

**EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE CURADO EN LA TENACIDAD A FRACTURA EN MODO II DE COMPUESTOS EN RESINA VINILÉSTER**

F. Segovia, V. Amigó, A. Vicente  
 Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales  
 Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales  
 Universidad Politécnica de Valencia  
 Cno. de Vera S/N 46022 VALENCIA

**Resumen.** Se ha investigado la pérdida de características tenaces de laminados de resina viniléster con fibra de vidrio expuestos continuamente a temperatura elevada. Se han obtenido correlaciones exponencial decreciente en la variación de la tasa de energía relajada por deformación en modo II ( $G_{IIC}$ ) con el tiempo de exposición. Los laminados se han elaborado por contacto a mano. El refuerzo es de fibra de vidrio E, dispuesta en un tejido plano de tipo multiaxial bidireccional (2D). Se configuró el refuerzo en 8 capas de disposición alterna asimétrica:  $(0-90^\circ/\pm 45^\circ)_4$ . Con el fin de estudiar el efecto del curado en la tenacidad a fractura interlaminar en modo II, se seleccionaron las temperaturas 20 °C y 50 °C. Se observó una fuerte dependencia del valor de  $G_{IIC}$  con las condiciones de curado.

**Abstract.** Research has been done into the loss of toughness characteristics of vinylester fibre-glass laminate plates expose to high temperature enviroment. A damped exponential correlation has been obtained in the strain energy release rate ( $G_{IIC}$ ) against versus exposure time. The hand contact method has been used. The fibre was an E-glass plain bidirectional multiaxial 2D cloth. The reinforcement configuration was composed with 8 plies  $(0-90^\circ/\pm 45^\circ)_4$ , four  $0-90^\circ$  with four  $\pm 45^\circ$  alternatively ordered one to one. Two temperatures, 20 °C and 50 °C, were selected to study the effect of cure treatement on mode II interlaminar fracture toughness. An strongly dependence was met between  $G_{IIC}$  values and cure conditions.

**1. INTRODUCCION**

Los polímeros reforzados con fibra de vidrio, GFRP, se constituyen como material base para la construcción de equipos e instalaciones resistentes a la corrosión, compitiendo seriamente con los metales. En ocasiones, las condiciones de servicio de los equipos son a temperatura superior a la ambiental.

En los últimos años se ha publicado abundante literatura sobre los efectos que el ambiente ejerce sobre los materiales compuestos, tanto en el comportamiento estático [1-3], a impacto [4,5] y a fatiga [6-8]. Algunos estudios han incidido en el efecto de distintos tipos de líquidos sobre la tenacidad a fractura interlaminar [9-13].

En el grupo de los poliésteres insaturados, destacan las resinas de viniléster-bisfenol A por su alta resistencia química, buenas características resistentes y alta tenacidad. Desde hace muchos años, se conoce el efecto térmico en las características mecánicas de compuestos en resina de poliéster insaturado [14]. Pero no se disponen de datos referidos a la pérdida de tenacidad a fractura en resinas de viniléster-bisfenol A por

envejecimiento térmico. Tampoco se presentan modelizaciones sobre el fenómeno de envejecimiento térmico. El propósito del presente trabajo es establecer el modelo de degradación de la tenacidad a fractura interlaminar frente al tiempo de exposición a alta temperatura, y determinar la influencia del tratamiento de curado en su durabilidad.

**2. MATERIALES**

Se han elaborado laminados reforzados por fibra de vidrio E, con 8 capas de tejido equilibrado multiaxial 2D de 440 g/m<sup>2</sup>. La configuración del refuerzo en el compuesto es  $(0-90^\circ/\pm 45^\circ)_4$ . Las capas vienen alternadas una a una, la de  $0-90^\circ$  con la de  $\pm 45^\circ$ .

**Tabla 1.** Características de la resina de viniléster VE/BA.

%A	6	$E_F$ (MPa)	4000
RM (MPa)	83	$R_F$ (MPa)	150
$T_G$ (°C)	130	$\rho$ (J/cm <sup>2</sup> )	4

Como matriz se ha utilizado la resina viniléster-bisfenol

## ANALES DE MECANICA DE LA FRACTURA VOL. 16 (1999)

A (BASF A430 VE/BA). La tabla 1 indica sus principales características a tracción, flexión, impacto y térmica. Los laminados se han curado 24 horas a temperatura ambiente, 20°C, y en estufa a 50°C. Se utilizó una lámina de PTFE de 50 µm, inserta entre la cuarta y quinta capa de tejido, como pregrieta. El tipo de probeta es la denominada ENF (end notched fracture).

### 3. PROCESO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Envejecimiento del polímero

El envejecimiento del material compuesto se ha realizado introduciendo las probetas en una estufa cuya temperatura fue 100°C, próxima a la de distorsión térmica (HDT, 107 °C) y algo inferior a la de transición vítrea ( $T_G$ , 130 °C).

#### 3.2. Ensayo de fractura interlaminar en modo II

Se ha seguido el procedimiento referido por Davis [15]. Las probetas se cortan a 25 mm de anchura, por 150 mm de largo. La longitud total del inserto es 50 mm, de los que 25 mm constituyen la pregrieta inicial (a). Los apoyos están separados por una distancia (2L) de 100 mm, con lo que la relación a/L toma el valor 0.5. Se ejecuta el ensayo a 2 mm/minuto en máquina universal de ensayos Instron 4202.

Para determinar la tenacidad a fractura interlaminar  $G_{IIC}$  se obtiene primeramente la relación de flexibilidad  $C$  respecto de diferentes valores de  $a$  para cada probeta, obteniéndose la ecuación 1:

$$C = C_o + m a^3 \quad (1)$$

siendo  $C$  la flexibilidad: cociente entre la deflexión  $\delta$  y la carga  $P$ ,  $a$  la longitud de grieta y  $m$  constante de ajuste. Se procede al cálculo de la tasa de energía relajada por deformación  $G_{IIC}$  de acuerdo a:

$$G_{IIC} = \frac{3mP^2 a^2}{2w} \quad (2)$$

donde  $w$  el ancho de la probeta y  $P$  la carga bajo los siguientes criterios: I) punto donde la curva  $P$ - $\delta$  deja de ser lineal (NL), y II) para una pendiente 5% menor que la inicial en la curva  $P$ - $\delta$  (C5%).

### 4. RESULTADOS Y DISCUSION

Las características a flexión indican una fuerte disminución de la resistencia ( $R_F$ ) y el módulo ( $E_F$ ) con el tiempo, tabla 2. Con el curado a 20 °C, las pérdidas son del 25% en módulo y 15% en resistencia. Para el curado a 50 °C, se tasan en un 22% en ambas características.

**Tabla 2.** Características resistentes a flexión.

T (°C)	t (h)	$E_F$ (GPa)	$R_F$ (MPa)
20	0	13.0	357
	5260	9.7	304
50	0	13.9	368
	5260	10.8	325

La temperatura de curado aumenta las características. Las muestras curadas a 50 °C presentan mayor módulo (7%) y resistencia 3%. Después de 5260 horas, las diferencias se amplían por efecto del curado hasta un 11% en módulo y 7% en resistencia.

Ello nos ha hecho investigar sobre la evolución de la tenacidad a fractura interlaminar durante la exposición prolongada al calor. En la figura 1 se representa la tasa de energía relajada por deformación  $G_{IIC}$  frente al tiempo bajo el criterio no lineal (NL). En la figura 2, obtenemos la misma representación pero bajo el criterio C5%.

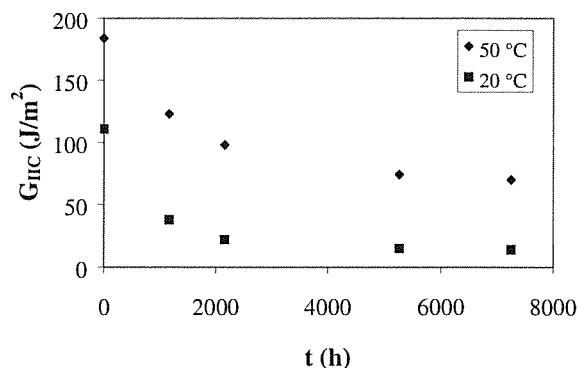


Figura 1.  $G_{IIC}$  frente al tiempo. Criterio NL.

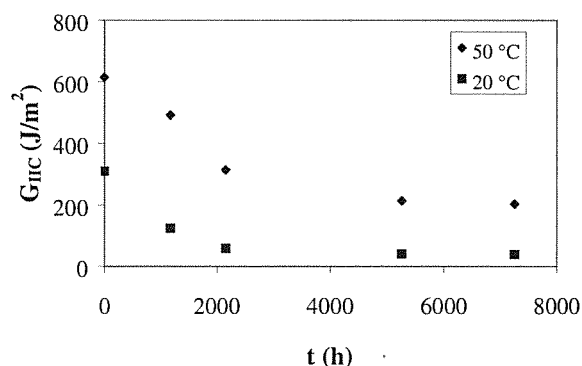


Figura 2.  $G_{IIC}$  frente al tiempo. Criterio C5%.

La tasa de energía relajada por deformación sigue un modelo exponencial decreciente amortiguado frente al tiempo de envejecimiento. Dicho modelo obedece a una expresión del tipo:

$$G_{IIC} = A + B e^{-kt} \quad (3)$$

en la que  $A$  representa la asíntota,  $B$  la diferencia entre el valor inicial y el asíntótico,  $k$  la constante de extinción y  $t$  el tiempo de exposición. Los coeficientes de ajuste del modelo de envejecimiento térmico se presentan en la tabla 3.

**Tabla 3.** Parámetros de ajuste del modelo.

NL	20 °C	50 °C
A (J/m <sup>2</sup> )	14	70
B (J/m <sup>2</sup> )	77	132
A+B (J/m <sup>2</sup> )	91	202
k (10 <sup>-4</sup> h <sup>-1</sup> )	9	8
R <sup>2</sup>	0.98	0.98
C5%	20 °C	50 °C
A (J/m <sup>2</sup> )	39	210
B (J/m <sup>2</sup> )	241	425
A+B (J/m <sup>2</sup> )	280	635
k (10 <sup>-4</sup> h <sup>-1</sup> )	10	6
R <sup>2</sup>	0.99	0.95

Cualquiera de los dos criterios elegidos para la determinación de  $G_{IIC}$  (NL o C5%) nos permite observar los efectos de la degradación de características. En la actualidad, este segundo criterio es ampliamente aceptado internacionalmente. Hay varias razones para ello. Situar el punto de pérdida de la linealidad es difícil de definir y sujeto a error. Por otro lado, definir visualmente el inicio de la delaminación también es difícil en este tipo de ensayo. Como indican otros autores [16], este criterio es más apropiado.

**Tabla 4.** Retención porcentual de  $G_{IIC}$ .

NL	A/(A+B) (%)
20 °C	15
50 °C	35
C5%	A/(A+B) (%)
20 °C	14
50 °C	33

La tabla 4 nos permite observar la degradación de la tenacidad del material. Con el cociente  $A/A+B$  queremos significar la pérdida acumulada a partir del valor asíntótico  $A$ , que sería el correspondiente a un

tiempo de 7000 horas, y el valor  $A+B$ , que es el que predice el modelo para un tiempo de 0 horas.

Se aprecia un fuerte descenso de la tenacidad por efectos térmicos. Independientemente del criterio seguido, la tenacidad residual en las muestras curadas a 20 °C es un 15%-14% del valor inicial. En las curadas a 50 °C, la residual llega hasta el 33%-35% aproximadamente. Al aumentar la temperatura de curado de 20 °C a 50 °C, la degradabilidad del material disminuye en un factor de 2.

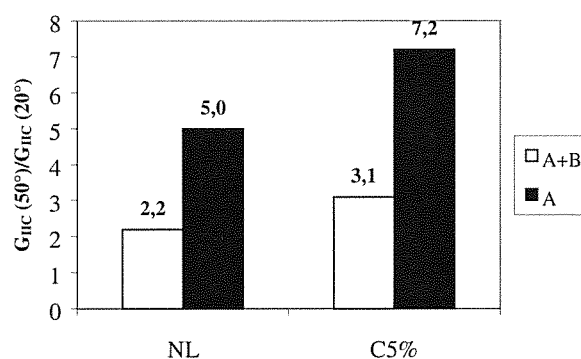


Figura 3. Efecto relativo de la temperatura de curado.

La temperatura de curado juega un papel muy importante en este tipo de resinas. En la figura 3 se representa el factor de comparación entre la tenacidad a las temperaturas de curado establecidas.

A 0 horas ( $A+B$ ), las muestras curadas a 50 °C son de 2 a 3 veces superiores. Para largos tiempos de exposición consideramos los valores asíntóticos ( $A$ ). En este caso, el factor de mejora es de 5 a 7 veces. Se confirma la bondad del curado en las características previas y a lo largo del envejecimiento. Al observar las figuras 1 y 2, apreciamos que las muestras curadas a 20 °C sufren la mayor parte del envejecimiento durante las primeras 2160 horas. Para las curadas a 50 °C, el envejecimiento se completa prácticamente a las 5260 horas.

Para completar el trabajo, se han obtenido micrografías de la superficie de rotura de diferentes muestras, que nos ayuden a perfilar algunos aspectos de las características y del envejecimiento térmico sufrido. Las figuras 4 y 5 indican que la morfología del plano de fractura es diferente según la temperatura de curado. La fractura de los especímenes curados a 20 °C, implica a la capa reforzante de orientación 0-90°. La debilidad de la lámina a 90° hace que el frente se propague entre ésta y la orientada a 0°. Cuando consideramos el material curado a 50 °C, el plano de fractura implica a las capas 0-90° y a las orientadas a  $\pm 45^\circ$ . Ello explica porque el aumento en la temperatura de curado aumenta en sobremanera la tenacidad a fractura del compuesto.

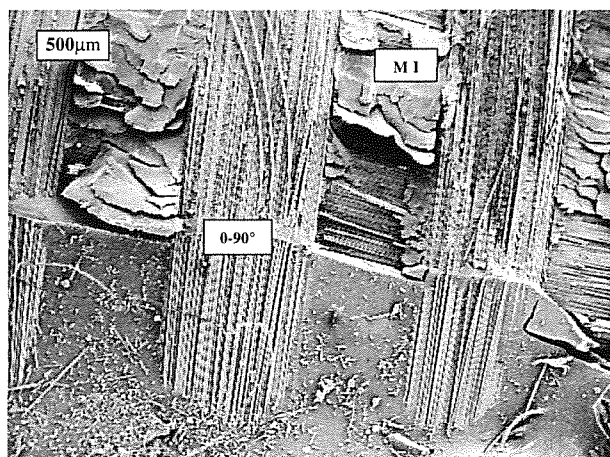


Figura 4. Muestra no envejecida curada a 20 °C. x30.

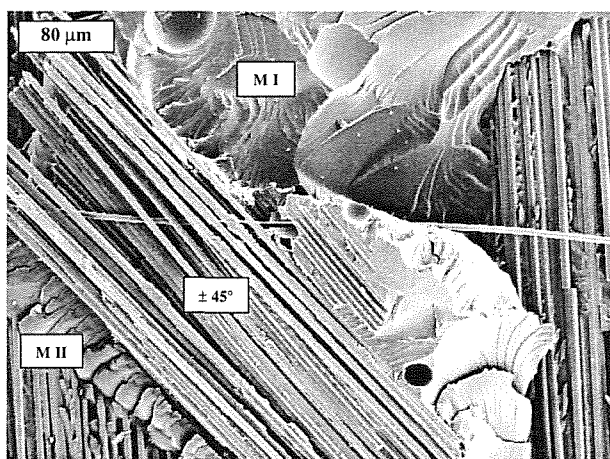


Figura 5. Muestra no envejecida curada a 50 °C. X100.

Otra circunstancia interesante es que el modo de fractura no es a cortadura pura, cuyo rasgo característico son las lengüetas (M II). También aparecen rasgos de clivado o de cuenca fluvial (M I) por apertura a tracción o modo I. La confluencia de un tejido bidireccional equilibrado y una resina tenaz implican que el modo de fractura no es enteramente puro, sino mixto.

Por último señalar el rasgo del envejecimiento térmico. Las lengüetas del material en su estado inicial aparecen en gran densidad y con rasgos superficiales sinuosos, con marcas o con relieve, figura 6 Una vez envejecido, las lengüetas disminuyen en densidad y los contornos de éstas aparecen facetados y tallados, sin apenas relieve, figura 7.

## 5. CONCLUSIONES

La exposición prolongada a altas temperaturas (100 °C) produce fuertes pérdidas en la tenacidad a fractura interlaminar.

La evolución de la tasa de energía relajada por deformación ( $G_{IIc}$ ) sigue un modelo de envejecimiento exponencial decreciente y amortiguado con el tiempo.

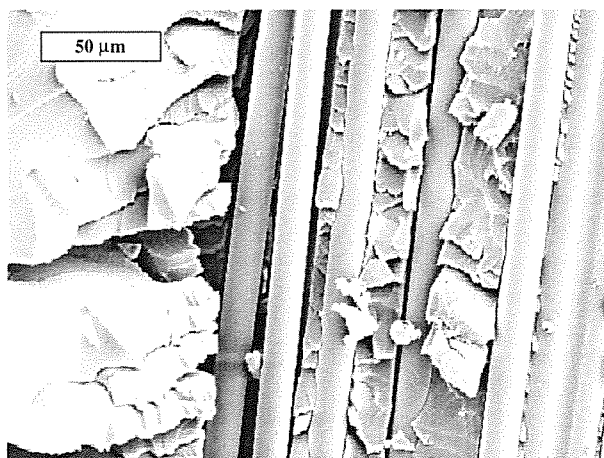


Figura 6. Muestra no envejecida curada a 20 °C. X500.

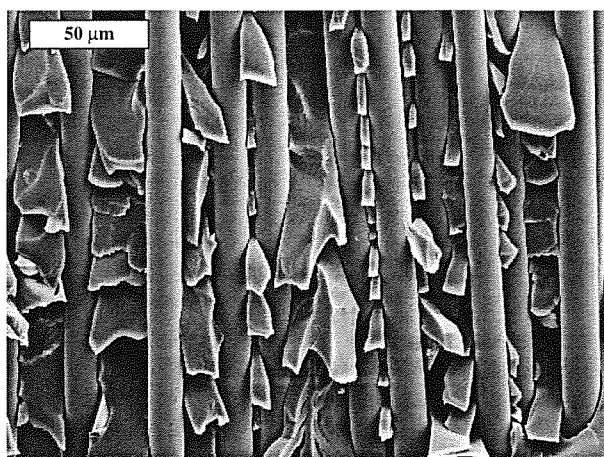


Figura 7. Muestra curada a 20 °C, expuesta 2160 h. X500

La temperatura de curado ejerce una influencia decisiva en las características tenaces del material. Mayor temperatura de curado, mayor valor inicial de tenacidad.

La degradabilidad del material es más intensa cuanto menor es la temperatura de curado. Los parámetros de ajuste del modelo dependen de la temperatura de curado.

La fractura interlaminar implica a capas 0-90° y ±45° en el material curado a 50 °C. Para el curado a 20 °C, la fractura atañe a las capas 0-90° exclusivamente. Las superficies de fractura presentan rasgos característicos diferenciales según la temperatura de curado.

El modo de fractura es fundamentalmente en modo II (cortadura), pero también se detectan zonas de fallo en modo I.

## 6. REFERENCIAS

[1] Karama M., Touratier M. y Pegorariol M. "Test of accelerated aging composites material in shipbuilding". 9<sup>th</sup> ICCM proceedings vol 5 pp 585-592, Madrid (1993).

- [2] Manrique F., Bonhome J. y Belzunce F.J. "Influence of environmental aging on mechanical properties of single lap joints". *Progress in Durability Analysis of Composite Systems*, pp 311-316 Balkema Editors, Rotterdam (1996).
- [3] Evans D., y Crook M.A. "Irradiation of plastics: damage and gas evolution". *MRS Bulletin*, 22 (4), pp 36-40 (1997).
- [4] Boukhili R., Champoux L. Y Martin S. "Effect of water absorption on the low energy repeated impact of carbon/epoxy laminates". *Durability Analysis of Composite Systems*, pp 259-264, Balkema Editors, Rotterdam (1996).
- [5] Kasamori M., Funada Y., Awazu K., Watanabe Y., Nakada M. y Miyano Y. "Accelerated evaluation of mechanical degradation behavior of GFRP in hot water". *Durability Analysis of Composite Systems*, pp 273-277, Balkema Editors, Rotterdam (1996).
- [6] Chateauminos A. y Vauthier E. "Fatigue behaviour of aged glass-epoxy composites". *Progress in Durability Analysis of Composite Systems*, pp 159-165, Balkema Editors, Rotterdam (1996).
- [7] Smith L.V. y Weitsman Y.J. "Sea water effects on the fatigue response of polymeric composite". *Durability Analysis of Composite Systems*, pp 217-223, Balkema Editors, Rotterdam (1996).
- [8] Lesko J.J., Hayes M.D., García K., McBagonluri D. y Verghese N. "Environmental-mechanical durability of glass/vinyl ester composites". *DURACOSYS 97 proceedings*, pp 4.10-4.13, Blackburg, Virginia (1997).
- [9] R. Selzer, K. Friedrich. "Effects of water up-take on interlaminar fracture properties of various carbon fiber/epoxy composites". *9<sup>th</sup> ICCM proceedings vol 5* pp 875-881, Madrid (1993).
- [10] G.S. Springer, B.A. Sanders, R.W. Tung. "Environmental effects on glass fiber reinforced polyester and vinylester composites". *Journal of Composite Materials*, vol. 14, pp 213-233 (1980).
- [11] A.J. Russell, K.N. Street. "Moisture and temperature effects on the mixed-mode delamination fracture of unidirectional graphite/epoxy". *Delamination and Debonding of Materials. ASTM STP 876*, pp 349-370 (1985).
- [12] T.K. O'Brien, I.S. Raju, D.P. Garber. "Residual thermal and moisture influences on the strain energy release rate analysis of edge delamination". *Journal of Composites Technology and Research*, vol. 8, (2) pp 37-47 (1986).
- [13] S.J. Hooper, R. Subramanian. "Effects of water and Jet fuel absorption on mode I and mode II delamination of graphite/epoxy". *Composite Materials: Fatigue and Fracture*, vol. IV. ASTM STP 1156, pp 318-340 (1991).
- [14] T.J. Reinhart. *Composites. Engineered materials Handbook*, vol. 1. ASM International, Metals Park, Oh (1988).
- [15] Davis P. "Protocols for interlaminar fracture testing of composites", *European Structural Integrity Society, Polymers & Composites Task Group* (1993).
- [16] O'Brien T.K. y Martin R.H. "Round robin testing for mode I interlaminar fracture toughness of composites materials", *J. Composite Tech. & Res.*, 15, 4, 269-281 (1993).