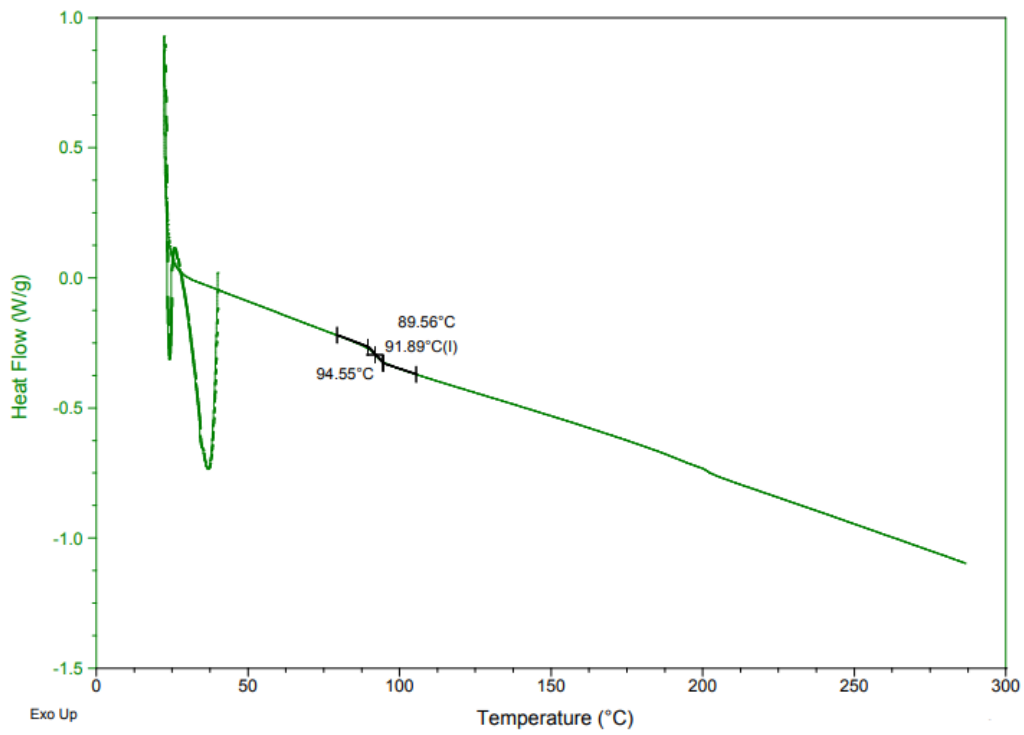


Figura 8: Termograma dinámico y Tg de una muestra de la primera plancha de resina pre- irradiación previamente curada (DGEBA + Polieteramina D-230)

## Temperatura de transición vítrea (Tg) de la segunda plancha sin irradiar

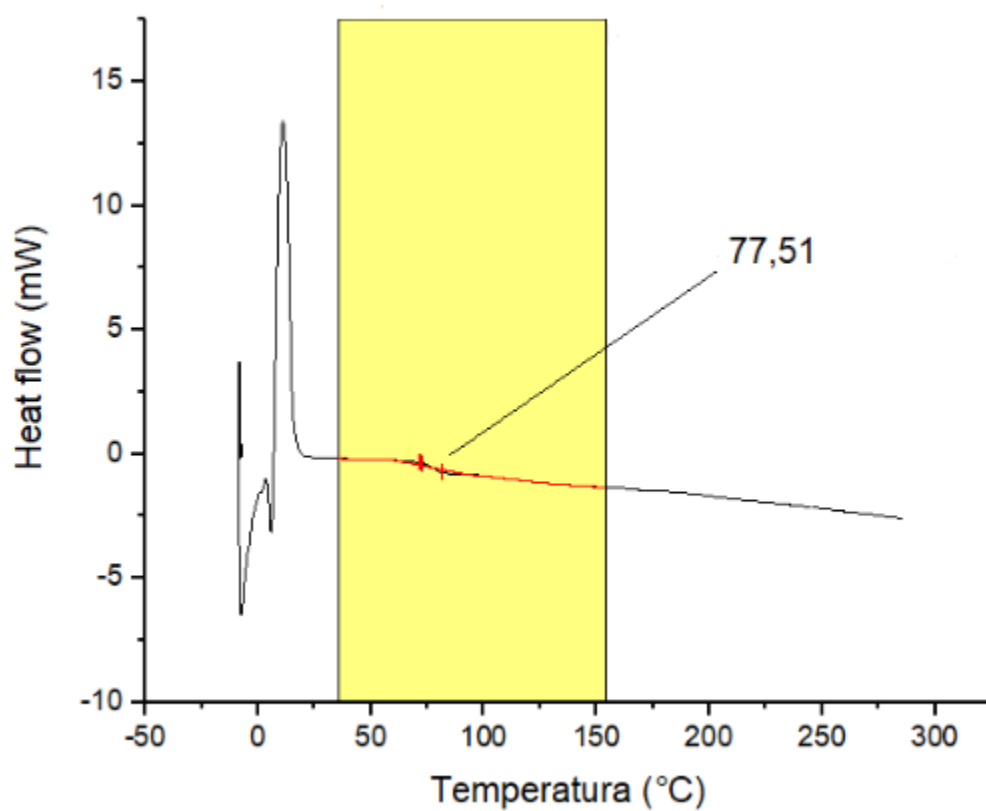


Figura 9: Termograma dinámico y Tg de una muestra de la segunda plancha de resina pre-irradiación previamente curada (DGEBA + Polietereamina D-230)

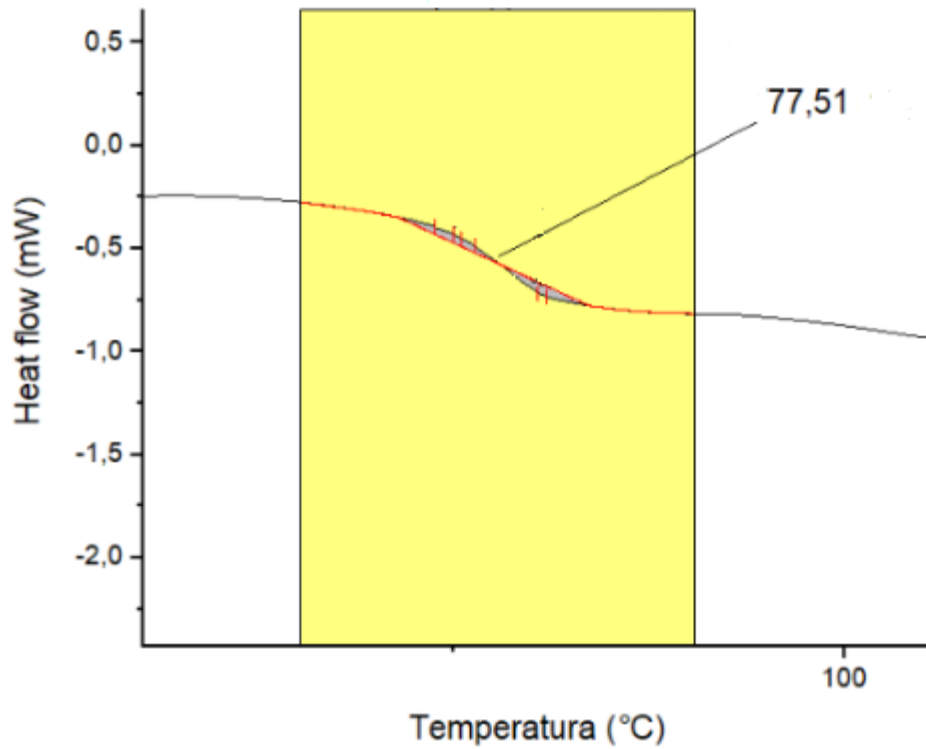


Figura 10: Termograma dinámico y Tg de una muestra de la segunda plancha de resina pre- irradiación previamente curada (DGEBA + Polieteramina D-230)

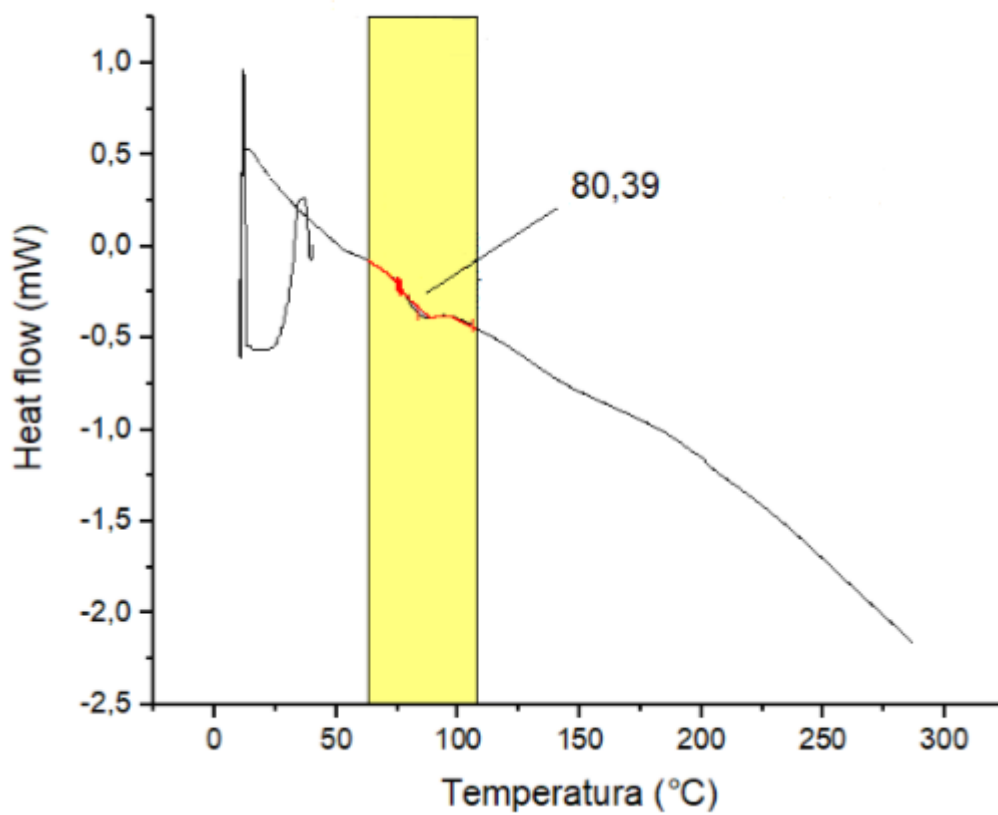


Figura 11: Termograma dinámico y Tg de una muestra de la segunda plancha de resina pre- irradiación previamente curada (DGEBA + Polieteramina D-230)

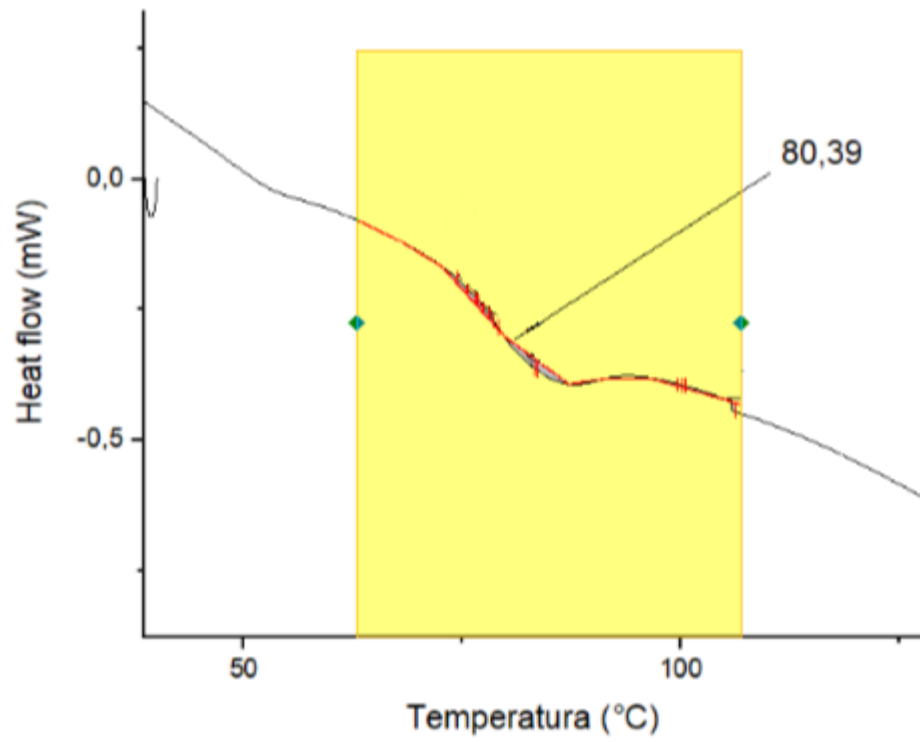
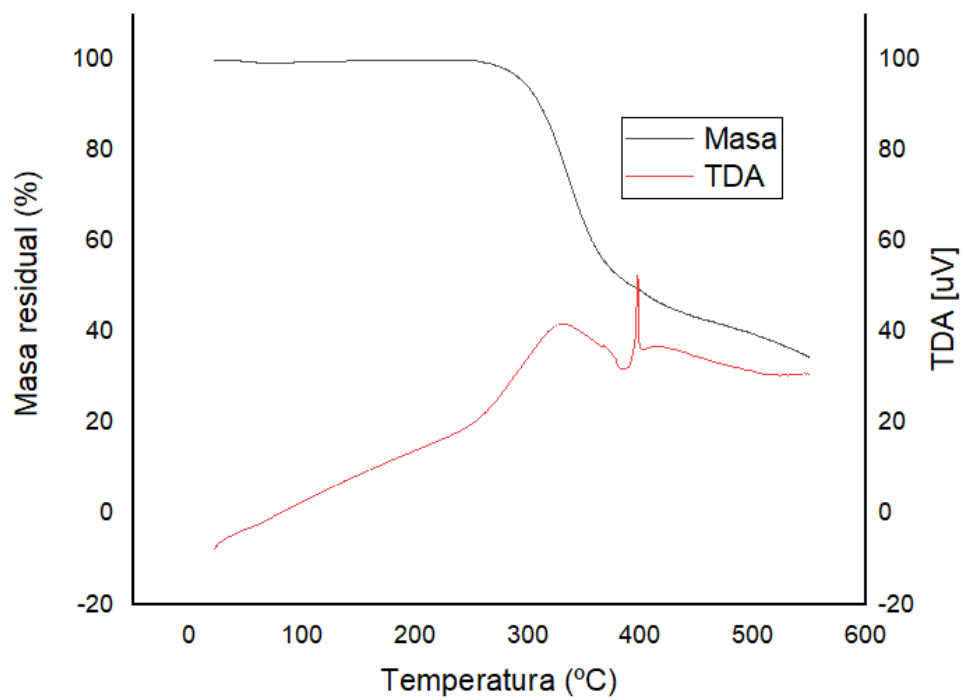


Figura 12: Termograma dinámico y Tg de una muestra de la segunda plancha de resina pre- irradiación previamente curada (DGEBA + Polieteramina D-230)

**Curvas termogravimétricas de la primera plancha a 0 MGy, 0.1, MGy, 1 MGy, 5 MGy y 10 MGy**



*Figura 13: Termogravimetría de DGEBA + Polieteramina D-230 sin irradiar*

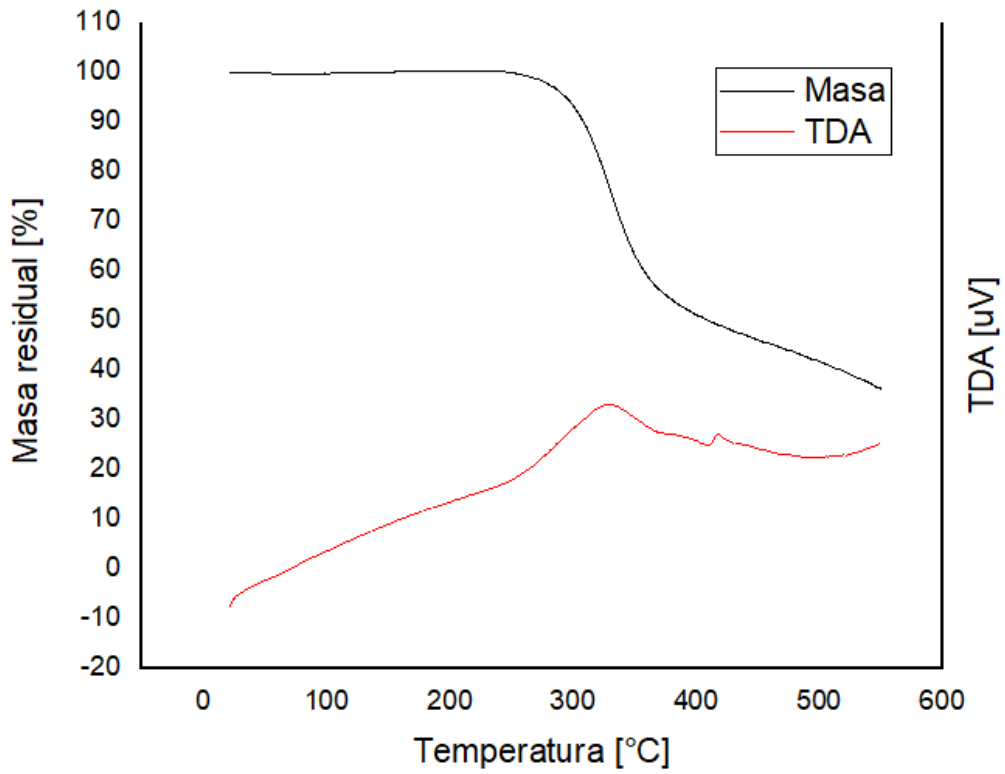


Figura 14: Termogravimetría de DGEBA + Polieteramina D-230 con una dosis absorbida de 0.1 MGy

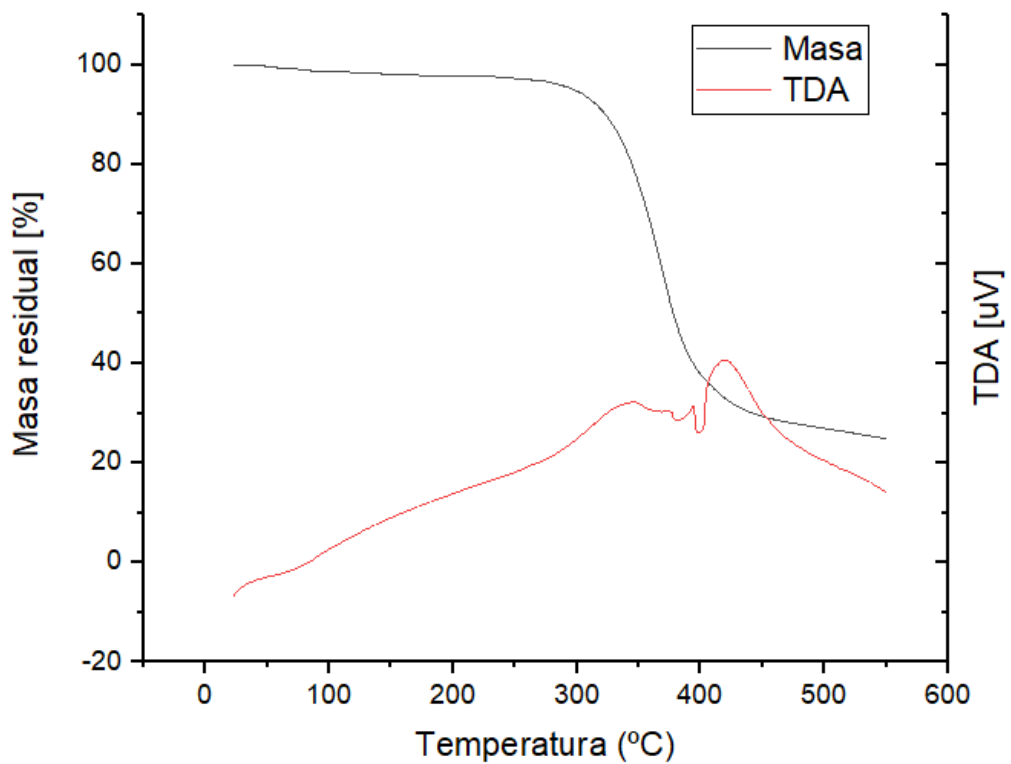


Figura 15: Termogravimetría de DGEBA + Polieteramina D-230 con una dosis absorbida de 1 MGy

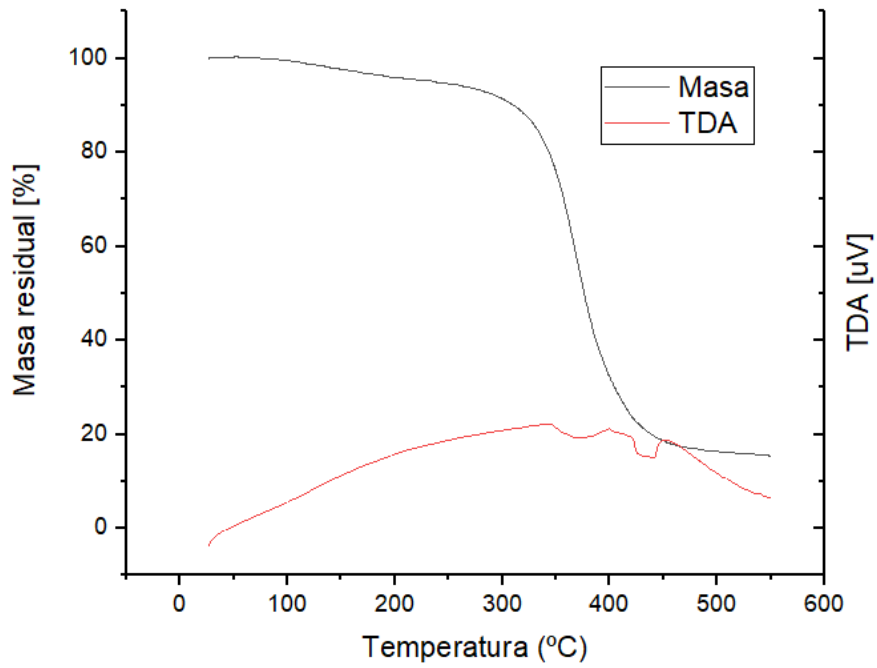


Figura 16: Termogravimetría de DGEBA + Polieteramina D-230 con una dosis absorbida de 5 MGy

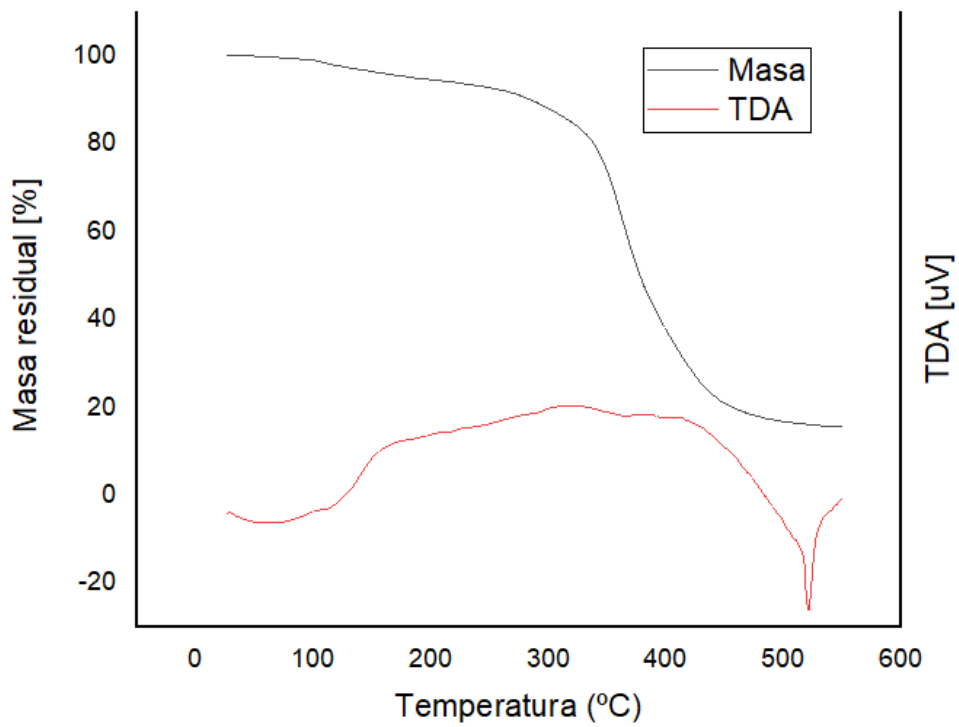
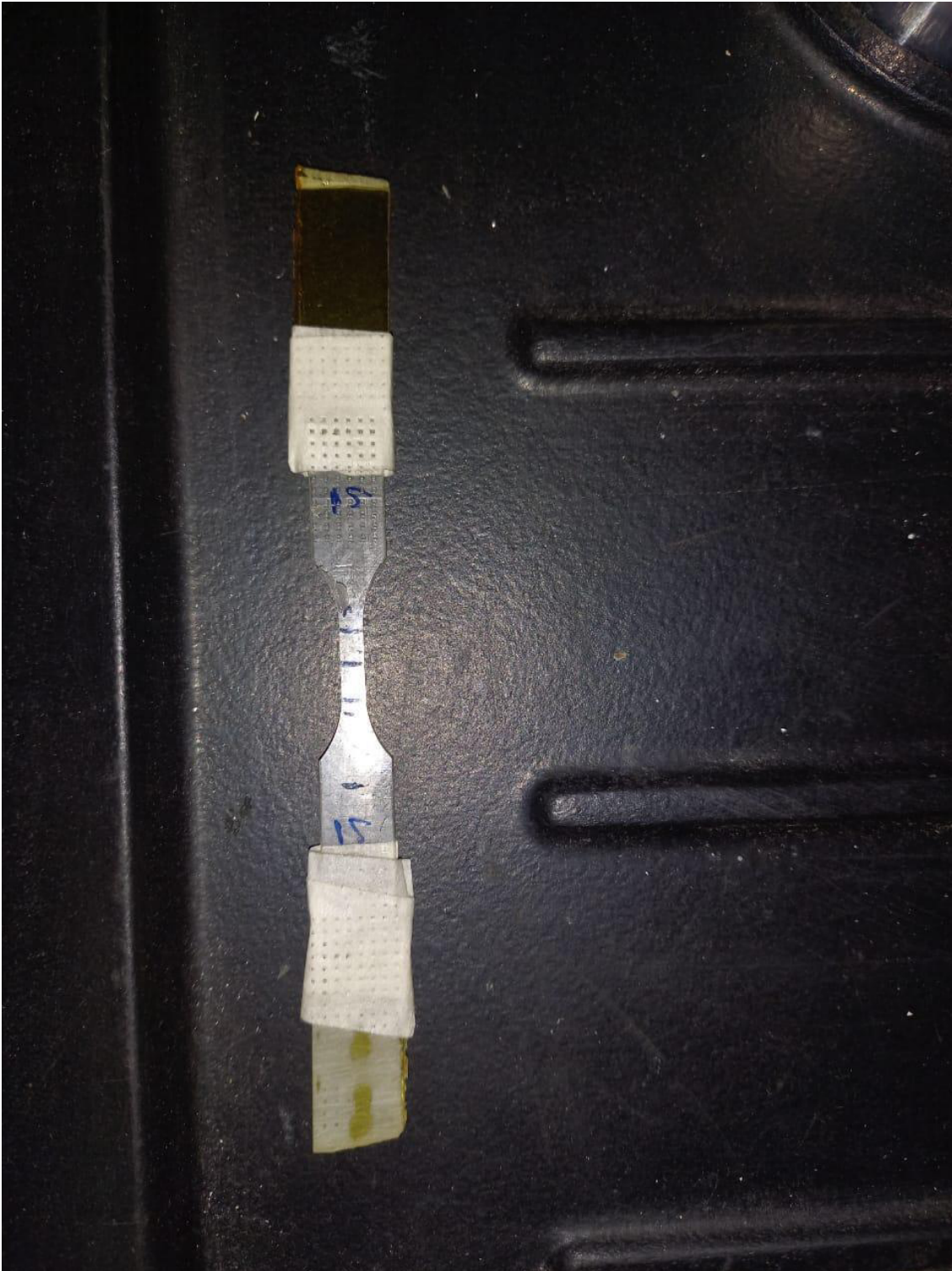


Figura 17: Termogravimetría de DGEBA + Polieteramina D-230 con una dosis absorbida de 10 MGy

## Anexo 6



*Figura 1: Probetas con cuñas para ensayo (cuñas ayudan a mejorar agarre de las mordazas)*



*Figura 2: Montaje de probeta en mordazas con extensómetro*



Figura 3: Pantalla software de adquisición de datos

## Primera plancha de resina

### Probetas de blanco (0 MGy)

Tabla 1: Resultados de tracción probeta 4

Probeta No: 4	Grupo: 4	Set: 0 Gy	P. Irrad:	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,08	4,15	4,16	4,13
Tensión a rotura [MPa]:	50,84		Deformación a rotura:	0,043
Tensión de fluencia [MPa]:	32,5		Módulo de Young [GPa]:	3,2

--	--

Tabla 2: Resultados de tracción probeta 14

Probeta No: 14	Grupo: 4	Set: 0 Gy	P. Irrad:	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio

Espesor [mm]:	4,18	4,19	4,16	4,18
Tensión a rotura [MPa]:	48,2		Deformación a rotura:	0,017
Tensión de fluencia [MPa]:	31		Módulo de Young [GPa]:	3,34

Tabla 3: Resultados de tracción probeta 27

Probeta No: 27	Grupo: 2	Set: 0 Gy	P. Irrad:	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,45	3,43	3,4	3,43
Tensión a rotura [MPa]:	55,87		Deformación a rotura:	0,023
Tensión de fluencia [MPa]:	33,5		Módulo de Young [GPa]:	3,32

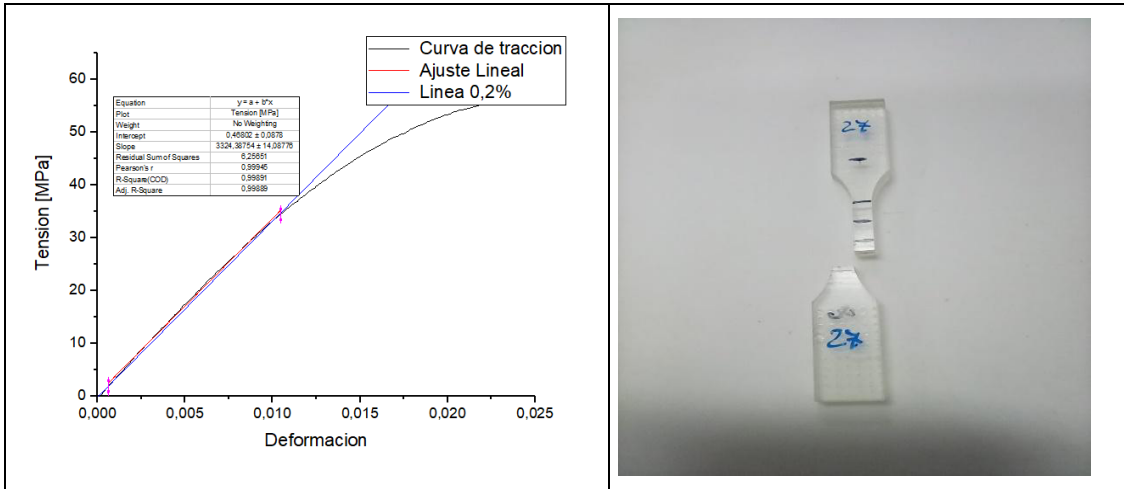


Tabla 4: Resultados de tracción probeta 31

Probeta No: 31	Grupo: 1	Set: 0 Gy	P. Irrad:	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,12	3,1	3,1	3,11
Tensión a rotura [MPa]:	53,9	Deformación a rotura:	0,022	
Tensión de fluencia [MPa]:	31	Módulo de Young [GPa]:	3,31	

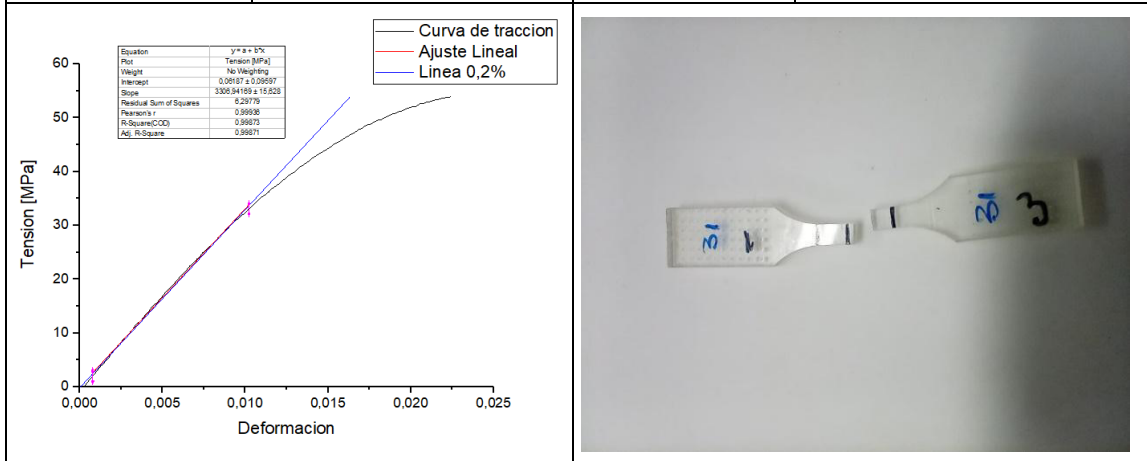


Tabla 5: Resultados de tracción probeta 34

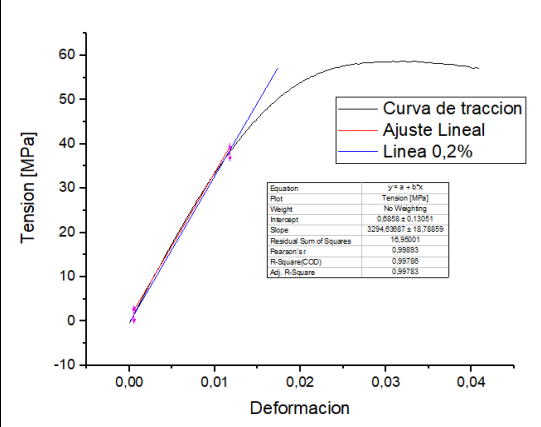

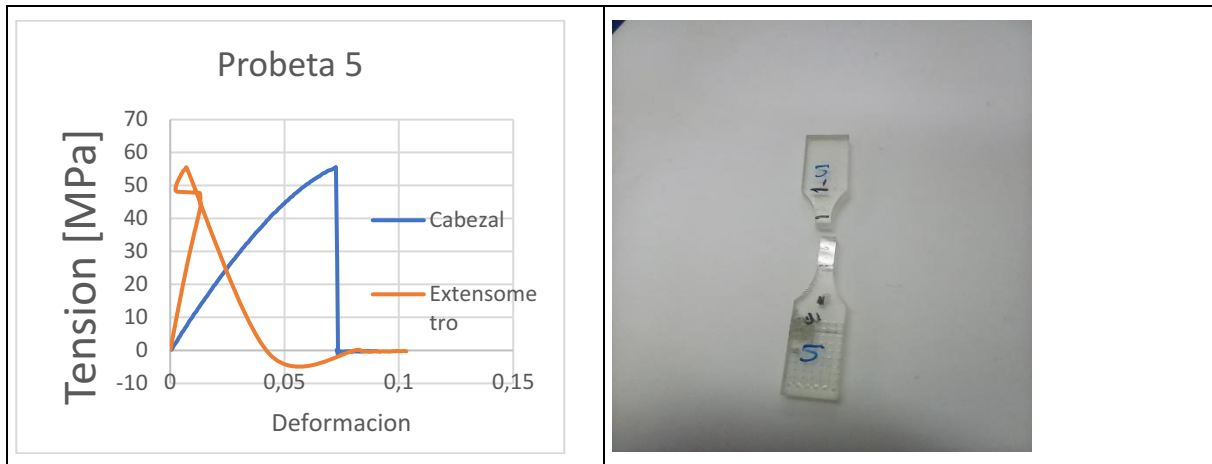
Probeta No: 34	Grupo: 1	Set: 0 Gy	P. Irrad:	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,31	3,28	3,26	3,28
Tensión a rotura [MPa]:	57,18		Deformación a rotura:	0,041
Tensión de fluencia [MPa]:	35		Módulo de Young [GPa]:	3,29
				

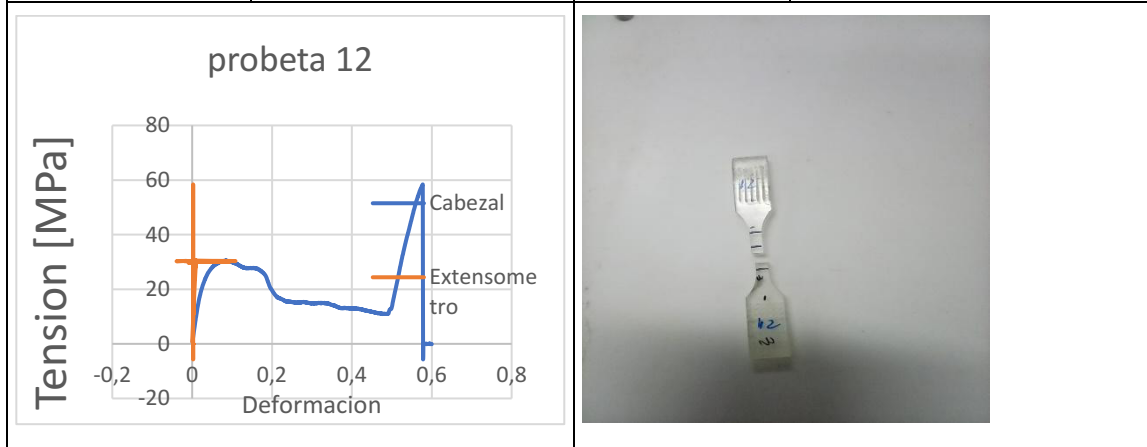
Tabla 6: Resultados de tracción probeta 5

Probeta No: 5	Grupo: 2	Set: 0 Gy	P. Irrad:	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,67	3,68	3,7	3,68
Tensión a rotura [MPa]:	55, 54		Deformación a rotura:	Fallo extensómetro
Tensión de fluencia [MPa]:			Módulo de Young [GPa]:	



*Tabla 7: Resultados de tracción probeta 12*

<b>Probeta No: 12</b>	Grupo: 3	Set: 0 Gy	P. Irrad:	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,07	4,01	3,98	4,02
Tensión a rotura [MPa]:	58,4	Deformación a rotura:	Hubo deslizamiento de las mordazas	
Tensión de fluencia [MPa]:		Módulo de Young [GPa]:		



**Probetas irradiadas a 0.1 MGy**

Tabla 8: Resultados de tracción probeta 35

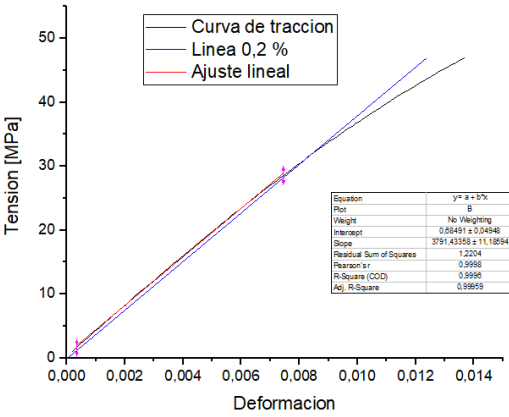
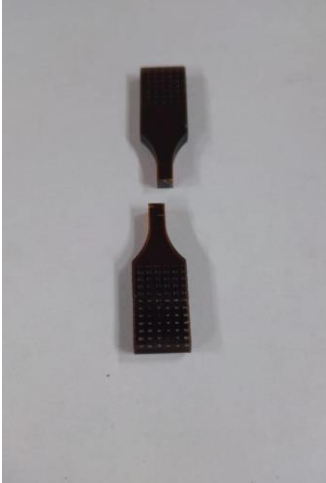
Probeta No: 35	Grupo: 5	Set: 0.1 MGy	P. Irrad: 1	Vel de ensayo: 1 mm/min																		
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio																		
Espesor [mm]:	4,46	4,49	4,54	4,51																		
Tensión a rotura [MPa]:	46,95	Deformación a rotura:	0,014																			
Tensión de fluencia [MPa]:	33	Módulo de Young [GPa]:	3,79																			
 <table border="1" data-bbox="558 1019 742 1120"> <tr><td>Equation</td><td><math>y = 3475x</math></td></tr> <tr><td>R<sup>2</sup></td><td>0,9998</td></tr> <tr><td>Weight</td><td>No Weighting</td></tr> <tr><td>Intercept</td><td>0,00491 ± 0,00046</td></tr> <tr><td>Slope</td><td>3791,43392 ± 11,18554</td></tr> <tr><td>Residual Sum of Squares</td><td>1,2204</td></tr> <tr><td>Pearson's r</td><td>0,9998</td></tr> <tr><td>R<sup>2</sup> (Df)</td><td>0,9998</td></tr> <tr><td>Adj. R<sup>2</sup> (Df)</td><td>0,9995</td></tr> </table>		Equation	$y = 3475x$	R <sup>2</sup>	0,9998	Weight	No Weighting	Intercept	0,00491 ± 0,00046	Slope	3791,43392 ± 11,18554	Residual Sum of Squares	1,2204	Pearson's r	0,9998	R <sup>2</sup> (Df)	0,9998	Adj. R <sup>2</sup> (Df)	0,9995			
Equation	$y = 3475x$																					
R <sup>2</sup>	0,9998																					
Weight	No Weighting																					
Intercept	0,00491 ± 0,00046																					
Slope	3791,43392 ± 11,18554																					
Residual Sum of Squares	1,2204																					
Pearson's r	0,9998																					
R <sup>2</sup> (Df)	0,9998																					
Adj. R <sup>2</sup> (Df)	0,9995																					

Tabla 9: Resultados de tracción probeta 33

Probeta No: 33	Grupo: 5	Set: 0.1 MGy	P. Irrad: 2	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,82	4,77	4,71	4,77
Tensión a rotura [MPa]:	50,12	Deformación a rotura:	0,015	
Tensión de fluencia [MPa]:	33	Módulo de Young [GPa]:	3,78	

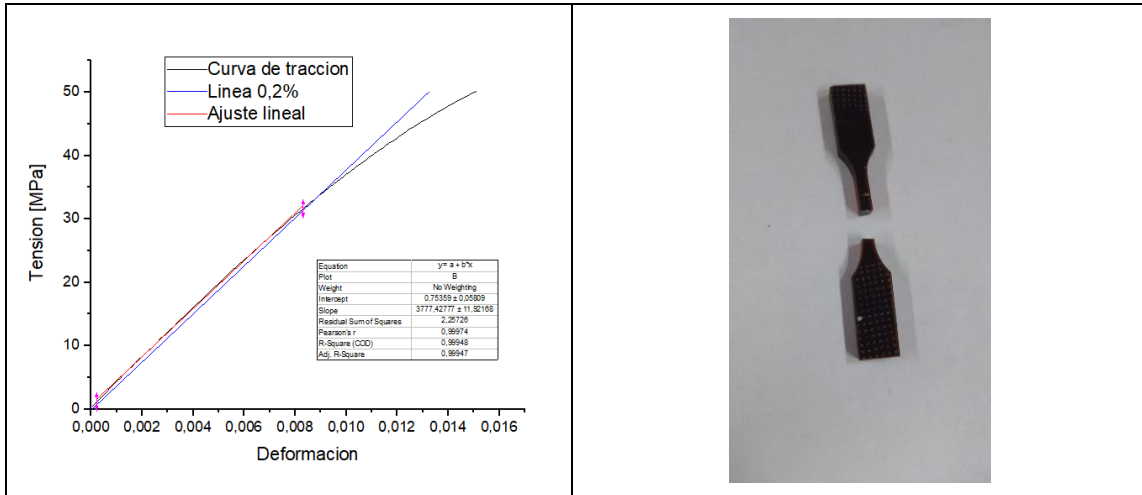


Tabla 10: Resultados de tracción probeta 29

Probeta No: 29	Grupo: 5	Set: 0.1 MGy	P. Irrad:	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,63	4,62	4,62	4,62
Tensión a rotura [MPa]:	41,98	Deformación a rotura:	0,012	
Tensión de fluencia [MPa]:	28	Módulo de Young [GPa]:	3,86	

Equation		$y = a + b \cdot x$
Plot		B
Weight		No Weighting
Intercept		0.37387 ± 0.03762
Slope		3859.54087 ± 10.24988
Residual Sum of Squares		0.39568
Pearson's r		0.99997
R-Square (COV)		0.99975
Adj. R-Square		0.99974

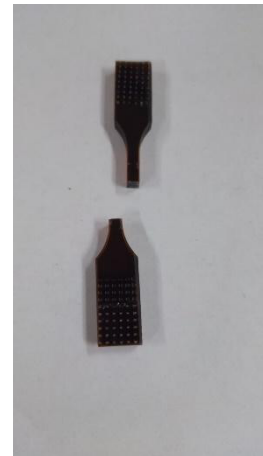


Tabla 11: Resultados de tracción probeta 26

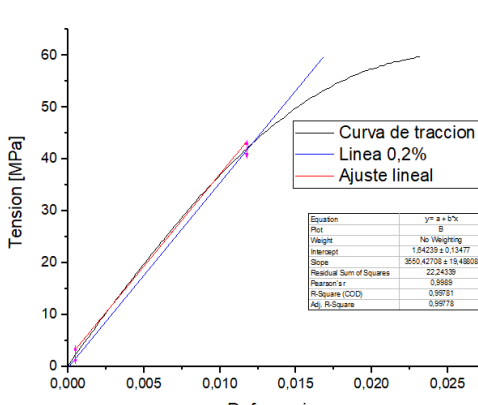

Probeta No: 26	Grupo: 5	Set: 0.1 MGy	P. Irrad: 4	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3	2,94	2,96	2,96
Tensión a rotura [MPa]:	59,68	Deformación a rotura:	0,023	
Tensión de fluencia [MPa]:	42	Módulo de Young [GPa]:	3,55	
				

Tabla 12: Resultados de tracción probeta 24

Probeta No: 24	Grupo: 5	Set: 0.1 MGy	P. Irrad: 5	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,45	4,45	4,48	4,46
Tensión a rotura [MPa]:	58,62	Deformación a rotura:	0,023	
Tensión de fluencia [MPa]:	40	Módulo de Young [GPa]:	3,96	

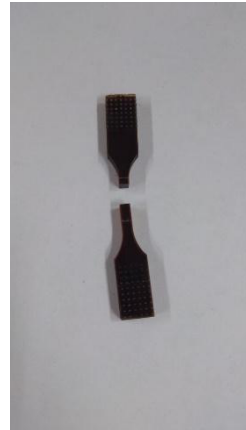
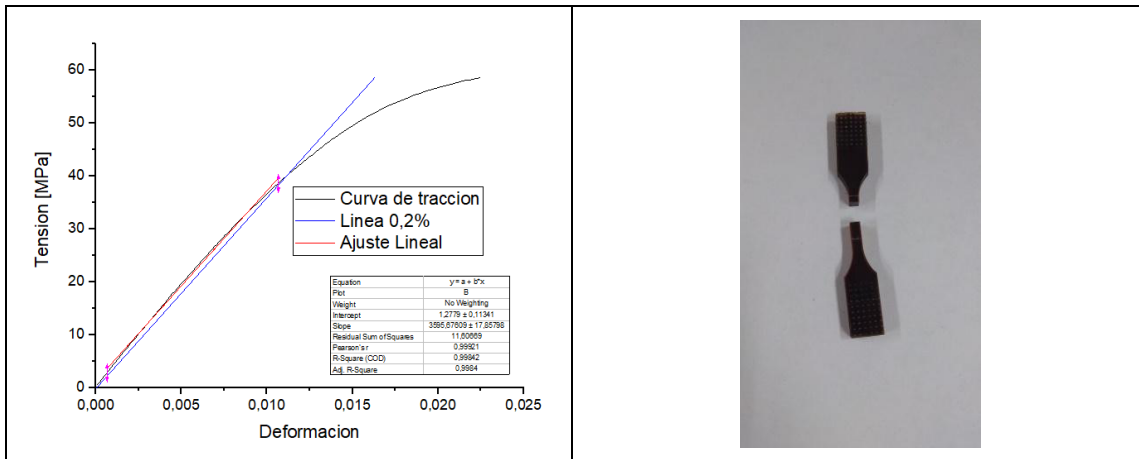
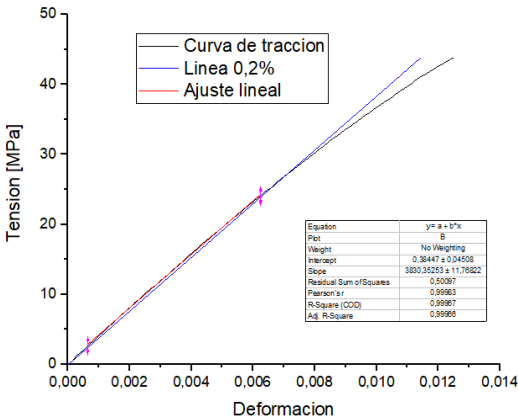



Tabla 13: Resultados de tracción probeta 13

Probeta No: 13	Grupo: 5	Set: 0.1 MGy	P. Irrad: 6	Vel de ensayo: 1 mm/min															
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio															
Espesor [mm]:	4,95	4,91	4,93	4,94															
Tensión a rotura [MPa]:	51,20	Deformación a rotura:	0,016																
Tensión de fluencia [MPa]:	30	Módulo de Young [GPa]:	3,74																
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Equation</th> <th><math>y = a + bx</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Fit</td> <td>B</td> </tr> <tr> <td>Weight</td> <td>No Weighting</td> </tr> <tr> <td>Intercept</td> <td>0.20072 ± 0.00099</td> </tr> <tr> <td>Slope</td> <td>3741.42217 ± 13.30823</td> </tr> <tr> <td>Residual Sum of Squares</td> <td>3.0494</td> </tr> <tr> <td>Pearson r</td> <td>0.99985</td> </tr> <tr> <td>R-Square (COV)</td> <td>0.9993</td> </tr> <tr> <td>Adj. R-Square</td> <td>0.99928</td> </tr> </tbody> </table>	Equation	$y = a + bx$	Fit	B	Weight	No Weighting	Intercept	0.20072 ± 0.00099	Slope	3741.42217 ± 13.30823	Residual Sum of Squares	3.0494	Pearson r	0.99985	R-Square (COV)	0.9993	Adj. R-Square	0.99928	
Equation	$y = a + bx$																		
Fit	B																		
Weight	No Weighting																		
Intercept	0.20072 ± 0.00099																		
Slope	3741.42217 ± 13.30823																		
Residual Sum of Squares	3.0494																		
Pearson r	0.99985																		
R-Square (COV)	0.9993																		
Adj. R-Square	0.99928																		

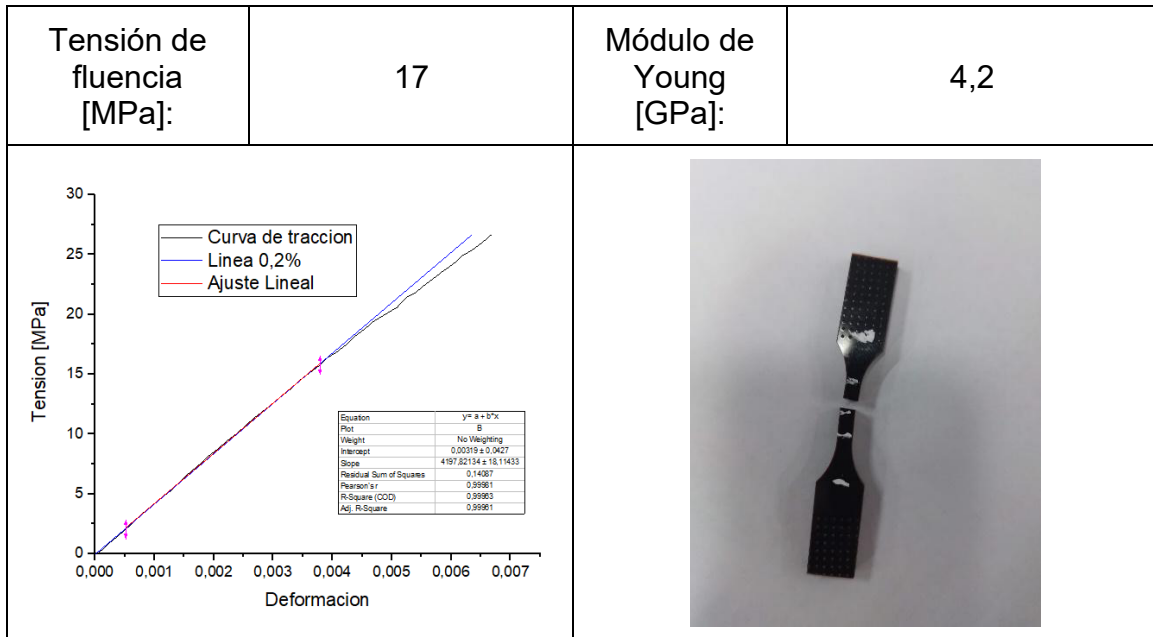
Tabla 14: Resultados de tracción probeta 3

Probeta No: 3	Grupo: 5	Set: 0.1 MGy	P. Irrad: 7	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,58	4,62	4,67	4,62
Tensión a rotura [MPa]:	43,85	Deformación a rotura:	0,013	
Tensión de fluencia [MPa]:	27	Módulo de Young [GPa]:	3,83	
				

### Probetas irradiadas a 1 MGy

Tabla 15: Resultados de tracción probeta 1

Probeta No: 1	Grupo: 1	Set: 1 MGy	P. Irrad: 1	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,21	3,21	3,19	3,20
Tensión a rotura [MPa]:	26,68	Deformación a rotura:	0,006	



*Tabla 16: Resultados de tracción probeta 2*

Probeta No: 2	Grupo: 3	Set: 1 MGy	P. Irrad: 2	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,71	3,77	3,72	3,73
Tensión a rotura [MPa]:	24,35		Deformación a rotura:	0,006
Tensión de fluencia [MPa]:			Módulo de Young [GPa]:	4,1

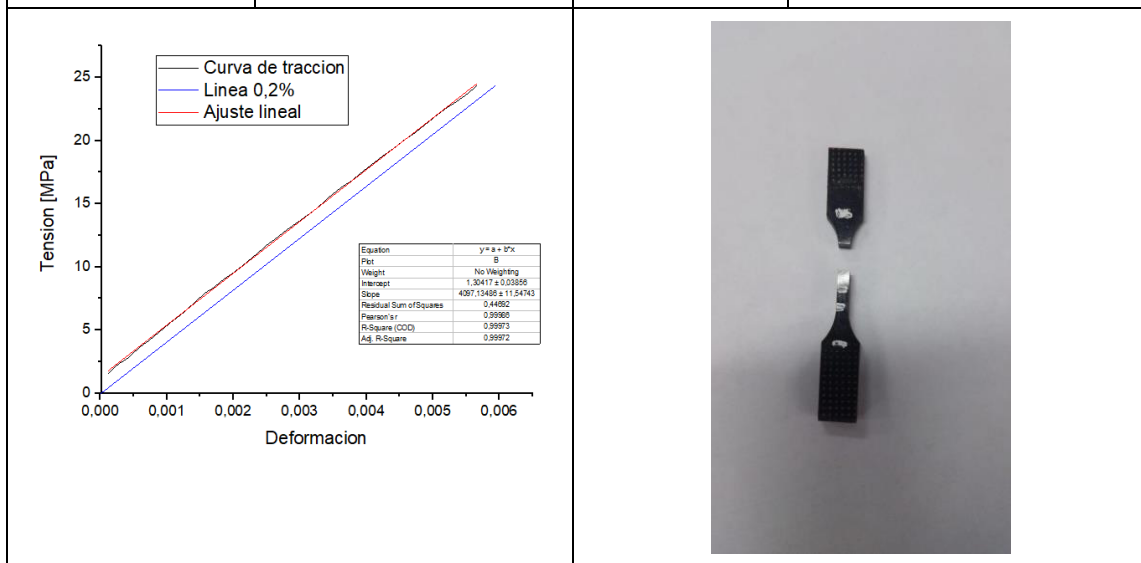


Tabla 17: Resultados de tracción probeta 6

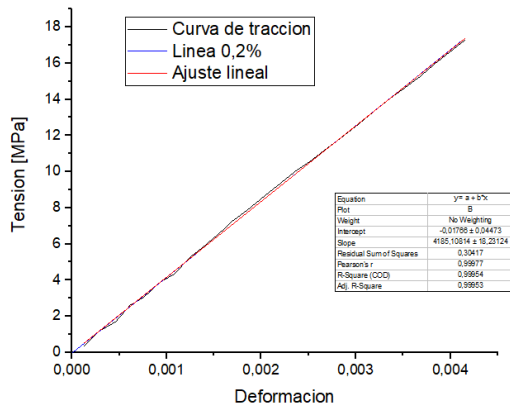

Probeta No: 6	Grupo: 2	Set: 1 MGy	P. Irrad: 3	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,53	3,5	3,5	3,51
Tensión a rotura [MPa]:	17,3	Deformación a rotura:	0,004	
Tensión de fluencia [MPa]:		Módulo de Young [GPa]:	4,19	
				

Tabla 18: Resultados de tracción probeta 11

Probeta No: 11	Grupo: 3	Set: 1 MGy	P. Irrad: 4	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4	4,01	4,01	4,01
Tensión a rotura [MPa]:	25,31	Deformación a rotura:	0,006	
Tensión de fluencia [MPa]:		Módulo de Young [GPa]:	4,04	

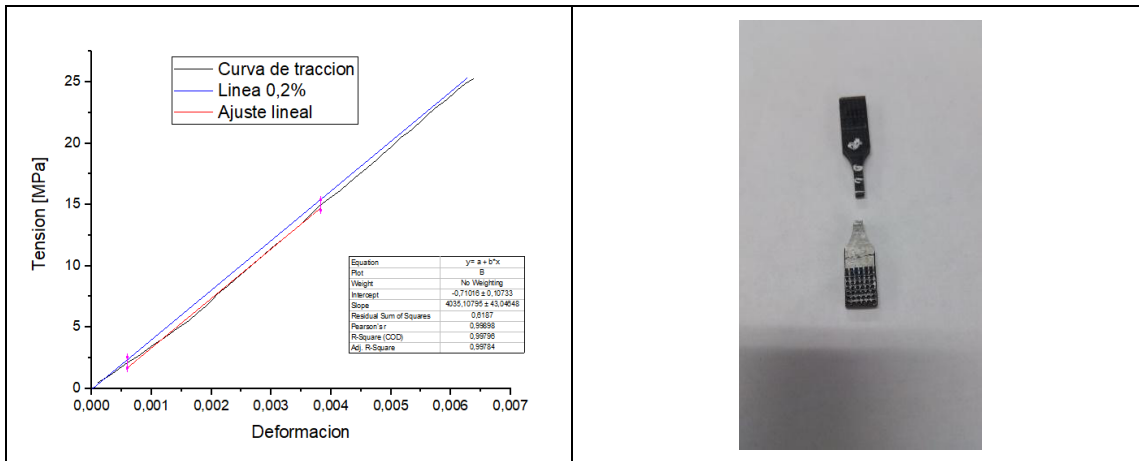


Tabla 19: Resultados de tracción probeta 19

Probeta No: 19	Grupo: 4	Set: 1 MGy	P. Irrad: 5	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,29	4,28	4,27	4,28
Tensión a rotura [MPa]:	39,34	Deformación a rotura:	0,01	
Tensión de fluencia [MPa]:	25	Módulo de Young [GPa]:	4,11	

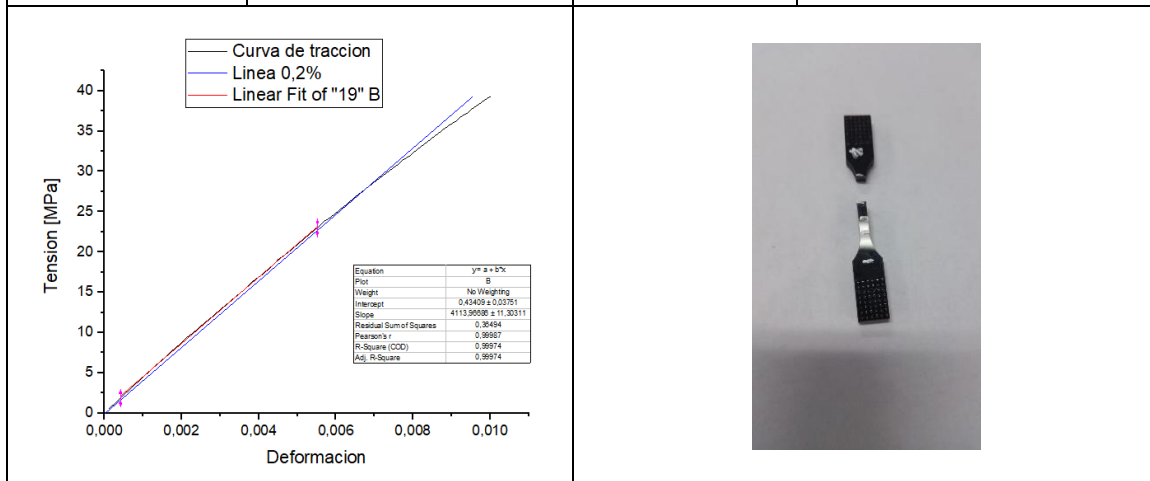


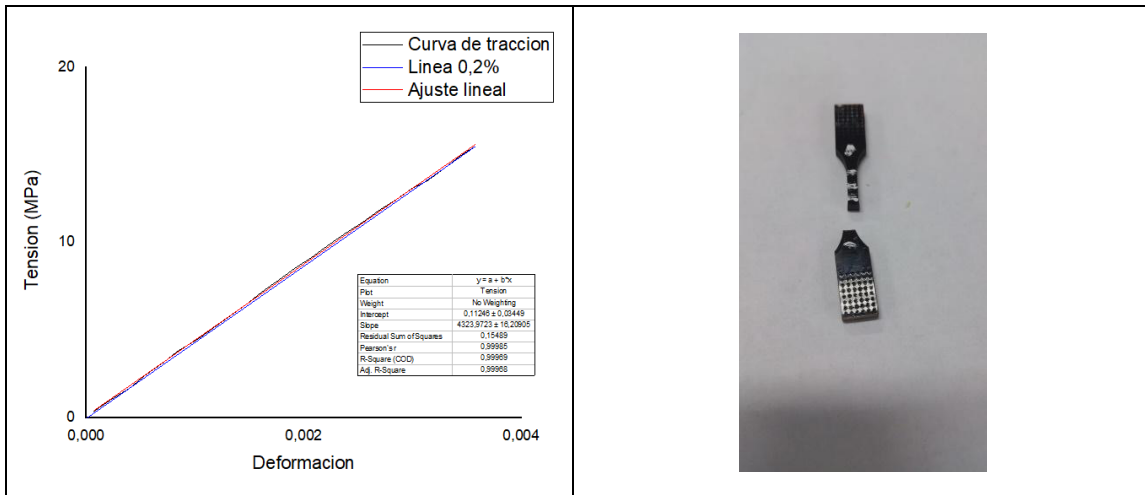
Tabla 20: Resultados de tracción probeta 32

Probeta No: 32	Grupo: 1	Set: 1 MGy	P. Irrad: 6	Vel de ensayo: 1 mm/min
-------------------	----------	------------	-------------	----------------------------

	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,36	3,33	3,31	3,33
Tensión a rotura [MPa]:	52,41	Deformación a rotura:	0,014	
Tensión de fluencia [MPa]:	35	Módulo de Young [GPa]:	4,18	

Tabla 21: Resultados de tracción probeta 17

Probeta No: 17	Grupo: 2	Set: 1 MGy	P. Irrad: 7	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,67	3,64	3,64	3,65
Tensión a rotura [MPa]:	15,49	Deformación a rotura:	0,004	
Tensión de fluencia [MPa]:		Módulo de Young [GPa]:	4,32	



### Probetas irradiadas a 5 MGy

Tabla 22: Resultados de tracción probeta 20

Probeta No: 20	Grupo: 2	Set: 5 MGy	P. Irrad: 1	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,51	3,52	3,54	3,52
Tensión a rotura [MPa]:	2,31	Deformación a rotura:		
Tensión de fluencia [MPa]:		Módulo de Young [GPa]:		
<p>The graph shows Tension [MPa] on the y-axis (0,0 to 2,5) and Deformacion on the x-axis (0,00 to 0,40). A legend indicates 'Curva de traccion (Cabezal)' in red. The curve shows a noisy, linear increase in tension with deformation.</p>		<p>A photograph of a dark, rectangular irradiated specimen, similar to the one in the first figure but with a different shape.</p>		

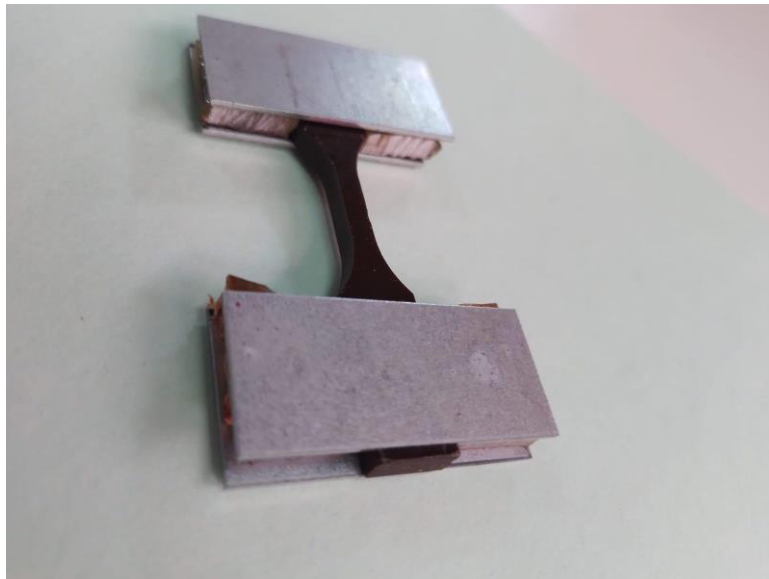


Figura 4: Probetas irradiadas a 5 MGy

## Sistema de ensayo probeta irradiadas a 5 MGy



*Figura 5: modificación probetas con cuñas paralelas a la cabeza de probeta*



*Figura 6: Modificación de probetas con cuñas en sándwich con placas de aluminio*



*Figura 7: Modificación de sistema de agarre de probetas*

**Probetas irradiadas a 10 MGy**



Figura 8: Probetas irradiadas a 10 MGy

## Segunda plancha de resina

### Probetas irradiadas a 0.5 MGy

Tabla 23: Resultados de tracción probeta 1

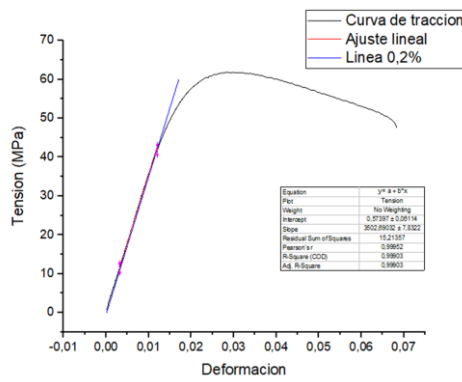

Probeta No: 1	Grupo: 2	Set: 0.5 MGy	P. Irrad: 1	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,09	4,09	4,03	4,07
Tensión a rotura [MPa]:	47,62	Deformación a rotura:	0,068	
Tensión de fluencia [MPa]:	41	Módulo de Young [GPa]:	3,50	
Tensión máxima [MPa]		61,86		
				

Tabla 24: Resultados de tracción probeta 3

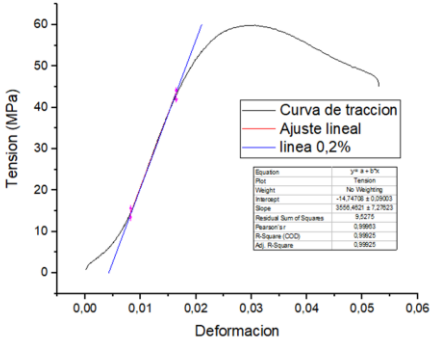

Probeta No: 3	Grupo: 2	Set: 0.5 MGy	P. Irrad: 2	Vel de ensayo: 1 mm/min																
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio																
Espesor [mm]:	4,11	4,1	4,06	4,09																
Tensión a rotura [MPa]:	45,02	Deformación a rotura:	0,053																	
Tensión de fluencia [MPa]:	39	Módulo de Young [GPa]:	3,56																	
Tensión máxima [MPa]		59,93																		
 <p>El gráfico muestra la curva de tracción (línea negra) y el ajuste lineal (línea roja) y la línea 0,2% (línea azul). El eje Y es Tensión (MPa) y el eje X es Deformación. Se incluyen los siguientes datos estadísticos:</p> <table border="1"> <tr><td>Equation</td><td><math>y = 14738x + 12983</math></td></tr> <tr><td>R<sup>2</sup></td><td>0,99825</td></tr> <tr><td>Intercept</td><td>-14738 ± 0,29803</td></tr> <tr><td>Slope</td><td>2056,403 ± 0,21923</td></tr> <tr><td>Residual Sum of Squares</td><td>0,5275</td></tr> <tr><td>Standard Error</td><td>0,99825</td></tr> <tr><td>R-Square (COV)</td><td>0,99825</td></tr> <tr><td>Adj. R-Square</td><td>0,99825</td></tr> </table>		Equation	$y = 14738x + 12983$	R <sup>2</sup>	0,99825	Intercept	-14738 ± 0,29803	Slope	2056,403 ± 0,21923	Residual Sum of Squares	0,5275	Standard Error	0,99825	R-Square (COV)	0,99825	Adj. R-Square	0,99825	 <p>Fotografía de la probeta de tracción, un componente negro y alargado que ha sido sometido a un ensayo de tracción, mostrando una rotura en el centro.</p>		
Equation	$y = 14738x + 12983$																			
R <sup>2</sup>	0,99825																			
Intercept	-14738 ± 0,29803																			
Slope	2056,403 ± 0,21923																			
Residual Sum of Squares	0,5275																			
Standard Error	0,99825																			
R-Square (COV)	0,99825																			
Adj. R-Square	0,99825																			

Tabla 25: Resultados de tracción probeta 5

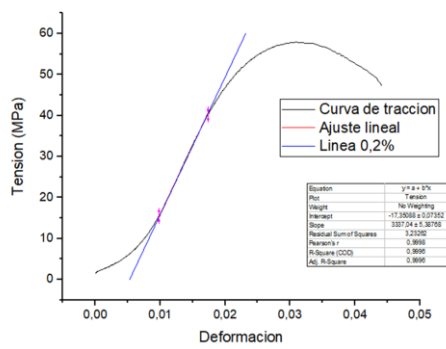

Probeta No: 5	Grupo: 2	Set: 0.5 MGy	P. Irrad: 3	Vel de ensayo: 1 mm/min																		
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio																		
Espesor [mm]:	4,2	4,18	4,14	4,17																		
Tensión a rotura [MPa]:	47,16	Deformación a rotura:	0,044																			
Tensión de fluencia [MPa]:	36	Módulo de Young [GPa]:	3,34																			
Tensión máxima [MPa]		57,92																				
 <table border="1" data-bbox="526 1209 686 1299"> <tr> <td>Equation</td> <td><math>y = 0.07x + 0.7</math></td> </tr> <tr> <td>R<sup>2</sup></td> <td>0.9999</td> </tr> <tr> <td>Slope</td> <td>0.07</td> </tr> <tr> <td>Y-intercept</td> <td>0.7</td> </tr> <tr> <td>Standard Error</td> <td>0.0001</td> </tr> <tr> <td>Sum of Squares</td> <td>0.0001</td> </tr> <tr> <td>Adjusted R-Square</td> <td>0.9999</td> </tr> <tr> <td>F-Statistic</td> <td>0.0001</td> </tr> <tr> <td>P-Value</td> <td>0.0001</td> </tr> </table>		Equation	$y = 0.07x + 0.7$	R <sup>2</sup>	0.9999	Slope	0.07	Y-intercept	0.7	Standard Error	0.0001	Sum of Squares	0.0001	Adjusted R-Square	0.9999	F-Statistic	0.0001	P-Value	0.0001			
Equation	$y = 0.07x + 0.7$																					
R <sup>2</sup>	0.9999																					
Slope	0.07																					
Y-intercept	0.7																					
Standard Error	0.0001																					
Sum of Squares	0.0001																					
Adjusted R-Square	0.9999																					
F-Statistic	0.0001																					
P-Value	0.0001																					

Tabla 26: Resultados de tracción probeta 7

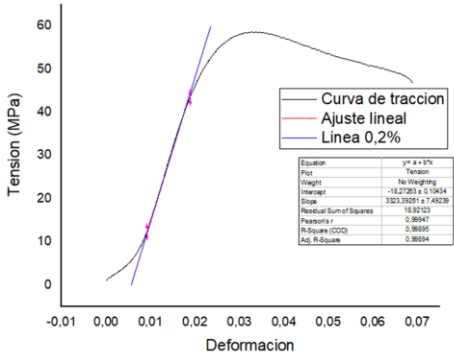

Probeta No: 7	Grupo: 2	Set: 0.5 MGy	P. Irrad: 4	Vel de ensayo: 1 mm/min																		
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio																		
Espesor [mm]:	4,36	4,32	4,31	4,33																		
Tensión a rotura [MPa]:	46,67	Deformación a rotura:	0,069																			
Tensión de fluencia [MPa]:	40	Módulo de Young [GPa]:	3,32																			
Tensión máxima [MPa]		58,61																				
 <table border="1" data-bbox="518 1198 678 1288"> <tr> <td>Equation</td> <td><math>y = a + b \cdot x</math></td> </tr> <tr> <td>Fit</td> <td>Tension</td> </tr> <tr> <td>Weight</td> <td>No weighting</td> </tr> <tr> <td>Intercept</td> <td>-18,27293 ± 0,10614</td> </tr> <tr> <td>Slope</td> <td>3323,35091 ± 7,49229</td> </tr> <tr> <td>Residual Sum of Squares</td> <td>18,82522</td> </tr> <tr> <td>Parameter 1</td> <td>0,99947</td> </tr> <tr> <td>R-Square (COD)</td> <td>0,99995</td> </tr> <tr> <td>Est. R-Square</td> <td>0,99994</td> </tr> </table>		Equation	$y = a + b \cdot x$	Fit	Tension	Weight	No weighting	Intercept	-18,27293 ± 0,10614	Slope	3323,35091 ± 7,49229	Residual Sum of Squares	18,82522	Parameter 1	0,99947	R-Square (COD)	0,99995	Est. R-Square	0,99994			
Equation	$y = a + b \cdot x$																					
Fit	Tension																					
Weight	No weighting																					
Intercept	-18,27293 ± 0,10614																					
Slope	3323,35091 ± 7,49229																					
Residual Sum of Squares	18,82522																					
Parameter 1	0,99947																					
R-Square (COD)	0,99995																					
Est. R-Square	0,99994																					

Tabla 27: Resultados de tracción probeta 9

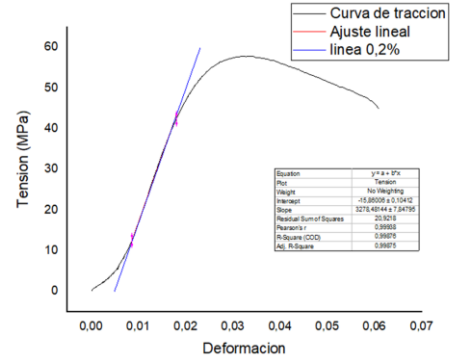

Probeta No: 9	Grupo: 2	Set: 0.5 MGy	P. Irrad: 5	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,56	4,53	4,49	4,53
Tensión a rotura [MPa]:	44,93	Deformación a rotura:	0,061	
Tensión de fluencia [MPa]:	38,5	Módulo de Young [GPa]:	3,28	
Tensión máxima [MPa]		57,82		
				

Tabla 28: Resultados de tracción probeta 12

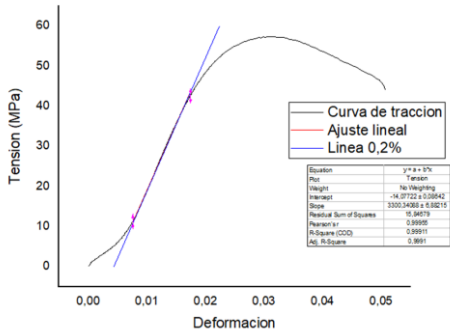

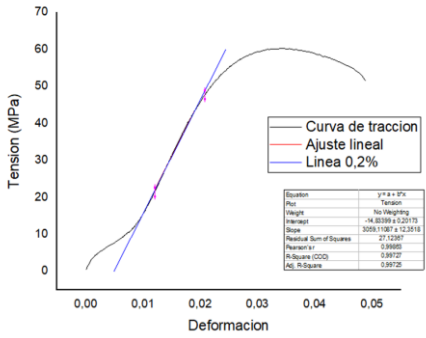

Probeta No: 12	Grupo: 2	Set: 0.5 MGy	P. Irrad: 6	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,17	4,12	4,08	4,12
Tensión a rotura [MPa]:	43,98	Deformación a rotura:	0,051	
Tensión de fluencia [MPa]:	39	Módulo de Young [GPa]:	3,30	
Tensión máxima [MPa]		57,28		
				

Tabla 29: Resultados de tracción probeta 15

Probeta No: 15	Grupo: 2	Set: 0.5 MGy	P. Irrad: 7	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,71	3,69	3,65	3,68
Tensión a rotura [MPa]:	51,42	Deformación a rotura:	0,049	
Tensión de fluencia [MPa]:	43	Módulo de Young [GPa]:	3,06	
Tensión máxima [MPa]		60,3		
				

## Probetas irradiadas a 2 MGy

Tabla 30: Resultados de tracción probeta 2

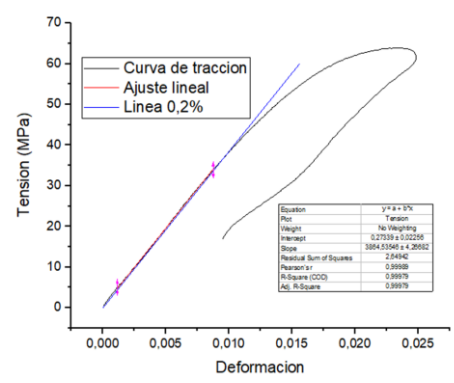

Probeta No: 2	Grupo: 3	Set: 2 MGy	P. Irrad: 1	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,11	4,08	4,04	4,08
Tensión a rotura [MPa]:	16,84	Deformación a rotura:	0,009	
Tensión de fluencia [MPa]:	37,8	Módulo de Young [GPa]:	3,86	
Tensión máxima [MPa]		63,94		
				

Tabla 31: Resultados de tracción probeta 4

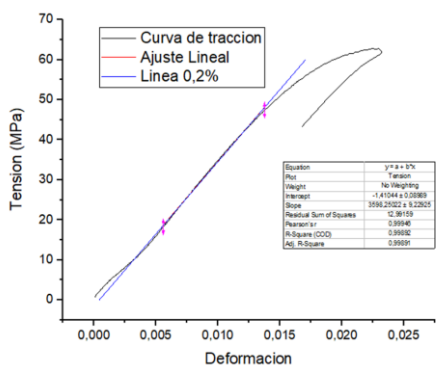

Probeta No: 4	Grupo: 3	Set: 2 MGy	P. Irrad: 2	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,16	4,11	4,11	4,13
Tensión a rotura [MPa]:	43,23	Deformación a rotura:	0,017	
Tensión de fluencia [MPa]:	42	Módulo de Young [GPa]:	3,60	
Tensión máxima [MPa]		62,77		
				

Tabla 32: Resultados de tracción probeta 6

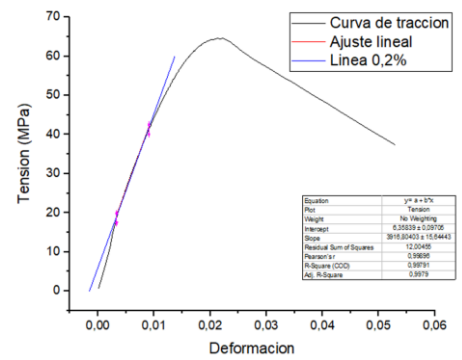

Probeta No: 6	Grupo: 3	Set: 2 MGy	P. Irrad: 3	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,28	4,24	4,22	4,25
Tensión a rotura [MPa]:	37,39	Deformación a rotura:	0,053	
Tensión de fluencia [MPa]:	37,6	Módulo de Young [GPa]:	3,92	
Tensión máxima [MPa]		64,59		
				

Tabla 33: Resultados de tracción probeta 8

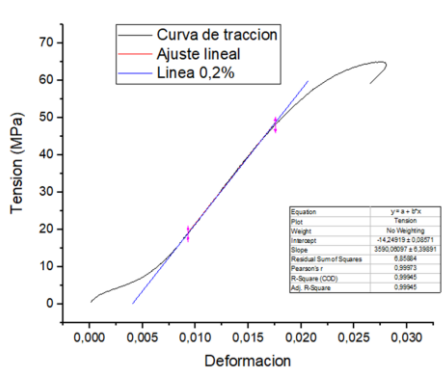

Probeta No: 8	Grupo: 3	Set: 2 MGy	P. Irrad: 4	Vel de ensayo: 1 mm/min																		
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio																		
Espesor [mm]:	4,47	4,44	4,4	4,44																		
Tensión a rotura [MPa]:	59,06	Deformación a rotura:	0,026																			
Tensión de fluencia [MPa]:	43,7	Módulo de Young [GPa]:	3,59																			
Tensión máxima [MPa]		65,06																				
 <table border="1" data-bbox="510 1232 686 1332"> <tr><td>Equation</td><td><math>y = a + bx</math></td></tr> <tr><td>Plot</td><td>Tension</td></tr> <tr><td>Weight</td><td>No Weighting</td></tr> <tr><td>Intercept</td><td>-14,24918 ± 0,28271</td></tr> <tr><td>Slope</td><td>2950,05917 ± 0,36891</td></tr> <tr><td>Residual Sum of Squares</td><td>6,23264</td></tr> <tr><td>Parameters</td><td>0,99973</td></tr> <tr><td>R-Square (COV)</td><td>0,99940</td></tr> <tr><td>Adj. R-Square</td><td>0,99940</td></tr> </table>		Equation	$y = a + bx$	Plot	Tension	Weight	No Weighting	Intercept	-14,24918 ± 0,28271	Slope	2950,05917 ± 0,36891	Residual Sum of Squares	6,23264	Parameters	0,99973	R-Square (COV)	0,99940	Adj. R-Square	0,99940			
Equation	$y = a + bx$																					
Plot	Tension																					
Weight	No Weighting																					
Intercept	-14,24918 ± 0,28271																					
Slope	2950,05917 ± 0,36891																					
Residual Sum of Squares	6,23264																					
Parameters	0,99973																					
R-Square (COV)	0,99940																					
Adj. R-Square	0,99940																					

Tabla 34: Resultados de tracción probeta 10

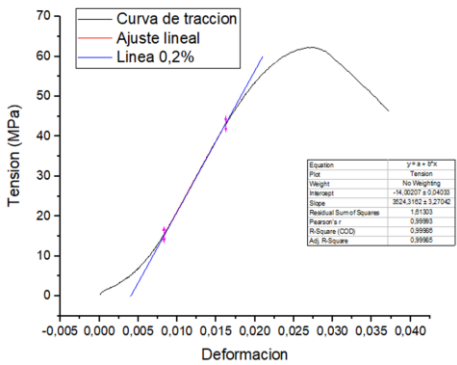

Probeta No: 10	Grupo: 3	Set: 2 MGy	P. Irrad: 5	Vel de ensayo: 1 mm/min																		
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio																		
Espesor [mm]:	4,7	4,66	4,63	4,66																		
Tensión a rotura [MPa]:	46,24	Deformación a rotura:	0,037																			
Tensión de fluencia [MPa]:	40,78	Módulo de Young [GPa]:	3,47																			
Tensión máxima [MPa]		62,3																				
 <table border="1" data-bbox="539 1182 694 1272"> <tr><td>Equation</td><td><math>y = a + bx</math></td></tr> <tr><td>Fit</td><td>Tension</td></tr> <tr><td>Weight</td><td>No Weighting</td></tr> <tr><td>Intercept</td><td>-4,3207 ± 0,34418</td></tr> <tr><td>Slope</td><td>324,3152 ± 1,2154</td></tr> <tr><td>Residual Sum of Squares</td><td>1,6133</td></tr> <tr><td>Residual n</td><td>2,9986</td></tr> <tr><td>R-Square (COD)</td><td>0,9986</td></tr> <tr><td>Adj. R-Square</td><td>0,9986</td></tr> </table>		Equation	$y = a + bx$	Fit	Tension	Weight	No Weighting	Intercept	-4,3207 ± 0,34418	Slope	324,3152 ± 1,2154	Residual Sum of Squares	1,6133	Residual n	2,9986	R-Square (COD)	0,9986	Adj. R-Square	0,9986			
Equation	$y = a + bx$																					
Fit	Tension																					
Weight	No Weighting																					
Intercept	-4,3207 ± 0,34418																					
Slope	324,3152 ± 1,2154																					
Residual Sum of Squares	1,6133																					
Residual n	2,9986																					
R-Square (COD)	0,9986																					
Adj. R-Square	0,9986																					

Tabla 35: Resultados de tracción probeta 13

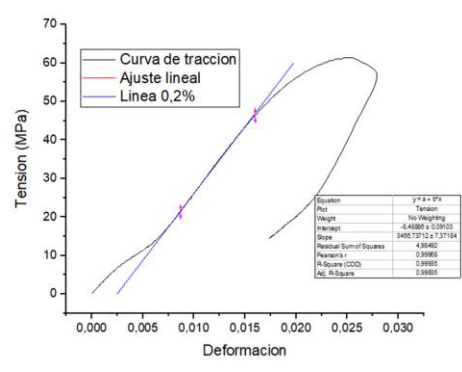

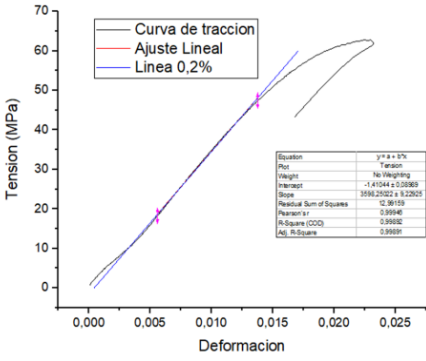

Probeta No: 13	Grupo: 3	Set: 2 MGy	P. Irrad: 6	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,99	3,94	3,9	3,94
Tensión a rotura [MPa]:	57,31	Deformación a rotura:	0,040	
Tensión de fluencia [MPa]:	41,7	Módulo de Young [GPa]:	2,94	
Tensión máxima [MPa]		61,2		
				

Tabla 36: Resultados de tracción probeta 14

Probeta No: 14	Grupo: 3	Set: 2 MGy	P. Irrad: 7	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,86	3,81	3,77	3,81
Tensión a rotura [MPa]:	14,53	Deformación a rotura:	0,017	
Tensión de fluencia [MPa]:	42,66	Módulo de Young [GPa]:	3,47	
Tensión máxima [MPa]		61,43		
				

## Probetas irradiadas a 0.1 MGy con radiación neutrónica

Tabla 37: Resultados de tracción probeta 16

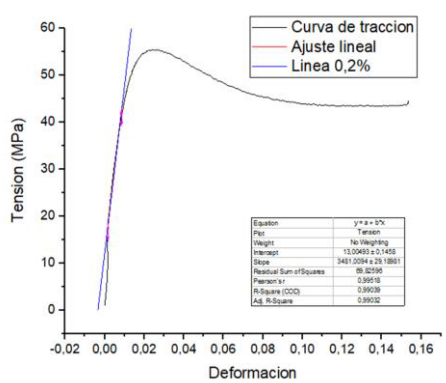

Probeta No: 16	Grupo: 1	Set: 0.1 MGy (Neutrones)	P. Irrad: R-C	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,63	3,59	3,54	3,59
Tensión a rotura [MPa]:	44,17	Deformación a rotura:	0,15	
Tensión de fluencia [MPa]:	38	Módulo de Young [GPa]:	3,48	
Tensión máxima [MPa]		55,47		
				

Tabla 38: Resultados de tracción probeta 17

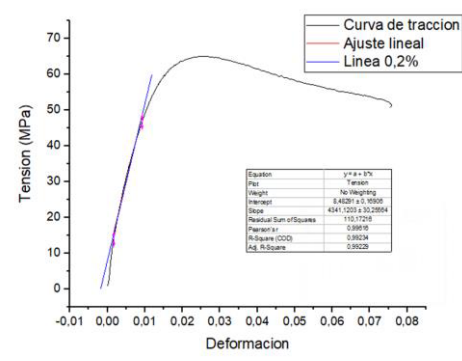

Probeta No: 17	Grupo: 1	Set: 0.1 MGy (Neutrones)	P. Irrad: R-C	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,54	3,49	3,46	3,50
Tensión a rotura [MPa]:	50,63	Deformación a rotura:	0,075	
Tensión de fluencia [MPa]:	41	Módulo de Young [GPa]:	4,34	
Tensión máxima [MPa]		65,04		
				

Tabla 39: Resultados de tracción probeta 18

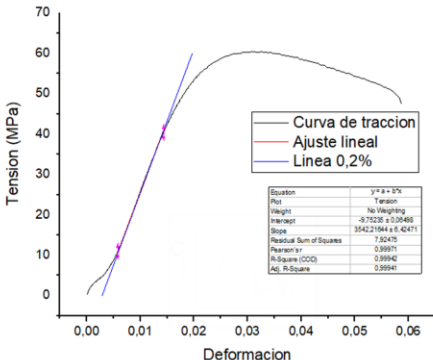

Probeta No: 18	Grupo: 1	Set: 0.1 MGy (Neutrones)	P. Irrad: R-C	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,45	3,41	3,36	3,41
Tensión a rotura [MPa]:	47,5	Deformación a rotura:	0,059	
Tensión de fluencia [MPa]:	37	Módulo de Young [GPa]:	3,54	
Tensión máxima [MPa]		60,5		
				

Tabla 40: Resultados de tracción probeta 19

Probeta No: 19	Grupo: 1	Set: 0.1 MGy (Neutrones)	P. Irrad: R-C	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,4	3,37	3,32	3,36
Tensión a rotura [MPa]:	47,68	Deformación a rotura:	0,047	
Tensión de fluencia [MPa]:	37	Módulo de Young [GPa]:	3,16	
Tensión máxima [MPa]		57,9		

Tabla 41: Resultados de tracción probeta 20

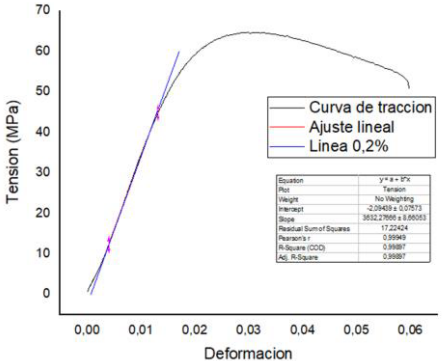

Probeta No: 20	Grupo: 1	Set: 0.1 MGy (Neutrones)	P. Irrad: R-C	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,35	3,32	3,27	3,31
Tensión a rotura [MPa]:	50,75	Deformación a rotura:	0,06	
Tensión de fluencia [MPa]:	41	Módulo de Young [GPa]:	3,63	
Tensión máxima [MPa]		64,73		
				

Tabla 42: Resultados de tracción probeta 21

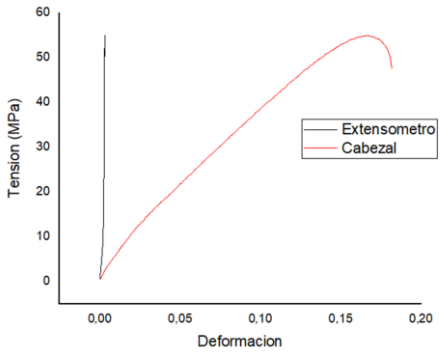

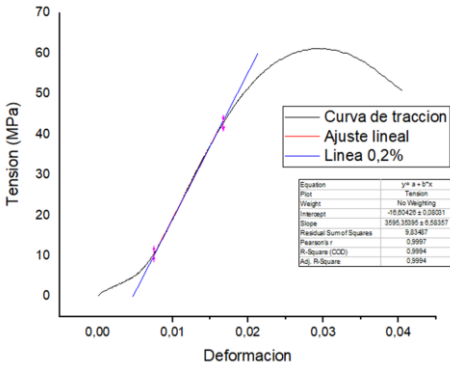

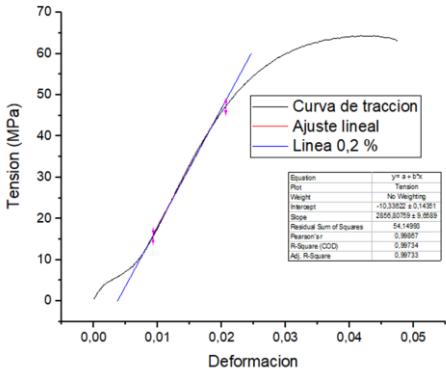

Probeta No: 21	Grupo: 1	Set: 0.1 MGy (Neutrones)	P. Irrad: R-C	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,33	3,27	3,22	3,27
Tensión a rotura [MPa]:	47,6	Deformación a rotura:	Fallo extensómetro	
Tensión de fluencia [MPa]:		Módulo de Young [GPa]:		
Tensión máxima [MPa]		55		
				

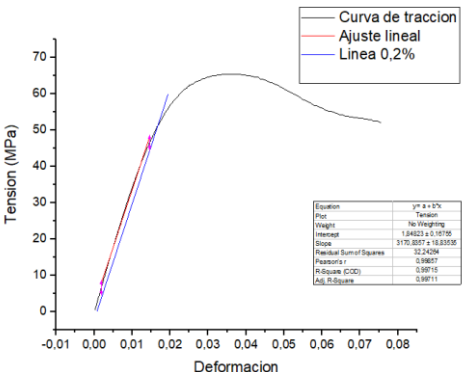

Tabla 43: Resultados de tracción probeta 22

Probeta No: 22	Grupo: 1	Set: 0.1 MGy (Neutrones)	P. Irrad: R-C	Vel de ensayo: 1 mm/min																		
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio																		
Espesor [mm]:	3,29	3,23	3,18	3,23																		
Tensión a rotura [MPa]:	50,76	Deformación a rotura:	0,041																			
Tensión de fluencia [MPa]:	39	Módulo de Young [GPa]:	3,6																			
Tensión máxima [MPa]		61,21																				
 <table border="1" data-bbox="518 1191 687 1283"> <tr><td>Equation</td><td><math>y = a + bx</math></td></tr> <tr><td>Y-axis</td><td>Tension</td></tr> <tr><td>Weight</td><td>No weighting</td></tr> <tr><td>Intercept</td><td>-16,50426 a 0,20201</td></tr> <tr><td>Slope</td><td>2596,15356 a 5,58357</td></tr> <tr><td>Residual Sum of Squares</td><td>0,93407</td></tr> <tr><td>Parameter t</td><td>0,9907</td></tr> <tr><td>R-Square (COV)</td><td>0,9994</td></tr> <tr><td>Adj. R-Square</td><td>0,9994</td></tr> </table>		Equation	$y = a + bx$	Y-axis	Tension	Weight	No weighting	Intercept	-16,50426 a 0,20201	Slope	2596,15356 a 5,58357	Residual Sum of Squares	0,93407	Parameter t	0,9907	R-Square (COV)	0,9994	Adj. R-Square	0,9994			
Equation	$y = a + bx$																					
Y-axis	Tension																					
Weight	No weighting																					
Intercept	-16,50426 a 0,20201																					
Slope	2596,15356 a 5,58357																					
Residual Sum of Squares	0,93407																					
Parameter t	0,9907																					
R-Square (COV)	0,9994																					
Adj. R-Square	0,9994																					

## Probeta sin irradiar fabricadas con la segunda plancha de resina

Tabla 44: Resultados de tracción probeta 11

Probeta No: 11	Grupo: 0	Set: 0 MGy	P. Irrad:	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	4,8	4,77	4,75	4,77
Tensión a rotura [MPa]:	63,05	Deformación a rotura:	0,047	
Tensión de fluencia [MPa]:	42	Módulo de Young [GPa]:	2,86	
Tensión máxima [MPa]		64,39		
				

Probeta: Borde	Grupo: 0	Set: 0 MGy	P. Irrad:	Vel de ensayo: 1 mm/min
	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Promedio
Espesor [mm]:	3,20	3,21	3,28	3,23
Tensión a rotura [MPa]:	52,01	Deformación a rotura:	0,076	
Tensión de fluencia [MPa]:	50	Módulo de Young [GPa]:	3,17	
Tensión máxima [MPa]		65,51		
				

### Cálculos de la Primera Plancha de Resina

Tabla 45: Tensión a rotura en cada posición de irradiación para 0, 0.1, 1 y 5 MGy

Tensión a rotura									
Numero/ Set	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar
<b>0 MGy</b>	50,84	48,2	55,87	53,91	57,18	55,54	58,4	54,28	3,61
<b>0.1 MGy</b>	46,95	50,12	41,98	59,68	58,62	51,2	43,85	50,34	6,83
<b>1 MGy</b>	26,68	24,35	17,3	25,31	39,34	52,41	15,49	28,7	13,01
<b>5 MGy</b>							2,31	2,31	

Tabla 46: Deformación a rotura en cada posición de irradiación para 0, 0.1 y 1 MGy

Deformación a rotura									
Numero/Set	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar
0 MGy	0,043	0,017	0,023	0,022	0,041			0,029	0,012
0.1 MGy	0,014	0,015	0,012	0,023	0,023	0,016	0,013	0,017	0,0046
1 MGy	0,006	0,006	0,004	0,006	0,01	0,014	0,004	0,0072	0,0036

Tabla 47: Modulo de Young en cada posición de irradiación para 0, 0.1 y 1 MGy

Módulo de Young									
Numero/Set	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar
0 MGy	3,19	3,34	3,32	3,31	3,3			3,3	0,06
0.1 MGy	3,8	3,78	3,86	3,55	3,96	3,74	3,83	3,79	0,13
1 MGy	4,2	4,1	4,2	4,04	4,11	4,18	4,32	4,2	0,09

Tabla 48: tensión de fluencia en cada posición de irradiación para 0, 0.1 y 1 MGy

Tensión de fluencia									
Numero/Set	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	desviación estándar
0 MGy	32,5	31	33,5	31	35			32,6	1,71
0.1 MGy	33	33	28	42	40	30	27	33,3	5,77
1 MGy	17				25	35		25,6	9,02

## Estadísticas

### Valores atípicos

Tabla 49: Prueba de Tuckey en tensión a rotura para 0, 0.1, y 1 MGy

Tensión a rotura
------------------

Dosis	Q1	Mediana	Q3	RIC	Q1-1,5xRIC	Q3+1,5xRIC
<b>0 MGy</b>	50,84	55,54	57,18	6,34	41,34	66,67
<b>0.1 MGy</b>	43,85	50,12	58,62	14,77	21,7	80,78
<b>1 MGy</b>	17,3	25,31	39,34	22,04	-15,76	72,4

Tabla 50: Prueba de Tuckey en deformación a la rotura para 0, 0.1, y 1 MGy

<b>Deformación a rotura</b>						
Dosis	Q1	Mediana	Q3	RIC	Q1-1,5xRIC	Q3+1,5xRIC
<b>0 MGy</b>	0,022	0,023	0,041	0,018	-0,0053	0,07
<b>0.1 MGy</b>	0,013	0,015	0,023	0,01	-0,002	0,038
<b>1 MGy</b>	0,004	0,006	0,01	0,006	-0,005	0,019

Tabla 51: Prueba de Tuckey en Módulo de Young para 0, 0.1, y 1 MGy

<b>Módulo de Young</b>						
Dosis	Q1	Mediana	Q3	RIC	Q1-1,5xRIC	Q3+1,5xRIC
<b>0 MGy</b>	3,29	3,31	3,32	0,029	3,25	3,37
<b>0.1 MGy</b>	3,74	3,79	3,86	0,12	3,56	4,04
<b>1 MGy</b>	4,1	4,18	4,2	0,1	3,95	4,35

Tabla 52: Prueba de Tuckey en la tensión de fluencia para 0, 0.1, y 1 MGy

<b>Tensión de fluencia</b>						
Dosis	Q1	Mediana	Q3	RIC	Q1-1,5xRIC	Q3+1,5xRIC

<b>0 MGy</b>	31	32,25	33,5	2,5	27,25	37,25
<b>0.1 MGy</b>	28	33	40	12	10	58
<b>1 MGy</b>	17	25	35	18	-10	62

### Prueba de normalidad

Tabla 53: Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk para todas las propiedades mecánicas a dosis de 0,0.1 y 1 MGy

Dosis	Propiedad	W	P	Alfa	P > Alfa
<b>0 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	0,92	0,47	0,05	VERDADERO
	<b>Deformación a rotura</b>	0,84	0,15	0,05	VERDADERO
	<b>Módulo de Young</b>	0,83	0,13	0,05	VERDADERO
	<b>Tensión de fluencia</b>	0,91	0,46	0,05	VERDADERO
<b>0.1 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	0,93	0,52	0,05	VERDADERO
	<b>Deformación a rotura</b>	0,82	0,06	0,05	VERDADERO
	<b>Módulo de Young</b>	0,93	0,59	0,05	VERDADERO
	<b>Tensión de fluencia</b>	0,9	0,34	0,05	VERDADERO
<b>1 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	0,89	0,27	0,05	VERDADERO
	<b>Deformación a rotura</b>	0,89	0,26	0,05	VERDADERO
	<b>Módulo de Young</b>	0,96	0,77	0,05	VERDADERO
	<b>Tensión de fluencia</b>	1	0,88	0,05	VERDADERO

H0: Los residuos siguen una distribución Normal.

Ha: Los residuos no siguen una distribución Normal.

Puesto que el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación alfa=0.05, no se puede rechazar la hipótesis nula H0

### Comparación de varianzas

Tabla 54: Prueba F de Fisher comparando todas las propiedades mecánicas entre 0 - 0.1 MGy, 0 - 1 MGy, 0.1 - 1 MGy

Dosis	Propiedad	Razón	F (Valor observado)	Valor crítico	GL 1	GL 2	P	Alfa	P>Alfa
0 - 0.1 MGy	Tensión a rotura	0,21	0,21	3,99	6	6	<b>0,03</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Deformación a rotura	6,71	6,71	11,08	4	6	0,29	0,05	VERDADERO
	Módulo de Young	0,22	0,22	2,22	4	6	<b>0,03</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Tensión de fluencia	0,09	0,09	8,02	4	6	0,09	0,05	VERDADERO
0 - 1 MGy	Tensión a rotura	0,06	0,06	2,74	6	6	<b>0</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Deformación a rotura	10,65	10,65	7,46	4	6	<b>0,01</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Módulo de Young	0,41	0,41	1,78	4	6	0,06	0,05	VERDADERO
	Tensión de fluencia	0,04	0,04	55,27	4	2	<b>0,05</b>	0,05	<b>FALSO</b>
0.1 - 1 MGy	Tensión a rotura	0,28	0,28	3,04	6	6	<b>0,02</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Deformación a rotura	1,59	1,59	4,24	6	6	0,53	0,05	VERDADERO
	Módulo de Young	1,85	1,85	3,38	6	6	0,43	0,05	VERDADERO
	Tensión de fluencia	0,41	0,41	26,32	6	2	0,26	0,05	VERDADERO

H0: La razón entre las varianzas es igual a 1.

Ha: La razón entre las varianzas es diferente de 1.

Si el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación  $\alpha=0.05$ , no se puede rechazar la hipótesis nula, caso contrario debe se debe rechazar la hipótesis nula H0, y aceptar la hipótesis alternativa Ha.

Tabla 55: Prueba Bartlett comparando propiedades mecánicas entre 0 - 0.1 MGy, 0 - 1 MGy y 0.1 - 1 MGy

Dosis	Propiedad	Chi-cuadrado	Valor crítico	GL	P	Alfa	P>Alfa
-------	-----------	--------------	---------------	----	---	------	--------

<b>0 - 0.1 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	3,09	2,50	1	<b>0,03</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	3,87	5,62	1	0,23	0,05	VERDADERO
	<b>Módulo de Young</b>	2,09	0,80	1	<b>0,02</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	4,69	5,40	1	0,07	0,05	VERDADERO
<b>0 - 1 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	8,73	1,34	1	<b>0,00</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	5,74	4,41	1	<b>0,02</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	0,81	0,47	1	<b>0,03</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	5,97	5,41	1	<b>0,01</b>	0,05	<b>FALSO</b>
<b>0.1 - 1 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	2,15	1,58	1	<b>0,02</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	0,29	2,65	1	0,53	0,05	VERDADERO
	<b>Módulo de Young</b>	0,51	1,91	1	0,41	0,05	VERDADERO
	<b>Tensión de fluencia</b>	0,58	2,74	1	0,4	0,05	VERDADERO

H0: Las varianzas son idénticas.

Ha: Al menos una de las varianzas es diferente de la otra

Si el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación  $\alpha=0.05$ , no se puede rechazar la hipótesis nula, caso contrario debe se debe rechazar la hipótesis nula H0, y aceptar la hipótesis alternativa Ha.

Tabla 56: Prueba Levene comparando todas las propiedades mecánicas entre 0 - 1 MGy

Dosis	Propiedad	F (Valor observado)	Valor crítico	GL1	GL2	P	Alfa	P>Alfa
<b>0 - 1 MGy</b>	<b>Módulo de Young</b>	0,84	0,75	1	10	0,04	0,05	<b>FALSO</b>

H0: Las varianzas son idénticas.

Ha: Al menos una de las varianzas es diferente de la otra

Si el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación  $\alpha=0.05$ , no se puede rechazar la hipótesis nula, caso contrario debe se debe rechazar la hipótesis nula H0, y aceptar la hipótesis alternativa Ha.

### Comparación entre medias

Tabla 57: Prueba t de student comparando propiedades mecánicas 0 - 0.1 MGy, 0 - 1 MGy y 0.1 - 1 MGy

Dosis	Propiedad	Diferencia	t (Valor observado)	Valor crítico	GL	P	Alfa	P>Alfa
0-0.1 MGy	Tensión a rotura	3,29	1,16	2,16	8,41	0,27	0,05	VERDADERO
	Deformación a rotura	0,01	2,58	2,42	10	<b>0,02</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Módulo de young	-0,50	-9,14	2,16	8,99	<b>0,00</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Tensión de fluencia	-0,69	-0,26	2,39	10	0,82	0,05	VERDADERO
0 - 1 MGy	Tensión a rotura	24,94	4,93	2,18	6,69	<b>0,00</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Deformación a rotura	0,02	3,99	2,13	4,54	<b>0,00</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Módulo de young	-0,87	-18,46	2,55	10	<b>&lt;0,0001</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Tensión de fluencia	6,93	1,32	2,20	2,09	0,25	0,05	VERDADERO
0.1-1 MGy	Tensión a rotura	21,65	3,90	2,23	9,08	<b>0,01</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Deformación a rotura	0,01	4,23	2,26	12	<b>0,00</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Módulo de young	-0,38	-19,29	2,57	6	<b>&lt;0,0001</b>	0,05	<b>FALSO</b>
	Tensión de fluencia	7,62	1,64	2,48	8	0,13	0,05	VERDADERO

H0: La diferencia entre las medias es igual a 0.

Ha: La diferencia entre las medias es diferente de 0.

Si el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación  $\alpha=0,05$ , no se puede rechazar la hipótesis nula, caso contrario debe se debe rechazar la hipótesis nula H0, y aceptar la hipótesis alternativa Ha.

### Cálculos de la Segunda Plancha de Resina

Tabla 58: Tensión a la rotura en cada posición de irradiación para 0, 0.1, 0.5 y 2 MGy

Tensión a la rotura									
Numero/Set	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar
<b>0 MGy</b>	63,05	63,98 <b>(Zaman, Kuan, Meng, Michmore, Kawashima, Pitt, Zhang, Gouda, Luong, &amp; Ma, 2012)</b>	57,1 <b>(Le, Kuan, Dai, Zaman, Luong, &amp; Ma, 2011)</b>	62 <b>(Hertzberg, Mansonn, Connelly, &amp; Hwang, 1985)</b>	47 <b>(Huang, &amp; Chu, 1996)</b>	54,3 <b>(elaboración propia Primera Plancha)</b>	52,01 <b>(Borde)</b>	57,06	6,36
<b>0.1 MGy (Neutrones)</b>	44,17	50,63	47,5	47,68	50,75	47,6	50,76	48,44	2,44
<b>0.5 MGy</b>	47,62	45,02	47,16	46,67	44,93	43,98	51,42	46,69	2,47
<b>2 MGy</b>	16,84	43,23	37,39	59,06	46,24	57,31	14,53	39,23	17,79

Tabla 59: Deformación a la rotura en cada posición de irradiación para 0, 0.1, 0.5 y 2 MGy

Deformación a rotura									
Numero/Set	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar
<b>0 MGy</b>	0,047	0,053 (Zaman, Kuan, Meng, Michelmore, Kawashima, Pitt, Zhang, Gouda, Luong, & Ma, 2012)		0,1 (Hertzberg, Manson, Connolly, & Hwang, 1985)		0,029 (elaboración propia Primera Plancha)	0,076	0,061	0,027
<b>0.1 MGy (Neutrones)</b>	0,15	0,075	0,059	0,047	0,06		0,041	0,072	0,04
<b>0.5 MGy</b>	0,068	0,053	0,044	0,069	0,061	0,051	0,049	0,056	0,010
<b>2 MGy</b>	0,009	0,017	0,053	0,026	0,037	0,040	0,017	0,029	0,015

Tabla 60: Módulo de Young en cada posición de irradiación para 0, 0.1, 0.5 y 2 MGy

Módulo de Young									
Numero/Set	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar
0 MGy	2,86	2,69 (Zaman, Kuan, Meng, Michelmoré, Kawashima, Pitt, Zhang, Gouda, Luong, & Ma, 2012)	2,75 (Le, Kuan, Dai, Zaman, Luong, & Ma, 2011)	3,6 (Hertzberg, Manson, Connelly, & Hwang, 1985)	2,74 (Huang, & Chu, 1996)	3,29 (elaboración propia Primera Plancha)	3,17	3,01	0,35
0.1 MGy (Neutrones)	3,48	4,34	3,54	3,16	3,63		3,6	3,63	0,39
0.5 MGy	3,50	3,56	3,34	3,32	3,28	3,30	3,06	3,34	0,16
2 MGy	3,86	3,60	3,92	3,59	3,52	2,94	3,47	3,56	0,32

Tabla 61: Tensión de fluencia en cada posición de irradiación para 0, 0.1, 0.5 y 2 MGy

Tensión de fluencia									
Numero/Set	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	desviación estándar
<b>0 MGy</b>	42						50	46	5,66
<b>0.1 MGy (Neutrones)</b>	38	41	37	37	41		39	39	1,83
<b>0.5 MGy</b>	41	39	36	40	38,5	39	43	39,5	2,18
<b>2 MGy</b>	37,8	42	37,6	43,7	40	41,7	42,66	40,78	2,38

Tabla 62: Tensión máxima en cada posición de irradiación para 0, 0.1, 0.5 y 2 MGy

Tensión máxima									
Numero/Set	1	2	3	4	5	6	7	Promedio	Desviación estándar
<b>0 MGy</b>	64,39						65,51	64,9	0,79
<b>0.1 MGy (Neutrones)</b>	55,47	65,04	60,49	57,90	64,73	54,99	61,22	59,98	4,08
<b>0.5 MGy</b>	61,86	59,93	57,92	58,61	57,82	57,28	60,30	59,10	1,65

<b>2 MGy</b>	63,94	62,77	64,59	65,06	62,3	61,15	61,43	63,03	1,53
--------------	-------	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	------

## Estadística Valores atípicos

*Tabla 63: Prueba de Tuckey en tensión a rotura para 0, 0.1, 0.5 y 2 MGy*

<b>Tensión a rotura</b>						
<b>Dosis</b>	<b>Q1</b>	<b>Mediana</b>	<b>Q3</b>	<b>RIC</b>	<b>Q1-1,5xRIC</b>	<b>Q3+1,5xRIC</b>
<b>0.1 MGy</b>	47,5	47,68	50,75	50,76	3,25	42,63
<b>0.5 MGy</b>	44,93	46,67	47,62	2,69	40,89	51,65
<b>2 MGy</b>	16,84	43,23	57,31	40,47	-43,86	118,01

*Tabla 64: Prueba de Tuckey en deformación a rotura para 0, 0.1, 0.5 y 2 MGy*

<b>Deformación a rotura</b>						
<b>Dosis</b>	<b>Q1</b>	<b>Mediana</b>	<b>Q3</b>	<b>RIC</b>	<b>Q1-1,5xRIC</b>	<b>Q3+1,5xRIC</b>
<b>0.1 MGy</b>	0,047	0,06	0,075	0,03	0,005	0,12
<b>0.5 MGy</b>	0,049	0,053	0,068	0,019	0,02	0,098
<b>2 MGy</b>	0,017	0,026	0,040	0,023	-0,018	0,074

*Tabla 65: Prueba de Tuckey en Módulo de Young para 0, 0.1, 0.5 y 2 MGy*

<b>Módulo de Young</b>						
<b>Dosis</b>	<b>Q1</b>	<b>Mediana</b>	<b>Q3</b>	<b>RIC</b>	<b>Q1-1,5xRIC</b>	<b>Q3+1,5xRIC</b>
<b>0.1 MGy</b>	3,48	3,571	3,63	0,15	3,255	3,855

<b>0.5 MGy</b>	3,28	3,32	3,50	0,224	2,942	3,838
<b>2 MGy</b>	3,47	3,59	3,86	0,398	2,869	4,461

Tabla 66: Prueba de Tuckey en tensión de fluencia para 0, 0.1, 0.5 y 2 MGy

<b>Tensión de Fluencia</b>						
<b>Dosis</b>	<b>Q1</b>	<b>Mediana</b>	<b>Q3</b>	<b>RIC</b>	<b>Q1-1,5xRIC</b>	<b>Q3+1,5xRIC</b>
<b>0.1 MGy</b>	37	38,5	41	4	31	47
<b>0.5 MGy</b>	38,5	39	41	2,5	34,75	44,75
<b>2 MGy</b>	37,8	41,7	42,66	4,86	30,51	49,95

Tabla 67: Prueba de Tuckey en tensión máxima para 0, 0.1, 0.5 y 2 MGy

<b>Tensión máxima</b>						
<b>Dosis</b>	<b>Q1</b>	<b>Mediana</b>	<b>Q3</b>	<b>RIC</b>	<b>Q1-1,5xRIC</b>	<b>Q3+1,5xRIC</b>
<b>0.1 MGy</b>	55,47	60,49	64,73	9,26	41,57	78,63
<b>0.5 MGy</b>	57,82	58,61	60,30	2,48	54,09	64,03
<b>2 MGy</b>	61,15	62,77	64,59	3,44	55,98	69,76

## Pruebas de normalidad

Tabla 68: Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk para todas las propiedades mecánicas a dosis de 0,0.1, 0.5 y 2 MGy

Dosis	Propiedad	W	P	Alfa	P > Alfa
0 MGy	Tensión a rotura	0,93	0,55	0,05	VERDADERO
	Deformación a rotura	0,97	0,87	0,05	VERDADERO
	Módulo de Young	0,87	0,2	0,05	VERDADERO
	Tensión de fluencia	No hay datos suficientes		0,05	
	Tensión máxima	No hay datos suficientes		0,05	
0.1 MGy (Neutrones)	Tensión a rotura	0,85	0,12	0,05	VERDADERO
	Deformación a rotura	0,76	0,03	0,05	FALSO
	Módulo de Young	0,86	0,19	0,05	VERDADERO

	<b>Tensión de fluencia</b>	0,85	0,16	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	0,91	0,42	0,05	<b>VERDADERO</b>
<b>0.5 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	0,9	0,34	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	0,92	0,45	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	0,93	0,58	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	0,97	0,91	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	0,93	0,52	0,05	<b>VERDADERO</b>
<b>2 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	0,9	0,31	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	0,95	0,74	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	0,89	0,27	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	0,91	0,38	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	0,93	0,58	0,05	<b>VERDADERO</b>

H0: Los residuos siguen una distribución Normal.

Ha: Los residuos no siguen una distribución Normal.

Puesto que el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación  $\alpha=0,05$ , no se puede rechazar la hipótesis nula H0

## Comparación de varianzas

Tabla 69: Prueba F de Fisher comparando todas las propiedades mecánicas entre 0 - 0.1 MGy, 0 - 0.5 MGy, 0 - 2 MGy, 0.5 - 2 MGy

Dosis	Propiedad	Razón	F (Valor observado)	Valor crítico	GL1	GL2	P	Alfa	P>Alfa
0 MGy - 0.1 MGy	Tensión a rotura	6,75	6,75	5,82	6	6	0,04	0,05	FALSO
	Deformación a rotura	0,47	0,47	7,38	4	5	0,49	0,05	VERDADERO
	Módulo de Young	0,79	0,791	6,98	6	5	0,77	0,05	VERDADERO
	Tensión de fluencia	9,51	9,51	10,01	1	5	0,06	0,05	VERDADERO
	Tensión máxima	0,038	0,038	8,81	1	6	0,29	0,05	VERDADERO

<b>0 MGy - 0.5 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	6,61	6,61	5,82	6	6	0,03 7	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	8,05	8,05	6,23	4	6	0,02 7	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	4,54	4,54	5,82	6	6	0,09	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	6,74	6,74	8,81	1	6	0,08	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	0,23	0,23	8,81	1	6	0,7	0,05	<b>VERDADERO</b>
<b>0 MGy - 2 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	0,13	0,13	5,82	6	6	0,04	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	3,12	3,12	6,23	4	6	0,21	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	1,16	1,16	5,82	6	6	0,85	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	5,65	5,65	8,81	1	6	0,11	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	0,27	0,27	8,81	1	6	0,75	0,05	<b>VERDADERO</b>
<b>0.5 MGy - 2 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	0,02	0,02	5,82	6	6	0,00 0	0,05	<b>FALSO</b>

	<b>Deformación a rotura</b>	0,39	0,39	5,82	6	6	0,27	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	6,96	6,96	5,99	6	6	0,12 2	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	9,73	9,73	6,60	6	6	0,83 6	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	5,23	5,23	5,99	6	6	0,86	0,05	<b>VERDADERO</b>

H0: La razón entre las varianzas es igual a 1.

Ha: La razón entre las varianzas es diferente de 1.

Si el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación  $\alpha=0,05$ , no se puede rechazar la hipótesis nula, caso contrario debe se debe rechazar la hipótesis nula H0, y aceptar la hipótesis alternativa Ha.

Tabla 70: Prueba Bartlett comparando todas las propiedades mecánicas entre 0 - 0.1 MGy, 0 - 0.5 MGy, 0 - 2 MGy, 0.5 - 2 MGy

<b>Dosis</b>	<b>Propiedad</b>	<b>Chi-cuadrado</b>	<b>Valor crítico</b>	<b>GL</b>	<b>P</b>	<b>Alfa</b>	<b>P&gt;Alfa</b>
<b>0 MGy - 0.1 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	4,43	3,84	1	0,035	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	0,533	3,84	1	0,47	0,05	<b>VERDADERO</b>

	<b>Módulo de Young</b>	0,069	3,84	1	0,79	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	2,27	3,84	1	0,13	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	1,67	3,84	1	0,2	0,05	<b>VERDADERO</b>
<b>0 MGy - 0.5 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	4,34	3,84	1	0,037	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	4,58	3,84	1	0,032	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	2,91	3,84	1	0,08	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	1,7	3,84	1	0,192	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	0,49	3,84	1	0,49	0,05	<b>VERDADERO</b>
<b>0 MGy - 2 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	5,05	3,84	1	0,025	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	1,43	3,84	1	0,23	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	0,03	3,84	1	0,86	0,05	<b>VERDADERO</b>

	<b>Tensión de fluencia</b>	1,37	3,84	1	0,24	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	0,41	0,384	1	0,52	0,05	<b>VERDADERO</b>
<b>0.5 MGy - 2 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	14,40	3,84	1	0,00	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	1,20	3,84	1	0,27	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	2,39	3,84	1	0,12	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	0,04	3,84	1	0,84	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	0,03	3,84	1	0,86	0,05	<b>VERDADERO</b>

H0: Las varianzas son idénticas.

Ha: Al menos una de las varianzas es diferente de la otra

Si el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación  $\alpha=0,05$ , no se puede rechazar la hipótesis nula, caso contrario debe se debe rechazar la hipótesis nula H0, y aceptar la hipótesis alternativa Ha.

## Comparación de medias

*Tabla 71: Prueba t de student comparando todas las propiedades mecánicas entre 0 - 0.1 MGy, 0 - 0.5 MGy, 0 - 2 MGy, 0.5 - 2 MGy*

<b>Dosis</b>	<b>Propiedad</b>	<b>Diferencia</b>	<b>t (Valor observado)</b>	<b>Valor crítico</b>	<b>GL</b>	<b>P</b>	<b>Alfa</b>	<b>P&gt;Alfa</b>
<b>0 MGy - 0.1 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	8,62	3,34	2,18	12	0,006	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	-0,01	-0,52	2,26	9	0,61	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	-0,61	-3	2,2	11	0,012	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	7,17	3,1	2,45	6	0,02	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	4,97	1,64	2,37	7	0,15	0,05	<b>VERDADERO</b>
<b>0 MGy - 0.5 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	10,32	4,03	2,18	12	0,002	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	0,005	0,414	2,23	10	0,68	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	-0,32	-2,238	2,18	12	0,04	0,05	<b>FALSO</b>

	<b>Tensión de fluencia</b>	6,5	2,76	2,37	7	0,03	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	5,847	4,686	2,37	7	0,002	0,05	<b>FALSO</b>
<b>0 MGy - 2 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	17,834	2,5	2,18	12	0,03	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	0,03	2,63	2,23	10	0,03	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	-0,54	-3,05	2,18	12	0,01	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	5,22	2,12	2,37	7	0,07	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión máxima</b>	1,92	1,65	2,37	7	0,14	0,05	<b>VERDADERO</b>
<b>0.5 MGy - 2 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	7,46	1,1	2,18	12	0,29	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	0,03	4,04	2,18	12	0,02	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	-0,22	-1,62	2,16	12	0,14	0,05	<b>VERDADERO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	-1,28	-1,05	2,24	12	0,31	0,05	<b>VERDADERO</b>

	<b>Tensión máxima</b>	-3,93	-4,62	2,22	12	0	0,05	<b>FALSO</b>
--	---------------------------	-------	-------	------	----	---	------	--------------

H0: La diferencia entre las medias es igual a 0.

Ha: La diferencia entre las medias es diferente de 0.

Si el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación  $\alpha=0,05$ , no se puede rechazar la hipótesis nula, caso contrario debe se debe rechazar la hipótesis nula H0, y aceptar la hipótesis alternativa Ha.

Tabla 72: Prueba F de Fisher comparando todas las propiedades mecánicas entre 0.1 - 0.1 MGy de probetas irradiadas con gamma y con neutrones respectivamente

Dosis	Propiedad	Razón	F (Valor observado)	Valor crítico	GL1	GL2	P	Alfa	P>Alfa
0.1 MGy (Gamma) - 0.1 MGy (Neutrones)	Tensión a rotura	7,8	7,8	5,82	6	6	0,03	0,05	FALSO
	Deformación a rotura	0,01	0,013	6,98	6	5	0	0,05	FALSO
	Módulo de Young	0,11	0,11	6,98	6	5	0,02	0,05	FALSO
	Tensión de fluencia	9,87	9,87	6,99	6	5	0,02	0,05	FALSO

H0: La razón entre las varianzas es igual a 1.

Ha: La razón entre las varianzas es diferente de 1.

Si el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación  $\alpha=0,05$ , no se puede rechazar la hipótesis nula, caso contrario debe se debe rechazar la hipótesis nula H0, y aceptar la hipótesis alternativa Ha.

Tabla 73: Prueba Bartlett comparando todas las propiedades mecánicas entre 0.1 - 0.1 MGy de muestras irradiadas con gamma y con neutrones respectivamente

Dosis	Propiedad	Chi-cuadrado	Valor crítico	GL	P	Alfa	P>Alfa
<b>0 MGy - 0.1 MGy</b>	<b>Tensión a rotura</b>	5,03	3,84	1	0,03	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Deformación a rotura</b>	16,03	3,84	1	0	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Módulo de Young</b>	5,62	3,84	1	0,02	0,05	<b>FALSO</b>
	<b>Tensión de fluencia</b>	5,20	3,84	1	0,02	0,05	<b>FALSO</b>

H0: Las varianzas son idénticas.

Ha: Al menos una de las varianzas es diferente de la otra

Si el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación  $\alpha=0,05$ , no se puede rechazar la hipótesis nula, caso contrario debe se debe rechazar la hipótesis nula H0, y aceptar la hipótesis alternativa Ha.

Tabla 74: Prueba t de student comparando todas las propiedades mecánicas entre 0 MGy de la primera plancha de resina y 0 MGy de la segunda plancha de resina, 0.1 MGy irradiado con gammas de la Primera plancha y 0.1 MGy irradiado con neutrones de la segunda plancha de resina

Dosis	Propiedad	Diferencia	t (Valor observado)	Valor crítico	GL	P	Alfa	P>Alfa
0 MGy P1 - 0 MGy P2	Tensión a rotura	-3,63	-1,27	2,21	11	0,23	0,05	VERDADERO
	Deformación a rotura	-0,03	-1,92	1,72	7	0,05	0,05	VERDADERO
	Módulo de Young	-0,25	-0,43	1,55	10	0,96	0,05	VERDADERO
0.1 MGy G - 0.1 MGy N	Tensión a rotura	1,90	0,69	2,36	7,51	0,50	0,05	VERDADERO
	Deformación a rotura	-0,06	-3,38	2,07	5,11	0,00	0,05	FALSO
	Módulo de Young	0,16	1,05	2,06	11	0,33	0,05	VERDADERO

H0: La diferencia entre las medias es igual a 0.

Ha: La diferencia entre las medias es diferente de 0.

Si el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación alfa=0,05, no se puede rechazar la hipótesis nula, caso contrario debe se debe rechazar la hipótesis nula H0, y aceptar la hipótesis alternativa Ha.



## Referencias

- Brydson, J. (1999). Epoxide Resins. *Plastics Materials*, 744-777. <https://doi.org/10.1016/b978-075064132-6/50067-x>
- Burton, B., Alexander, D., Klein, H., Garibay-Vasquez, A., Pekarik, A. and Henkee, C., 2005. Epoxy formulations using JEFFAMINE® POLYETHERAMINES.
- Celina, M., Linde, E. and Martinez, E., 2021. Carbonyl Identification and Quantification Uncertainties for Oxidative Polymer Degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 188, p.109550.
- Chen, K., Zhao, X., Zhang, F., Wu, X., Huang, W., Liu, W. and Wang, X., 2019. Influence of gamma irradiation on the molecular dynamics and mechanical properties of epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 168, p.108940.
- Chen, K., Zhao, X., Zhang, F., Wu, X., Huang, W., Liu, W. and Wang, X., 2019. Influence of gamma irradiation on the molecular dynamics and mechanical properties of epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 168, p.108940.
- Djouani, F., Zahra, Y., Fayolle, B., Kuntz, M., & Verdu, J. (2013). Degradation of epoxy coatings under gamma irradiation. *Radiation Physics And Chemistry*, 82, 54-62. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.09.008>
- Dos Santos, D., Carastan, D., Tavares, L. and Batalha, G., 2014. Polymeric Materials Characterization and Modeling. *Comprehensive Materials Processing*, pp.37-63.
- El Harfi, A., Mouhib, M., Rami, N., Meghraoui, H., Ziraoui, R. and El khoukhi, T., 2010. Influence of gamma irradiation on the chemical and physical properties of DGEDDS / PDA and DGEDDS / MDA epoxy resins. *Mater. Environ. Sci.*.
- Elkebir, Y., 2020. Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les réseaux polyépoxydes. *Hal open science*,.
- Espinosa, I., Daveiro, N. and Anello, C., 2019. Daño por Radiación en resinas epoxi. *Prácticas de capacitación- Instituto Dan Beninson*.
- Evans, R.D. The atomic nucleus. Mc. Graw Hill Book Co. NY. 1995
- Gao, J. and Palmese, G., 2019. Controlled Topology Toughening Epoxy via Incorporation of Partially Reacted Substructures. *Society for the Advancement of Material and Process Engineering*,.
- Garcia, F., Soares, B., Pita, V., Sánchez, R. and Rieumont, J., 2007. Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(3), pp.2047-2055.

Giannotti, M., Galante, M., Oyanguren, P. and Vallo, C., 2003. Role of intrinsic flaws upon flexural behaviour of a thermoplastic modified epoxy resin. *Polymer Testing*, 22(4), pp.429-437.

González Garcia, F. and Galego Fernández, N., 2000. *Estudio de la Reacción de Curado del Sistema Éter Diglicídico del Bisfenol-A (DGEBA) y la Dietilentriamina (DETA) por Calorimetría Diferencial de Barrido*.

GRASSINO, S. (2003). *Epoxy Resins*. Pslc.ws. Retrieved 13 April 2022, from <https://pslc.ws/macrog/epoxy.htm>.

Grillet, A., Galy, J., Gérard, J. and Pascault, J., 1991. Mechanical and viscoelastic properties of epoxy networks cured with aromatic diamines. *Polymer*, 32(10), pp.1885-1891.

Hertzberg, R., Manson, J., Connelly, G. and Hwang, J., 1985. Fatigue in Rubber-Modified Epoxies and Other Polyblends. *Multicomponent polymer materials*

Huang, J. and Chu, Y., 1996. Blend-Curing of Epoxies with Jeffamine® and Diethyltoluenediamine. *Journal of Polymer Engineering*, 16(1-2).

Hwang, S. and Jung, J., 2001. Curing kinetics and thermal properties of diglycidylether of bisphenol A with various diamines. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(2), pp.279-284.

Jackson, W. and Caldwell, J., 1967. Antiplasticization. III. Characteristics and properties of antiplasticizable polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 11(2), pp.227-244.

Kim, K. Y., Im, D. S., Choi, J. H., & Lee, K. Y., 2010. *Degradation properties of the epoxy nanocomposite caused by a gamma-ray irradiation*. 2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. doi:10.1109/ceidp.2010.5724022

Le, Q., Kuan, H., Dai, J., Zaman, I., Luong, L. and Ma, J., 2011. Corrigendum to "Structure–property relations of 55 nm particle-toughened epoxy" [*Polymer* 51 (2010), 4867–4879]. *Polymer*, 52(3), p.894.

Lee, K., Kim, K. and Hwang, I., 2008. *Thermal decomposition kinetics of  $\gamma$ -ray irradiated DGEBA/Jeffamine epoxy resin*. [online] Cheric.org. Available at: <<https://www.cheric.org/PDF/AC/AC12/AC12-2-0277.pdf>> [Accessed 8 August 2022].

Longi eras, N., Sebban, M., Palmas, P., Rivaton, A. and Gardette, J., 2007. Degradation of epoxy resins under high energy electron beam irradiation: Radio-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 92(12), pp.2190-2197.

Longi eras, N., Sebban, M., Palmas, P., Rivaton, A. and Gardette, J., 2005. Multiscale approach to investigate the radiochemical degradation of epoxy resins under high-energy electron-beam irradiation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44(2), pp.865-887.

Macan, J., Ivankovic, H., Ivankovic, M. and Mencer, H., 2004. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrids based on epoxy resin and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(1), pp.498-505.

Marraco Borderas, C., Fagundes de Sousa, D., & Del Valle Grande, B. (2020). Radiation Resistance Program-Irradiation tests. *MDT Engineering Meeting*. Retrieved 1 February 2022, from.

Moorea, R., 2003. *Satellite RF Communications and Onboard Processing*. [online] Available at: <<https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00884-X>> [Accessed 19 May 2022].

Nandiyanto, A., Oktiani, R. and Ragadhita, R., 2019. How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), p.97.

Netravali, A., & Manji, A. (1991). *Effect of 60Co gamma radiation on the mechanical properties of epoxy blends and epoxy-graphite fiber interface*. Retrieved 28 January 2022, from.

Nishijima, S., & Okada, T. (1978). Low temperature irradiation effects on mechanical properties of epoxy used in superconducting magnets. *Cryogenics*, 18(4), 215-219. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(78\)90004-8](https://doi.org/10.1016/0011-2275(78)90004-8)

Ojeda, M. *Resina epoxi*. [tecnologiadelosplasticos.blogspot.com](https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com). (2011). <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/08/resina-epoxi.html>.

Pandini, S., Bignotti, F., Baldi, F., & Sartore, L. (2016). *Antiplasticization-driven stiffening in epoxy-amine networks: Effects of the resin formulation*. doi:10.1063/1.4949748

Paterson-Jones, J. C. (1975). *The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine-cured glycidyl ether-type epoxide resins*. *Journal of Applied Polymer Science*, 19(6), 1539–1547. doi:10.1002/app.1975.070190605

Perchacz, M., Beneš, H., Zhigunov, A., Serkis, M. and Pavlova, E., 2016. Differently-catalyzed silica-based precursors as functional additives for the epoxy-based hybrid materials. *Polymer*, 99, pp.434-446.

Prokopec, R., Humer, K., Maix, R., & Weber, H. (2003). Assessment of the Mechanical Properties of Candidate ITER Magnet Insulation Systems before and after Reactor Irradiation.

Ribes Greus, M. (2012). *Consideraciones a la Caracterización de la Transición Vítrea*. [upv.es](http://upv.es). Retrieved 22 March 2022, from <https://www.youtube.com/valenciaupv>.

Rose, N., Le Bras, M., Bourbigot, S., & Delobel, R., 1994. *Thermal oxidative degradation of epoxy resins: evaluation of their heat resistance using invariant kinetic parameters*. *Polymer Degradation and Stability*, 45(3), 387–397. doi:10.1016/0141-3910(94)90209-7

Shan, L., Verghese, K., Robertson, C. and Reifsnider, K., 1999. Effect of network structure of epoxy DGEBA-poly(oxypropylene)diamines on tensile behavior. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(19), pp.2815-2819.

Simon, N. (1993). *A Review of Irradiation Effects on Organic-Matrix Insulation*. Washington,DC: National Institute of Standards and Technology. Retrieved from <https://www.osti.gov/biblio/761714-GAGkO2/native/>

Stefansky, W. (1972). "Rechazo de valores atípicos en diseños factoriales". *Tecnometría . Technometrics*, vol. 14, núm. 2. 14 (2): 469–479. doi : 10.2307 / 1267436 . JSTOR 1267436 . Prueba de Grubbs - [https://es.abcdef.wiki/wiki/Grubbs's test](https://es.abcdef.wiki/wiki/Grubbs's_test)

van Krevelen, D., 1975. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. *Polymer*, 16(8), pp.615-620.

Vázquez-Torres, H. and Cedeño, A., 2010. *Estudio Cinético del Efecto de Polifenilsulfona Sobre el Curado de una Resina Epoxy/Amina Mediante Calorimetría Diferencial de Barrido Convencional y Modulada con Temperatura. Parte II*.

Vivas, V., de Souto, M. and Suarez, J., 2022. *Effect of Thermal and Irradiation Aging on the Ballistic Behavior of Aramid Reinforced Epoxy Composite*.

Wu, Z., Li, J., Huang, C., Huang, R., & Li, L. (2013). Effect of gamma irradiation on the mechanical behavior, thermal properties and structure of epoxy/glass-fiber composite. *Journal Of Nuclear Materials*, 441(1-3), 67-72. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.041>

Xing, A., Bai, Y., Wen, Y., Zhao, F., Meng, Y. and Li, X., 2021. Effects of  $\gamma$  irradiation on the structure, physical and mechanical properties of a series of tetrafunctional epoxies modified DGEBA/DDS. *Materials Today Communications*, 27, p.102337.

Zaman, I., Kuan, H., Meng, Q., Michelmore, A., Kawashima, N., Pitt, T., Zhang, L., Gouda, S., Luong, L. and Ma, J., 2012. A Facile Approach to Chemically Modified Graphene and its Polymer Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 22(13), pp.2735-2743.

Zhou, G., Movva, S. and Lee, L., 2008. Nanoclay and long-fiber-reinforced composites based on epoxy and phenolic resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(6), pp.3720-3726.

Zimmermann, J., Schalm, T., Sadeghi, M., & Schröder, K. (2021). Empirical investigations on the effects of ionizing radiation on epoxy structural adhesives and resins: An overview. *International Journal Of Adhesion And Adhesives*, 103014. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.103014>