

INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO NATURAL Y ACELERADO SOBRE EL COMPORTAMIENTO ESTÁTICO Y DINÁMICO DE POLIIMIDAS REFORZADAS CON FIBRA DE VIDRIO.

A. Argüelles*, M. A. Castrillo*, I. Viña* y J. Viña**

* Dpto. de Construcción e Ingeniería de Fabricación

** Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Gijón

Universidad de Oviedo

Campus de Gijón, s/n. 33204 GIJON

Resumen. Se ha ensayado un material compuesto de matriz termoplástica (polieterimida) y refuerzo en forma de tejido de vidrio E tanto estática (tracción y cortadura interlaminar) como dinámicamente (fatiga a tres niveles diferentes de tensión). El objeto ha sido determinar en las propiedades mecánicas finales del material compuesto la posible influencia tanto del envejecimiento natural (a la intemperie sufriendo las inclemencias del tiempo) como acelerado (en cámara de niebla salina), ambos realizados durante importantes períodos de tiempo.

Abstract. A composite material of thermoplastic matrix (polyetherimide) and E-glass fabric reinforcement have been tested as static tests (tensile and interlaminar shear) as dynamic test (fatigue in three stress levels). The end of these tests has been to measure the influence of natural ageing (inclemency of weather) and accelerated (saline atmosphere), during a long period of time, in the mechanical composite properties.

1. INTRODUCCION.

Los materiales compuestos de matriz polimérica han evolucionado en los últimos años en muchos aspectos, siendo uno de los más importantes las mejoras obtenidas en los polímeros empleados como matrices, tanto desde el punto de vista del incremento de magnitud sufrido en las propiedades mecánicas como en las térmicas, referidas estas últimas sobre todo al incremento logrado en la temperatura de transición vítrea.

El composite empleado en este trabajo posee como matriz un termoplástico denominado PEI (polieterimida) original de General Electric cuyas principales características son su elevada temperatura de transición vítrea ($T_g \approx 217^\circ\text{C}$) y su baja absorción de agua [1], lo que le permite mantener un elevado porcentaje de sus propiedades mecánicas tras elevados tiempos de exposición a ambientes húmedos, puesto que la cadena del polímero, en principio, se debería de ver poco dañada por la presencia de humedad en su interior.

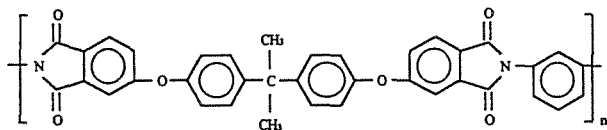
Ultimamente han sido numerosos los investigadores [2, 5] que han intentado cuantificar el posible deterioro existente en un material compuesto (en la mayor parte de los casos con matrices termoestables) sometido a ambientes más o menos agresivos, pero ha sido muy poco común la comparación, presentada en este trabajo, entre las propiedades estáticas y dinámicas del material, una vez sometido éste a situaciones adversas [6].

Obviamente, debido a las mejoras introducidas tanto en las matrices como en los refuerzos empleados, el punto más débil que poseen los composites, desde la vertiente del posible daño generado por la humedad, es la intercara fibra-matriz así como la unión entre las distintas capas que lo constituyen.

2. MATERIAL.

El material compuesto empleado ha sido suministrado por la empresa Ten Cate Advanced Composites y tiene

como matriz, tal y como se ha mencionado anteriormente, una resina termoplástica amorfa de altas prestaciones denominada polieterimida (PEI), cuya unidad repetitiva es la siguiente:



El grupo imida aromática le proporciona rigidez y una elevada temperatura de transición vítrea y los enlaces éter confieren flexibilidad a la cadena y permiten buenas condiciones de flujo y procesabilidad.

El material de refuerzo utilizado en este caso ha sido fibra de vidrio tipo E dispuesta en forma de tejido con 300 gr/m². La fracción en volumen de fibra era del 30%. A lo largo de los últimos años se ha analizado el comportamiento de este tipo de fibra ante ambientes agresivos [7] siendo los resultados obtenidos bastante dispares y tremendamente dependientes del tipo de ambiente.

3. METODO EXPERIMENTAL.

Se ha tratado de comparar el posible daño sufrido por el composite al ser sometido a dos diferentes tipos de envejecimiento, denominados, a partir de este momento, natural y acelerado.

El envejecimiento natural [8] consistió en la exposición a las inclemencias del tiempo sobre una estructura localizada en el tejado de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Gijón. La atmósfera es, por tanto, típica de una ciudad costera e industrial con un alto grado de humedad. Los tiempos de permanencia en estas condiciones fueron 30, 90 y 180 días, siendo la fecha de inicio de la exposición el 1 de Abril de 1997 y habiéndose, por tanto, desarrollado todo el período durante la primavera y el verano.

El envejecimiento acelerado se efectuó en el interior de una cámara de niebla salina OMI y de acuerdo con la norma ASTM B-117 [3], [9]. La temperatura se mantuvo en 37±1°C, con una humedad relativa del 98%. En este caso, los tiempos fueron 25, 50, 100 y 200 días.

Para evaluar las propiedades estáticas se seleccionaron dos tipos de ensayos. El primero de ellos fue el ensayo de tracción realizado en una INSTRON Mod. 5582 (100kN), según la norma ASTM D 3039. Este ensayo estuvo condicionado parcialmente por la necesidad de adherir unos refuerzos de composite en los extremos de

la probeta para protegerla de la presión ejercida por las mordazas de la máquina de ensayo. El adhesivo empleado precisa un secado de 4 horas a 50°C, con lo que podrían verse ligeramente modificadas las condiciones de humedad obtenidas en el laminado al finalizar su envejecimiento. Las dimensiones de las probetas ensayadas han sido 200×10 mm con un espesor de 1.6 mm.

El segundo ensayo, de cortadura interlaminar (ILSS), ha sido realizado en una MTS Mod.810 (100kN), según la norma ASTM D 2344. Este ensayo permite, de manera sencilla, determinar las posibles pérdidas que se producen en la intercara fibra-matriz. Las dimensiones de las probetas han sido 21×10 mm con un espesor de 1.6 mm.

Las propiedades dinámicas se analizaron mediante el ensayo de fatiga (ASTM D 3479) realizado en una máquina MTS Mod.810 (100kN). El ensayo se ha realizado para tres niveles de tensión correspondientes al 40, 30 y 20% de la tensión de rotura del compuesto y para los mismos tiempos y condiciones de envejecimiento expuestas anteriormente. La elección de estos niveles de tensión ha venido motivada por que a niveles superiores que, en principio, serían mas lógicos y habituales, el comportamiento de este compuesto no era suficientemente homogéneo. En todos los casos la tensión mínima se determinó con un cociente de asimetría de 0.1. Para este tipo de sollicitación las dimensiones de las probetas y su preparación han sido iguales que en el caso de tracción. Asimismo, durante toda la caracterización dinámica se ha mantenido una frecuencia de 3Hz, dado que dicho parámetro puede tener gran influencia en la vida final de la probeta.

4. RESULTADOS.

En la figura 1 se presentan los valores de la resistencia a tracción frente al tiempo de envejecimiento tanto natural como acelerado realizado en la cámara de niebla salina. En todos los casos se representan los valores máximos, mínimos y medios de los cinco ensayos realizados.

La observación de la figura 1 permite apreciar un ligero descenso, en ningún caso importante, de la resistencia tras el envejecimiento natural ocurrido a lo largo de los 90 primeros días para posteriormente mantenerse prácticamente constante. Por contra, en el envejecimiento en cámara de niebla salina primeramente se produce también un pequeño aumento de propiedades para, a partir de los 50 primeros días, disminuir finalizando en unos valores muy semejantes a los del otro tipo de envejecimiento anterior.

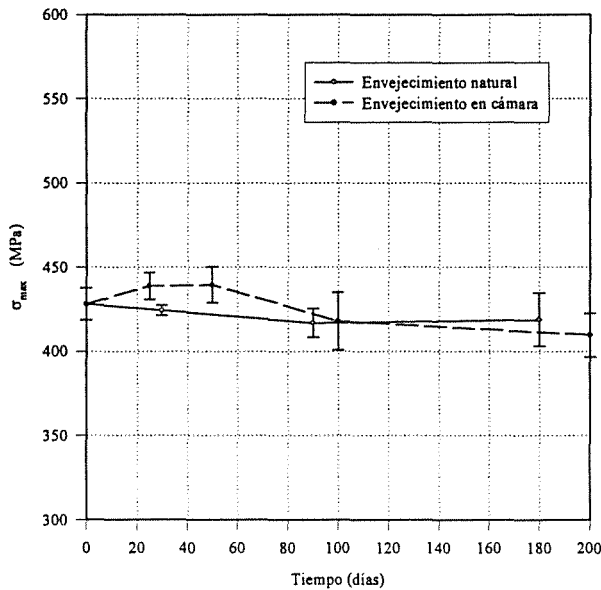


Fig. 1. Variación de la resistencia a tracción con el tiempo de envejecimiento tanto natural como en cámara de niebla salina.

La figura 2 representa los valores de la resistencia a cortadura interlaminar (ILSS) frente al tiempo de exposición, también para los dos tipos de envejecimiento y para los 10 ensayos realizados de cada caso.

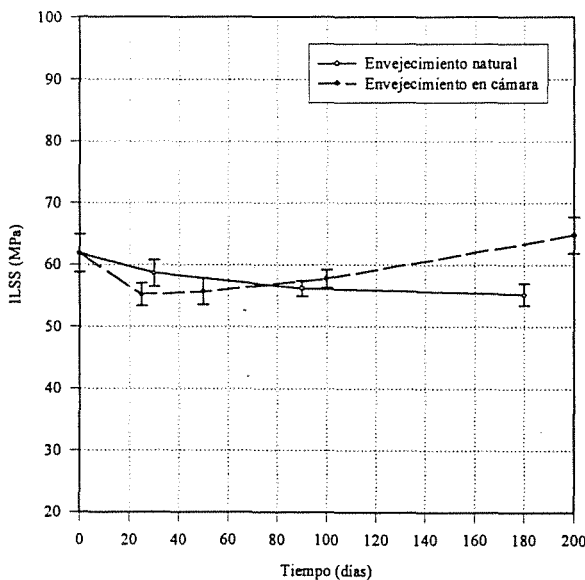


Fig. 2. Variación de la resistencia a cortadura interlaminar con el tiempo de envejecimiento tanto natural como en cámara de niebla salina.

En este caso nuevamente el envejecimiento natural provoca una ligera disminución de las propiedades a cortadura del compuesto mientras que el envejecimiento acelerado presenta unos resultados completamente distintos a los de tracción puesto que existe una disminución inicial en el transcurso de los primeros 50 días de exposición que da lugar a una mejora posterior, aunque en cualquier caso nunca de una gran importancia cuantitativa.

A continuación se mostrarán los resultados procedentes de los ensayos de fatiga que, como se mencionó anteriormente, se han llevado a cabo para tres niveles de tensión coincidentes con el 40, 30 y 20% de la resistencia a tracción del material ensayado. Así en la figura 3 se presentan los ensayos de fatiga para el material compuesto inicial. Además se representan los resultados estáticos con objeto de observar la evolución de los valores, así como los ensayos de tracción efectuados a las probetas que, sometidas a una tensión máxima coincidente con el 20% de la carga máxima han resistido 10^6 ciclos, con objeto de determinar lo que se conoce como resistencia residual. Se ha elegido la cantidad de un millón de ciclos por ser bastante habitual en la bibliografía y porque una cantidad superior alargaría, desde el punto de vista temporal, de manera excesiva los ensayos. En todos los casos se trata de la representación de los valores máximo, mínimo y medio de los cinco ensayos realizados.

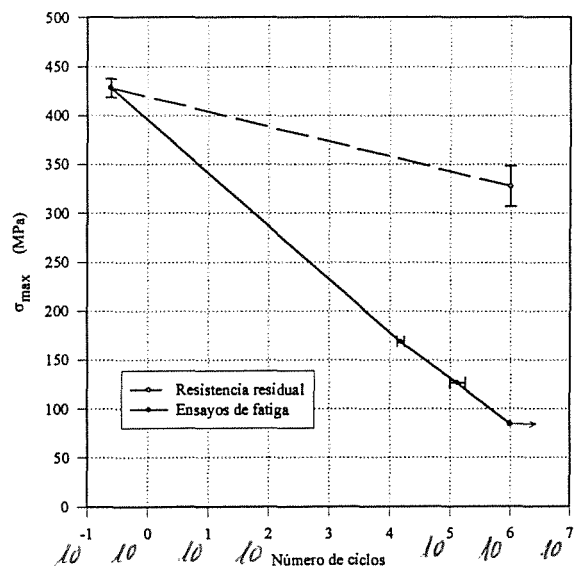


Fig. 3. Representación de la curva de fatiga del material con presencia de los valores de la resistencia residual tras 10^6 ciclos.

En principio lo más llamativo de los resultados existentes en la figura 3 es la pérdida de, aproximadamente, un 25% de resistencia que sufre el compuesto tras ser sometido a fatiga con una tensión máxima del 20% de la resistencia a tracción durante un millón de ciclos, así como la poca dispersión existente en el valor del número de ciclos impropia, en primer lugar por ser ensayos de fatiga y en segundo lugar por tratarse de un material tan poco homogéneo como son los composites.

La figura 4 representa la influencia que, sobre los valores de la resistencia a fatiga del compuesto, tiene el tiempo de permanencia de las probetas expuestas al envejecimiento definido como natural. De la misma forma que en el caso anterior, también aparecen los valores de las resistencias residuales obtenidos para las probetas del 20%, puesto que, de igual forma superaron los 10^6 ciclos para este nivel de tensión.

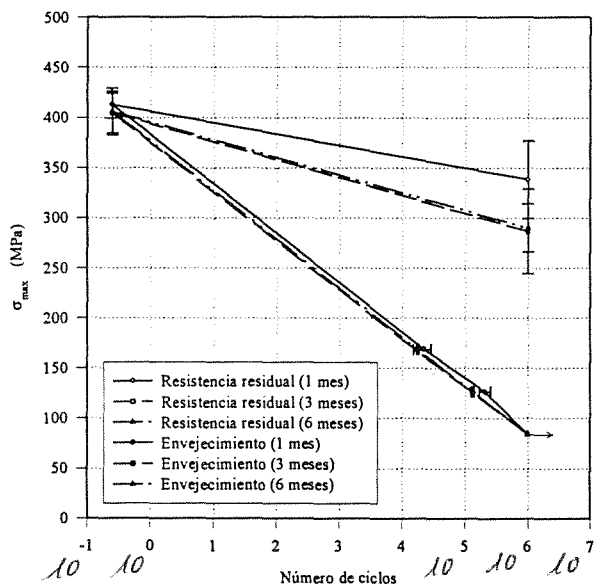


Fig. 4. Curvas de fatiga para envejecimientos naturales durante 1, 3 y 6 meses, con presencia de los valores de la resistencia residual tras 10^6 ciclos.

En esta figura se aprecian, en primer lugar, unas muy ligeras diferencias entre los resultados obtenidos y en segundo lugar, que parece existir una tendencia a la disminución de las propiedades dinámicas, sobre todo desde el primer mes hasta los tres meses de exposición para posteriormente mantenerse prácticamente los valores. Lo mismo se puede afirmar para el caso de las resistencias residuales.

De la misma forma que la figura 4 muestra las curvas de fatiga para el envejecimiento natural, la figura 5 lo hace para los distintos períodos de exposición a envejecimiento acelerado en la cámara de niebla salina empleada a tal efecto. Al igual que en los casos anterior, se presentan también los valores de las resistencias residuales obtenidos en las probetas que han alcanzado el millón de ciclos.

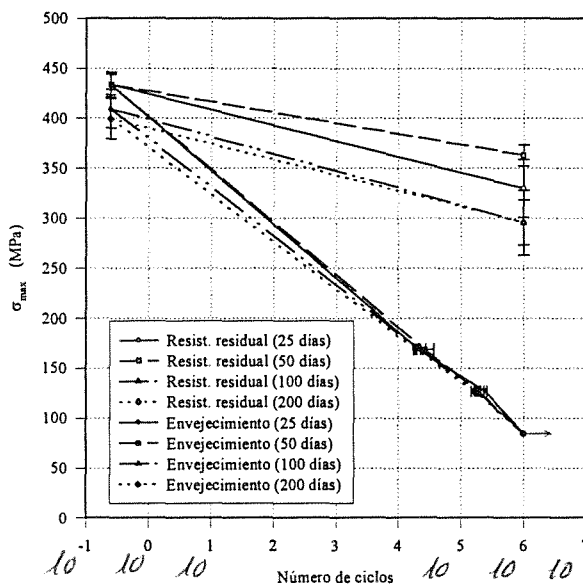


Fig. 5. Curvas de fatiga para envejecimientos acelerados durante 25, 50, 100 y 200 días, con presencia de los valores de la resistencia residual tras 10^6 ciclos.

A pesar de que las diferencias en los resultados obtenidos para los distintos períodos de exposición no son demasiado importantes, sí se puede apreciar que tras los envejecimientos de 25 y 50 días las propiedades son mejores que tras 100 y 200 días, de manera similar a lo que ocurría con los resultados de tracción y completamente distinto a lo obtenido en la cortadura interlaminar.

Por último se presenta la comparación entre los resultados obtenidos sin envejecimiento y con los dos tipos de envejecimiento efectuado. Con este objetivo se muestra la figura 6, donde se representan tanto los ensayos de fatiga realizados inicialmente como los efectuados en los mayores períodos de exposición para cada tipo de envejecimiento, es decir, 6 meses para el natural y 200 días para el acelerado.

En esta figura se puede apreciar una pequeña diferencia en los resultados estáticos entre las probetas sin envejecer y las que han sido envejecidas por ambos métodos. Pero en lo que se refiere a los valores procedentes de los ensayos de fatiga prácticamente no existe ningún tipo de diferencia entre los tres valores representados.

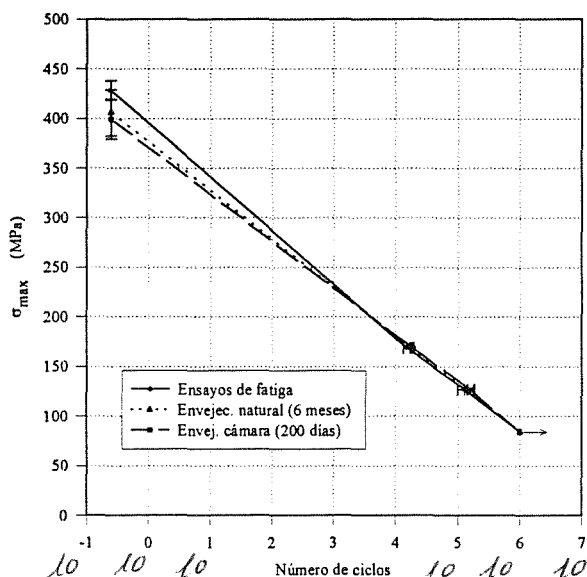


Fig. 6. Comparación entre las curvas de fatiga del material sin envejecer, tras 6 meses de envejecimiento natural y tras 200 días de envejecimiento en cámara de niebla.

5. CONCLUSIONES.

La primera y más importante conclusión es, que ni el envejecimiento natural ni el envejecimiento acelerado, ambos realizados durante importantes períodos de tiempo, provocan una variación importante en las propiedades estáticas o dinámicas del PEI reforzado con tejido de fibra de vidrio E. Resulta destacable la anteriormente mencionada pérdida de un 15% de la resistencia a tracción del material tras ser sometida a un millón de ciclos para un nivel de tensión del 20% de la tensión estática máxima.

Ahora bien, si se profundiza un poco más, se puede concluir que el envejecimiento natural provoca una ligera pérdida en la resistencia a tracción, a cortadura y a fatiga del composite, sobre todo durante los primeros meses de exposición (3 meses), para después prácticamente mantenerse inalterable.

Desde el punto de vista del envejecimiento acelerado en cámara de niebla salina, se puede comprobar que los resultados presentan menor homogeneidad que en el caso anterior; por una parte la resistencia a tracción aumenta ligeramente durante los primeros 50 días al tiempo que la resistencia a cortadura disminuye. A partir de ese momento la tendencia de los resultados cambia en ambos casos. En los ensayos de fatiga ocurre algo similar a lo comentado sobre los ensayos de tracción. Resulta complicado valorar y justificar estos datos aunque la mejoría inicial de los resultados a tracción y fatiga podría deberse a un postcurado ocurrido en la matriz a causa de la temperatura mantenida en la cámara (37°C), para después entrar en las pérdidas típicas del envejecimiento. Este fenómeno no es incompatible con la aparente pérdida inicial de resistencia a cortadura puesto que a la vez que la matriz mejora sus propiedades la intercara fibra matriz o la interconexión entre las distintas capas puede estar deteriorándose. Lo que ya resulta más difícil de justificar es la posterior mejora de la resistencia. El único dato bibliográfico en este sentido ha sido recogido por el mismo grupo de investigación [8] y la única justificación habría que buscarla en posibles modificaciones que haya sufrido la matriz en el curso de la exposición. De cualquier manera la variación en un u otro sentido no es importante en ningún caso.

6. AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado (FICYT) en el marco del proyecto FC-97-PBP-MAT97-01, dentro del II Plan Regional de Investigación del Principado de Asturias. Los autores agradecen la financiación recibida así como el trabajo desarrollado por D. Roberto García y D. Juan Rojo para la realización de los ensayos.

7. BIBLIOGRAFIA.

- [1] Fines, R. E., Bartolomucci, J. P., "Polyether-imides (PEI)", Engineered Plastics. ASM International, 156-159 (1988).
- [2] Burcham, L. J., Vanlandingham, M. R., Eduljee, R. F., Gillespie, J. W., "Moisture effects on the behavior of graphite/polyimide composites", Polymer Composites, Vol. 17, No. 5, 682-690 (1996).
- [3] Castaing, Ph., Lemoine, L., "Effects of water absorption and osmotic degradation on long-term behavior of glass fiber reinforced polyester", Polymer Composites, Vol. 16, No. 5, 349-356 (1995).
- [4] Pritchard, G., Speake, S. D., "The use of water

absorption kinetic data to predict laminate property changes", Vol. 18, No. 3, 227-232 (1987).

[5] Selzer, R., Friedrich, K., "Mechanical properties and failure behaviour of carbon fibre-reinforced polymer composites under the influence of moisture" Composites Part A 28A, 595-604 (1997).

[6] Sumsion, H. T., Williams, D. P., "Effects of environment on the fatigue of graphite-epoxy composites", Fatigue of Composite Materials, ASTM STP 569, 226-247 (1975).

[7] Qiu, Q., Kumosa, M., "Corrosion of E-glass fibers in acidic environments", Composites Science and Technology 57, 497-507 (1997).

[8] Viña, J., Sánchez, A., Lamela, M. J., Belzunce, F. J., "Ageing of glass fibre reinforced PEI in saline atmosphere", Journal of Materials Science Letters 13, 1778-1779 (1994).

[9] Viña, J., Belzunce, F. J., Argüelles, A., Viña, I., Fernández Canteli, A., "Mechanical properties of SMC-35 after prologed exposure to the atmosphere", Composites Vol. 25, No. 9, 891-894 (1994).