



# **INFLUÊNCIA DO TIPO DE REFORÇO E DA SEQUÊNCIA DE EMPILHAMENTO NA ABSORÇÃO DE HUMIDADE EM MATERIAIS COMPÓSITOS DE PRFV POR MOLDAÇÃO MANUAL**

**GABRIELA FERREIRA MORAIS PINHEIRO**

junho de 2023

# INFLUÊNCIA DO TIPO DE REFORÇO E DA SEQUÊNCIA DE EMPILHAMENTO NA ABSORÇÃO DE HUMIDADE EM MATERIAIS COMPÓSITOS DE PRFV POR MOLDAÇÃO MANUAL

Gabriela Ferreira Morais Pinheiro

**2023**

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica

isen

P.PORTO

# INFLUÊNCIA DO TIPO DE REFORÇO E DA SEQUÊNCIA DE EMPILHAMENTO NA ABSORÇÃO DE HUMIDADE EM MATERIAIS COMPÓSITOS DE PRFV POR MOLDAÇÃO MANUAL

Gabriela Ferreira Morais Pinheiro

1180948

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação do Doutor António Gonçalves Magalhães.

**2023**

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica

isen

P.PORTO

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de demonstrar o meu agradecimento e reconhecimento a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho. Sem esse apoio e auxílio, não o teria sido possível alcançar.

Em primeiro lugar, desejo agradecer profundamente ao meu orientador, o Professor Doutor António Gonçalves Magalhães, pela dedicação prestada ao longo de todo o percurso académico, especialmente nesta fase final que representa o ápice de muitos anos de aprendizagem. A sua orientação e conhecimentos foram cruciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Também quero expressar o meu apreço a todo o corpo docente do ISEP, cuja sabedoria transmitida ao longo deste percurso foi de imenso valor para a minha formação.

Não poderia deixar de mencionar os meus pais, que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões e proporcionaram as oportunidades necessárias para que eu alcançasse este objetivo.

Por fim, mas não menos importante, gostaria de expressar a minha gratidão aos meus colegas pelas orientações e conselhos partilhados. E aos meus amigos, agradeço pelo apoio constante e pelas experiências vividas ao longo destes anos.

página propositadamente em branco

## RESUMO

Os compósitos do tipo PRFV, formados por uma matriz polimérica reforçada com fibras de vidro, são bastante conhecidos e utilizados generalizadamente em diferentes ambientes industriais. Estes materiais possuem a particularidade de apresentarem baixa densidade e excelentes propriedades mecânicas como, por exemplo, elevada rigidez e resistência específicas, boa resistência à corrosão e bom desempenho à fadiga. Estão disseminados em várias áreas industriais relevantes, salientando-se a indústria aeronáutica e os transportes. Nesta última são especialmente referidas as aplicações na indústria naval para a produção de cascos de pequenas embarcações. Dada a sua importância, o conhecimento do seu comportamento mecânico em diferentes condições ambientais de temperatura e humidade é extremamente relevante no sentido de conferir uma maior confiança na sua utilização.

Este trabalho de dissertação tem como objetivo fazer um levantamento atualizado do estado da arte relativa à degradação que os materiais compósitos sofrem em ambientes hostis, particularmente no contacto com a água. Neste sentido foram analisados trabalhos publicados que referem os mecanismos pelos quais se dá a absorção da humidade e quais os efeitos provocados no desempenho mecânico.

O trabalho de pesquisa permitiu fundamentar do ponto de vista teórico a componente experimental em que foram produzidos diferentes laminados por moldação manual com o objetivo de avaliar as alterações do seu comportamento em contacto com água e em função da sequência de empilhamento e tipologia de reforço.

## PALAVRAS-CHAVE

Materiais Compósitos; PRFV; Humidade; Degradação; Ensaios

página propositadamente em branco

## ABSTRACT

FRP-type composites, formed by a polymeric matrix reinforced with glass fibers, are well known, and widely used in different industrial environments. These materials have the particularity of having low density and excellent mechanical properties such as, for example, high specific stiffness and strength, good corrosion resistance and good fatigue performance. They are spread across several relevant industrial areas, with emphasis on the aeronautical industry and transport. The latter specifically refers to applications in the naval industry to produce small boat hulls. Given its importance, knowledge of its mechanical behavior under different environmental conditions of temperature and humidity is extremely relevant to provide greater confidence in its use.

This work aims to make an updated survey of the state of the art regarding the degradation that composite materials suffer in hostile environments, particularly in contact with water. In this sense, published works were analyzed that refer to the mechanisms by which moisture is absorbed and the effects caused on mechanical performance.

The state of art supported, from a theoretical point of view, the experimental component in which different laminates were produced by manual molding, with the aim of evaluating changes in their behavior in contact with water and depending on the stacking sequence and type of reinforcement.

## KEYWORDS

Composite Materials; FRP; Humidity; Degradation; Mechanical Tests

página propositadamente em branco

# ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS .....	XI
ÍNDICE DE TABELAS .....	XIII
LISTAS DE SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XV
1. INTRODUÇÃO .....	17
1.1. Contextualização .....	17
1.2. Objetivos .....	17
1.3. Metodologia .....	18
1.4. Estrutura do texto .....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Materiais compósitos.....	19
2.1.1. Reforço.....	19
2.1.2. Matriz.....	22
2.1.3. Principais processos de fabrico.....	24
2.1.4. Aplicações dos materiais compósitos .....	27
2.2. Absorção de humidade nos materiais compósitos .....	28
2.2.1. Mecanismos de absorção.....	29
2.2.2. Orientação das fibras .....	33
2.3. Efeitos da humidade nos materiais compósitos .....	34
3. Métodos e aplicação .....	39
3.1. Materiais.....	39
3.1.1. Fibra de Vidro.....	39
3.1.2. Resina de poliéster.....	40
3.2. Procedimento experimental.....	40
3.2.1. Fabrico de laminados .....	40
3.2.2. Teste de imersão.....	42
3.2.3. Ensaio de tração uniaxial.....	43
4. Resultados e discussão.....	45
4.1. Variação da massa .....	45
4.2. Propriedades Mecânicas do Material .....	47
4.2.1. Tensão Máxima .....	49
4.2.2. Deformação Máxima.....	50
4.2.3. Módulo de Young.....	51
5. Conclusão.....	53
5.1. Conclusões finais .....	53
5.2. Limitações e trabalhos futuros.....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55

---

Anexos.....	61
Anexo A – Medições gravimétricas dos provetes .....	61
Anexo B – Medições dos provetes .....	63
Anexo C - ASTM D5229 .....	65

página propositadamente em branco



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de tecido: a) simples, b) entrelaçado, c) <i>twill</i> , d) <i>satín</i> [11] .....	20	
Figura 2 - Processo de moldação manual (adaptado de [42]) .....	24	
Figura 3 - Exemplos de aplicações exteriores de materiais compósitos: a) vigas de cimento, b) ponte [16] .....	27	
Figura 4 - Transporte de hidrogénio em reservatórios de pressão em material compósito [50]....	27	
Figura 5 - Fabrico de um casco de um barco em material compósito [53].....	28	
Figura 6 - Curva de absorção de água em laminados a) unidireccionais, b) [0;45], c) [0;90] [21].....	29	
Figura 7 - Percentagem de humidade absorvida, M, em função da raiz quadrada do tempo de imersão, para uma humidade relativa a 60 (□) e 96% (●). [54].....	29	
Figura 8 - Variação da absorção de humidade com o tempo de imersão, em compósitos híbridos de fibra de vidro e bambu em: a) água destilada; b) água salina [55].....	33	
Figura 9 - Ganho de massa por unidade de tempo [76] .....	34	
Figura 10 - Imagens da análise SEM para tempos de imersão de: (a) sem imersão, (b) 24 horas, (c) 72 horas e (d) 240 horas [7] .....	35	
Figura 11 - Análise do aumento da massa com o tempo de imersão [4].....	36	
Figura 12 - Fibra de vidro sob a forma de manta e tecido .....	39	
Figura 13 - Fabrico de laminado .....	41	
Figura 14 - Esquema de empilhamento dos laminados .....	41	
Figura 15 - Processo de cura dos laminados	Figura 16 - Provetes cortados.....	42
Figura 17 - Pesagem dos provetes .....	43	
Figura 18 - Máquina SHIMADZU AG-1.....	43	
Figura 19 - Gráfico tensão vs deformação para um laminado do tipo MMMM .....	44	
Figura 20 - Representação do comportamento de absorção para os diferentes tipos de laminados. ....	45	
Figura 21 – Equações resultantes da variação da massa. ....	47	
Figura 22 – Variação da tensão máxima ao longo do tempo de exposição para os diferentes tipos de laminados.....	50	
Figura 23 – Variação da deformação máxima com o tempo de exposição para os vários tipos de laminados.....	51	
Figura 24 – Variação do módulo de Young com o tempo de exposição para os vários tipos de laminados.....	52	

página propositadamente em branco

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Massa volúmica e custo de alguns tipos de fibras sintéticas e fibras naturais (adaptado de [14]).....	20
Tabela 2 - Propriedades de algumas fibras de vidro (adaptado de [27]).....	21
Tabela 3 - Listagem de algumas publicações no âmbito do processamento de compósitos por moldação manual.....	26
Tabela 4 - Estudos publicados em relação à absorção de água em materiais compósitos .....	30
Tabela 5 - Sumário de estudos que avaliam os efeitos da humidade em materiais compósitos. ...	37
Tabela 6 - Propriedades das fibras de vidro (adaptado de [19]).....	39
Tabela 7 - Propriedades mecânicas para laminados do tipo MMMM.....	48
Tabela 8 - Propriedades mecânicas para laminados do tipo MTTM.....	48
Tabela 9 - Propriedades mecânicas para laminados do tipo TMMT.....	49
Tabela 10 - Propriedades mecânicas para laminados do tipo TTTT.....	49

página propositadamente em branco

## LISTAS DE SIGLAS E SÍMBOLOS

### Lista de Siglas

ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Porto
P.Porto	Instituto Politécnico do Porto
CeF	Fibra celulósica
PRFC	Polímero Reforçado com Fibra de Carbono
PRFV	Polímero Reforçado com Fibra de Vidro
PP	Polipropileno
FA	Fibra de Aramida
FB	Fibra de Boro
FC	Fibra de Carbono
FV	Fibra de Vidro
PAN-F	Fibras de Poliacrilonitrilo
PET-F	Fibras de Tereftalato de Polietileno
PP	Fibras de Prolipropileno
PEEK	Poli-éter-éter-cetona
PPS	Sulfato de Polifenileno
PRF	Polímero Reforçado com Fibra
SEM	Microscópio Eletrónico de Varrimento

### Lista de Símbolos

$M$	Percentagem de humidade absorvida
$\Delta m$	Varição da massa
$t$	Tempo

página propositadamente em branco

# 1. INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos são escolhidos frequentemente para aplicações estruturais envolvendo condições ambientais adversas. Algumas aplicações na área da construção naval ou na construção de depósitos para armazenamento de líquidos originam situações de degradação ao longo do tempo que são merecedoras de atenção por parte de todos os que lidam com estes materiais para aplicações de engenharia. Uma escolha criteriosa do tipo de matriz ou das fibras usadas como reforço são fundamentais para garantir um bom desempenho em serviço. Nos casos em que o teor de humidade é elevado, a bibliografia reporta situações em que podem ocorrer fenómenos de absorção que resultam em inchamento das fibras, provocam fissuração e interferem no enfraquecimento da interface fibra matriz [1].

## 1.1. Contextualização

Atendendo à utilização de materiais compósitos em diferentes áreas onde existe contacto direto com a humidade torna o tema da degradação das propriedades neste tipo de condições bastante importante. O efeito da água neste género de materiais tem sido, recentemente, estudado [2], numa perspetiva de melhor conhecer os mecanismos pelos quais ocorre o dano das suas propriedades. O envelhecimento dos materiais degrada as propriedades mecânicas, reduz o seu tempo de utilização, potenciando a falha precoce do componente [3]. Este envelhecimento pode incluir, além do contacto com a humidade, diferenças de temperatura e dano provocado por impacto de vários objetos, como por exemplo, granizo, que, isoladamente ou em conjunto, afetam negativamente a resistência do material [4]. Como referem [5], o tempo de vida de um componente está imperativamente relacionado com o meio em que está inserido.

O estudo da degradação provocada por influência do meio envolvente passa por considerar os mecanismos pelos quais essa degradação ocorre. No caso da humidade, a absorção e os mecanismos de transporte ao longo do material são aspetos a serem considerados, tal como referem [6]. No campo dos compósitos de matriz polimérica, podem reportar-se alterações das propriedades, quer com matrizes termoendurecíveis, quer com matrizes termoplásticas, como referem [7]. A absorção de humidade ocorre em quase todas as condições ambientais de serviço, criando um volume interno livre, através dos micro vazios, onde as moléculas de água podem ser armazenadas [4].

## 1.2. Objetivos

Face ao descrito anteriormente, o presente trabalho teve como objetivo a caracterização dos efeitos da humidade nos materiais compósitos fabricados em fibra de vidro e resina de poliéster, através da moldação manual. O tipo de reforço e da orientação das fibras foram considerados para caracterizar os mecanismos e a quantidade de água absorvida estabelecendo-se possíveis leis de absorção para diferentes orientações da camada exterior, mais diretamente em contacto com o

meio envolvente. Na caracterização mecânica foram considerados os efeitos nas propriedades à tração, flexão e impacto.

### 1.3. Metodologia

Através da revisão do estado da arte relativa à influência das condições ambientais no desempenho dos materiais compósitos procurou-se dar destaque ao efeito da humidade e de todas as condicionantes que o afetam. O tipo de reforço e a orientação parecem ser dois parâmetros importantes que governam os mecanismos de absorção e o seu controlo pode ser decisivo para escolher melhores soluções construtivas para equipamentos onde o contacto direto com a água é uma realidade. No programa experimental foram considerados 4 tipos de laminados com diferentes tipos de reforços e sequência de empilhamento no sentido de observar a influência destas duas variáveis na capacidade de absorção e no comportamento mecânico, nomeadamente na tensão máxima, módulo de Young e deformação máxima na rotura.

### 1.4. Estrutura do texto

Na sequência do capítulo inicial de introdução que define os objetivos e os contextualiza, segue-se o trabalho de revisão bibliográfica ao longo do capítulo dois com introdução dos materiais compósitos e dos seus principais constituintes: a matriz e as fibras. Em seguida são apresentados os principais processos de fabrico, bem como aplicações relevantes, sobretudo aquelas em que os compósitos estão diretamente em contacto com a humidade. Os efeitos das condições ambientais são discutidos com base em publicações de vários autores, evidenciando os mecanismos pelos quais a água se introduz no compósito e os efeitos na estrutura molecular. O papel das fibras, sobretudo a sua orientação, é referida para dar destaque à sua importância no controlo dos mecanismos de absorção de água. A finalizar a revisão do estado da arte é feito um comentário crítico e retiradas as principais conclusões recolhidas do estudo de revisão.

No capítulo três, Métodos e Avaliação, descreve-se a realização dos laminados e dos provetes para a componente experimental.

No capítulo quatro são apresentados os resultados obtidos e discutidos, os efeitos que o tipo de reforço e a sequência de empilhamento têm na capacidade de absorção de humidade e de que forma este facto influencia na resistência mecânica, no módulo de Young e na capacidade de deformação.

No capítulo 5 são retiradas as principais conclusões do estudo experimental realizado e são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

A finalizar o documento, reporta-se toda a documentação utilizada como suporte à escrita adotando uma forma de referência IEEE.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os materiais compósitos têm um largo espectro de utilização em aplicações de engenharia. Em áreas como os transportes, o desporto e lazer, a aeronáutica e a aeroespacial, podemos observar uma utilização generalizada, muitas vezes para cumprimento de requisitos significativamente elevados. Os materiais compósitos são a associação de um reforço a uma matriz, partilhando uma interface comum e originando um material com uma individualidade própria, cujas propriedades mecânicas são superiores às propriedades dos seus constituintes [8]. Por uma questão de clarificação, e porque atualmente existe uma nova frente de investigação na área dos nanocompósitos, falamos de materiais onde o reforço e a matriz são macroscopicamente observáveis. Naturalmente o conjunto de materiais que podemos ter como reforço ou como matriz é extraordinariamente amplo. Alguns tipos de matrizes, como as matrizes cimentosas ou os reforços metálicos, por exemplo, são materiais com campos de aplicação importantes, mas estão fora do estudo que pretendemos efetuar nesta dissertação. Ao longo deste trabalho será dado enfoque aos materiais compósitos com matrizes poliméricas e reforços sob a forma de fibras, pelo que se dedicará uma parte da revisão bibliográfica ao comportamento destes materiais e à forma como se compatibilizam na produção de compósitos com boas propriedades, quer do ponto de vista mecânico, quer do ponto de vista do comportamento em diferentes condições de exposição ambiental.

### 2.1. Materiais compósitos

Quando comparados com os materiais tradicionais, os compósitos apresentam vantagens como elevada resistência específica, rigidez, resistência à fadiga, fluência e corrosão ambiental [9]. A diversidade de materiais enquadráveis neste grupo é enorme, quer pelo tipo de matriz que podem apresentar, quer pelo tipo e forma do reforço. Contudo, o campo dos compósitos de matriz polimérica e reforço na forma de fibras tem uma relevância particular no domínio das aplicações de engenharia, sobretudo da engenharia mecânica [10].

#### 2.1.1. Reforço

O tipo de reforço mais comum apresenta-se na forma de fibras, contínuas ou curtas. Com as fibras contínuas é possível obter tecido unidirecional, simples, entrelaçado, *twill* e *satín* (Figura 1). A partir das fibras curtas, obtém-se a manta [11].

As fibras podem ser divididas em fibras naturais e fibras sintéticas. As fibras sintéticas apresentam propriedades mecânicas bastante superiores e exibem menor variação de qualidade quando comparadas com as fibras naturais. Para além disso, possuem melhor estabilidade térmica o que permite maiores temperaturas nos processos de cura [12]. Contudo, as fibras naturais revelam uma pegada ecológica muito menor e causam menos desgaste de equipamentos do que as fibras sintéticas [13]. Na Tabela 1, podemos encontrar massas volúmicas e custo de várias fibras sintéticas e fibras naturais (CeF). Desta informação, podemos retirar que as fibras sintéticas, geralmente, têm

maior densidade à exceção das de PAN-F, PET-F e PP-F, no entanto, são raramente utilizadas. Além disso, o custo das fibras sintéticas é superior [14].

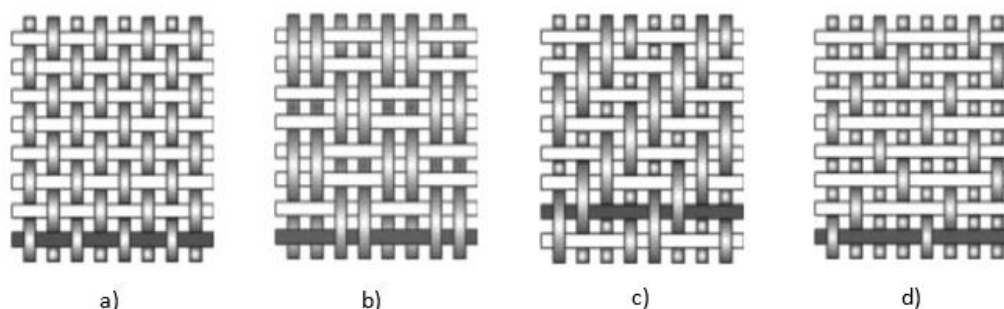


Figura 1 - Esquema de tecido: a) simples, b) entrelaçado, c) *twill*, d) *satin* [11]

Tabela 1 – Massa volúmica e custo de alguns tipos de fibras sintéticas e fibras naturais (adaptado de [14])

Material	Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	Preço (€/kg)
PP	0,90-0,92	1,3
FA	1,39-1,46	20-80
FB	2,56-2,80	4,0-6,0
FC	1,70-1,80	23-36
FV	2,50-2,70	1,0-1,5
PAN-F	1,18	5,0-7,0
PET-F	1,38	
PP-F	0,9	3,0-6,0
CeF	1,30-1,55	0,3-1,5

### Fibras sintéticas

As fibras sintéticas são fibras realizadas pelo homem e produzidas através de sínteses químicas, que são, posteriormente, classificadas como orgânicas ou inorgânicas consoante o seu conteúdo [15]. As fibras sintéticas oferecem uma resistência muito superior aos materiais compósitos, quando comparadas com a resistência da matriz [16]. As fibras mais utilizadas na indústria são as fibras de vidro, as fibras de carbono e as fibras de aramida.

As fibras de vidro são as fibras mais correntes, correspondendo a cerca de 93% das fibras utilizadas em compósitos [17]. Estas fibras conferem elevada resistência mecânica, resistência ao impacto, resistência química, estabilidade térmica e elevada durabilidade. Todavia, manifestam uma baixa maquinabilidade [18], sobretudo devido ao seu grau fortemente abrasivo. As fibras são classificadas em vários tipos: *E-glass*, *A-glass*, *C-glass*, *R-glass*. As fibras E são as mais antigas e utilizadas em aplicações elétricas, as fibras C são mais resistentes à corrosão e as fibras R são utilizadas quando é exigida maior resistência. As fibras de vidro comerciais conseguem atingir resistências mecânicas até 2800 N/mm<sup>2</sup> de resistência, ao contrário das fibras utilizadas em laboratório, que podem atingir uma resistência de 7000 N/mm<sup>2</sup> [19].

As fibras de carbono são utilizadas quando é exigida maior rigidez. Estas fibras são aplicadas em inúmeras indústrias como a automóvel e a aeroespacial. As fibras de carbono possuem maior resistência à tração e módulo do que as fibras de vidro, o que é vantajoso do ponto de vista estrutural [20]; porém, apresentam custo consideravelmente mais elevado. As fibras de carbono, geralmente, apresentam propriedades hidrofóbicas, absorvendo por isso, uma quantidade muito insignificante de água [21].

As fibras de aramida são notáveis pela sua utilização extensa na indústria e em aplicações tecnológicas exigentes, apresentando elevada resistência ao impacto. É possível encontrá-las em hélices de helicópteros, vestuário de proteção, equipamentos desportivos, etc [22]. Comparando com outras fibras sintéticas, as fibras de aramida apresentam maior resistência à tração [23].

Para além destas fibras, é possível encontrar outras com propriedades muito mais elevadas, para aplicações muito específicas, como as fibras de grafeno que são consideradas fibras de elevada *performance*. Estas fibras apresentam maior resistência à tração quando comparando com as fibras de carbono. As suas propriedades permitem que sejam utilizadas em várias aplicações como em cabos elétricos com baixo peso, micromotores, tecido de células fotovoltaicas e atuadores. A presença de fibras de grafeno em materiais compósitos aumenta o módulo de Young, a resistência ao corte e a dureza em 150%, 27,6% e 35%, respetivamente [24].

### Fibras Naturais

As fibras naturais são facilmente obtidas na natureza e apresentam algumas propriedades e características apreciadas como a biodegradabilidade, baixo custo, elevada resistência e rigidez específica o que levou a incremento da sua utilização nos materiais compósitos. No entanto, estas fibras apresentam várias desvantagens como, por exemplo, maior absorção de humidade, quando comparadas com fibras sintéticas [25], incompatibilidade entre fibras e matrizes poliméricas e a tendência para se agregarem durante o processo de fabrico.

As fibras naturais podem ser de origem animal, vegetal ou mineral. Grande parte das fibras naturais são compostas por celulose, hemicelulose, lignina, cera e inúmeros compostos solúveis, à exceção do algodão. A dureza e a resistência das fibras são determinadas pela quantidade de celulose da fibra. Por outro lado, a quantidade de absorção de água, a biodegradabilidade e a degradação térmica são dadas pela quantidade de hemicelulose [26].

Tabela 2 - Propriedades de algumas fibras de vidro (adaptado de [27])

Tipo	Resistência à tração (MPa)	Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	Alongamento (%)	Módulo de Young (GPa)
Algodão	400	1,5 – 1,6	7,0 – 8,0	5,5 – 12,6
Coco	593	1,2	30	4,6
Linho	500 - 1500	2,7 -3,2	2,7 – 3,2	27,6
Kenaf	930	1,45	1,6	53
Sisal	511 - 635	1,5	2 – 2,5	9,4 - 22

### Tratamento das fibras

As fibras podem ser tratadas com tratamentos físicos ou químicos para modificar a superfície das fibras ou a sua estrutura interna, para promover uma melhor adesão na interface e melhor impregnação da matriz nas fibras [28]. Um dos tratamentos que promove o aumento da resistência da superfície das fibras é a oxidação. O resultado e eficiência deste processo depende do tipo de reforço, do tempo de tratamento, da temperatura e do tipo de oxidante utilizado. A oxidação é realizada com o recurso a gases (ar, oxigênio, ozono) ou líquidos (ácido nítrico, ácido hidrolórico) [29].

O tratamento por plasma cujo objetivo é modificar física e quimicamente as propriedades da fibra sem que haja alteração das propriedades mecânicas da mesma, para que seja possível obter uma melhor ligação da fibra à matriz [29].

### **2.1.2. Matriz**

As matrizes de natureza polimérica dividem-se em dois grandes grupos: termoplásticas e termoendurecíveis [30]. As matrizes termoplásticas têm maior resistência ao impacto, maior tenacidade e bastante menor higroscopicidade. Podem ser recicladas por via primária, têm maior resistência química, maior flexibilidade de ligação por fusão, maior potencial de reparação. Contudo, as principais desvantagens assentam na necessidade de pressão e temperatura para serem processadas. As matrizes termoendurecíveis apresentam maior facilidade de impregnação do reforço uma vez que a sua viscosidade é baixa antes da ocorrência do processo de polimerização ou cura.

As matrizes poliméricas são materiais permeáveis e permitem a difusão de substâncias de baixo peso molecular, como a água, o que inicia a degradação da matriz [31] e, portanto, um enfraquecimento das propriedades mecânicas [32].

### Matrizes termoplásticas

As matrizes termoplásticas possuem boa resistência ao impacto e boa tenacidade, menor capacidade de absorver humidade, e baixo custo. São formadas por macromoléculas unidas através de ligações secundárias (forças intermoleculares) que ao serem aquecidas são quebradas possibilitando a sua moldagem. Dessa forma, a vantagem mais importante dos materiais termoplásticos é a capacidade de se tornarem viscosos por aquecimento e recuperarem o seu estado inicial ao serem arrefecidos. Assim, as matrizes termoplásticas podem ser recicladas por via primária [33].

As matrizes termoplásticas mais utilizadas em aplicações não estruturais e semiestruturais são os polipropilenos, poliamidas e policarbonatos. Porém, a poliamida é a mais utilizada, principalmente no que diz respeito à indústria automóvel, devido à sua maior resistência mecânica e à melhor adesão às fibras de reforço [34]. A utilização do polipropileno tem aumentado nos últimos anos devido ao desenvolvimento de métodos mais eficazes de impregnação das fibras, o que faz com

que seja possível utilizar fibras longas. Este material tem como vantagem a sua boa resistência mecânica e resistência à fadiga, baixo custo, facilidade de processamento e rigidez [35].

Nos compósitos avançados de alta resistência, encontramos o PEEK, poliamidas termoplásticas e PPS. Estes compósitos são utilizados, por exemplo, na indústria aeroespacial na qual a resistência a elevadas temperaturas é essencial. O PEEK possui baixa absorção de água, difícil processamento e custo elevado [35].

### Matrizes termoendurecíveis

Os compósitos de matrizes termoendurecíveis, após a sua cura e processamento, devido à formação de ligações cruzadas, não podem ser modificados, ou processados novamente, exceto por processos químicos. A cura pode acontecer através da aplicação de pressão e calor, ou mesmo, à temperatura ambiente, sendo a pós cura utilizada para melhorar a rigidez e resistência mecânica. A vantagem deste tipo de matriz, é que ao contrário das matrizes termoplásticas, o processamento e impregnação das fibras é mais fácil, uma vez que a resina antes do processo de cura, possui baixa viscosidade, quando comparadas com as resinas termoplásticas [36].

As matrizes termoendurecíveis mais utilizadas para aplicações não-estruturais e semiestruturais são os poliésteres insaturados, resinas de vinilester ou resinas fenólicas [35]. As resinas de poliéster possuem baixo custo, facilidade de processamento e uma boa relação entre as propriedades mecânicas, elétricas e químicas. As resinas de vinilester são muito utilizadas no fabrico de tubos e tanques para aplicação na indústria química devido à sua boa resistência à corrosão, embora o seu custo seja superior ao das resinas de poliéster. As resinas fenólicas, por possuírem baixa emissão de fumos, são muito utilizadas em aplicações onde é necessário um excelente comportamento ao fogo. Todavia, como limitação mais importante deste tipo de resina, está o facto de haver libertação de voláteis na cura, o que faz com que não sejam usadas em compósitos de alto desempenho [37].

No caso dos compósitos avançados de alta resistência são utilizadas resinas de epóxido, bismaleimidas e poliamidas termoendurecíveis. As resinas de epóxido apresentam como principais características a elevada resistência mecânica, resistência à abrasão, resistência química e boas propriedades de adesão ao reforço. Além disso, no seu processo de cura não ocorre libertação de voláteis, possuem boa estabilidade dimensional e baixa absorção de água. Todavia, também possuem limitações, como o custo, pois este é quatro vezes superior ao custo da resina de poliéster, e o facto de necessitarem de aditivos para que a sua fragilidade seja diminuída. Por outro lado, as resinas bismaleimidas possuem boa resistência térmica, resistência ao desgaste e baixa flamabilidade sendo muito utilizadas, portanto, na indústria aeronáutica e aeroespacial. As suas desvantagens, tal como acontece com as resinas de epóxido, são o elevado custo [38].

### 2.1.3. Principais processos de fabrico

O processo de fabrico influencia diretamente no custo final do compósito produzido, bem como, nas propriedades mecânicas resultantes, como o módulo de elasticidade e a resistência mecânica. Com base nisso, a seleção adequada do processo de fabrico é crucial e depende dos materiais que serão utilizados e da aplicação final a qual o compósito será submetido [39]. Dessa forma, os principais processos de fabrico utilizados são:

- Moldação manual (*hand lay-up*);
- Moldação por compressão a quente;
- Pultrusão;
- *Spray-up*;
- Moldagem por injeção;
- Filamento contínuo (enrolamento);
- RTM (Moldação por transferência de resina).

A moldação manual, que será utilizada neste trabalho, é o processo mais comumente utilizado e consiste no empilhamento e impregnação de camadas de tecido, em molde aberto [40]. Como todos os processos, apresenta vantagens e limitações. As vantagens principais são o o reduzido investimento necessário para início do processo, a adaptabilidade a novas peças e alterações de geometria, e a qualidade das peças resultantes. As limitações estão relacionadas com a necessidade de elevada mão de obra, taxa de produção pequena e possibilidade de discrepâncias entre as peças devido a ser um processo totalmente manual [41]. Na Figura 2, podemos observar esquematicamente a sua realização.

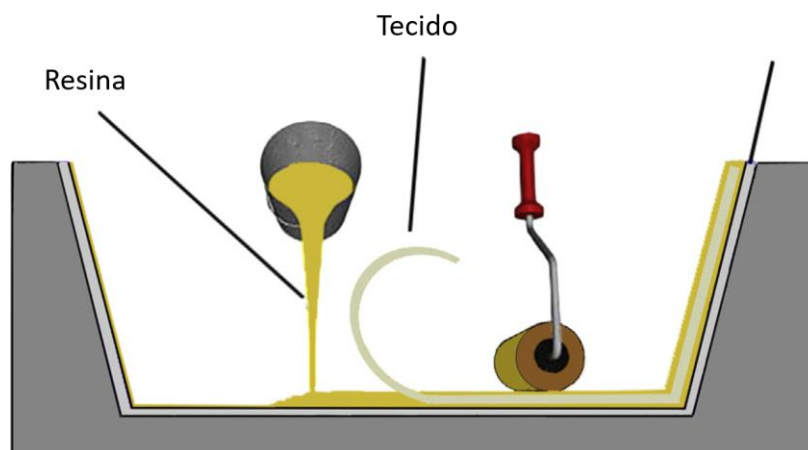


Figura 2 - Processo de moldação manual (adaptado de [42])

Utilizando este método, o processo de cura pode ser realizado de diferentes formas: à temperatura ambiente, pela aplicação de calor, em forno, e/ou com aplicação de pressão, através do vácuo (em

autoclave) [39]. Além disso, tem sido utilizada a cura por feixe de elétrons (*E-beam*), sendo muito eficiente para laminados finos.

Raghavan [43] analisou a influência dos parâmetros do processo de cura, através das propriedades mecânicas resultantes e tensões residuais em epóxico reforçado com fibras de carbono. Para fins comparativos, a cura foi feita através do processo *E-beam* e somente a cura ativada termicamente, sendo possível verificar, que para um grau de cura específico os módulos longitudinais (E11), transversais (E22) e tensões residuais do compósito curado através do *E-beam* foram menores. Entretanto, a resistência transversal e a tensão de rotura do compósito curado foram maiores para várias condições.

Outro método de cura é a utilização de ultravioletas (UV) para ativar um foto-iniciador que é colocado numa resina termoendurecível que, por sua vez, desencadeia a reação de reticulação. Shi *et. al* [44], estudaram este processo usando uma matriz de poliéster insaturado modificado com um epóxico acrilato.

Algumas referências a trabalhos publicados no âmbito do processamento de materiais compósitos por moldação manual, são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Listagem de algumas publicações no âmbito do processamento de compósitos por moldação manual

Autor	Descrição do Trabalho
[45]	Neste trabalho, Sagar <i>et al.</i> , avaliaram o desgaste e a resistência à compressão de um compósito de fibra de juta/epóxico, ao se adicionar nano-ZnO <sub>2</sub> (0,5; 1; 3 e 5% em peso). Observaram que com 3% de nano-ZnO <sub>2</sub> obtiveram melhores propriedades, com redução de 80% da taxa de desgaste e aumento de 43% da resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito em questão.
[18]	No seguinte trabalho, foi avaliado as limitações do processo de moldação manual, visto a escassez de técnicos especializados no processo e baixa taxa de produção. Com isso, o objetivo do trabalho foi desenvolver um método baseado numa análise numérica capaz de digitalizar o conhecimento do fabrico de compósitos, através da interação humano-peça, ou seja, decodificar estratégias de <i>lay-up</i> , técnicas de manuseamento e capacidade de resolução de obstáculos que possam ocorrer no processo manual.
[46]	Milenkovic <i>et al.</i> , neste trabalho, utilizaram dois processos para o fabrico de compósitos de alta porosidade feitos de matriz de ácido poliláctico (PLA), impressas via <i>Fused Deposition Modeling</i> (FDM), reforçada com fibras longas de polivinilideno fluoreto (PVDF), adicionadas manualmente. Foi verificado, que ao se adicionar a fibra PVDF, houve maior ductilidade, enquanto a resistência à flexão diminuiu. E, em relação às orientações, a configuração [-45, +45] teve maior rigidez e resistência à tração e à flexão.
[47]	Neste estudo foram fabricados, pela técnica de moldação manual, compósitos híbridos reforçados com fibras naturais e sintéticas, em várias sequências de empilhamento para fins comparativos. Verificou-se igualdade da resistência mecânica ao se utilizar uma camada de fibra de juta e quatro camadas de fibra de vidro, com os compósitos GFRP de cinco camadas. Além disso, foi observado o fenómeno de delaminação, sendo a causa, a ocorrência de micro vazios e falha adesiva em diferentes camadas.
[48]	Ainda em relação a compósitos híbridos, neste trabalho, foram preparados com Kevlar, casca de ovo e fibra de coco, através da moldação manual, tendo como resultado, melhores propriedades mecânicas e diminuição do peso. O compósito de Kevlar e fibra de coco, teve bons resultados, com resistência à tração de 53,56 MPa, resistência ao impacto de 1,9 J, e absorção de água de 0,1%. Por sua vez, o compósito de Kevlar com casca de ovo, obteve uma resistência à tração superior (55 MPa), e o compósito com os três elementos, foi o que gerou melhores resultados, com resistência à tração de 59,3 MPa, e menor absorção de água.

### 2.1.4. Aplicações dos materiais compósitos

A utilização de materiais compósitos em diferentes ambientes industriais é colossal. É possível encontrar inúmeras referências na bibliografia. Na indústria automóvel, aeroespacial, artigos desportivos, transportes, por exemplo, são bastante apreciados pelas propriedades que permitem aportar aos diferentes produtos, quer do ponto de vista da resistência mecânica, rigidez, leveza das estruturas, resistência à corrosão, entre outras [3]–[5], [10].

Nas últimas décadas, viu-se um aumento dos materiais compósitos em aplicações exteriores [4], como por exemplo na área da engenharia civil, como a aplicação em vigas de cimento e pontes [16].



Figura 3 - Exemplos de aplicações exteriores de materiais compósitos: a) vigas de cimento, b) ponte [16]

Também na engenharia mecânica é possível encontrar várias aplicações em contacto com o ambiente exterior, tal como, os reservatórios de pressão para armazenamento e transporte de combustíveis, que atualmente são produzidos em PRF ao contrário de materiais metálicos, para contrariar o custo final dos produtos devido à diferença de peso dos reservatórios. Para além disso, um reservatório em PRF permite obter maior resistência e maior rigidez, assim como melhor resistência à corrosão e resistência à fadiga, quando comparando com o material metálico [49].



Figura 4 - Transporte de hidrogénio em reservatórios de pressão em material compósito [50].

Para além disso, também é possível observar os materiais compósitos em partes do corpo dos automóveis como o capô, tablier e reservatórios. Ao realizar estes componentes em material compósito, é possível garantir uma redução do peso total do automóvel [51]. Equivalente aos

automóveis, também as bicicletas têm visto uma alteração no que diz respeito à seleção dos materiais para o quadro. Ao contrário dos quadros em material metálico, como o alumínio, os materiais compósitos permitem um menor peso da bicicleta, melhorando a *performance* da mesma [52].

A indústria naval é também um exemplo onde é possível encontrar várias aplicações de materiais compósitos em contacto com a água, como é o caso dos cascos dos barcos, reparações de fissuras em barcos, pranchas de surf e docas [39].

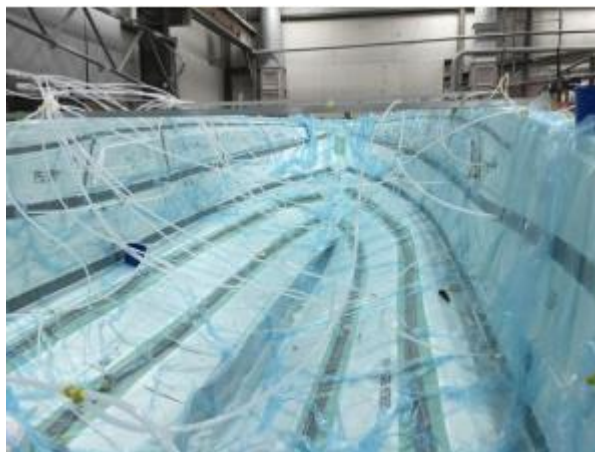


Figura 5 - Fabrico de um casco de um barco em material compósito [53]

## 2.2. Absorção de humidade nos materiais compósitos

A absorção de humidade nos materiais compósitos é caracterizada pela migração de moléculas de água, que ocorre por difusão [54]. O mecanismo de absorção de humidade segue um comportamento que pode ser descrito pela lei de Fick, como relatam vários autores.

Deste modo, estudos conduzidos por Venkatesh [55], em compósitos híbridos, permitiram observar que a absorção de água aumenta com o tempo de imersão, atingindo um ponto de saturação além do qual permanece constante. No ponto de saturação, a absorção de humidade torna-se lenta. Também Sujon *et al.* [21], estudaram a absorção de humidade em materiais compósitos híbridos. Este comportamento pode ser visto na Figura 6, onde é evidente que todas as amostras do compósito híbrido absorvem água muito rapidamente no estágio inicial, depois disso as taxas de absorção caem e finalmente atingem o ponto de saturação.

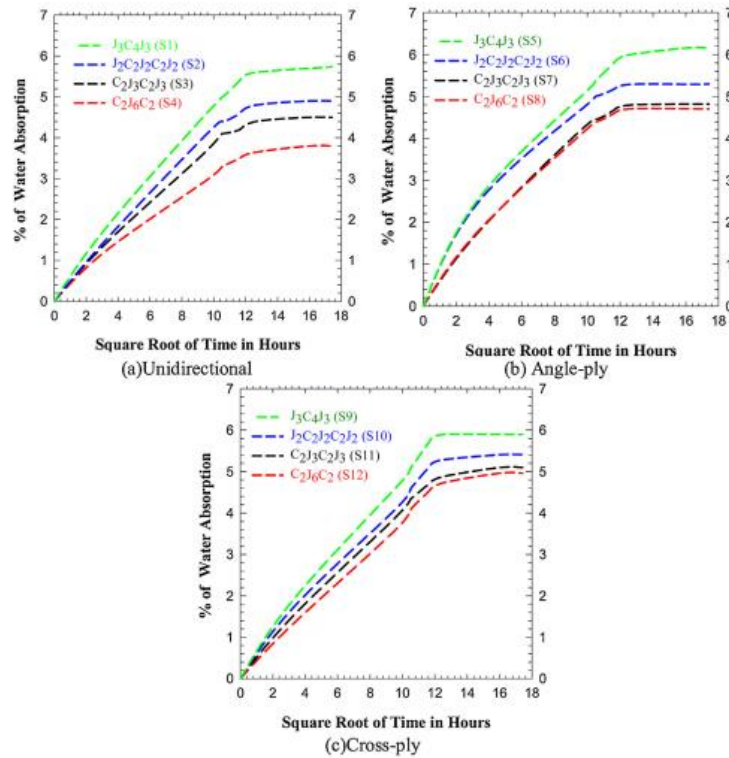


Figura 6 - Curva de absorção de água em laminados a) unidirecionais, b) [0;45], c) [0;90] [21]

Num estudo realizado por Naceri [54], o autor conclui que, a absorção de humidade em laminados de fibra de vidro e resina de epóxico aumenta com a raiz quadrada do tempo, como indicado na Figura 7. Através destes resultados, o autor concluiu que o comportamento de absorção de água obedece à lei de Fick.

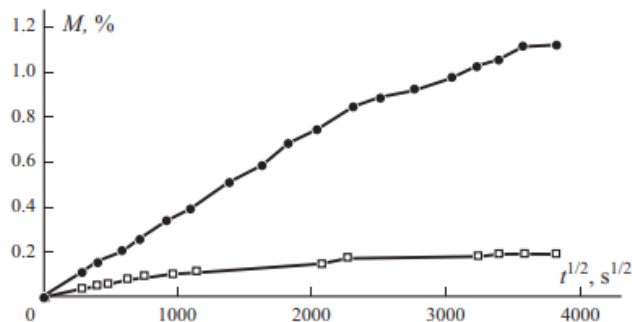


Figura 7 - Percentagem de humidade absorvida,  $M$ , em função da raiz quadrada do tempo de imersão, para uma humidade relativa a 60 ( $\square$ ) e 96% ( $\bullet$ ). [54]

### 2.2.1. Mecanismos de absorção

De acordo com o referido por Lokavarapu *et al.* [56], a humidade é absorvida pelos materiais compósitos por três mecanismos diferentes: pela interface matriz-reforço, pelo reforço e pela

matriz. A quantidade de humidade absorvida depende dos constituintes do material compósito, tipo de matriz e tipo de reforço e, também, das respetivas percentagens. Também Lekatou *et al.* [57], concluíram que o modo preferencial de absorção de água é pela matriz em caso de baixa humidade e pela interface matriz-reforço quando a humidade é elevada. O estudo do mecanismo de absorção de humidade em materiais compósitos tem sido objeto de interesse por parte de diversos autores. Na Tabela 4, sumariam-se alguns dos estudos recentes mais relevantes.

Tabela 4 - Estudos publicados em relação à absorção de água em materiais compósitos

Autor	Descrição do Trabalho
[58]	Neste trabalho, Wahid <i>et al.</i> , avaliaram os efeitos da absorção de humidade no desempenho mecânico de compósitos com o adesivo epóxico Adekit A140, e observaram a perda de rigidez do adesivo, causando conseqüentemente, redução da sua resistência mecânica, eficiência e desempenho, e por outro lado, aumentando a sua ductilidade, sendo este efeito mais visível após 10 dias de imersão.
[59]	No trabalho em questão, foram avaliados compósitos de (Ca,Sr)AlSiN <sub>3</sub> :Eu <sup>2+</sup> fósforo/silicone, com base no seu envelhecimento acelerado em condições de alta temperatura, humidade e enxofre. Este material é utilizado em embalagens de diodos emissores de luz (LED) de alta potência. Os autores observaram que as condições de calor-humidade-enxofre foram responsáveis pela degradação do compósito, tornando-o quebradiço e frágil, sendo a distribuição das partículas de fósforo causadoras da redução das propriedades mecânicas e fissuração interfacial.
[60]	Neste artigo, foi avaliado o efeito na cinética de absorção de água de compósitos geopoliméricos, composto por fibras hidrofílicas (fibra de álcool polivinílico - PVAF) e hidrofóbicas (fibra de polipropileno - PPF). Os autores verificaram que o PVAF facilita o processo de absorção de água, causando maior humidade no compósito, e o PPF enfraquece o processo de vaporização-condensação, o que traz uma baixa taxa de absorção de água, e conseqüentemente, baixa humidade, sendo, portanto, mais benéfico no desempenho mecânico destes compósitos.
[61]	Kergariou <i>et al.</i> , investigaram a influência da humidade no desempenho mecânico de compósitos impressos em 3D e constituídos por fibras contínuas, e matriz de ácido poliláctico. Foi observado que com o aumento da humidade, houve um decréscimo exponencial nos módulos elásticos longitudinais e transversais, e resistência mecânica transversal e ao cisalhamento, sendo que a resistência longitudinal permaneceu constante. Além disso, foi verificado que o aumento da humidade favorece a fratura interlaminar.

Tabela 4 - Estudos publicados em relação à absorção de água em materiais compósitos (continuação)

Autor	Descrição do Trabalho
[62]	Nesta investigação, Santos <i>et al.</i> , avaliaram os efeitos do envelhecimento em compósitos de epóxico pré-impregnado, fabricados em autoclave. O teste de humidade foi feito para identificar o tempo de envelhecimento acelerado, analisado após dezesseis dias. Com isso, foi verificado um aumento da humidade com o decorrer do envelhecimento, sendo mais notável no caso de laminados transversais, que tiveram uma redução nas propriedades de flexão dos compósitos, entretanto, ao se considerar à flexão em 4 pontos, esta teve melhores propriedades de flexão, quando comparando com os testes de flexão em 3 pontos.
[63]	Neste trabalho, foi avaliado compósitos de tecidos Kolon multicamadas impregnadas com resina epóxico, sendo que foram adicionadas micropartículas de SiC ou nanofibras de SiC como reforço. O objetivo, neste caso, foi comparar amostras que sofreram absorção de água com duração de 72h, e amostras “sem tratamento”, sendo observada uma ligeira variação da resistência à tração e tenacidade ao impacto, com valores inferiores.

#### Absorção pelo reforço

A absorção da água pelo reforço está relacionada com a resistência que as fibras oferecem à difusão da água [55]. Como referimos anteriormente, as fibras utilizadas como reforço podem ser de vários tipos, desde fibras sintéticas até às fibras naturais que, por motivos de sustentabilidade ecológica têm ganho uma expressão cada vez bastante interessante. As fibras naturais têm vindo a substituir as fibras sintéticas em vários tipos de aplicações, pela vantagem de concederem aos materiais compósitos, não só as propriedades mecânicas desejadas como, também, a vantagem de serem materiais biodegradáveis, criando, materiais compósitos com um impacto ambiental reduzido [64]. No entanto, a literatura sugere que as fibras naturais, pelas suas características hidrofílicas, têm uma capacidade superior de absorver a água comparando com as fibras sintéticas [65]. Algumas referências na literatura sugerem que as fibras sintéticas absorvem quantidades descartáveis de humidade e, por isso, têm um impacto negligenciável na degradação das propriedades do material compósito [66], [67]. Estes autores consideram as fibras sintéticas como as mais indicadas na utilização como reforço em materiais compósitos para aplicações que envolvam o contacto com a humidade.

#### Absorção pela matriz

Segundo Alam *et al.* [3], os nano-vazios presentes na resina de epóxico promovem vias que permitem o avanço da água na matriz, provocando uma degradação da resina de epóxico. A humidade provoca um decréscimo da temperatura de transição vítrea dos polímeros, provocando um efeito de amolecimento que resulta num aumento da mobilidade molecular [67]. Para além disso, em polímeros como as poliamidas, a humidade tem a capacidade de aumentar o seu volume,

resultando num polímero com dimensões superiores às indicadas (efeito conhecido como inchamento). A cinética de entrada de humidade e água em materiais poliméricos relaciona-se invariavelmente tanto com as microestruturas moleculares dos polímeros quanto com a cinética química que caracteriza a afinidade da água com as moléculas do polímero [3]. O volume livre na massa do polímero surge tipicamente em função das interações intermoleculares (coesão molecular), rigidez da cadeia do polímero e cinética de cura. É o volume livre que medeia a extensão da reticulação, bem como as conformações moleculares finais que, por sua vez, determinam as microestruturas poliméricas e a disponibilidade de volumes livres, ou vazios [3].

A humidade dentro de uma rede polimérica existe em diferentes estados com base na natureza das ligações secundárias que se estabelecem com a rede polimérica. Por exemplo, acredita-se que a plastificação ocorra como resultado da humidade absorvida que interage diretamente com a rede polimérica por meio de mecanismos de ligação secundários, sejam ligações diretas de hidrogénio firmemente ligadas ou interações menos restritivas, como forças multicamadas, dipolo-dipolo ou de van der Waals [68], [69]. Este tipo de água é geralmente referido como humidade no estado "ligado" [4].

Podemos considerar que existem restrições físicas devidas ao seu confinamento nos casos em que as moléculas de água permanecem alojadas em microvazios, não exibindo interações de ligação secundária com a rede polimérica, mas ainda assim com um contributo significativo para a degradação do desempenho do compósito. Este tipo de humidade é considerado como estando no estado "livre" [4].

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tem sido aplicada no estudo do comportamento de absorção de humidade em polímeros, levando ao isolamento dos efeitos dos componentes livres e ligados da humidade absorvida [70], [71]. Em outros estudos, simulações de dinâmica molecular, espectroscopia de relaxamento dielétrico (DRS), calorimetria de varrimento diferencial (DSC) e espectroscopia vibracional (infravermelhos) identificaram, com sucesso, a água ligada e livre como estados distintos da água absorvida [69], [72]–[74]. Musto *et al.* [74] realizaram uma análise espectroscópica vibracional em amostras de epóxido usando espectroscopia no infravermelho médio e próximo (MIR e NIR). Em ambos os casos, as contribuições da água ligada e livre foram isoladas e foram identificadas faixas espectrais características de tipos específicos de interação da ligação de hidrogénio com a molécula de água.

#### Absorção pela interface

A adesão da interface pode ser alterada pela presença de humidade e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas do material compósitos são afetadas. Segundo Sujon *et al.* [21], devido ao ataque das moléculas de água na interface por efeito capilar, ocorre a delaminação entre as fibras e a matriz, ou seja, há quebra hidrolítica da adesão química entre a fibra e a resina [75].

A presença de moléculas de água na interface fibra-matriz reduz a resistência ao atrito e a compressão da matriz só pode teoricamente aumentar o atrito fibra-matriz desde que a percentagem de água na interface seja baixa [3].

Vários estudos publicados relataram que o aprisionamento de umidade na interface fibra-matriz leva à degradação da resistência da ligação, prejudicando o mecanismo de transferência de carga da matriz para as fibras [25].

### 2.2.2. Orientação das fibras

A orientação das fibras é um fator relevante para o comportamento mecânico do compósito. Uma vez que as fibras são o seu elemento resistente, as propriedades mecânicas na direção das fibras são consideravelmente mais elevadas. Resultados experimentais revelaram que a orientação das fibras e a sequência de empilhamento das camadas de reforço, têm uma influência significativa nas propriedades mecânicas dos materiais compósitos [21].

No que se refere à absorção de umidade, existem estudos que referem que a orientação de fibras tem também um papel relevante. Por exemplo, Sujon *et al.* [21] identificaram uma percentagem mínima de absorção de água em laminados compósitos unidirecionais. De acordo com os mesmos autores, o aumento do número de interfaces de fibra e matriz nos compósitos com fibras dispostas em diferentes orientações, aumenta a absorção de água quando comparado com a amostra híbrida unidirecionais e cruzadas.

Num estudo realizado por Venkatesha *et al.* [55], foi avaliada a quantidade de umidade absorvida para diferentes orientações, em compósitos híbridos de fibra de vidro e bambu com resina epóxido. Os laminados foram colocados em água destilada e água salina durante 240 horas, os resultados obtidos estão expostos na Figura 8 permitindo concluir que os laminados com uma orientação de 60°, tanto em água destilada, como em água salina, absorvem maior quantidade de água. Pelo contrário, quando se trata de laminados com orientação a 45°, a absorção de água destilada é menor, o que já não se verifica na absorção em água salina.

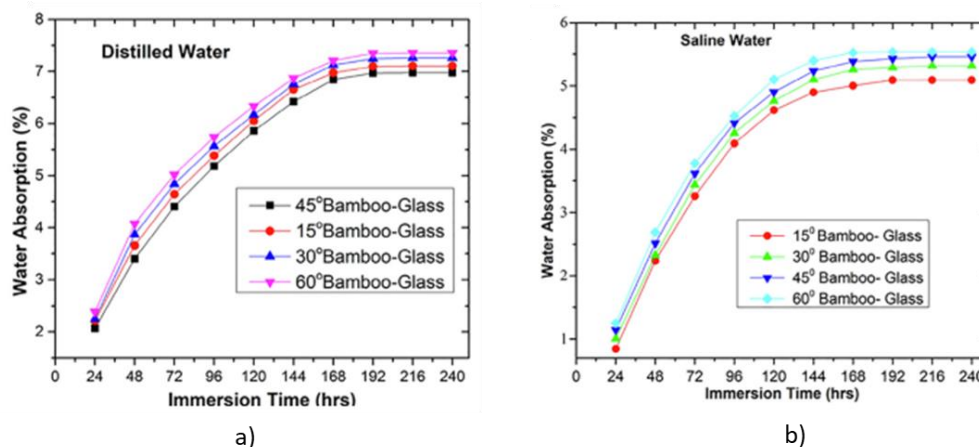


Figura 8 - Variação da absorção de umidade com o tempo de imersão, em compósitos híbridos de fibra de vidro e bambu em: a) água destilada; b) água salina [55].

Vats *et al.* [76] utilizaram a análise numérica de forma a concluir qual a orientação preferencial, quando em contacto com a água, baseada na Lei de Fick. A Figura 9 representa a variação da massa relativa, em que  $M_s$  representa a massa saturada e  $M_t$ , representa a massa instantânea. Os laminados cuja orientação é unidirecional ( $0^\circ/0^\circ/0^\circ$ ), apresentam o seu ponto de saturação mais cedo do que qualquer outra configuração. Com este estudo, o autor conclui que a melhor configuração para a orientação das fibras de um material compósito é quando as mesmas se apresentam perpendiculares ao fluxo de água, ou seja, com uma configuração  $90^\circ/90^\circ/90^\circ$ .

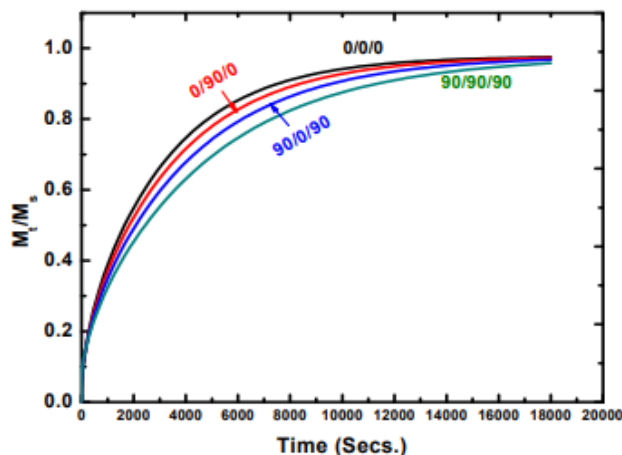


Figura 9 - Ganho de massa por unidade de tempo [76]

### 2.3. Efeitos da humidade nos materiais compósitos

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos são afetadas negativamente pela presença de humidade. Por exemplo, Alam *et al.* [3] mostraram que a absorção de água na matriz de um compósito do tipo PRFC pode afetar desfavoravelmente o desempenho mecânico uma vez que induz o inchamento da matriz provocando mudanças físico-químicas nas interfaces e interações com a superfície da fibra ou com o seu revestimento. De acordo com os autores, a absorção de água causa uma deformação de corte relativa considerável na interface entre a fibra e a matriz [3]. Por outro lado, Collings e Stone [77], por exemplo, supõem que a absorção de humidade no PRFC causa deformação de compressão na matriz e deformação de tração nas fibras em laminados unidirecionais. A implicação aqui é que a compressão da matriz leva à pressão exercida na interface fibra-matriz, aumentando a resistência ao atrito entre a fibra e a matriz [3]. Também Liu *et al.* [2] constataram que a presença de água ou elevada humidade nos laminados induzem elevada degradação em laminados de PRFV, quando avaliadas a resistência à tração, flexão corte e compressão. Devido à introdução das moléculas de água nas interfaces por capilaridade, dá-se início à delaminação entre as fibras e a matriz [21].

Nishizaki e Meiarashi [78] referem que a humidade externa pode entrar no material compósito levando a uma redução na resistência à flexão, o que é mais proeminente em temperaturas mais altas. A estas temperaturas, ocorre uma mistura complexa de arrancamento e rotura da fibra [7].

Naito e Nagai, recorreram a ensaios *pull-out* para concluir a influência da humidade e da temperatura na interface matriz-reforço de um compósito de fibras carbono e resina de epóxido. Para além disso, avaliaram a influência do modo e do tempo de secagem para os provetes imersos em água durante 240 horas. Os resultados obtidos demonstram que o tempo de imersão diminui a resistência ao deslizamento e a resistência à adesão da interface. No entanto, quando os provetes imersos durante 240 horas são secos através de placas quentes ou um forno, é possível notar uma recuperação na resistência ao deslizamento e à adesão da interface. Para além disso, os autores realizaram análises SEM. Os resultados são mostrados na Figura 10, que indicam uma fratura, tendencialmente frágil, que não se altera com os tempos de imersão em água.

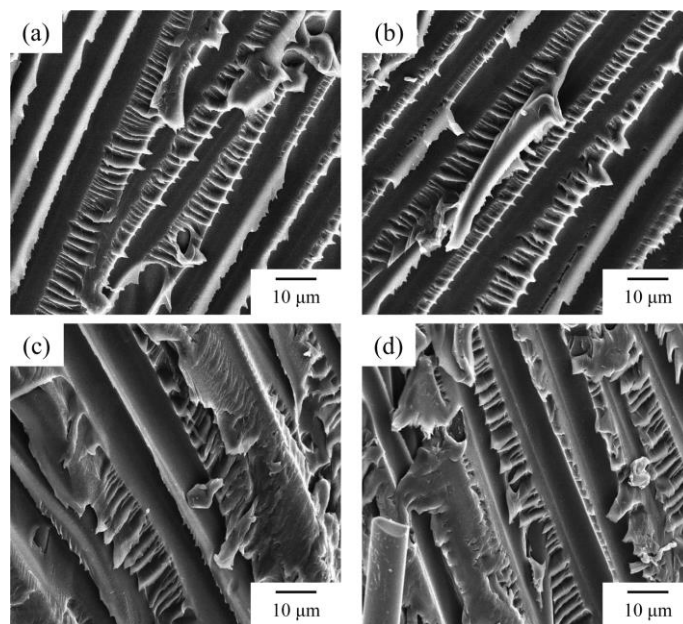


Figura 10 - Imagens da análise SEM para tempos de imersão de: (a) sem imersão, (b) 24 horas, (c) 72 horas e (d) 240 horas [7]

Idolor *et al.* [4], avaliaram a influência da humidade em provetes sujeitos a impacto, em água destilada, a uma temperatura constante de 25° C. Os resultados da avaliação gravimétrica encontram-se na Figura 11. Verifica-se que com o aumento dos danos causados pelo impacto, há também um aumento da absorção de humidade. O provete de controlo evidencia uma tendência linear em relação à absorção de humidade. Pelo contrário, em ambos os provetes danificados pelo impacto, observa-se uma maior absorção de água, nas primeiras horas. De acordo com os autores do estudo, este facto indica que há uma preferência da difusão da água pelos vazios e delaminações causados pelo impacto.

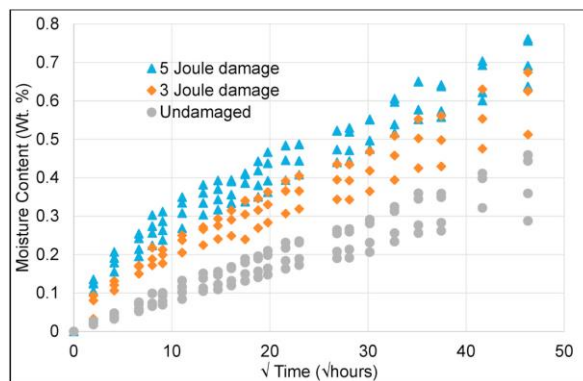


Figura 11 - Análise do aumento da massa com o tempo de imersão [4]

Para a análise de materiais compósitos também é possível recorrer a ensaios não destrutivos. Os métodos de avaliação não destrutiva utilizados habitualmente em polímeros e compósitos de matriz polimérica incluem a inspeção visual, ultrassom, termografia infravermelha, radiografia de raios X, tomografia computadorizada, métodos eletromagnéticos, emissão acústica, ultrassom acústico, ultrassom a laser de fibra ótica e shearografia, entre outros [4-10]. Esses métodos provaram ser moderadamente bem-sucedidos na caracterização de danos, mas têm limitações significativas. Em geral, não têm a capacidade de capturar efeitos ambientais e mecânicos combinados, caracterizar danos abaixo da escala do micrómetro ou capturar mudanças químicas que possam atuar como precursores de danos físicos durante a fase de iniciação e progressão do dano [4].

Na bibliografia é possível encontrar outros estudos que evidenciam a degradação das propriedades por influência da humidade e que tornam perceptível o interesse no aprofundamento do tema da absorção de humidade nos compósitos. A Tabela 5 sumariza alguns dos principais estudos.

Tabela 5 - Sumário de estudos que avaliam os efeitos da umidade em materiais compósitos.

Autor	Descrição do Trabalho
[10]	Neste trabalho, Wang <i>et al.</i> , analisaram o processo de difusão de água no compósito reforçado com fibra de vidro (GFRP) a fim de avaliar a degradação sofrida pelo mesmo, e conseqüente perda de resistência mecânica. Relativamente ao processo de difusão, foi observado que houve uma redução de $6,60 \times 10^{-7}$ para $2,05 \times 10^{-7}$ mm <sup>2</sup> /s, enquanto a fração volumétrica da fibra de vidro aumentava. Além disso, a presença de vazios fez com que a absorção aumentasse.
[79]	No trabalho de Shreepannaga foi avaliado o desempenho de compósitos de polímero reforçado com fibra (FRP) na estrutura marítima, sendo verificado o efeito da umidade e absorção de água na alteração das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos compósitos. Observa-se que a absorção de umidade depende do período de imersão. Além disso, as propriedades de tração e flexão diminuíram, e houve a separação entre a matriz e o reforço devido ao inchaço causado pela absorção de umidade.
[80]	Neste estudo foi utilizada a espectroscopia dielétrica de banda larga (BbDS), com o objetivo de avaliar os mecanismos de absorção de umidade em compósitos GFRP. Foi observado que ao atingir a saturação, a absorção de umidade atingiu um estado estacionário. Além disso, os autores verificaram que existe uma correlação entre os parâmetros dielétricos (permissividade real e força de relaxamento dielétrico – DRS), com a umidade absorvida e degradação das propriedades mecânicas do material (tração e flexão). Devido ao mecanismo de absorção de umidade com divisão da cadeia e plastificação, as propriedades de tração e flexão sofreram uma redução considerável.
[81]	Jia <i>et al.</i> , analisaram a resistência à tração de barras de GFRP embutidas em betão, e em três ambientes em condições de envelhecimento acelerado: água da torneira, soluções salinas e umidade atmosférica. Foi observada a perda da resistência à tração destas barras ao serem expostas à água da torneira e à alta umidade atmosférica. Por sua vez, em soluções salinas, o mecanismo de degradação é diferente devido à presença de íons de cloreto, provocando uma maior perda de resistência.



## 3. MÉTODOS E APLICAÇÃO

Neste capítulo será abordado todo o procedimento experimental realizado, assim como os materiais utilizados para o efeito.

### 3.1. Materiais

Com o objetivo de estudar os efeitos da absorção de humidade em diferentes orientações de um compósito PRFV, foi utilizado como reforço fibras de vidro e como matriz, resina de poliéster.

#### 3.1.1. Fibra de Vidro

A fibra utilizada neste trabalho experimental é a fibra de vidro com 300 g/m<sup>2</sup> e, atendendo que o objetivo do mesmo é o estudo da absorção de humidade em diferentes tipos de reforço, recorreu-se a manta e tecido de fibra de vidro.



Figura 12 - Fibra de vidro sob a forma de manta e tecido

As fibras de vidro são classificadas em vários tipos, caracterizando-se pela sua resistência mecânica, quando comparadas com o outro tipo de fibras. Na Tabela 6, encontram-se as propriedades dos diferentes tipos de fibras, incluindo as fibras do tipo E utilizadas.

Tabela 6 - Propriedades das fibras de vidro (adaptado de [19])

Tipo	Módulo de Young (GPa)	Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	Alongamento (%)	Resistência à tração (GPa)
<i>A-glass</i>	68,99	2,43	4,9	3,30
<i>C-glass</i>	98,94	2,53	4,6	3,32
<i>E-glass</i>	72,31	2,59	4,7	3,45
<i>R-glass</i>	85,58	2,56	4,9	4,45

### 3.1.2. Resina de poliéster

Tal como referido anteriormente, para a realização dos laminados, a matriz utilizada foi uma resina de poliéster, neste caso uma resina isoftálica não acelerada que foi preparada com a junção de um catalisador na proporção de 2% e um acelerador à base de cobalto na proporção de 0,2%.

Após a incorporação dos aditivos à resina de poliéster, foi realizada a mistura até ficar completamente homogeneizada.

## 3.2. Procedimento experimental

Com o intuito de comprovar as evidências apresentadas na revisão bibliográfica, o presente capítulo descreve o procedimento experimental utilizado, fundamentado na literatura existente e nas normas de ensaios aplicáveis. Dessa forma, o capítulo está dividido em diversos tópicos, abordando o processo de fabrico dos laminados, no qual é discutido o método de moldação utilizado, bem como as diretrizes para a disposição das camadas no laminado. Além disso, são apresentados os resultados do teste de imersão, que visa avaliar a absorção de humidade dos provetes, e o teste de tração uniaxial, realizado com o propósito de analisar o impacto da humidade nas propriedades mecânicas do material.

### 3.2.1. Fabrico de laminados

Realizou-se o corte da manta e do tecido de fibra de vidro em dimensões de, aproximadamente, 200 x 200 (mm). Em seguida, preparou-se a resina para impregnar as fibras. Para o efeito utilizou-se uma balança, para juntar o catalisador e o acelerador, nas proporções mencionadas anteriormente. Os laminados foram produzidos sobre placas de vidro que serviram de molde. Antes do início do processo de moldação, colocou-se um filme desmoldante, Figura 14.

O objetivo deste trabalho foi o de compreender o efeito da orientação das fibras e a sequência de empilhamento na absorção de água. Para isso, foram produzidos quatro tipos de laminados com diferentes empilhamentos de camadas. Os laminados foram produzidos com 4 camadas e com as sequências de MMMM, MTTM, TMMT e TTTT. A nomenclatura, M para manta e T para tecido, foi adotada para facilitar a compreensão dos diferentes arranjos dos laminados.

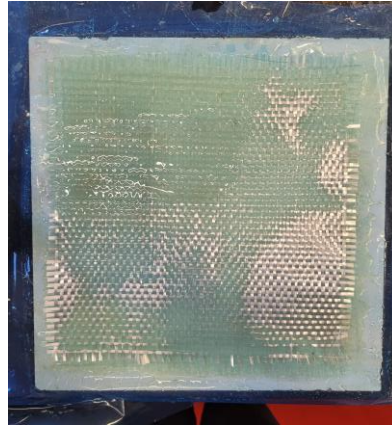


Figura 13 - Fabrico de laminado

No esquema da Figura 14, está presente a ordem de empilhamento, assim como os constituintes de cada laminado fabricado.

Finalizado o processo de impregnação, foram colocados pesos sobre a placa superior no sentido de manter uma pressão constante durante o processo de cura, Figura 15. Este processo decorreu durante 24 horas, à temperatura ambiente, findas as quais se iniciou o processo de desmoldagem.

É de referir que os diferentes laminados não foram sujeitos a nenhum processo de pós-cura.

Papel Desmoldante	Papel Desmoldante	Papel Desmoldante	Papel Desmoldante
Resina	Resina	Resina	Resina
Manta	Manta	Tecido	Tecido
Resina	Resina	Resina	Resina
Manta	Tecido	Manta	Tecido
Resina	Resina	Resina	Resina
Manta	Tecido	Manta	Tecido
Resina	Resina	Resina	Resina
Manta	Manta	Tecido	Tecido
Resina	Resina	Resina	Resina
Papel Desmoldante	Papel Desmoldante	Papel Desmoldante	Papel Desmoldante

Figura 14 - Esquema de empilhamento dos laminados



Figura 15 - Processo de cura dos laminados



Figura 16 - Provetes cortados

Para a identificação dos provetes foi criado um código composto por uma letra e um número. A letra A corresponde ao laminado MMMM, a letra B ao laminado MTTM, a letra C ao laminado TMMT e a letra D ao laminado TTTT. Por exemplo, o provete 1 do laminado MMMM está identificado como A1.

### 3.2.2. Teste de imersão

O objetivo do teste de imersão é determinar a quantidade de água absorvida pelos materiais compósitos, tendo a norma ASTM D5229 como referência. Este procedimento envolve uma análise gravimétrica, onde a massa dos provetes é medida ao longo do tempo para monitorizar o teor de água e humidade. A norma descreve vários procedimentos, contudo, neste trabalho, será dado ênfase ao procedimento A, que indica a necessidade de manter os provetes nas mesmas condições de temperatura e humidade até atingirem o equilíbrio.

Em primeiro lugar, mediu-se a massa dos provetes numa balança analítica, Figura 17, antes de os mesmos serem imersos em água. Todas as medições gravimétricas aos diferentes provetes encontram-se no Anexo A. Seguidamente, todos os provetes, à exceção de um de cada tipologia de laminado (que funcionaram como provetes de controlo sem imersão), foram colocados em recipientes com água, garantindo que todas superfícies dos provetes se mantinham em contacto direto com ela. Durante o tempo de imersão, a temperatura foi mantida constante.



Figura 17 - Pesagem dos provetes

Quinzenalmente, foram retirados dois provetes de cada laminado e levemente secos com o auxílio de um pano de microfibras, de forma a retirar a umidade presente na superfície. Posto isto, os provetes foram novamente pesados e submetidos a um ensaio de tração uniaxial. Este processo foi repetido durante um período correspondente a 8 semanas.

### 3.2.3. Ensaio de tração uniaxial

Com o intuito de analisar o efeito da presença de água nas propriedades mecânicas de compósitos PRFV, foram realizados ensaios de tração segundo a norma ASTM D3039. Os ensaios foram executados recorrendo a uma máquina Shimadzu AG-1 (10kN), Figura 18, com um afastamento de maxilas de 150 mm e uma velocidade de afastamento do travessão de 2 mm/min, tal como recomendado pela norma.

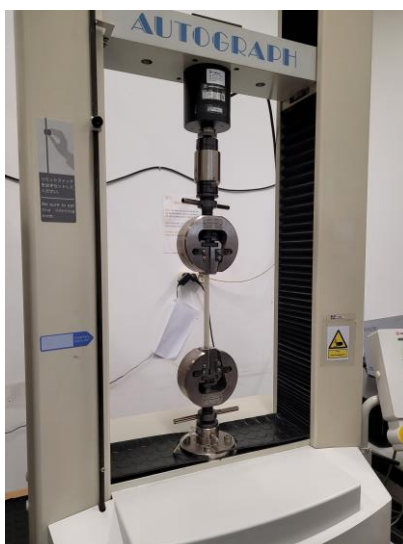


Figura 18 - Máquina SHIMADZU AG-1

Medida a força e o afastamento entre maxilas até à ocorrência da rotura em cada uma das situações, foi calculada a tensão máxima de rotura, o módulo de Young e a deformação até à rotura. As medições dimensionais de todos os provetes ensaiados são fornecidas no Anexo B. Na Figura 19, ilustra-se o comportamento em tração de um laminado do tipo MMMM. Como se pode observar, o comportamento é totalmente linear até ao instante de rotura. Este comportamento foi igualmente observado nos restantes tipos de laminados

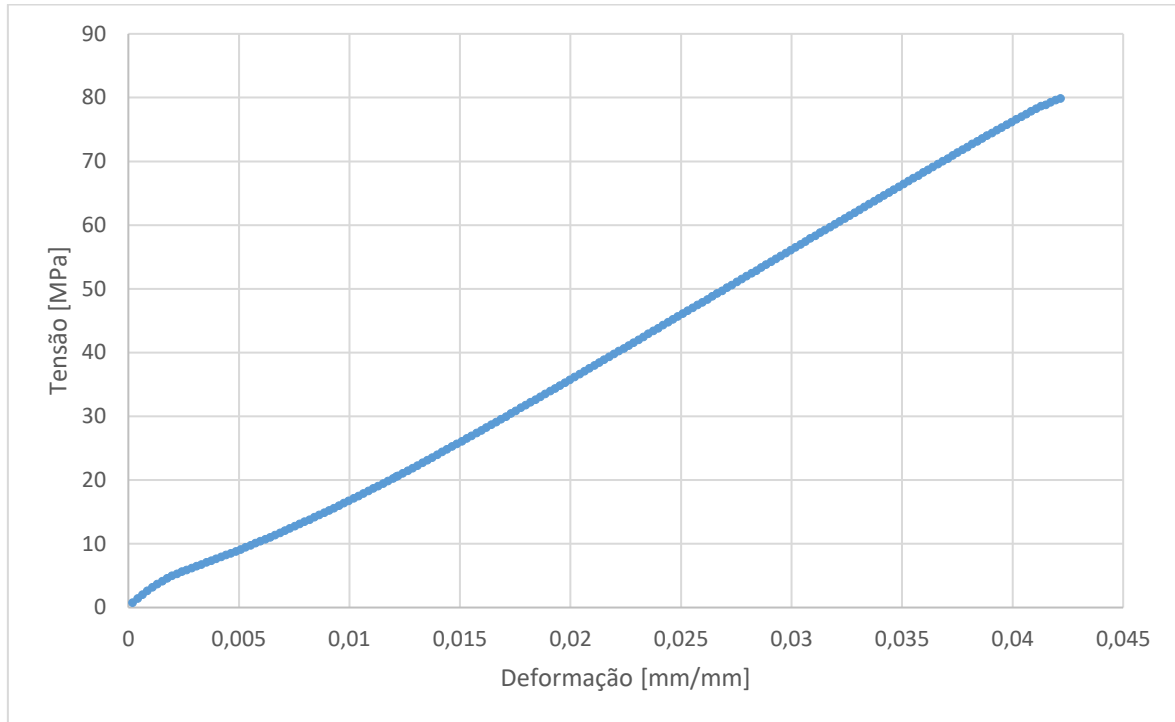


Figura 19 - Gráfico tensão vs deformação para um laminado do tipo MMMM

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos na sequência do procedimento experimental, mencionado anteriormente.

### 4.1. Variação da massa

Os resultados da variação da massa são apresentados sob a forma de aumento da variação da massa pelo tempo, que neste caso se indica em semanas. Os diferentes valores registados ao longo do tempo são apresentados no Anexo A. Com esta informação fez-se o registo gráfico de variação de massa nos diferentes tipos de laminados. Esta informação é apresentada na Figura 19.

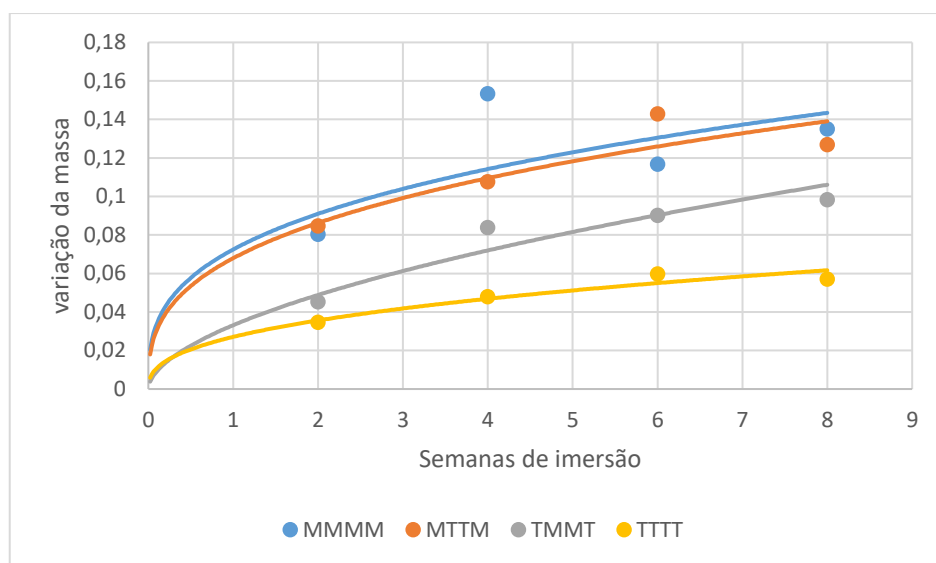


Figura 20 - Representação do comportamento de absorção para os diferentes tipos de laminados.

Da Figura 20 é possível retirar várias considerações. A primeira das conclusões é a tendência generalizada para apresentarem um comportamento de absorção de acordo com a lei de Fick, ou seja, um crescimento pronunciado de absorção de humidade nos instantes iniciais e uma evolução progressivamente decrescente no sentido de atingir um patamar de saturação. Este comportamento é concordante com o referido extensamente na bibliografia. Não é evidente que exista essa saturação correspondente ao equilíbrio no final das oito semanas de ensaio. No entanto, o laminado TTTT aparenta uma evolução mais rápida para esse equilíbrio.

Outra evidência é a influência da sequência de empilhamento. O laminado cujo reforço é composto unicamente por manta (MMMM), revelou maior absorção de água durante as oito semanas de ensaio. Ao contrário, um laminado composto unicamente por tecido (TTTT), apresenta a menor variação da massa. Estes dados revelam coerência com o descrito na literatura. A água penetra o laminado preferencialmente pela matriz e pela interface entre a matriz e o reforço. Apresentando

alguma diluição, a matriz de poliéster deixa a descoberto a superfície do reforço. Tendo em conta os dados apresentados e a grande diferença de variação da massa entre os laminados MMMM e TTTT, consegue-se presumir que absorção de água ocorre maioritariamente pela interface matriz-reforço. Este facto é concordante com a circunstância da manta de filamentos aleatórios apresentar um maior número de interfaces que possibilitam a exposição do laminado a uma maior absorção.

Como referido na bibliografia, quando o reforço se apresenta na forma de manta, aumenta a área de interface entre a matriz e o reforço, uma vez que as fibras são mais curtas e estão dispersas aleatoriamente. Isto provoca, também, a possibilidade de uma menor impregnação das fibras e, consequentemente, a ocorrência de espaços vazios que facilitam a entrada de água no compósito. Por outro lado, quando se refere a tecido, as fibras são longas e estão ordenadas. Assim, há melhor impregnação das fibras, evitando os vazios.

Os resultados obtidos permitem retirar uma outra leitura importante a propósito da influência da tipologia da camada exterior. A existência de manta na superfície permite maior entrada de água no laminado porque, nos laminados MTTM e TMMT, embora tenhamos a mesma quantidade de fibras curtas e dispersas e de fibras contínuas e organizadas, é possível verificar que nos provetes cujo empilhamento é MTTM a variação da massa é superior aos provetes do laminado TMMT. Este facto indicia que a transferência se faz pela maior superfície exposta, uma vez que é nas camadas exteriores que o laminado está mais exposto ao contacto com a água. Além da possibilidade de alguma diluição da matriz de poliéster, já referida anteriormente, a presença de defeitos superficiais resultantes de má impregnação das fibras pode, também, ser determinante para o aumento da absorção de água. Esta possibilidade é concordante com o procedimento prático no processo de moldação manual. A impregnação da manta de fibras aleatórias é mais difícil e mais suscetível à ocorrência de vazios e defeitos de impregnação do que os tecidos equilibrados.

O comportamento descrito, e representado graficamente na Figura 21, foi aproximado a uma lei logarítmica no sentido de caracterizar o comportamento do material face à absorção de água, como é possível ver na Figura 20. Esta lei de comportamento é da forma  $\Delta m = At^B$ , com A e B representando coeficientes característicos do comportamento de cada laminado. Não sendo o objetivo deste trabalho, a verificação experimental da repetibilidade destes resultados, pode permitir a conclusão de serem constantes para cada tipologia de laminado em condições de imersão. Este facto ajudará no exercício de modelação numérica posterior.

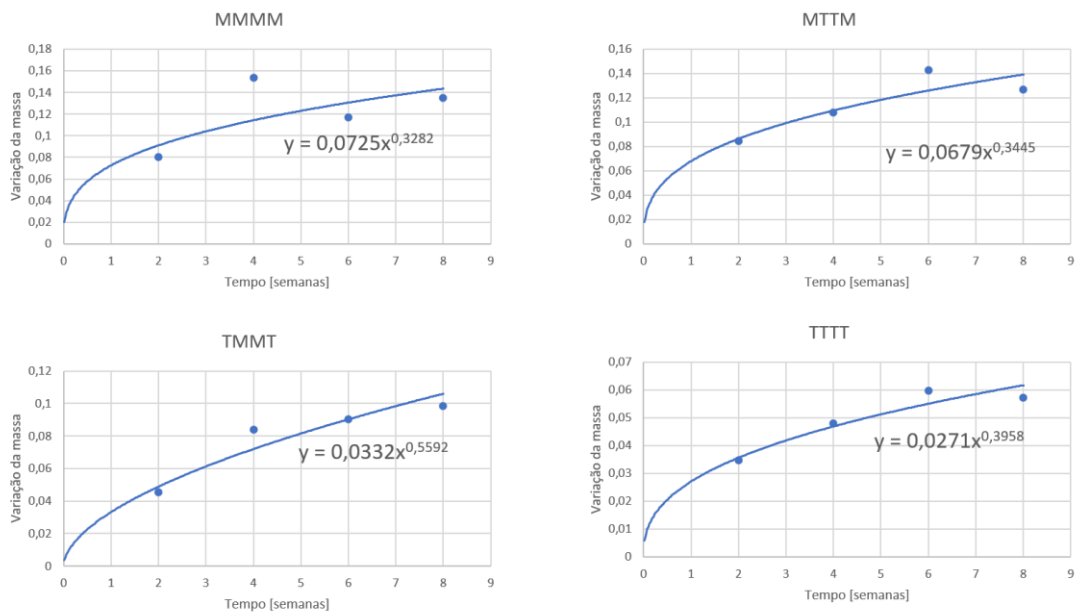


Figura 21 – Equações resultantes da variação da massa.

## 4.2. Propriedades Mecânicas do Material

A avaliação das propriedades mecânicas do material torna-se revelante para este trabalho na medida em que a absorção de água afeta o comportamento, conforme refere a literatura. Nesse sentido, para determinar o efeito nos compósitos produzidos, foi feita a caracterização mecânica através da realização de ensaios de tração uniaxial.

Após os ensaios realizados, quinzenalmente, segue-se a indicação e a análise detalhada das propriedades mecânicas de todos os provetes ensaiados. Estes valores encontram-se nas tabelas 7, 8, 9 e 10.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas para laminados do tipo MMMM

	Tensão Máxima [MPa]	Deformação Máxima (mm/mm)	Módulo de Young [MPa]
A1	98,13	0,0468	2082,5
A2	81,30	0,0436	1841,5
A3	69,81	0,0385	1809,9
A4	80,63	0,0414	1950,4
A5	75,37	0,0384	1982,4
A6	80,98	0,0428	1899,4
A7	79,77	0,0422	1862,2
A8	67,10	0,0358	1883,8
A9	74,23	0,0348	1876,7

Tabela 8 - Propriedades mecânicas para laminados do tipo MTTM

	Tensão Máxima [MPa]	Deformação Máxima (mm/mm)	Módulo de Young [MPa]
B1	147,09	0,0449	3300,7
B2	146,05	0,0432	3377,9
B3	155,57	0,0452	3434,5
B4	145,55	0,0455	3194,8
B5	150,99	0,0503	2962,9
B6	151,38	0,0511	2846,6
B7	139,88	0,0466	2945,0
B8	150,16	0,0464	3233,7
B9	152,91	0,0457	3382,4

Tabela 9 - Propriedades mecânicas para laminados do tipo TMMT

	Tensão Máxima [MPa]	Deformação Máxima	Módulo de Young [MPa]
C1	107,94	0,0370	2985,7
C2	117,20	0,0388	3150,8
C3	111,69	0,0351	3286,1
C4	105,34	0,0369	2887,4
C5	117,10	0,0415	2865,7
C6	119,11	0,0420	2951,3
C7	100,96	0,0367	2763,7
C8	103,87	0,0364	2947,1
C9	111,54	0,0364	3198,0

Tabela 10 - Propriedades mecânicas para laminados do tipo TTTT

	Tensão Máxima [MPa]	Deformação Máxima (mm/mm)	Módulo de Young [MPa]
D1	245,10	0,0434	5710,0
D2	264,37	0,0462	5829,4
D3	246,79	0,0452	5519,8
D4	223,88	0,0440	5022,5
D5	262,32	0,0482	5452,8
D6	259,46	0,0502	5141,5
D7	272,42	0,0513	5267,7
D8	268,70	0,0480	5739,3
D9	255,31	0,0458	5721,4

Esta informação foi representada graficamente no sentido de facilitar a comparação do comportamento entre tipologias de laminado.

#### 4.2.1. Tensão Máxima

Na Figura 22, são representados os valores médios de tensão máxima obtida nos diferentes laminados com o tempo de imersão, permitindo visualizar a evolução verificada.

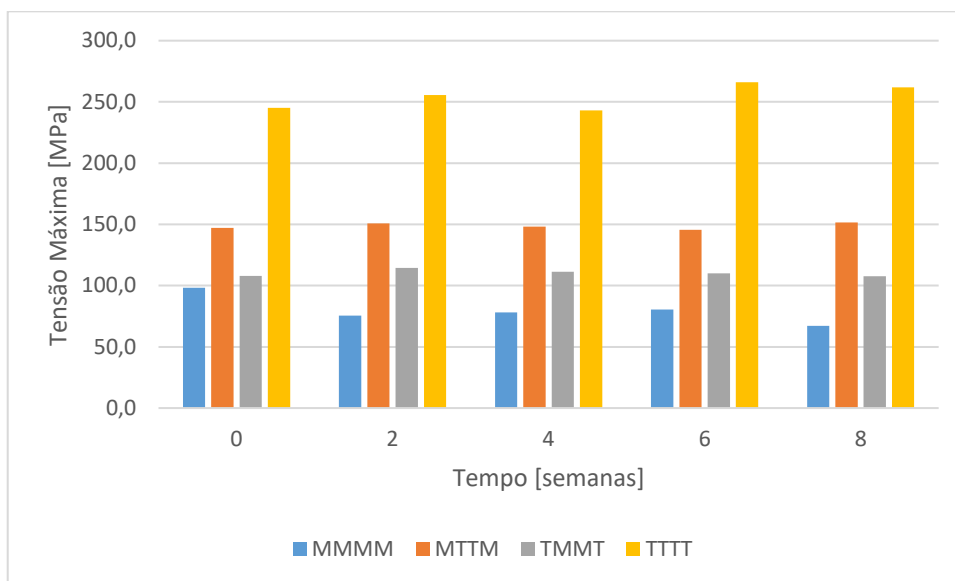


Figura 22 – Variação da tensão máxima ao longo do tempo de exposição para os diferentes tipos de laminados.

O valor de tensão em 0 semanas, ou seja, nos provetes que não foram imersos em água, é idêntico ao expectável, na medida em que os provetes constituídos unicamente por manta apresentam menor resistência mecânica que os provetes compostos por tecido. Por outro lado, a ordenação relativa de resistência mecânica entre os diferentes tipos de laminados manteve-se ao longo do período de ensaios e idêntica à inicialmente verificada.

Quando os valores de tensão máxima para os provetes MMMM são analisados, é evidente que existe uma diferença significativa no início da atividade experimental e ao fim de oito semanas. O valor inicial para o provete MMMM das 0 semanas é de 93,2 MPa e no fim das 8 semanas obteve-se um valor médio de 70,7 MPa, o que resulta numa diferença de 22,5 MPa. Isto representa cerca de 25 % do valor inicial, ou seja, houve perda de, aproximadamente, um quarto da resistência máxima.

Fazendo a ligação destes valores com os dados apresentados em 4.1, é possível relacionar a quantidade de água absorvida com a diminuição da tensão máxima. Tal como visto anteriormente, é no laminado MMMM que se faz notar uma maior variação de massa, o que significa que a presença de água tem efeitos muito negativos nesta propriedade.

#### 4.2.2. Deformação Máxima

Os valores obtidos para cada tipologia de laminado, estão representados na Figura 23.

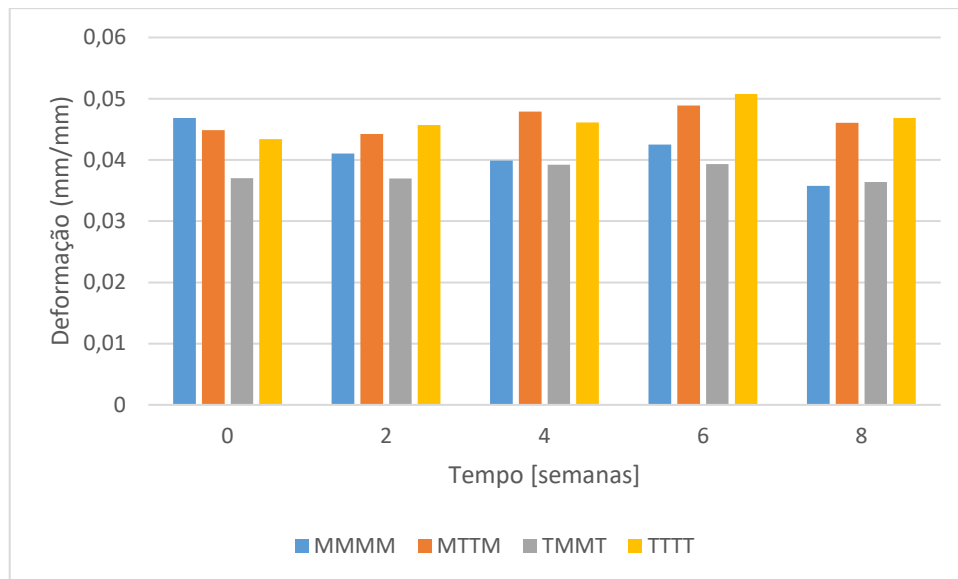


Figura 23 – Variação da deformação máxima com o tempo de exposição para os vários tipos de laminados.

Em sintonia com o que se registou nos valores de tensão máxima, é nos provetes MMMM que se verificou maior discrepância entre o valor padrão e o registo após 8 semanas. No final das oito semanas, obteve-se uma diferença de 0,0115 mm/mm, o que representa 25% de redução na capacidade de deformação às 8 semanas em comparação com o valor padrão, sem a intervenção da água. As restantes tipologias de empilhamento apresentam flutuações, mas não evidenciam para este período uma tendência clara de alteração.

### 4.2.3. Módulo de Young

A variação do módulo de Young, que traduz a rigidez do laminado ao longo do tempo de imersão, é representado na Figura 24.

Ao contrário do que aconteceu com a tensão e a deformação, no módulo de Young do provete de laminado MMMM não se identificam variações consideráveis, mantendo-se sensivelmente o valor inicial. Este resultado, poderá estar relacionado com o facto de não ter sido atingido ainda o equilíbrio na absorção da humidade, como parece sugerir os comportamentos representados na Figura 20.

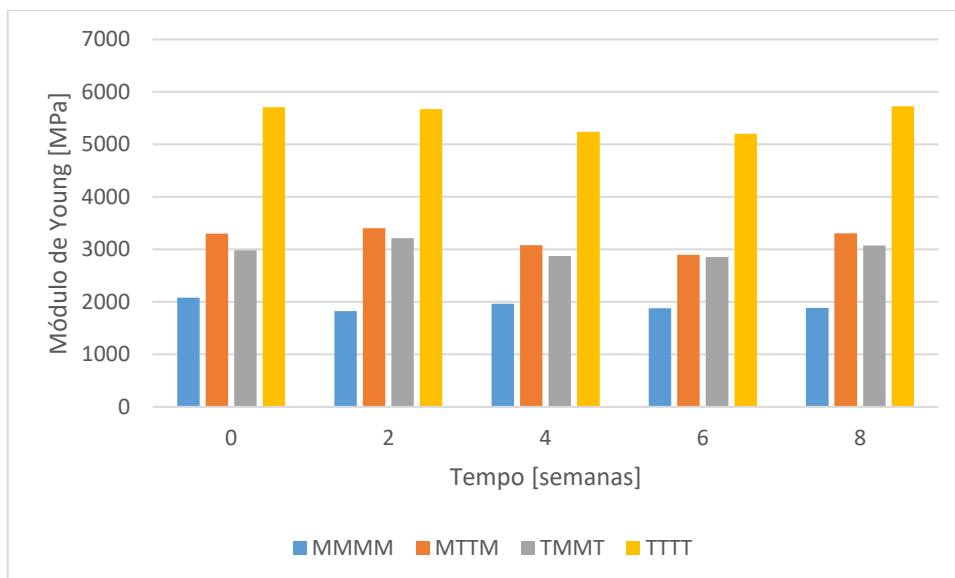


Figura 24 – Variação do módulo de Young com o tempo de exposição para os vários tipos de laminados.

A comparação do comportamento mecânico dos diferentes laminados entre a condição padrão (sem imersão) e após 8 semanas de ensaio, mostra que as maiores variações se registaram no laminado tipo MMMM, justamente o que se caracteriza pela maior capacidade de absorção de humidade. Neste laminado existe uma multiplicidade de interfaces com diferentes orientações relativamente ao carregamento, tornando-o mais sensível aos mecanismos de transporte de água pelas interfaces fibra-matriz.

Um aspeto interessante é a redução da capacidade de deformação. Em teoria, a presença de moléculas de água nas interfaces fibra-matriz, facilitaria o deslizamento relativo e, consequentemente, a previsibilidade de uma maior deformação até à rotura. Esse facto não se registou. Contudo, quando analisamos o comportamento global em tração, o que observamos durante as 8 semanas de ensaio, é uma redução de resistência e a manutenção da rigidez do compósito. A conjugação destes dois fatores ajuda a perceber a razão da queda da capacidade de deformação, permitindo a conclusão de que é a resistência mecânica a propriedade mais afetada.

## 5. CONCLUSÃO

### 5.1. Conclusões finais

Como conclusões finais acerca do comportamento dos laminados PRFV quando imersos em água, podemos reter:

- I. Estes materiais absorvem água seguindo uma evolução que graficamente está de acordo com o descrito pela lei de Fick;
- II. A capacidade de absorção de água é função do tipo de empilhamento e do tipo de reforço posicionado na camada exterior;
- III. Nos laminados compostos unicamente por manta, verifica-se maior absorção de água. Este facto, concordante com o referido por outros autores, resulta da disposição aleatória das fibras que permitem maior difusão de água no laminado devido a um maior número de interfaces, a um maior número de defeitos de impregnação e ao maior número de vazios existentes;
- IV. A reforçar a conclusão anterior, para o laminado MTTM verificou-se que absorve maior quantidade de água que outros (caso do laminado TMMT), com o mesmo número de camadas de manta, mas com tecido na periferia;
- V. Os laminados constituídos unicamente por tecido absorveram a menor quantidade de água. Quando as fibras estão ordenadas e são contínuas, a impregnação torna-se mais fácil, evitando a presença de vazios, oferecendo mais resistência à entrada de água. Por outro lado, reduzem-se as direções de entrada de água no laminado que se faz maioritariamente pela interface fibra-matriz.

Através do estudo das propriedades mecânicas também foi possível retirar as seguintes conclusões:

- I. Nos provetes dos laminados MTTM, TMMT e TTTT não se registaram alterações significativas no que diz respeito às propriedades mecânicas.
- II. Nos provetes do laminado MMMM, verificou-se uma diminuição da tensão máxima e da deformação na rotura em cerca de 25%. O módulo de Young, para as 8 semanas de ensaio, não mostrou alterações mensuráveis.

A absorção de humidade em materiais compósitos é uma questão fundamental no comportamento mecânico que estes materiais apresentam. Do estudo realizado, verificou-se que o tipo de reforço e o tipo de empilhamento não são insignificantes para esta alteração de comportamento com a humidade, pelo que considerar estes efeitos no processo de fabrico e na escolha adequada do empilhamento pode ser um fator decisivo para aplicações onde estes materiais estão permanentemente em contacto com a água.

## 5.2. Limitações e trabalhos futuros

Na realização do trabalho experimental as principais limitações foram a duração dos ensaios. A imersão durante 8 semanas não tornou possível alcançar um equilíbrio na absorção de água, conforme refere a bibliografia para um comportamento idêntico ao descrito pela lei de Fick. Este facto limita a extração de algumas conclusões, nomeadamente nos casos dos laminados em que não se observaram diferenças significativas no comportamento mecânico. Uma exposição superior poderá revelar alterações que, por agora, não foram comprovadas.

A vantagem dos materiais compósitos é o vasto leque de materiais que podem ser combinados para a sua constituição. Nos últimos tempos, a tecnologia tem enveredado por um pensamento mais ecológico e sustentável pelo que a área de materiais também deverá acompanhar. Posto isto, a alteração de fibras sintéticas para fibras naturais deverá ser um próximo passo para os materiais compósitos, no entanto, as suas propriedades deverão ser estudadas para garantir que a qualidade estrutural não se altera, incluído o contacto dos materiais com a água.

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- A implementação do mesmo procedimento experimental, utilizando, por exemplo, outra tipologia de fibras, nomeadamente fibras naturais e outros sistemas de resina;
- A extensão do tempo de ensaio até se atingir o equilíbrio na absorção de água. Considerando o tempo um fator importante na definição da lei de Fick, e sendo estes mecanismos de absorção dependentes desse comportamento, ajudará no entendimento do mecanismo de absorção;
- Desenvolver trabalho experimental para conhecimento do efeito da absorção de água no comportamento mecânico para outro tipo de solicitações, nomeadamente o impacto;
- Realizar ensaios no sentido de caracterizar a tenacidade à fratura por influência da absorção de água nas diferentes tipologias de laminados;
- Com os resultados obtidos, trabalhar no sentido de desenvolver modelos numéricos de comportamento com a humidade, com o tipo de reforço e com a sequência de empilhamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. J. e Silva, «Absorção de água em materiais compósitos de fibra vegetal: modelagem e simulação via CFX.», *Water absorption in composite fiber composites: modeling and simulation via CFX.*, mar. 2014, Acedido: 14 de novembro de 2022. [Em linha]. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/2820>
- [2] T. Liu, X. Liu, e P. Feng, «A comprehensive review on mechanical properties of pultruded FRP composites subjected to long-term environmental effects», *Composites Part B: Engineering*, vol. 191, p. 107958, jun. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.107958.
- [3] P. Alam, C. Robert, e C. M. Ó Brádaigh, «Tidal turbine blade composites - A review on the effects of hygrothermal aging on the properties of CFRP», *Composites Part B: Engineering*, vol. 149, pp. 248–259, set. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.05.003.
- [4] O. Idolor, R. D. Guha, K. Berkowitz, C. Geiger, M. Davenport, e L. Grace, «Polymer-water interactions and damage detection in polymer matrix composites», *Composites Part B: Engineering*, vol. 211, p. 108637, abr. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.108637.
- [5] P. Siedlaczek, G. Sinn, P. Peter, R. Wan-Wendner, e H. Lichtenegger, «Characterization of moisture uptake and diffusion mechanisms in particle-filled composites», *Polymer*, vol. 249, p. 124799, abr. 2022, doi: 10.1016/j.polymer.2022.124799.
- [6] C. Mishra, C. Ranjan Deo, e S. Baskey, «Influence of moisture absorption on mechanical properties of kenaf/glass reinforced polyester hybrid composite», *Materials Today: Proceedings*, vol. 38, pp. 2596–2600, jan. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.08.100.
- [7] K. Naito e C. Nagai, «Effects of temperature and water absorption on the interfacial mechanical properties of carbon/glass-reinforced thermoplastic epoxy hybrid composite rods», *Composite Structures*, vol. 282, p. 115103, fev. 2022, doi: 10.1016/j.compstruct.2021.115103.
- [8] G. D. Goh *et al.*, «Characterization of mechanical properties and fracture mode of additively manufactured carbon fiber and glass fiber reinforced thermoplastics», *Materials & Design*, vol. 137, pp. 79–89, jan. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.10.021.
- [9] U. Meier, «Carbon Fiber Reinforced Polymer Cables: Why? Why Not? What If?», *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 37, mar. 2012, doi: 10.1007/s13369-012-0185-6.
- [10] P. Wang, L. Ke, H. Wu, e C. K. Y. Leung, «Hygrothermal aging effect on the water diffusion in glass fiber reinforced polymer (GFRP) composite: Experimental study and numerical simulation», *Composites Science and Technology*, vol. 230, p. 109762, nov. 2022, doi: 10.1016/j.compscitech.2022.109762.
- [11] M. A. Fuqua, S. Huo, e C. A. Ulven, «Natural Fiber Reinforced Composites», *Polymer Reviews*, vol. 52, n.º 3, pp. 259–320, jul. 2012, doi: 10.1080/15583724.2012.705409.
- [12] A. Mohanty, M. Misra, e G. Hinrichsen, «Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview», *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 276–277, pp. 1–24, mar. 2000, doi: 10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1%3c1::AID-MAME1%3e3.0.CO;2-W.
- [13] Z. Wang, Z. Xiao, Y. Tse, C. Huang, e W. Zhang, «Optimization of processing parameters and establishment of a relationship between microstructure and mechanical properties of SLM titanium alloy», *Optics & Laser Technology*, vol. 112, pp. 159–167, abr. 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.11.014.
- [14] C. Unterweger, O. Brüggemann, e C. Fuerst, «Synthetic Fibers and Thermoplastic Short-Fiber-Reinforced Polymers: Properties and Characterization», *Polymer Composites*, vol. 35, fev. 2014, doi: 10.1002/pc.22654.

- [15] T. Sathishkumar, J. Naveen, e S. Satheeshkumar, «Hybrid fiber reinforced polymer composites – a review», *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 33, n.º 5, pp. 454–471, mar. 2014, doi: 10.1177/0731684413516393.
- [16] D. K. Rajak, D. D. Pagar, P. L. Menezes, e E. Linul, «Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications», *Polymers*, vol. 11, n.º 10, Art. n.º 10, out. 2019, doi: 10.3390/polym11101667.
- [17] S. D. Shelare, R. Kumar, e P. B. Khope, «Flywheel Energy Application in Commercial and Agricultural Field: A Typical Review», em *Recent Trends in Engineering Design*, Singapore, 2021, pp. 177–186. doi: 10.1007/978-981-16-1079-0\_19.
- [18] S. Prakash, «Experimental investigation of surface defects in low-power CO<sub>2</sub> laser engraving of glass fiber-reinforced polymer composite», *Polymer Composites*, vol. 40, jul. 2019, doi: 10.1002/pc.25339.
- [19] S. Waghmare, S. Shelare, K. Aglawe, e P. Khope, «A mini review on fibre reinforced polymer composites», *Materials Today: Proceedings*, vol. 54, pp. 682–689, jan. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.10.379.
- [20] K. Naito, Y. Tanaka, J.-M. Yang, e Y. Kagawa, «Tensile Properties of Ultrahigh Strength PAN-Based, Ultrahigh Modulus Pitch-Based and High Ductility Pitch-Based Carbon Fibers», *Carbon*, vol. 46, pp. 189–195, fev. 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2007.11.001.
- [21] Md. A. Sujon, M. Habib, e M. Abedin, «Experimental investigation of the mechanical and water absorption properties on fiber stacking sequence and orientation of jute/carbon epoxy hybrid composites», *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, pp. 10970–10981, set. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.07.079.
- [22] D. Tanner, J. A. Fitzgerald, e B. R. Phillips, «The Kevlar Story—an Advanced Materials Case Study», *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 28, n.º 5, pp. 649–654, 1989, doi: 10.1002/anie.198906491.
- [23] Q. Zhang, Y. Liang, e S. B. Warner, «Partial carbonization of aramid fibers», *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 32, n.º 13, pp. 2207–2220, 1994, doi: 10.1002/polb.1994.090321308.
- [24] Y. Li, S. Wang, e Q. Wang, «A molecular dynamics simulation study on enhancement of mechanical and tribological properties of polymer composites by introduction of graphene», *Carbon*, vol. 111, pp. 538–545, jan. 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2016.10.039.
- [25] C. Deo e S. K. Acharya, «Effect of Moisture Absorption on Mechanical Properties of Chopped Natural Fiber Reinforced Epoxy Composite», *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 29, n.º 16, pp. 2513–2521, ago. 2010, doi: 10.1177/0731684409353352.
- [26] V. K. Thakur, M. K. Thakur, e R. K. Gupta, «Review: Raw Natural Fiber–Based Polymer Composites», *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 19, n.º 3, pp. 256–271, abr. 2014, doi: 10.1080/1023666X.2014.880016.
- [27] J. Ahmad e Z. Zhou, «Mechanical Properties of Natural as well as Synthetic Fiber Reinforced Concrete: A Review», *Construction and Building Materials*, vol. 333, p. 127353, mai. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127353.
- [28] N. Venkatachalam, P. Navaneethakrishnan, R. Rajsekar, e S. Shankar, «Effect of Pretreatment Methods on Properties of Natural Fiber Composites: A Review», *Polymers and Polymer Composites*, vol. 24, n.º 7, pp. 555–566, set. 2016, doi: 10.1177/096739111602400715.
- [29] S. Tiwari e J. Bijwe, «Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review», *Procedia Technology*, vol. 14, pp. 505–512, jan. 2014, doi: 10.1016/j.protcy.2014.08.064.
- [30] M. N. Nurazzi, A. Khalina, S. M. Sapuan, D. A. H. A. M. Laila, M. Rahmah, e Z. Hanafee, «A Review: Fibres, Polymer Matrices and Composites», *Pertanika J. Sci. Technol.*, vol. 25, n.º 4, pp. 1085–1102, out. 2017.

- [31] G. Z. Xiao e M. E. R. Shanahan, «Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation», *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 35, n.º 16, pp. 2659–2670, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(19971130)35:16<2659::AID-POLB9>3.0.CO;2-K.
- [32] J. Mercier, A. Bunsell, P. Castaing, e J. Renard, «Characterisation and modelling of aging of composites», *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, n.º 2, pp. 428–438, fev. 2008, doi: 10.1016/j.compositesa.2007.08.015.
- [33] F. Silva, J. S. Barbosa, G. Garcia, R. Faez, e A. P. F. Albers, «AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS».
- [34] J. F. M. G. da Silva, «Pré-impregnados de matriz termoplástica fabrico e transformação por compressão a quente e enrolamento filamentar».
- [35] M. F.S.F de Moura, A. Gonçalves de Magalhães, e A. B. de Moraes, *Materiais Compósitos. Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico*. Publindustria.
- [36] S. Mazumdar, : *Materials, Product, and Process Engineering*. Boca Raton: CRC Press, 2001. doi: 10.1201/9781420041989.
- [37] *Thermosetting Polymers*. CRC Press, 2002. doi: 10.1201/9780203908402.
- [38] M. R. Vengatesan, A. M. Varghese, e V. Mittal, «Chapter 3 - Thermal properties of thermoset polymers», em *Thermosets (Second Edition)*, Q. Guo, Ed. Elsevier, 2018, pp. 69–114. doi: 10.1016/B978-0-08-101021-1.00003-4.
- [39] R. R. Nagavally, «COMPOSITE MATERIALS - HISTORY, TYPES, FABRICATION TECHNIQUES, ADVANTAGES, AND APPLICATIONS», *Composite Materials*, p. 6, 2016.
- [40] M. Elkington, D. Bloom, C. Ward, A. Chatzimichali, e K. Potter, «Hand layup: understanding the manual process», *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, vol. 1, n.º 3, pp. 138–151, jul. 2015, doi: 10.1080/20550340.2015.1114801.
- [41] S. G. Hancock, *Forming Woven Fabric Reinforced Composite Materials for Complex Shaped Components: Informing Manufacture with Virtual Prototyping*. University of Bristol, 2006.
- [42] M. Raji, H. Abdellaoui, H. Essabir, C.-A. Kakou, R. Bouhfid, e A. el kacem Qaiss, «3 - Prediction of the cyclic durability of woven-hybrid composites», em *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, M. Jawaid, M. Thariq, e N. Saba, Eds. Woodhead Publishing, 2019, pp. 27–62. doi: 10.1016/B978-0-08-102290-0.00003-9.
- [43] J. Raghavan, «Evolution of cure, mechanical properties, and residual stress during electron beam curing of a polymer composite», *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, n.º 3, pp. 300–308, mar. 2009, doi: 10.1016/j.compositesa.2008.12.010.
- [44] W. Shi e B. Rånby, «UV curing of composites based on modified unsaturated polyester», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, n.º 6, pp. 1129–1139, 1994, doi: 10.1002/app.1994.070510619.
- [45] K. G. Sagar, K. Ramachandran, K. Kosanam, B. Marxim Rahula Bharathi, M. Rama, e S. Bhattacharya, «Analysis of wear behavior and shear properties of nano – ZnO<sub>2</sub>/jute fiber/epoxy composites by Hand layup technique», *Materials Today: Proceedings*, vol. 69, pp. 1274–1279, jan. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.08.326.
- [46] S. Milenkovic, V. Slavkovic, C. Fragassa, N. Grujovic, N. Palic, e F. Zivic, «Effect of the raster orientation on strength of the continuous fiber reinforced PVDF/PLA composites, fabricated by hand-layup and fused deposition modeling», *Composite Structures*, vol. 270, p. 114063, ago. 2021, doi: 10.1016/j.compstruct.2021.114063.
- [47] M. Y. Khalid, A. Al Rashid, Z. U. Arif, M. F. Sheikh, H. Arshad, e M. A. Nasir, «Tensile strength evaluation of glass/jute fibers reinforced composites: An experimental and numerical approach», *Results in Engineering*, vol. 10, p. 100232, jun. 2021, doi: 10.1016/j.rineng.2021.100232.
- [48] S. Dinesh, C. Elanchezian, B. Vijayaramnath, K. Sathiyarayanan, e S. SyedAfiridi, «Experimental investigation of natural and synthetic hybrid composite for marine

- application», *Materials Today: Proceedings*, vol. 22, pp. 322–329, jan. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2019.05.344.
- [49] M. Holmes, «High volume composites for the automotive challenge», *Reinforced Plastics*, vol. 61, n.º 5, pp. 294–298, set. 2017, doi: 10.1016/j.repl.2017.03.005.
- [50] N. Newhouse, G. Rawls, D. Mahendra, B. Shelley, e M. Gorman, «Development of ASME Section X Code Rules for High Pressure Composite Hydrogen Pressure Vessels With Nonload Sharing Liners», apresentado na *Journal of Pressure Vessel Technology*, jan. 2010, vol. 134. doi: 10.1115/PVP2010-25349.
- [51] N. Forintos e T. Czigany, «Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: Electrical properties of the reinforcing carbon fibers – A short review», *Composites Part B: Engineering*, vol. 162, pp. 331–343, abr. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.10.098.
- [52] A. Amiri, T. Krosbakken, W. Schoen, D. Theisen, e C. Ulven, «Design and manufacturing of a hybrid flax/carbon fiber composite bicycle frame», *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part P Journal of Sports Engineering and Technology*, vol. 232, jul. 2017, doi: 10.1177/1754337117716237.
- [53] K. Panasiuk, «Analysis of technologies for producing composites with polyester-glass recyclate», *Zeszyty Naukowe Akademii Marynarki Wojennej*, vol. 214, pp. 63–73, set. 2018, doi: 10.2478/sjpna-2018-0019.
- [54] A. Naceri, «Moisture absorption and mechanical and acoustic responses in shear of a glass fiber fabric/epoxy resin composite», *Mech Compos Mater*, vol. 43, n.º 5, pp. 403–408, set. 2007, doi: 10.1007/s11029-007-0037-8.
- [55] B. K. Venkatesha, R. Saravanan, e K. Anand Babu, «Effect of moisture absorption on woven bamboo/glass fiber reinforced epoxy hybrid composites», *Materials Today: Proceedings*, vol. 45, pp. 216–221, jan. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.421.
- [56] S. T. e B. R. Lokavarapu, «Strength degradation of glass epoxy composites under hygrothermal environment», *Materials Today: Proceedings*, vol. 38, pp. 2845–2852, jan. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.08.778.
- [57] A. Lekatou, S. E. Faidi, D. Ghidaoui, S. B. Lyon, e R. C. Newman, «Effect of water and its activity on transport properties of glass/epoxy particulate composites», *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 28, n.º 3, pp. 223–236, jan. 1997, doi: 10.1016/S1359-835X(96)00113-3.
- [58] O. Wahid *et al.*, «Effect of humidity absorption by the adhesive on the performances of bonded composite repairs in aircraft structures», *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, pp. 3419–3424, dez. 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.01.028.
- [59] W. Cai, T. Jiang, e J. Fan, «Coupling effects of thermal-humidity-sulfur aging on mechanical properties of (Ca,Sr)AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor/silicone composites with experimental and numerical interpretation», *Optical Materials*, vol. 128, p. 112384, jun. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112384.
- [60] S. Ruan, S. Chen, Y. Liu, D. Yan, e Z. Sun, «Investigation on the effect of fiber wettability on water absorption kinetics of geopolymer composites», *Ceramics International*, vol. 48, n.º 24, pp. 36678–36689, dez. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.08.227.
- [61] C. de Kergariou, H. Saidani-Scott, A. Perriman, F. Scarpa, e A. Le Duigou, «The influence of the humidity on the mechanical properties of 3D printed continuous flax fibre reinforced poly(lactic acid) composites», *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 155, p. 106805, abr. 2022, doi: 10.1016/j.compositesa.2022.106805.
- [62] J. César dos Santos *et al.*, «Ageing of autoclaved epoxy/flax composites: Effects on water absorption, porosity and flexural behaviour», *Composites Part B: Engineering*, vol. 202, p. 108380, dez. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108380.

- [63] V. Obradović, D. Simić, P. Sejkot, K. V. Machalická, e M. Vokáč, «Moisture absorption characteristics and effects on mechanical properties of Kolon/epoxy composites», *Current Applied Physics*, vol. 26, pp. 16–23, jun. 2021, doi: 10.1016/j.cap.2021.03.015.
- [64] Kusmono, H. Hestiawan, e Jamasri, «The water absorption, mechanical and thermal properties of chemically treated woven fan palm reinforced polyester composites», *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, n.º 3, pp. 4410–4420, mai. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.02.065.
- [65] S. N. A. Safri, M. T. H. Sultan, M. Jawaid, e K. Jayakrishna, «Impact behaviour of hybrid composites for structural applications: A review», *Composites Part B: Engineering*, vol. 133, pp. 112–121, jan. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.09.008.
- [66] V. Guillard, A. Chevillard, E. Gastaldi, N. Gontard, e H. Angellier-Coussy, «Water transport mechanisms in wheat gluten based (nano)composite materials», *European Polymer Journal*, vol. 49, n.º 6, pp. 1337–1346, jun. 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.02.035.
- [67] P.-Y. Le Gac, M. Arhant, M. Le Gall, e P. Davies, «Yield stress changes induced by water in polyamide 6: Characterization and modeling», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 137, pp. 272–280, mar. 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.02.003.
- [68] Y. Takeshita, E. Becker, S. Sakata, T. Miwa, e T. Sawada, «States of water absorbed in water-borne urethane/epoxy coatings», *Polymer*, vol. 55, n.º 10, pp. 2505–2513, mai. 2014, doi: 10.1016/j.polymer.2014.03.027.
- [69] J. Mijović e H. Zhang, «Molecular Dynamics Simulation Study of Motions and Interactions of Water in a Polymer Network», *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n.º 8, pp. 2557–2563, fev. 2004, doi: 10.1021/jp036181j.
- [70] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, e M. E. R. Shanahan, «Free/bound water absorption in an epoxy adhesive», *Polymer*, vol. 46, n.º 24, pp. 10733–10740, nov. 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.09.008.
- [71] J. Zhou e J. P. Lucas, «Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy», *Polymer*, vol. 40, n.º 20, pp. 5505–5512, set. 1999, doi: 10.1016/S0032-3861(98)00790-3.
- [72] J. Mijović e H. Zhang, «Local Dynamics and Molecular Origin of Polymer Network–Water Interactions as Studied by Broadband Dielectric Relaxation Spectroscopy, FTIR, and Molecular Simulations», *Macromolecules*, vol. 36, n.º 4, pp. 1279–1288, fev. 2003, doi: 10.1021/ma021568q.
- [73] R. D. Guha, O. Idolor, e L. Grace, «An atomistic simulation study investigating the effect of varying network structure and polarity in a moisture contaminated epoxy network», *Computational Materials Science*, vol. 179, p. 109683, jun. 2020, doi: 10.1016/j.commatsci.2020.109683.
- [74] P. Musto, G. Ragosta, e L. Mascia, «Vibrational Spectroscopy Evidence for the Dual Nature of Water Sorbed into Epoxy Resins», *Chemistry of Materials - CHEM MATER*, vol. 12, abr. 2000, doi: 10.1021/cm9906809.
- [75] A. B. Maslinda, M. S. Abdul Majid, M. J. M. Ridzuan, M. Afendi, e A. G. Gibson, «Effect of water absorption on the mechanical properties of hybrid interwoven cellulosic-cellulosic fibre reinforced epoxy composites», *Composite Structures*, vol. 167, pp. 227–237, mai. 2017, doi: 10.1016/j.compstruct.2017.02.023.
- [76] S. Vats, D. Jain, e T. Kumar Bera, «Moisture Diffusion along the Layered Fibre Matrix Composites with Different Fibre Orientations», *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, n.º 9, Part 3, pp. 19963–19968, jan. 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.06.362.
- [77] T. A. Collings e D. E. W. Stone, «Hygrothermal effects in CFRP laminates: Strains induced by temperature and moisture», *Composites*, vol. 16, n.º 4, pp. 307–316, out. 1985, doi: 10.1016/0010-4361(85)90283-6.

- [78] I. Nishizaki e S. Meiarashi, «Long-Term Deterioration of GFRP in Water and Moist Environment», *Journal of Composites for Construction - J COMPOS CONSTR*, vol. 6, fev. 2002, doi: 10.1061/(ASCE)1090-0268(2002)6:1(21).
- [79] Shreepannaga, M. Vijaya Kini, e D. Pai, «The Ageing Effect on Static and Dynamic Mechanical Properties of Fibre Reinforced Polymer Composites under Marine Environment- A Review», *Materials Today: Proceedings*, vol. 52, pp. 689–696, jan. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.10.084.
- [80] P. P. Das, V. Vadlamudi, e R. Raihan, «Dielectric state variables as qualitative indicators of moisture absorption-caused mechanical property degradation in GFRP composite structures», *Composites Part C: Open Access*, vol. 9, p. 100295, out. 2022, doi: 10.1016/j.jcomc.2022.100295.
- [81] D. Jia, Q. Guo, J. Mao, J. Lv, e Z. Yang, «Durability of glass fibre-reinforced polymer (GFRP) bars embedded in concrete under various environments. I: Experiments and analysis», *Composite Structures*, vol. 234, p. 111687, fev. 2020, doi: 10.1016/j.compstruct.2019.111687.

## ANEXOS

### Anexo A – Medições gravimétricas dos provetes

Provete	Massa em 0 semanas [g]	Massa em 2 semanas [g]	Massa em 4 semanas [g]	Massa em 6 semanas [g]	Massa em 8 semanas [g]
A1	18,3906				
A2	18,7982	18,878			
A3	15,5151	15,596			
A4	18,1207		18,293		
A5	18,4326		18,567		
A6	18,6113			18,758	
A7	18,7718			18,933	
A8	19,6145				19,759
A9	18,0112				18,192

Provete	Massa em 0 semanas [g]	Massa em 2 semanas [g]	Massa em 4 semanas [g]	Massa em 6 semanas [g]	Massa em 8 semanas [g]
B1	16,2282				
B2	16,2902	16,372			
B3	17,1833	17,271			
B4	16,5166		16,62		
B5	16,2051		16,317		
B6	20,5325			20,713	
B7	15,1987			15,304	
B8	15,4136				15,538
B9	16,5976				16,727

Provete	Massa em 0 semanas [g]	Massa em 2 semanas [g]	Massa em 4 semanas [g]	Massa em 6 semanas [g]	Massa em 8 semanas [g]
C1	16,4412				
C2	17,0917	17,136			
C3	17,7308	17,777			
C4	16,3385		16,427		
C5	17,2216		17,301		
C6	17,7535			17,842	
C7	18,5771			18,669	
C8	16,8448				16,942
C9	17,0436				17,143

Provete	Massa em 0 semanas [g]	Massa em 2 semanas [g]	Massa em 4 semanas [g]	Massa em 6 semanas [g]	Massa em 8 semanas [g]
D1	13,1129				
D2	12,6104	12,64			
D3	13,0264	13,066			
D4	13,3803		13,429		
D5	12,8447		12,892		
D6	14,092			14,148	
D7	14,2096			14,273	
D8	13,6624				13,721
D9	13,5574				13,613

## Anexo B – Medições dos provetes

Provete	Espessura [mm]	Largura [mm]	S0 [mm <sup>2</sup> ]
A1	3,03	19,53	59,25
A2	3,28	19,45	63,86
A3	3,07	17,37	53,26
A4	3,22	19,20	61,76
A5	3,32	18,98	62,96
A6	3,30	18,83	62,15
A7	3,25	19,45	63,21
A8	3,25	19,70	64,03
A9	3,25	20,07	65,22

Provete	Espessura [mm]	Largura [mm]	S0 [mm <sup>2</sup> ]
B1	2,52	18,55	46,68
B2	2,38	18,85	44,93
B3	2,43	19,72	47,98
B4	2,43	19,47	47,37
B5	2,48	19,22	47,72
B6	2,35	24,27	57,03
B7	2,33	19,30	45,03
B8	2,35	19,02	44,69
B9	2,38	19,85	47,31

---

Provete	Espessura [mm]	Largura [mm]	S0 [mm <sup>2</sup> ]
C1	2,62	19,85	51,94
C2	2,63	19,67	51,79
C3	2,63	19,78	52,10
C4	2,52	20,17	50,75
C5	2,60	20,08	52,22
C6	2,67	19,97	53,24
C7	2,68	20,90	56,08
C8	2,70	19,10	51,57
C9	2,63	19,43	51,17

Provete	Espessura [mm]	Largura [mm]	S0 [mm <sup>2</sup> ]
D1	1,80	18,82	51,94
D2	1,78	18,12	51,79
D3	1,77	19,32	52,10
D4	1,88	19,38	50,75
D5	1,78	18,65	52,22
D6	1,82	20,20	53,24
D7	1,82	20,13	56,08
D8	1,80	19,33	51,57
D9	1,80	19,25	51,17

---

## **Anexo C - ASTM D5229**



# Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D5229/D5229M; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

*This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.*

## INTRODUCTION

Consistent evaluation and comparison of the response of polymer matrix composites to moisture absorption can only be performed when the material has been brought to a uniform through-the-thickness moisture profile. The procedures described in Test Method **D570** and Practices **D618** do not guarantee moisture equilibrium of the material. A similar, but more rigorous, procedure for conditioning to equilibrium is described by this test method, which can also be used with fluid moisture other than water, and which, additionally, can provide the moisture absorption properties necessary for the analysis of single-phase Fickian moisture diffusion within such materials.

### 1. Scope

1.1 This test method covers a procedure for the determination of moisture absorption or desorption properties in the through-the-thickness direction for single-phase Fickian solid materials in flat or curved panel form. Also covered are procedures for conditioning test coupons prior to use in other test methods; either to an essentially moisture-free state, to equilibrium in a standard laboratory atmosphere environment, or to equilibrium in a non-laboratory environment. Also included are procedures for determining the moisture loss during elevated temperature testing, as well as moisture loss resulting from thermal exposure after removal from the conditioning environment, such as during strain gage bonding. While intended primarily for laminated polymer matrix composite materials, these procedures are also applicable to other materials that satisfy the assumptions of **1.2**.

1.2 The calculation of the through-the-thickness moisture diffusivity constant in Procedure A assumes a single-phase Fickian material with constant moisture absorption properties through the thickness of the specimen. The validity of the equations used in Procedure A for evaluating the moisture diffusivity constant in a material of previously unknown moisture absorption behavior is uncertain prior to the test, as the test results themselves determine if the material follows the

single-phase Fickian diffusion model. A reinforced polymer matrix composite material tested below its glass-transition temperature typically meets this requirement, although two-phase matrices such as toughened epoxies may require a multi-phase moisture absorption model. While the test procedures themselves may be used for multi-phase materials, the calculations used to determine the moisture diffusivity constant in Procedure A are applicable only to single-phase materials. Other examples of materials and test conditions that may not meet the requirements are discussed in Section **6**.

1.3 The evaluation by Procedure A of the moisture equilibrium content material property does not assume, and is therefore not limited to, single-phase Fickian diffusion behavior.

1.4 The procedures used by this test method may be performed, and the resulting data reduced, by suitable automatic equipment.

1.5 This test method is consistent with the recommendations of CMH-17 Rev G **(1)**,<sup>2</sup> which describes the desirable attributes of a conditioning and moisture property determination procedure.

1.6 The values stated in either SI units or inch-pound units are to be regarded separately as standard. The values stated in each system are not exact equivalents; therefore, each system must be used independently of the other. Combining values from the two systems may result in nonconformance with the standard.

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee **D30** on Composite Materials and is the direct responsibility of Subcommittee **D30.04** on Lamina and Laminate Test Methods.

Current edition approved Feb. 1, 2012. Published June 2012. Originally approved in 1992. Last previous edition approved in 2010 as D5229/D5229M – 92 (2010). DOI: 10.1520/D5229\_D5229M-12.

<sup>2</sup> The boldface numbers in parentheses refer to the list of references at the end of this standard.

1.6.1 Within the text the inch-pound units are shown in brackets.

1.7 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

## 2. Referenced Documents

### 2.1 ASTM Standards:<sup>3</sup>

- D570 Test Method for Water Absorption of Plastics
- D618 Practice for Conditioning Plastics for Testing
- D792 Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement
- D883 Terminology Relating to Plastics
- D2584 Test Method for Ignition Loss of Cured Reinforced Resins
- D2734 Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics
- D3171 Test Methods for Constituent Content of Composite Materials
- D3878 Terminology for Composite Materials

### 2.2 Military Standard:

- MIL-B-131 Barrier Materials, Watervaporproof, Greaseproof, Flexible, Heat-Sealable<sup>4</sup>

## 3. Terminology

### 3.1 Definitions:

3.1.1 Terminology **D3878** defines terms relating to high-modulus fibers and their composites. Terminology **D883** defines terms relating to plastics. In the event of a conflict between terms, Terminology **D3878** shall have precedence over the other terminology standards.

### 3.2 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.2.1 If the term represents a physical quantity, its analytical dimensions are stated immediately following the term (or letter symbol) in fundamental dimension form, using the following ASTM standard symbology for fundamental dimensions, shown within square brackets:  $[M]$  for mass,  $[L]$  for length,  $[T]$  for time,  $[Θ]$  for thermodynamic temperature, and  $[nd]$  for non-dimensional quantities. Use of these symbols is restricted to analytical dimensions when used within square brackets, as the symbols may have other definitions when used without the brackets.

3.2.2 *accuracy criterion, n*—the maximum amount of change in average moisture content for a test coupon, over the span of the reference time period, which is allowable for the establishment of effective moisture equilibrium. (See also *average moisture content*, *moisture equilibrium*, and *reference time period*.)

3.2.3 *average moisture content, M (%)*, *n*—the average amount of absorbed moisture in a material, taken as the ratio of

the mass of the moisture in the material to the mass of the oven-dry material and expressed as a percentage, as follows:

$$M, \% = \frac{W_i - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

where:

$W_i$  = current specimen mass, g, and

$W_o$  = oven-dry specimen mass, g.

(See also *oven-dry*.)

3.2.4 *Fickian diffusion, n*—a model of material moisture absorption and desorption that follows Fick's second law, as follows in one-dimension:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

3.2.5 *glass transition temperature, T<sub>g</sub>[Θ]*, *n*—the approximate midpoint of the temperature range over which a reversible change takes place between a viscous or rubbery condition and a hard, relatively brittle condition, in an amorphous polymer, or in amorphous regions of a partially crystalline polymer.

3.2.5.1 *Discussion*—The glass transition temperature of many polymer matrix composites is lowered by the presence of absorbed moisture.

3.2.6 *moisture, n*—liquid (water, jet fuel, salt water, or any other liquid) that is either diffused in relatively small quantity and dispersed through a gas as a vapor, condensed on a surface as visible dew, or present in quantity sufficient for immersion of an object.

3.2.6.1 *Discussion*—The dictionary definition of moisture for this test method is extended to include not only the vapor of a liquid and its condensate, but the liquid itself in large quantities, as for immersion.

3.2.7 *moisture concentration, c [ML<sup>-3</sup>]*, *n*—the absolute amount of absorbed moisture in a material expressed as the mass of moisture per unit volume.

3.2.8 *moisture diffusivity constant, D<sub>z</sub> [L<sup>2</sup>T<sup>-1</sup>]*, *n*—the property of a material that describes the rate at which the material absorbs or desorbs moisture.

3.2.8.1 *Discussion*—In Fickian materials this property is relatively independent of the moisture exposure level (and thus the moisture equilibrium content material property). However, the moisture diffusivity constant is strongly influenced by temperature. Moisture diffusivity can be anisotropic; the subscript *z* indicates the value in the through-the-thickness direction for anisotropic diffusion behavior.

3.2.9 *moisture equilibrium, n*—the condition reached by a material when there is essentially no further change in its average moisture content with the surrounding environment. Moisture equilibrium can be either *absolute* or *effective*. Absolute moisture equilibrium requires no measurable change in moisture content, while effective moisture equilibrium allows a specified small change in the average moisture content of a material (the accuracy criterion) over a specified time span (the reference time period). (See also *accuracy criterion*, *average moisture content*, and *reference time period*.)

<sup>3</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

<sup>4</sup> Available from Standardization Documents Order Desk, DODSSP, Bldg. 4, Section D, 700 Robbins Ave., Philadelphia, PA 19111-5098, <http://dodssp.daps.dla.mil>.

3.2.9.1 *Discussion*—Effective moisture equilibrium is a satisfactory definition for most engineering applications. Unless otherwise specified, references to moisture equilibrium in this test method mean effective moisture equilibrium, as quantified in section 10.2. Moisture equilibrium can also be either *static*, when there is no moisture transport at all across the surfaces, or *dynamic*, when moisture transport exists, but the net sum for the material is zero. This test method is not capable of discerning between these two types of moisture equilibrium.

3.2.10 *moisture equilibrium content,  $M_m$  (%)*,  $n$ —the maximum amount of absorbed moisture that a material can contain at moisture equilibrium for a given moisture exposure level, expressed as a percent of dry material mass. (See also *moisture saturation content*.)

3.2.10.1 *Discussion*—In polymer matrix composites, this property is relatively independent of temperature (and thus the moisture diffusivity constant material property), but it is a function of the moisture exposure level. For the purposes of this test method  $M_m$  is assumed to be equivalent to the average moisture content at effective moisture equilibrium,  $M_f$ .

3.2.11 *moisture exposure level,  $n$* —a measure or description of the severity of a conditioning environment in terms of the amount of liquid or vapor present. (See also *moisture* and *relative vapor level*.)

3.2.12 *moisture saturation content,  $n$* —the moisture equilibrium content at the maximum possible moisture exposure level, wherein the material contains the greatest possible amount of absorbed moisture. (See also *moisture equilibrium content*.)

3.2.13 *oven-dry,  $n$* —the condition of a material that has been dried in accordance with Procedure D of this test method until moisture equilibrium is achieved.

3.2.14 *reference time period,  $n$* —the time interval for mass measurement used to define effective moisture equilibrium in a material. (See also *accuracy criterion*, *average moisture content*, and *moisture equilibrium*.)

3.2.14.1 *Discussion*—A small change in the average moisture content (the accuracy criterion) for a material during the reference time period indicates effective moisture equilibrium.

3.2.15 *relative vapor level (%)*,  $n$ —the ratio of the pressure of a vapor present to the pressure of the saturated vapor, at the same temperature, expressed as a percent. Applicable only to the gaseous form of a fluid. When the vapor is water vapor the term is called *relative humidity*. (See also *moisture exposure level*.)

3.2.16 *standard laboratory atmosphere,  $n$* —an atmosphere (environment) having a temperature of  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  [ $73.4 \pm 3.6^\circ\text{F}$ ] and a relative humidity of  $50 \pm 10\%$ .

3.2.17 *standard conditioned specimen,  $n$* —the material condition of a test coupon that has reached effective moisture equilibrium at a nominal relative humidity of 50% (considered to be a standard laboratory environment) in accordance with Procedure C of this test method.

3.2.18 *test temperature,  $n$* —the environmental temperature used in Procedures A-E, Y, Z.

3.2.18.1 *Discussion*—This is distinguished, for the purposes

of this test method, from the environmental temperature used during any subsequent material evaluation testing.

3.2.19 *traveler coupon,  $n$* —a surrogate coupon of the same material and thickness, and of appropriate size (but without tabs) that is used in a conditioning procedure to determine moisture content for specimen configurations (such as a tabbed mechanical coupon, or a coupon that does not meet the minimum mass requirement) that cannot otherwise be properly measured by this test method.

3.3 *Symbols:*

3.3.1  $c$ —moisture concentration.

3.3.2  $D_z$ —moisture diffusivity constant in the through-the-thickness direction.

3.3.3  $G(T,t)$ —moisture absorption or desorption function for materials that follow Fickian diffusion.

3.3.4  $h$ —thickness of a material panel or plate in the through-the-thickness direction for double-sided moisture exposure.

3.3.5  $M$ —average moisture content of a material. The following subscripts denote the average moisture content for specific conditions:

$M_b$ , the average moisture content at a baseline time;

$M_e$ , the average moisture content at establishment of effective moisture equilibrium;

$M_{ed}$ , the average moisture content at establishment of effective moisture equilibrium as a delta from the average moisture content at a baseline time;

$M_{ev}$ , the average moisture content at establishment of effective moisture equilibrium as a total value from the condition of zero moisture content;

$M_f$ , the final moisture content at the end of conditioning for a fixed time;

$M_i$ , the average moisture content at a given time;

$M_{i-1}$ , the average moisture content at the previous time;

$M_L$ , the moisture loss from the state of effective equilibrium due to subsequent heating; and

$M_m$ , the moisture equilibrium content that is reached when a uniform through-the-thickness moisture profile occurs for a given temperature and moisture exposure level.

3.3.5.1 *Discussion*—Procedures A-H of this test method condition specimens to  $M_e$ . Except for the use of a thin specimen in Procedure A, conditioning specimens to  $M_m$  is generally not practical. See also the discussion in [Appendix X2](#).

3.3.6  $t$ —time.

3.3.7  $t_m$ —the maximum time required for a material to reach moisture equilibrium under specified conditions of temperature and initial moisture content.

3.3.8  $T_g$ —glass transition temperature.

3.3.9  $w$ —the width of a nominally square moisture absorption test coupon.

3.3.10  $W$ —the mass of a test coupon. The following subscripts are used to denote the mass of a test coupon for specific conditions:

$W_b$ , the mass at the baseline time;

$W_i$ , the mass at a given time;  
and  $W_{i-1}$ , the mass at the previous time.

3.3.11  $z$ —the coordinate axis in the through-the-thickness direction for a plate or panel.

#### 4. Summary of Test Method

4.1 This is a gravimetric test method that monitors the change over time to the average moisture content of a material specimen by measuring the total mass change of coupons that are exposed on two sides to a specified environment. There are a number of test procedures described by this test method.

4.1.1 Procedure A covers the determination of the two Fickian moisture diffusion material properties, the moisture diffusivity constant and the moisture equilibrium content. The other procedures cover material conditioning to a specific moisture environment.

4.1.2 Procedure B covers non-ambient moisture conditioning of material coupons at a prescribed constant conditioning environment prior to other types of testing. Sub-procedure codes are used to specify the conditioning environment, conditioning time, and mass change monitoring procedure.

4.1.3 Procedure C covers the ambient conditioning of material coupons to a nominal relative humidity level of 50 %, prior to other types of testing.

4.1.4 Procedure D covers the conditioning (drying) of material coupons to an essentially moisture-free condition.

4.1.5 Procedure E covers conditioning in two or more sequential steps using Procedure Bxxx.

4.1.6 Procedure Y covers the determination of the amount of moisture loss in conditioned material coupons when removed from the conditioning environment (such as due to heating during cure of strain gages).

4.1.7 Procedure Z covers the determination of the amount of moisture loss in conditioned material coupons due to heating to the mechanical test temperature and holding at the test temperature for the duration of the mechanical test.

4.2 In Procedure A, the percent moisture mass gain versus time is monitored for thin material specimen(s) that are maintained in a steady-state environment at a known temperature and moisture exposure level until the material reaches effective moisture equilibrium, and thick material specimen(s) that are maintained in a steady-state environment at a known temperature and moisture exposure level until the material is conditioned past the point of linear moisture gain. From the data obtained from these two specimen thicknesses, the moisture equilibrium content,  $M_m$ , and the one-dimensional moisture absorption rate of the coupon may be determined and the through-the-thickness moisture diffusivity constant,  $D_z$ , calculated.

4.3 In Procedure B, a general test coupon (not necessarily the coupon of Procedure A) is maintained, similarly to Procedure A, in a steady-state environment at specified temperature and environmental exposure levels until the material reaches effective moisture equilibrium.

4.4 In Procedure C, a general test coupon is maintained in a steady-state environment at a specified temperature and a relative humidity of 50 % until the material reaches effective moisture equilibrium.

4.5 In Procedure D, a general test coupon is maintained in an air-circulating oven at a prescribed elevated temperature environment until effective moisture equilibrium is reached.

4.6 In Procedure E, a general test coupon is conditioned in two or more sequential non-ambient steady-state environments.

4.7 In Procedure Y, a general test coupon is first conditioned to equilibrium using Procedure B, then is exposed to room temperature ambient followed by an elevated temperature for defined times, then again conditioned to equilibrium.

4.8 In Procedure Z, a general test coupon is first conditioned to equilibrium using Procedure B, then is exposed to the same testing environment (nominal ramp and soak time and an additional hold time to mimic the test time) as the specimens they represent.

#### 5. Significance and Use

5.1 Procedure A is designed to produce moisture diffusion material property data that may be used as follows:

5.1.1 To determine approximate exposure times for coupon conditioning in Procedures B-E, Y, Z;

5.1.2 As input to moisture prediction analysis computer codes; or

5.1.3 For making qualitative decisions on material selection or performance under environmental exposure to various forms of moisture.

5.2 Procedures B-E are designed to condition test coupons to a specified environmental condition or equilibrium state prior to other material property testing (including but not limited to mechanical testing).

5.3 Procedures Y-Z are designed to determine the loss of moisture content due to removal of a test coupon from the conditioning chamber (such as for strain gage bonding) or due to heating of the test coupon prior to and during mechanical loading.

5.4 A single pair of tests on thin and thick specimens using Procedure A provides the moisture diffusivity constant,  $D_z$ , and the moisture equilibrium content,  $M_m$ , at the given moisture exposure level and temperature. Multiple tests at differing temperatures are required to establish the dependence of  $D_z$  on temperature. Multiple tests at differing moisture exposure levels are required to establish the dependence of  $M_m$  on moisture exposure level.

NOTE 1—For many polymer matrix composites the moisture diffusivity is usually only weakly related to relative humidity and is often assumed to be a function only of temperature, usually following an Arrhenius-type exponential relation with inverse absolute temperature. For many of these materials, moisture equilibrium content is only weakly related to temperature and is usually assumed to be a function only of relative humidity. (1)

5.5 Vapor-exposure testing shall be used to condition the specimen when the in-service environmental condition is a vapor such as humid air. Immersion in a liquid bath should be used to simulate vapor exposure only when *apparent* absorption properties are desired for qualitative purposes. Properties determined in the latter manner shall be reported as *apparent* properties.

NOTE 2—For many polymer matrix composites the moisture absorption

properties under atmospheric humid conditions are generally not equivalent to exposure either to liquid immersion or to pressurized steam. These latter environments may have different material diffusion characteristics.

## 6. Interferences

6.1 The calculation of the through-the-thickness moisture diffusivity constant in Procedure A assumes a single-phase Fickian material that possess constant moisture diffusivity properties through the thickness of the specimen. The validity of Procedure A for evaluating the moisture diffusivity constant in a material of previously unknown moisture absorption behavior will be uncertain prior to the test, as the test results themselves determine whether the material follows the single-phase Fickian diffusion model. As discussed by Shirrell (2), previous investigators have shown that for diffusion to be rigorously classified as Fickian it must satisfy the following three conditions:

6.1.1 Both absorption and desorption curves must be essentially linear up to 60 % of  $M_m$ ;

6.1.2 Beyond the initially linear portion, both absorption and desorption curves must be concave to the abscissa axis until  $M_m$  is reached; and

6.1.3 For the same environmental exposures, absorption curves resulting from different specimen thicknesses of the same material must be essentially super-imposable if each curve is plotted in the form of a normalized sorption curve in which the abscissa is  $\sqrt{\text{time}/h}$ , instead of  $\sqrt{\text{time}}$ .

6.2 These conditions are rigorous, and may not be fully met by many engineering materials. In fact these conditions may be difficult to experimentally verify for certain materials, and for this reason the decision on how rigorously these conditions must be met for a given test material is left to the user. For example, a severe complete absorption/desorption cycle may cause damage to a given material, causing cracking and providing a non-Fickian diffusion path, making evaluation of these conditions impossible.

6.3 However, there are a number of material forms or test conditions that are known to have the potential to violate one or more of the assumptions used by this test method, or to potentially cause non-Fickian material behavior. Many of these issues are discussed by several of the papers in ASTM STP 658 (3) or in the paper by Blikstad et al (4). They include:

6.3.1 Materials with fibers that are distributed in three dimensions, and that affect the moisture diffusion mechanism by means such as wicking along the fiber/matrix interface, such as: materials stitched through-the-thickness, or, some injection-molded materials;

6.3.2 Materials with a significant amount of surface cracking;

6.3.3 Material systems that have been shown to behave in a non-Fickian manner, or that have multi-phase moisture diffusion mechanisms as discussed by Bonniau and Bunsell (5);

6.3.4 Material systems that are known to have a moisture diffusivity constant that is strongly dependent upon moisture concentration;

6.3.5 Material systems that are known to have a moisture diffusivity constant that is significantly time-dependent;

6.3.6 Material systems that are known to have a moisture diffusivity constant that is significantly stress-dependent, and that are used in a laminate containing significant amounts of residual stress;

6.3.7 Material systems containing an abnormal amount of voids (porosity), or with a non-uniform void distribution, as discussed by Harper et al (6); Moisture (in liquid or gaseous form) can fill the voids resulting in an incorrect measurement of the amount of moisture absorbed into the material, and can result in removal of specimens from the conditioning environment at a premature time;

6.3.8 Test apparatus that produces a significant temperature gradient in the specimen, either through-the-thickness or in-plane, as the material moisture diffusion constant is generally a strong function of temperature; or

6.3.9 Testing above the glass transition temperature of any constituent or phase-component within the composite material, which generally results in non-Fickian or multiphase moisture diffusion behavior, or both;

6.3.10 Materials that lose mass during moisture conditioning (e.g., materials that have water or fluid soluble components);

6.3.11 Materials that advance their cure state during exposure to water or water vapor (e.g., some phenolic resins).

6.4 For materials with a very high moisture diffusion rate, a low moisture equilibrium content, or both, the time scales required for periodic weighings may be very short (on the order of minutes or hours) and extreme care must be taken with the mass measurements and with the calibration and control of the environmental chamber, in order to avoid large measurement errors. The most convenient solution for reducing the test sensitivity of these materials is to simply increase the thickness of the test specimen.

6.5 The definition of effective equilibrium allows for a small continual increase in moisture absorption at test termination. Consequently the moisture content of the conditioned coupons may not be truly representative of the effects of long term exposure. Examples of materials that may exhibit significant continual moisture uptake after effective equilibrium include those with excessive porosity, concentrated resin pockets, and wrinkled fibers. If prolonged exposure is a concern, conditioning to a real world exposure lifetime is recommended, or at least moisture uptake should be interrogated in a timeframe significantly after reaching effective equilibrium, as defined in this standard.

## 7. Apparatus

7.1 *Balance*—An analytical balance is required that shall be capable of the appropriate accuracy shown in Table 1.

NOTE 3—These accuracy requirements are derived from the definition of effective moisture equilibrium (Eq 6) and the specimen mass of , as discussed in X2.10.

**TABLE 1 Balance Accuracy**

Specimen Mass, g	Balance Accuracy Requirement, mg
≥5 but <50	0.1
≥50	1.0

**7.2 Oven or Vacuum Drying Chamber**—An air-circulating oven is required that shall be capable of maintaining the required temperatures to within  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  [ $\pm 5^{\circ}\text{F}$ ]. A vacuum drying chamber or a vacuum oven may also be used.

**7.3 Conditioning Chamber**—A conditioning chamber is required that shall be capable of maintaining the required temperature to within  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  [ $\pm 5^{\circ}\text{F}$ ]. The chamber shall be monitored either on an automated continuous basis or on a manual basis at regular intervals. The chamber shall consist of either of the following:

**7.3.1 For Absorption by Vapor Exposure**—A temperature and vapor-level controlled vapor exposure chamber that is capable of maintaining the required relative vapor level to within  $\pm 3\%$ , or

**7.3.2 For Absorption by Liquid Immersion**—A temperature-controlled liquid bath.

**NOTE 4**—While many newer models have solid-state controls, a great many environmental chambers control the chamber humidity via monitoring of “dry-bulb” (actual) and “wet-bulb” (moisture depressed) temperatures, which are converted to equivalent relative humidity via a table or algorithm supplied by the manufacturer. The ability of these chambers to control relative humidity is dependent on the accuracy of the thermometer readings. Particularly important in these chambers is regular cleaning of the water reservoir, replacement of the wick, and maintenance of a proper contact between the wick and the wet-bulb thermometer. Chambers that control the dry-bulb temperature and the differential between the dry-bulb and wet-bulb temperatures generally have improved control of chamber relative humidity over those that control the dry-bulb and wet-bulb temperatures.

**NOTE 5**—Since loss of the water supply to a humidity chamber results in the conditioning environment changing to a drying condition with often a significant delay to the desired moisture conditioning, the use of a real time power and water supply monitoring and alarm system for the chamber is recommended. The alarm system should be able to contact off-site lab personnel in the event of an anomaly. A further recommendation is to use a system to shut off the chamber heat when a water supply or humidity fault is detected.

**7.4 Micrometers**—A 5 mm [0.2 in.] nominal diameter double-ball micrometer, accurate to 0.1 % of the specimen thickness, shall be used to measure the thickness of the specimen. For typical coupon dimensions an accuracy of  $\pm 2.5\ \mu\text{m}$  [ $\pm 0.0001\ \text{in.}$ ] is adequate. A 5 mm [0.2 in.] nominal diameter flat-flat micrometer or caliper, accurate to within  $\pm 25\ \mu\text{m}$  [ $\pm 0.001\ \text{in.}$ ], shall be used to measure the length and width of the specimen.

**7.5 Desiccator**—A clean, dry desiccator in which specimens being oven-dried shall be brought to laboratory temperature following removal of the specimens from the oven.

**7.6 Specimen Bag**—A sealable, flexible, moisture-proof bag (or other suitable sealable container) made of material suitable for exposure to specimens that have been removed from the conditioning chamber for cooling prior to weighing. Bags that meet the requirements of MIL-B-131 have been found satisfactory for use in standard applications.

**7.7 Absorbent Cloth**—Clean, non-linting absorbent cloth for use in wiping exuded or condensed moisture from test specimens.

**7.8 Gloves**—Clean, non-linting gloves for use when handling specimens.

## 8. Test Specimen

### 8.1 Sampling of Test Specimens:

**8.1.1 Procedure A**—test a minimum of one “thin” coupon and one “thick” coupon. Testing of three (3) replicates of each coupon thickness is recommended when sufficient material is available.

**8.1.2 Procedures B-E**—when a group of test specimens of the same material and thickness for subsequent material evaluation are to be conditioned at the same time, and periodic weighing of the specimens is required by the procedure, a minimum of three (3) specimens or three traveler coupons from the group shall be weighed. See for a discussion of when traveler coupons should be used. If the group of test specimens are not “dried” prior to moisture conditioning, the initial moisture content,  $M_b$ , of the material prior to conditioning may be determined by either (a) drying the traveler coupons using Procedure D after moisture conditioning has been completed, (b) drying using Procedure D an additional three traveler coupons, or (c) if the material diffusivity constant and effective moisture equilibrium content are known, by using the procedures in [Appendix X3](#).

**NOTE 6**—In some cases the “dry” weight prior to moisture conditioning to equilibrium may not be equal to the “dry” weight when subsequently dried after moisture conditioning (see [Section 6](#)) in which case (a) and (b) above may not be equivalent. If this situation is suspected and determination of an accurate initial moisture content is required, then tests using both approaches are recommended.

**8.1.3 Procedure Y**—In cases where specimens are required to be removed from the conditioning environment prior to testing (such as the case where elevated temperature testing requires the use of high temperature cures ( $190^{\circ}\text{C}$  [ $375^{\circ}\text{F}$ ]) for the strain gage adhesive and the strain gages are bonded after moisture conditioning), the loss of moisture during the time out of the conditioning environment should be quantified by a minimum of three (3) “moisture loss” specimens that represent each material and laminate thickness. Mechanical test specimens should be re-conditioned for the re-conditioning time duration determined by the “moisture loss” specimens.

**8.1.4 Procedure Z**—The moisture loss during testing at elevated temperatures should be quantified by a minimum of three (3) “moisture loss” specimens that represent each: material, laminate thickness, hot/wet specimen geometry (width and length), and test temperature. Separate moisture loss specimens shall be used for fixtured and non-fixtured specimens with the same dimensions. Moisture loss specimens are not required to be tabbed or notched, even if the specimens they represent are tabbed or notched. When simulating tabbed specimens, the moisture loss specimens may be gripped using un-bonded, simulated tabs to prevent specimen damage and mimic heat transfer through tabs into grips.

### 8.2 Test Specimen Geometry:

**8.2.1 Summary**—The following requirements are summarized in [Table 2](#) for ease of reference.

**8.2.2 Specimen Mass Requirement**—Specimens (including travelers) shall have a mass of at least 5.0 g (see [X2.10](#)). Specimen mass affects the balance accuracy requirement established in [7.1](#).



TABLE 2 Summary of Specimen Geometry Requirements

Property Testing Procedure A—Thick Specimen	Conditioning Procedures B-Z
<p><i>Known Reference Time Period:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Determine the maximum thickness from <math>h = \sqrt{D_z t / 0.04}</math>. If a thicker specimen is required then the reference time period must be changed. This equation is valid for the 0.02% moisture change criteria in 10.2; if a different value for effective equilibrium moisture change is used, see 10.1.8 and Appendix X2.</li> <li>Determine the plate size from either Eq 2 (non-sealed edges) or (2) (sealed edges).</li> <li>Estimate the specimen mass from <math>Mass = w^2 \times h \times density</math>. The specimen mass shall be <math>\geq 5</math> g. If the estimated mass is too small then the plate size must be increased (or the specimen made thicker and the reference time period correspondingly increased).</li> </ol> <p><i>Known Specimen Thickness:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Determine the reference time period from . If the value so determined is unacceptable then the specimen thickness must be changed.</li> <li>Determine the plate size from either Eq 2 (non-sealed edges) or (2) (sealed edges).</li> <li>Estimate the specimen mass from <math>Mass = w^2 \times h \times density</math>. The specimen mass shall be <math>\geq 5</math> g. If the estimated mass is too small then the plate size must be increased (or the specimen made thicker and the reference time period correspondingly increased).</li> </ol>	<p><i>Known Specimen Thickness:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Determine the reference time period from . If this is unacceptable then the specimen thickness must be changed.</li> <li>Estimate the specimen mass from the material density, known thickness, and the configuration. Specimen mass shall be <math>\geq 5</math> g. If the estimated mass is too small, or the specimen has attached tabs or other features that violate the assumptions of this test method, then a traveler coupon must be used.</li> </ol>

8.2.3 *Specimen Thickness*—The specimen thickness shall not vary by more than  $\pm 5\%$  over the surface of the specimen and shall comply with and Eq 2, as applicable.

NOTE 7—No minimum specimen thickness is required. However, the specimen thickness has a profound effect on the total time required to reach equilibrium, as well as on the reference time period of . Also, when designing a coupon, consideration should be given to the macrostructure of the composite material in the through-the-thickness direction. If the moisture absorption coupon is substantially thinner than the material in the end-use form, there should be sufficient number of fibers through the thickness that the absorption properties of the material coupon can be considered equivalent to the absorption properties of the same material in a much thicker form, under the same environmental conditions. A thin (even one-ply) laminate, if reinforced by a significant number of fibers that are small in diameter relative to the thickness, could be acceptable if it met the other specimen geometry requirements of . However, a substantially thicker multi-ply laminate, reinforced by fibers having a diameter on the order of the ply thickness, may not be acceptable. A minimum laminate thickness of 10 times the nominal fiber diameter is recommended.

#### 8.2.4 *Specimen Size and Shape For Use With Procedure A:*

8.2.4.1 *Thin Specimen*—Since the purpose of the "thin" test specimen is only for moisture equilibrium content determination, there is no size requirement other than the minimum mass in accordance with 8.2.2.

8.2.4.2 *Thick Specimen*—As edge effects must be minimized in materials with anisotropic moisture diffusivity constants in order to accurately determine the through-thickness diffusion constant, the "thick" test specimen shall consist of either (1) or (2) below. The "thick" test specimen for moisture diffusivity constant determination shall be thick enough such that achieving a moisture content of approximately 70 % of the moisture equilibrium content for the same exposure conditions shall require a minimum of 35 days of exposure (if less time is required then a repeat of the test with a thicker specimen is recommended).(1) A nominally square plate or curved panel with dimensions that satisfy the relation:

$$\frac{w}{h} \geq 100 \quad (2)$$

where:

$w$  = nominal length of one side, mm [in.], and  
 $h$  = nominal thickness, mm [in.].

(2) A  $100 \pm 10$ -mm [ $4.0 \pm 0.5$ -in.] square plate with stainless steel foil bonded to the edges such that moisture absorption through the edges is essentially eliminated. When this specimen is prepared care shall be taken to weigh the coupon both before and after bonding of the foil in order to obtain the mass increase due to the foil and the adhesive. The adhesive used shall be incapable of absorbing sufficient moisture to affect the results.

NOTE 8—A typical "thin" specimen for the carbon/epoxy material described in X2.2 having dimensions of 1 mm [0.040 in.] thick by 100 mm [4 in.] square would have a mass of approximately 18 g. If conditioned at 74°C [170°F] and 90 % relative humidity, use of Eq X1.7 (using an accuracy criteria of 0.02 % and a maximum difference between  $M_m$  and  $M_f$  of 0.02 %) predicts that this specimen would reach equilibrium in approximately 57 days. The minimum reference time period used to test equilibrium is established by as the greater of  $0.04 \text{ h}^2/D_z$  (equal to 44 h) or 24 h; rounding to a practical even time gives a reference period of 2 days. A typical "thick" specimen for the carbon/epoxy material described in X2.2 may have dimensions of 3.0 mm [0.120 in.] thick by 100 mm [4 in.] square with sealed edges, satisfying (2). If conditioned at 74°C [170°F] and 90 % relative humidity, use of Eq X1.7 (using the same criteria) predicts that this specimen would reach 70 % of the effective moisture equilibrium in approximately 38 days.

8.2.5 *Specimen Size and Shape For Use With Procedures B-Z*—The specimen size and shape requirement for Procedure A (8.2.4) is not a requirement for the conditioning procedures (B-Z) of this test method. The coupon size and shape used in Procedures B-Z is normally that required for subsequent material evaluation following conditioning, as long as the coupon meets the mass and thickness requirements of 8.2.2 and 8.2.3. When the coupon is of such type or geometry that the moisture change in the material cannot be properly measured

by weighing the specimen itself, *traveler* coupon(s) of the same material and thickness, and of appropriate size (but without tabs, if present) shall be used to determine moisture equilibrium for the specimens being conditioned. Material evaluation tests that require traveler moisture conditioning coupons include mechanical tests using tabbed coupons, specimens containing fasteners, specimens with strain gages, and test methods using coupons that do not meet the minimum mass requirement for this test method, such as commonly used in thermo-mechanical analysis methods.

**8.2.6 Preparation**—In specimens cut from plates precautions shall be taken to avoid notches, undercuts, rough or uneven surfaces, or delaminations due to inappropriate machining methods. Final dimensions should be obtained by water lubricated precision milling or grinding, or both, or the use of a wet diamond saw. The procedure used shall be reported.

**8.2.7 Labeling**—Label the specimen coupons so as to be distinct from each other in a manner that will both be unaffected by the test and not influence the test. The coupon must be weighed prior to adding the label (see 10.3.5) when using a marking method that adds mass to the coupon. Examples of various marking methods include coded wire overwrap and edge marking.

**NOTE 9**—A coded-wire overwrap is a wire, of a material (such as stainless steel) that is substantially unaffected by the pending environmental exposure. The wire is wrapped around the specimen tightly enough to prevent loss of the wire, but loosely enough that it does not interfere with the absorption process. The wire is coded by various means, including but not limited to tags, notches, knots, or color.

## 9. Calibration of Apparatus

9.1 The accuracy of all measuring equipment shall have certified calibrations that are current at the time of use of the equipment.

## 10. Procedures

### 10.1 Parameters To Be Specified Prior To Test:

10.1.1 The procedure to be used (A-Z), the sub-procedure codes Bxxx when using Procedure B (listed in Table 4), the sequential Procedure B sub-procedure codes when using Procedure E, and whether the specimens shall be dried using Procedure D prior to moisture conditioning. Procedure B sub-procedure codes for some common conditioning methods are listed in Table 3. If Procedure B is specified without a sub-procedure code, then conditioning shall be performed per code BHEE.

**NOTE 10**—If a drying step is included, whether as an initial step prior to moisture conditioning, or as part of an oven-dry experiment, care should be taken to avoid excessively high drying temperatures and high thermal excursions that may induce thermal cracking, oxidation, or mass loss, or combinations of the three in the material.

10.1.2 The density and fiber volume sampling method (required only for Procedure A), coupon geometry, and test method (see Note 11 for guidance).

**NOTE 11**—For many polymer matrix composites the volume percent reinforcement can be determined by one of the matrix digestion procedures of Test Method D3171, or, for certain reinforcement materials such as glass and ceramics, by the matrix burn-off technique of Test Method D2584. Test Methods D2734 describes the limitations and use of the calculations required to approximate the void content in the composite. The void content equations of Test Methods D2734 are applicable to both Test Methods D2584 and D3171. Test Methods D792 can be used to determine specific gravity.

10.1.3 The moisture absorption specimen sampling method, type, and geometry (and travelers, if required), from 8.1.

10.1.4 The balance measurement accuracy, 1.0 mg or 0.1 mg, from 7.1.

10.1.5 Conditioning chamber test temperature (for both the initial drying step, if required, and for the moisture conditioning step(s)).

**NOTE 12**—Maximum test temperatures are recommended for all Procedures in Table 5. Keep the test temperature for any material not listed in

**TABLE 3 Procedure B Sub-Procedure Codes for Common Conditioning Methods**

Procedure Code	Conditioning Method
Procedure BHEP	Non-ambient moisture conditioning in a humidity chamber at a prescribed constant conditioning environment to equilibrium; periodic coupon weighing is required. The default conditioning environment is 70°C [160°F], 85 % RH.
Procedure E (BHVP + BHEP)	Non-ambient moisture conditioning in a humidity chamber for two prescribed constant conditioning environment steps; in step one the conditioning is continued until a specified percentage of equilibrium is reached, then the step conditioning is continued to equilibrium; periodic coupon weighing is required. The default conditioning environment is 70°C [160°F], 95 % RH for step 1 and 70°C [160°F], 85 % RH for step 2.
Procedure BHEE	Non-ambient moisture conditioning in a humidity chamber at a prescribed constant conditioning environment to equilibrium; periodic coupon weighing is not required. The default conditioning environment is 70°C [160°F], 85 % RH.
Procedure BWEP	Non-ambient moisture conditioning in a water immersion tank at a prescribed constant temperature to equilibrium; periodic coupon weighing is required. The default conditioning environment is 70°C [160°F].
Procedure BWFF	Non-ambient moisture conditioning in a water immersion tank at a prescribed constant temperature for a fixed time period. The default conditioning environment is 70°C [160°F].
Procedure BBFF	Non-ambient moisture conditioning in a boiling water immersion tank for a fixed time period.
Procedure BFEP	Non-ambient moisture conditioning in a fluid (other than water) immersion tank at a prescribed constant temperature to equilibrium; periodic coupon weighing is required.
Procedure BFFF	Non-ambient moisture conditioning in a fluid (other than water) immersion tank at a prescribed constant temperature for a fixed time period.
Procedure BGFF	Non-ambient conditioning in a chamber with a specified gas composition environment for a fixed time period.

**TABLE 4 Procedure B Sub-Procedure Codes:  
B(Env)(Time)(Monitoring)**

Environment	Time	Monitoring
H-Humidity	E-To Effective Equilibrium	E-Initial+3 Final Weighings
W-Water	F-Fixed	F-Initial + Final Weighings
B-Boiling water	V-Variable	P-Periodic Weighings
F-Fluid other than water		
G-Gas		

**TABLE 5 Maximum Recommended Test Temperatures**

Polymer Matrix Material	Maximum Recommended Test Temperature, °C [°F]
121°C [250°F] cure epoxies	70 [158]
177°C [350°F] cure epoxies	80 [176]
Other	25 [45] less than wet $T_g$

the table at least 25°C [45°F] below the wet  $T_g$  of the material.

10.1.6 Moisture type (water vapor, liquid water, specified fluid, or specified gas) and moisture exposure level (in terms of relative humidity for water vapor exposure). For gas exposures, the gas components, concentrations, and the pressure level for the conditioning chamber.

NOTE 13—CMH-17 Rev G (1) notes that a worst-case aircraft service water vapor environment is generally considered to be 85 % relative humidity. Two-step accelerated conditioning schemes consisting of 95 to 98 % relative humidity exposure for a period of time followed by additional exposure time at a lower relative humidity level can be used to reduce the conditioning time, as long as equilibrium is reached at the final humidity level. References (7) and (8) discuss methods of accelerated conditioning. Also note that exposure to liquid immersion is not generally equivalent to exposure to an environment of 100 % relative humidity.

10.1.7 Time interval between weighings. Procedure A requires repeated weighings for the determination of the diffusivity constant, which shall be performed within +/- 1 % of the nominal time interval. Procedure BxxP requires periodic weighings at specified intervals. Procedures BxxE, BxxP, C, D, Y, and Z require a final set of three weighings spaced apart by the reference time period. Procedure BxxF only requires a final weighing.

10.1.7.1 Determine the reference time period from Table 6. If the moisture diffusivity constant,  $D_z$ , is known, or if a reasonable value for  $D_z$  can be assumed from past experience, previous testing, data from the literature, or similarity to other known materials, then the minimum length of the reference time period shall be established by use of the YES value from Table 6. If  $D_z$  is unknown then the NO value from Table 6 shall be used. If this required reference time period does not match a reasonable human time schedule for weighing, then a more regular time interval may be adopted and the mass change

**TABLE 6 Establishing the Reference Time Period**

Is $D_z$ Known?	Reference Time Period
Yes	$(0.04 \cdot h^2/D_z)$ seconds
the greater of	{ or
	86 400 seconds (1 day)
where:	
$D_z$ = through-the-thickness moisture diffusivity constant, $\text{mm}^2/\text{s}$ [ $\text{in.}^2/\text{s}$ ]	
$h$ = thickness, $\text{mm}$ [ $\text{in.}$ ]	
No	604 000 seconds (7 days)

requirement (less than 0.02 % mass change over the reference time period in accordance with 10.2) shall be prorated to the adjusted time interval. For example, if a required reference time period for equilibrium is determined to be 115 000 s (32 h), the coupons may be weighed at either 24-h intervals or 48-h intervals, with the mass change requirement adjusted from 0.020 % to either 0.015 % ( $24/32 \times 0.020$ ) or 0.030 % ( $48/32 \times 0.020$ ), respectively.

10.1.8 The average moisture content change percentage for effective equilibrium if different from the standard value of 0.020 % in 10.2. If a different value is specified, then the coefficient in the first row of Table 2 and Table 6 must be recalculated in accordance with X2.4-X2.7.

10.1.9 For Procedure Y, the environmental conditions for the specimen when out of the conditioning chamber (in the case of strain gage bonding specify the room temperature hold time, elevated temperature cure time, and the strain gage cure temperature). Also specify one of Procedures Bxxx, C, or E as the preconditioning step.

10.1.10 For Procedure Z, the ramp time, soak time, test duration time, and the test temperature for the elevated temperature mechanical property tests. Also specify one of Procedures Bxxx, C, or E as the preconditioning step.

10.2 Definition of Effective Moisture Equilibrium—For the purposes of this test method, if not otherwise specified by the test requestor, a material shall be defined to be in a state of effective moisture equilibrium when the average moisture content of the material changes by less than 0.020 % over each of two consecutive reference time period spans, AND examination of the moisture content versus  $\sqrt{\text{time}}$  plot supports the percent change criteria that effective equilibrium is reached (see Note 25). This criteria for change in moisture content over a reference time period can be expressed in several equivalent ways; four equivalent expressions are shown below:

$$|M_i - M_{i-1}| < 0.020 \% \tag{3}$$

or

$$\left| \frac{W_i - W_b}{W_b} - \frac{W_{i-1} - W_b}{W_b} \right| \times 100 < 0.020 \% \tag{4}$$

or

$$\left| \frac{W_i - W_b}{W_b} - \frac{W_{i-1} - W_b}{W_b} \right| < 0.00020 \tag{5}$$

or

$$\left| \frac{W_i - W_{i-1}}{W_b} \right| < 0.00020 \tag{6}$$

where:

- $M$  = specimen average moisture content, %,
- $W$  = specimen mass, g, and the subscripts indicate:
- $i$  = value at current time,
- $i - 1$  = value at previous time, and
- $b$  = value at baseline time.

NOTE 14—The above criterion has been found to provide acceptable conditioning for many polymer composite materials which have moisture equilibrium values of at least 0.5 %. For materials with lower moisture equilibrium values, a tighter moisture content change criteria may be

necessary, along with more accurate mass measurements, to obtain accurate and repeatable conditioning.

### 10.3 General Instructions:

10.3.1 Report any inadvertent deviations from the procedure.

10.3.2 Shield the balance from air drafts and isolate it from vibrations that could affect its accuracy.

10.3.3 Wear clean, non-linting gloves when handling specimens.

10.3.4 Expose both surfaces of the specimen to the test environment. Specimens shall be individually spaced apart to provide adequate air or vapor circulation in drying or vapor exposure environments, and adequate fluid circulation in an immersion bath.

10.3.5 Remember to subtract the mass of any additional material such as wire overwrap label or edge sealant from the mass of the specimen at each time interval weighing.

### 10.4 Procedure A—Moisture Absorption Property Determination:

#### 10.4.1 Specimen Preconditioning:

10.4.1.1 Perform Procedure D as a preconditioning step on the "thin" coupons to be used to determine the moisture equilibrium content. Drying of the "thick" coupons to be used to determine the moisture diffusivity constant is not required; however, if the specimen is suspected to have significant initial moisture, then drying is recommended.

10.4.1.2 Perform and report representative material density and fiber volume tests.

10.4.1.3 Measure the specimen thickness in a minimum of three locations and report the average measurement with an accuracy of 1 % of the thickness or better. For typical coupon dimensions, a measurement to the nearest 0.01 mm [0.0005 in.] is adequate. Measure the nominal plate side dimensions to the nearest 1.0 mm [0.050 in.] and report these. Report as "dry" dimensions.

#### 10.4.2 Moisture Absorption:

10.4.2.1 Record the oven-dry "thin" specimen mass as the baseline mass,  $W_{bn}$ , for moisture absorption. Record the initial "thick" specimen mass,  $W_{bk}$ . Place the specimen in the conditioning chamber, which has previously reached the specified steady-state environment.

10.4.2.2 At the end of each specified weighing time interval (if not otherwise specified by the test requestor, the weighing time interval shall be 24 h), remove the specimens from the conditioning chamber, and place the specimens in the specimen bag. Close or seal the bag and allow the specimens to come to an acceptable temperature for laboratory handling. Remove each specimen from the bag (resealing the bag if other specimens remain within) and wipe the specimen free of surface moisture with an absorbent lint-free towel. Immediately weigh each specimen to the required precision. Record each measurement as  $W_i$ , along with the corresponding total elapsed time and the time interval since the previous weighing, and return the specimens to either the specimen bag or the conditioning chamber. The specimen shall not be out of the conditioning chamber for more than 30 min/weighing and shall not be out of the specimen bag for more than 5 min/weighing.

NOTE 15—Minimizing the specimen time out of the conditioning

chamber, and especially time out of the specimen bag, is critical to getting a smooth and accurate moisture absorption curve. The maximum allowable times of 10.4.2.2 may need to be shortened for some specimen/material combinations, particularly early in the moisture absorption test.

10.4.2.3 Calculate and record the percent mass change at each time interval by Eq 7. For the "thin" specimen, monitor the absorption of moisture until effective moisture equilibrium is reached as determined by 10.2 using the reference time period from 10.1.7.1. Record the last value of percent mass change as the moisture equilibrium content,  $M_m$ . For the "thick" specimen, monitor the absorption of moisture until at least 70 % of the effective moisture equilibrium is reached.

NOTE 16—It is recommended to leave the Procedure A specimens in the conditioning chamber for a significantly longer period of time after reaching the effective moisture equilibrium in order to ensure that the material moisture absorption follows a single phase Fickian behavior and that the effective moisture equilibrium value is sufficiently close to the actual moisture equilibrium value.

10.4.2.4 Measure and report, as post-test observations, the thickness and plate side dimensions again. Report as "conditioned" dimensions.

10.4.3 Moisture Desorption Following Absorption—If the material is known to contain, or is suspected to contain, any appreciable amount of moisture-soluble ingredients, the "thin" specimen (following moisture absorption) shall be dried in an oven in accordance with Procedure D to a state of essentially moisture-free equilibrium. This may also be done using either specimen thickness for evaluation of the moisture desorption characteristics of the material.

10.4.3.1 If the post-test oven-dry equilibrium mass is lower than the preconditioned mass (as established in 10.4.1), the difference shall be considered soluble matter lost during the testing process, as calculated by Eq 9. For such materials, the effective moisture equilibrium content shall be calculated by adding the mass of the moisture-soluble matter ( $W_b - W_p$ ) to the mass of the coupon at establishment of effective moisture equilibrium from 10.4.2.3. This corrected moisture equilibrium mass shall be used in Eq 7 to calculate the percent mass change, and the resulting value shall be recorded as the moisture equilibrium content,  $M_e$ .

NOTE 17—If specimen mass loss due to solvent degradation or physical handling is detected, then the calculated moisture diffusion properties may be in error.

10.4.3.2 Measure and report, as post-test observations, the thickness and plate side dimensions again. Report as "postconditioned dry" dimensions.

### 10.5 Procedure B—Non-Ambient Specimen Conditioning:

10.5.1 Specimen Preconditioning—Not required for sub-procedures BHxx, BWxx, BBxx but may be specified. Required for sub-procedures BFxx and BGxx. If specified or required, perform Procedure D as a preconditioning step.

NOTE 18—If this step is skipped then the increase in moisture measured during conditioning will, in general, not be equal to the effective moisture equilibrium content, due to the presence of initial moisture. The initial moisture content,  $M_b$ , of the material prior to conditioning may be determined by either (a) drying the traveler coupons using Procedure D after moisture conditioning has been completed, (b) drying using Procedure D on additional traveler coupons, or (c) if the material diffusivity constant and effective moisture equilibrium content are known, by using

the procedures in [Appendix X3](#).

**10.5.2 Initial Weighing**—Record the initial specimen mass (after any preconditioning) as the baseline mass,  $W_b$ .

**10.5.3 Conditioning**—Place the specimen in one of the following conditioning environments.

**10.5.3.1 Procedure BHxx—Humidity Chamber Conditioning**—Place the specimen in the conditioning chamber, which has previously reached the specified steady-state environment. If the conditioning temperature is not specified, condition at 70°C [160°F]. If the conditioning relative humidity is not specified, condition at 85 % RH.

**10.5.3.2 Procedure BWxx—Water Immersion Conditioning**—Place the specimen in the water bath, which has previously reached the specified steady-state temperature. If the conditioning temperature is not specified, condition at 70°C [160°F].

**10.5.3.3 Procedure BBxx—Boiling Water Immersion Conditioning**—Place the specimen in the water bath, which has previously reached a steady-state boiling temperature. Record the temperature of the water.

**10.5.3.4 Procedure BFxx—Fluid Immersion Conditioning**—Place the specimen in the specified fluid bath, which has previously reached the specified steady-state temperature.

**10.5.3.5 Procedure BGxx—Gas Environment Conditioning**—Place the specimen in the chamber with the specified gas concentration and pressure.

**10.5.4 Weighing**—At the end of each specified weighing time interval, remove the specimens from the conditioning chamber or fluid bath and place the specimens in the specimen bag. Close or seal the bag and allow the specimens to come to an acceptable temperature for laboratory handling. Remove each specimen from the bag (resealing the bag if other specimens remain within) and wipe the specimen free of surface moisture with an absorbent lint-free towel. Immediately weigh each specimen to the required precision. Record each measurement as  $W_i$ , along with the corresponding total elapsed time and the time interval since the previous weighing, and return the specimens to either the specimen bag or the conditioning chamber or fluid bath. The specimen shall not be out of the conditioning chamber or fluid bath for more than 30 min/weighing and shall not be out of the specimen bag for more than 5 min/weighing.

**10.5.5 Mass Change**—Calculate and record the percent mass change at each time interval by [Eq 7](#).

**10.5.6 Conditioning Time**—Condition the specimen for the time period corresponding to one of the following sub-procedures:

**10.5.6.1 Procedure BxEx—Effective Equilibrium**—Monitor the absorption of moisture until effective moisture equilibrium is reached as determined by [10.2](#) using the reference time period from [10.1.7.1](#). Record the last value of percent mass change as the moisture equilibrium content,  $M_e$ . A minimum of four weighings are necessary to ensure effective moisture equilibrium; the pretest weighing, and three final weighings. However, additional conditioning time and weighings may be required to establish effective moisture equilibrium. Previous experience (such as a curve showing equilibrium time versus thickness), or analytical estimation using techniques such as

those described in the Appendixes, together with data obtained from Procedure A, can provide an approximate total elapsed conditioning time and minimize the required number of weighings. Record the last value of percent mass change as the total moisture equilibrium content,  $M_{et}$ , if the specimens were preconditioned by drying, or as the delta moisture equilibrium content,  $M_{ed}$ , if the specimens were not preconditioned.

**NOTE 19**—While similar to Procedure F of Practices [D618](#), this procedure requires quantified moisture equilibrium instead of the fixed conditioning time period used by Procedure F of Practices [D618](#).

**10.5.6.2 Procedure BxFx—Fixed Time**—Condition for the specified fixed time period. Record the value of percent mass change as the final (non-equilibrium) moisture content,  $M_f$ .

**10.5.6.3 Procedure BxVx—Variable Time**—Monitor the absorption of moisture until reaching a specified moisture content level. Record the value of percent mass change as the final (non-equilibrium) moisture content,  $M_f$ .

**10.5.7 Conditioning Monitoring**—Monitor the specimen mass change using one of the following sub-procedures:

**10.5.7.1 Procedure BxxE—Initial + Three Final Weighings**—After conditioning for the specific time or the time anticipated where effective equilibrium is reached, perform three weighings of the specimen spaced apart by the reference time period from [10.1.7.1](#). This sub-procedure is typically used with the Equilibrium conditioning time (BxEx) sub-procedure; if Effective Equilibrium in accordance with [10.2](#) is reached, then stop the specimen conditioning; if Effective Equilibrium is not reached, then continue conditioning and weighing at the reference time period intervals.

**10.5.7.2 Procedure BxxF—Initial + Final Weighings**—Perform a final specimen weighing after the specified conditioning time. This sub-procedure is typically used with the Fixed conditioning time (BxFx) sub-procedure.

**10.5.7.3 Procedure BxxP—Periodic Weighings**—Perform periodic weighing of the specimen at the specified time interval or reference time period from [10.1.7.1](#). This sub-procedure is typically used with the Equilibrium or Variable conditioning time (BxEx or BxVx) sub-procedures; continue conditioning and weighing at the specified or reference time period intervals until Effective Equilibrium (BxEx) or the specified moisture content (BxVx) is reached.

**10.6 Procedure C—Standard 50 % Humidity Chamber Specimen Conditioning:**

**10.6.1** Initially weigh the specimen to the required precision and record this value as the baseline mass,  $W_b$ , for conditioning. Place the specimen in the conditioning chamber, which has previously reached a steady-state environment at the specified temperature and a relative humidity level of 50 %. If the conditioning temperature is not specified, condition at 70°C [160°F].

**10.6.2** At the end of each specified weighing time interval, remove the specimen from the conditioning chamber and place the specimen in the specimen bag to cool to an acceptable temperature for laboratory handling. Remove the specimen from the bag (resealing the bag if other specimens remain within) and wipe the specimen free of surface moisture with an absorbent lint-free towel. Immediately weigh the specimen to the required precision. Record each measurement as  $W_i$ , along

with the corresponding total elapsed time and the time interval since the previous weighing, and return the specimen to either the specimen bag or the conditioning chamber. The specimen shall not be out of the conditioning chamber for more than 30 min/weighing and shall not be out of the specimen bag for more than 5 min/weighing.

10.6.3 Calculate and record the percent mass change at each time interval by the use of Eq 7. Monitor the specimen mass until effective moisture equilibrium is reached as determined by 10.2. Record the last value of percent mass change as the moisture equilibrium content,  $M_{ed}$ . Periodic weighing of the specimen is not required. A minimum of four weighings are necessary to ensure effective moisture equilibrium; the pretest weighing, and three final weighings. However, additional conditioning time and weighings may be required to establish effective moisture equilibrium.

10.6.4 Following establishment of moisture equilibrium, store the material at the standard laboratory atmosphere until required for subsequent material testing.

NOTE 20—While similar to Procedure A of Practices D618, this procedure requires quantified moisture equilibrium instead of the fixed conditioning time period used by Procedure A of Practices D618. This procedure also allows for elevated temperature conditioning to accelerate the process.

#### 10.7 Procedure D—Oven-Dry Specimen Conditioning:

10.7.1 Initially weigh the specimen to the required precision and record this value as the baseline mass,  $W_b$ , for oven drying. Heat the oven to the specified drying temperature. Place the specimen in the oven, which is located, for the purpose of humidity control, in a facility that has a standard laboratory atmosphere.

NOTE 21—A vacuum drying chamber or a vacuum oven may be used in place of a standard oven. Such equipment can provide a substantial reduction in the time required to reach equilibrium.

10.7.2 At the end of each specified weighing time interval, remove the specimen from the oven and place the specimen in a desiccator to cool to laboratory temperature. After the specimen has cooled to an acceptable temperature for laboratory handling, remove the specimen from the desiccator and wipe the specimen free of surface moisture with an absorbent lint-free towel. Immediately weigh the specimen to the required precision. Record each measurement as  $W_i$ , along with the corresponding total elapsed time and the time interval since the previous weighing, and return the specimen to either the oven or the desiccator. The specimen shall not be out of the oven for a total of more than 30 min/weighing and shall not be out of the desiccator for a total of more than 5 min/weighing.

10.7.3 Calculate and record the percent mass change at each time interval by the use of Eq 7. Monitor the desorption of moisture until effective moisture equilibrium is reached as determined by 10.2. Calculate and record the original moisture content,  $M_b$ , of the material in accordance with Eq 8.

10.7.4 Following establishment of oven-dry equilibrium, cool the specimen in a desiccator and store in a desiccator until final use.

NOTE 22—While similar to Procedure B of Practices D618, this procedure requires quantified moisture equilibrium instead of the fixed conditioning time period used by Procedure B of Practices D618.

#### 10.8 Procedure E—Multiple Step Conditioning:

10.8.1 *Specimen Preconditioning*—Not required but may be specified. If specified, perform Procedure D as a preconditioning step. See Note 18.

10.8.2 *Conditioning*—This procedure can be used to accelerate the specimen conditioning time.

10.8.2.1 *Step 1*—Perform conditioning using procedure BxVP and the first specified environment to the specified moisture content level. If the moisture content level is not specified, condition to 80 % +/- 5 % of the expected effective equilibrium for the final specified environment.

NOTE 23—In some situations the 80 % of equilibrium level may be too high leading to a long conditioning time in the subsequent step. Moisture diffusion and content data for each environment can be used in a moisture gain simulation to determine the optimum conditioning time for the initial step.

10.8.2.2 *Step 2*—(Optional) Perform conditioning using procedure BxVP and the second specified environment to the second specified moisture content level. Repeat this step for any additional intermediate conditioning environments.

10.8.2.3 *Step N*—Perform conditioning using procedure BxEP using the final specified environment to effective equilibrium.

NOTE 24—While certain two-step, accelerated conditioning cycles can be considered acceptable, such as use of an initial high-humidity step (95+ % RH) to speed up moisture gain, followed by completion to equilibrium at a lower final humidity level (85 % RH), one must be careful not to select an accelerating environment that changes the material, alters the physics of diffusion, or both. Long exposures to high temperatures combined with moisture may alter the chemistry of the material. While an initial high relative humidity step is acceptable, the extreme cases of exposure to pressurized steam or immersion in hot/boiling water are *not* accepted methods of accelerating humidity absorption, as they have been found to produce different results from that of 100 % humidity.

#### 10.9 Procedure Y—Moisture Loss During Time Out of Conditioning Environment:

10.9.1 *Specimen Preconditioning*—Perform the specified Procedure B, C or E as a preconditioning step.

10.9.2 *Conditioning*—Remove the "moisture loss" specimen from the conditioning chamber and place in the room temperature ambient environment (do not cover or place in bags). After the specified time at room temperature (such as simulating the time to prepare and strain gage a test specimen), place the specimen into an oven at the specified temperature (such as for strain gage adhesive cure) for the specified time. Remove the specimens from the oven and allow to cool to room temperature. Immediately weigh each specimen to the required precision. Record the measurement as  $W_i$ . Calculate and record the percent mass change (loss),  $M_L$ , relative to the equilibrium moisture content.

10.9.3 *Re-Conditioning*—Perform the specified Procedure B, C, or E as a re-conditioning step to return the "moisture loss" specimen to moisture equilibrium. Record the time required to return to effective equilibrium. This re-conditioning time should be used to re-condition mechanical test specimens which have been removed from the conditioning environment for such purposes as strain gage bonding.

#### 10.10 Procedure Z—Moisture Loss During Specimen Testing:

10.10.1 *Specimen Preconditioning*—Perform the specified Procedure B, C, or E as a preconditioning step.

10.10.2 *Conditioning*—Remove the "moisture loss" specimen from the conditioning chamber, and place into the test machine. Set up the moisture loss specimen in the same way as the mechanical test specimens that it represents, including any fixtures if required. Heat the specimen and fixture using the same nominal ramp rate and soak time that will be applied to the test specimens followed by an additional specified hold time, after the soak, to mimic the duration of test loading. Once the ramp, soak, and hold are complete, return the moisture loss specimen to room temperature. Immediately weigh each specimen to the required precision. Record the measurement as  $W_t$ . Calculate and record the percent mass change (loss),  $M_L$ , relative to the equilibrium moisture content.

11. Calculation

11.1 *Absorption/Desorption Rate*—For all procedures where periodic weighings are performed, plot and examine the percent mass change (as calculated by Eq 7) versus  $\sqrt{time}$  curve as illustrated by Fig. 1.

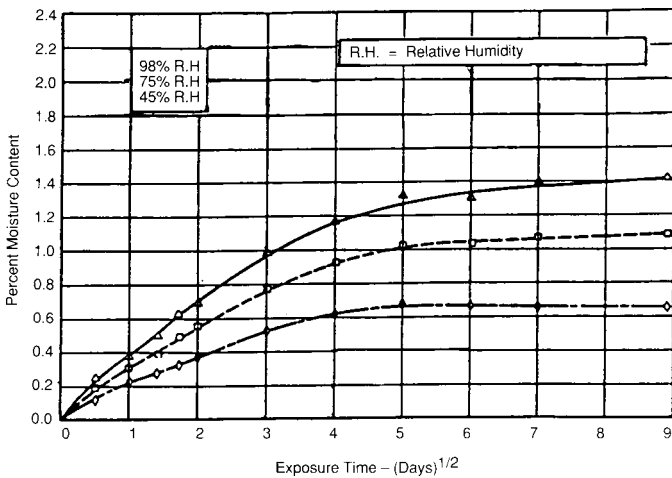


FIG. 1 Moisture Absorption of Carbon/Epoxy (0,45,-45,0)<sub>s</sub> Eight-Ply Laminates at 120°F (7)

NOTE 25—It is important to plot and examine the mass change versus  $\sqrt{time}$  curve prior to deciding that the specimen has reached effective moisture equilibrium. Often the mass change criteria in 10.2 can indicate reaching effective moisture equilibrium when the plot obviously shows that equilibrium has not been reached. Use of the plot to determine whether or not effective equilibrium has been reached requires engineering judgment and typically some knowledge of the material's moisture gain behavior; test labs should not make decisions about reaching effective moisture equilibrium without concurrence from the test requestor.

11.2 *Absorption/Desorption Percent Mass Change*—Calculate the percent change in mass for moisture absorption or desorption to three (3) decimal places as follows:

$$\Delta M = \text{Mass change, \%} = \left| \frac{W_i - W_b}{W_b} \right| \times 100 \quad (7)$$

where:

$W_i$  = current specimen mass, g, and

$W_b$  = baseline specimen mass, g.

11.3 *Initial (Baseline) Moisture Content*—Calculate the average moisture present in the material prior to conditioning to three (3) decimal places as follows:

$$M_b = \text{Initial Moisture Content, \%} = \frac{W_{ar} - W_{od}}{W_{od}} \times 100 \quad (8)$$

where:

$W_{ar}$  = as-received specimen mass, g, and  
 $W_{od}$  = oven-dry specimen mass, g.

11.4 *Percent Mass Lost*—Calculate the percent mass lost to three (3) decimal places, if determined, as follows:

$$\text{Mass lost, \%} = \frac{W_{ab} - W_p}{W_{ab}} \times 100 \quad (9)$$

where:

$W_{ab}$  = absorption baseline specimen mass, g, and  
 $W_p$  = post-desorption oven-dry specimen mass, g.

11.5 *Moisture Equilibrium Content*—For Procedure A, the last value of percent mass change from the "thin" specimen is the moisture equilibrium content,  $M_m$ .

11.6 *Diffusivity*—For Procedure A, calculate the diffusivity,  $D_z$ , as follows using the data from the "thick" specimen:

$$D_z = \pi \left( \frac{h}{4M_m} \right)^2 \left( \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (10)$$

where:

$h$  = average specimen thickness in accordance with 10.3.6, mm [in.],  
 $M_m$  = effective moisture equilibrium content, %, and  
 $M_2 - M_1$  = slope of moisture absorption plot in the initial  
 $\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}$  = linear portion of the curve,  $\sqrt{\text{seconds}^{-1}}$ .

NOTE 26—Time units must be converted from those time units used during testing to those time units desired for the moisture diffusivity constant (for example, days to seconds).

NOTE 27—If there is no discernible initial linear portion of the moisture absorption versus  $\sqrt{time}$  plot, then the assumption of single-phase Fickian moisture absorption (and the calculated moisture diffusivity constant) may be invalid.

12. Report

12.1 Report the following information, or references pointing to documentation containing this information, to the maximum extent applicable:

12.1.1 The date of issue of this test method and the procedure and sub-procedure used.

12.1.2 The date(s) and location(s) of the test.

12.1.3 The name(s) of the test operator(s).

12.1.4 Any variations to this test method, anomalies noticed during testing, or equipment problems occurring during testing.

12.1.5 Identification of the material tested, including: type, source, manufacturer's lot or batch number, previous history, filament diameter, tow or yarn filament count and twist, sizing,

form or weave, fiber areal weight, polymer matrix type, precursor polymer content, and prepreg volatiles content.

12.1.6 Description of the fabrication method used in preparing the material including: cure cycle, consolidation method, and a description of the equipment used.

12.1.7 Ply orientation stacking sequence of the laminate.

12.1.8 For Procedure A, density, volume percent reinforcement, void content, and average ply thickness of the material.

12.1.9 Results of nondestructive evaluation tests.

12.1.10 Method of preparing the test specimen.

12.1.11 Calibration dates and methods for all measurement and test equipment.

12.1.12 Results of preconditioning.

12.1.13 For Procedure A, dimensions of the specimen following preconditioning prior to moisture conditioning and at the completion of the test procedure.

12.1.14 Type of test chamber used, the moisture used for the test, the nominal and actual test temperatures, moisture exposure levels, and the measurement time interval.

12.1.15 Relative humidity and temperature of the testing laboratory.

12.1.16 Specimen mass at each time interval.

12.1.17 Plots of percent mass change versus  $\sqrt{\text{time}}$ , calculated by Eq 7, with mass change reported to three (3) decimal places.

12.1.18 Material effective moisture equilibrium content, or final moisture content, or moisture loss (in mass percent) depending on the procedure used, with moisture content or loss reported to three (3) decimal places.

12.1.19 Moisture diffusivity constant, as calculated by Eq 10.

12.1.20 Percent of soluble matter lost calculated by Eq 9.

12.1.21 Any unusual test observations such as warping, cracking, or change of appearance, or combination thereof, of the test specimen.

12.1.22 Average, standard deviation, and coefficient of variation of the moisture properties for sample populations of three or more (having the same nominal reinforcement content and subjected to the same conditioning environment).

12.1.23 Moisture desorption data shall be reported in the same manner as the absorption data.

12.2 For material evaluation test specimens which are or are not conditioned in accordance with one of the procedures of this test method, the pretest specimen conditioning shall be reported as one of the following standard descriptions:

12.2.1 *As Fabricated and Desiccated*—A condition in which a specimen (including the material it is fabricated from) is stored in a desiccated container following material fabrica-

tion and between test specimen preparation steps, and for which the moisture content is assumed to be low, but has not been explicitly measured.

12.2.2 *Unknown Moisture Content*—If a controlled moisture content is not established during pretest conditioning, the pretest moisture content shall be reported as “unknown.” This includes “as fabricated” or “ambient” condition specimens that have not been stored in a controlled low-humidity environment prior to test. This also includes fixed-time, non-equilibrium exposures in which the specimen weight change is not measured (the pretest conditioning environment and time of exposure shall be reported).

12.2.3 *Non-Equilibrium Moisture Content*—A condition of non-equilibrium moisture conditioning resulting in a specific reported moisture content, and established by a documented procedure that is reported in sufficient detail to allow duplication of the conditioning result by an independent party.

12.2.4 *Non-Equilibrium Moisture Profile*—A condition of non-equilibrium moisture conditioning resulting in a specific reported moisture content and a through-thickness moisture profile determined analytically, and established by a documented procedure that is reported in sufficient detail to allow duplication of the conditioning result by an independent party.

12.2.5 *Effective Moisture Equilibrium*—Moisture content equilibrium of the specimen as established by this test method; the pretest moisture content shall be reported as moisture content at a stated pretest conditioning relative humidity (or immersion) and temperature.

12.2.6 The moisture content reported under 12.2.3-12.2.5 above shall be reported as the “total” moisture content,  $M_{et}$ , if the specimen is dried prior to conditioning, or shall be reported as “delta” moisture content,  $M_{ed}$ , if the initial moisture content prior to pretest conditioning is not determined. In the latter case, an analytically determined “initial” moisture content, in accordance with Appendix X3, may also be reported, along with the “total” moisture content which shall be the sum of the “initial” and “delta” moisture contents.

### 13. Precision and Bias

13.1 *Precision*—The data required for the development of a precision statement are not available for this test method. Committee D30 is currently planning a round-robin test series for this test method in order to determine precision.

13.2 *Bias*—Bias cannot be determined for this test method as no acceptable reference standard exists.

### 14. Keywords

14.1 conditioning; moisture absorption; moisture desorption; moisture diffusivity; moisture equilibrium; polymer matrix composite materials

**APPENDIXES**
**(Nonmandatory Information)**
**X1. PREDICTION OF MOISTURE CONTENT**

X1.1 The prediction of moisture content in advanced composite materials is discussed in detail by Springer (9). The following equations (excerpted from the reference with minor notational changes) have several restrictions, but are useful for simple predictions of material behavior such as the design of material conditioning experiments. The restrictions and assumptions include:

X1.1.1 Must be a single-phase Fickian material, a material that behaves according to Fick's law:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (\text{X1.1})$$

where:

- $c$  = specimen moisture concentration, g/mm<sup>3</sup> [lbm/in.<sup>3</sup>],
- $t$  = time, s,
- $\partial c / \partial t$  = time rate of change of moisture concentration, g/mm<sup>3</sup>/s [lbm/in.<sup>3</sup>/s],
- $D_z$  = Fickian material diffusion constant through-the-thickness of the material, mm<sup>2</sup>/s [in.<sup>2</sup>/s], and
- $z$  = through-the-thickness direction, mm [in.].

X1.1.2 The boundary and initial conditions are:

$$c = c_i \quad 0 < z < h \quad t \leq 0 \quad (\text{X1.2})$$

$$c = c_a \quad x = 0; \quad x = h \quad t > 0 \quad (\text{X1.3})$$

X1.1.3 Temperature and moisture diffusion are uncoupled (there is generally a six-order-of-magnitude difference between the two differing diffusion speeds, which makes this a reasonable assumption);

X1.1.4 No variation in moisture diffusivity properties through the thickness of the material; and

X1.1.5 Limited to one-dimensional, steady-state problems.

X1.2 Given the above assumptions, the moisture content in the material for a given moisture exposure level is given as follows:

$$M(T, t) = M_b + G(T, t)(M_m - M_b) \quad (\text{X1.4})$$

where:

- $T$  = temperature, °C [°F],
- $M(T, t)$  = moisture content of material as a function of time and temperature, % of oven-dry mass,
- $M_b$  = baseline moisture content of material, % of oven-dry mass,
- $M_m$  = moisture equilibrium content of material, % of oven-dry mass,
- $h$  = thickness of material for double-sided exposure, mm [in.], and
- $G(T, t)$  = moisture absorption function (non-dimensional) and can be given as follows:

$$G(T, t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp\left[-(2j+1)^2 \pi^2 \left(\frac{D_z(T)t}{h^2}\right)\right]}{(2j+1)^2} \quad (\text{X1.5})$$

X1.3 The function of Eq X1.5 may be approximated by:

$$G(T, t) = 1 - \exp\left[-7.3 \left(\frac{D_z(T)t}{h^2}\right)^{0.75}\right] \quad (\text{X1.6})$$

X1.4 The moisture equilibrium content,  $M_m$ , of a material is a function only of the ambient moisture exposure level (such as relative humidity). However, the speed at which this moisture equilibrium content is attained is a function of the ambient temperature, due to the temperature dependence of the moisture diffusivity constant. The time necessary to reach a given moisture content for fixed temperature and moisture exposure level is (from Eq X1.6):

$$t = \frac{h^2}{D_z} \left[ \frac{-1}{7.3} \ln\left(1 - \frac{M(t) - M_b}{M_m - M_b}\right) \right]^{4/3} \quad (\text{X1.7})$$

X1.5 Thus, the time necessary for a completely oven-dry specimen to reach 99.9 % of material moisture equilibrium at a given temperature, regardless of the ambient moisture exposure level, is approximately:

$$t_{\max}(T) = \frac{0.93h^2}{D_z(T)} \quad (\text{X1.8})$$

**X2. RATIONALE FOR DETERMINATION OF TEST METHOD PARAMETERS**

X2.1 The principal test parameters for evaluation of the material moisture properties are tightly coupled. The values of these parameters selected by this test method are believed to produce acceptable results within the current range of applicable engineering materials. The rationale for their selection is described as follows by an illustration of the check of critical test parameters, using a common polymer matrix composite material. The parameters include the following:

X2.1.1 *Material:*

- X2.1.1.1 Speed of absorption (diffusivity), and
- X2.1.1.2 Moisture equilibrium content.

X2.1.2 *Specimen Size:*

- X2.1.2.1 Aspect ratio,
- X2.1.2.2 Thickness, and
- X2.1.2.3 Mass.

X2.1.3 *Definition of Effective Equilibrium:*

- X2.1.3.1 Reference time period, and
- X2.1.3.2 Accuracy criterion.

X2.1.4 *Equipment:*

- X2.1.4.1 Accuracy of balance.

X2.1.5 *Procedure:*

- X2.1.5.1 Weighing precision.

X2.2 A common material used in the aerospace industry uses oriented carbon filaments reinforcing an epoxy matrix. Springer (9) reports the diffusivity of a carbon/epoxy at 74°C [170°F] as  $D_z = 2.6 \times 10^{-7}$  mm<sup>2</sup>/s [ $4.0 \times 10^{-10}$  in.<sup>2</sup>/s] and the moisture equilibrium content at 90 % relative humidity as 1.5 %. This material is used in the following examples to illustrate both the use of the moisture prediction equations and the rationale for the selection of test parameters required by this test method.

X2.3 A typical specimen thickness might be as great as 2.5 mm [0.1 in.], although a thinner specimen of approximately 1.0

**TABLE X2.2 Specimen Aspect Ratio Versus Error**

$w/h$	$D_z/D_a$	Error, %
10	0.694	44.1
25	0.857	16.7
40	0.907	10.3
100	0.961	4.1
200	0.980	2.0
1000	0.998	0.2

mm [0.040 in.] will come to moisture equilibrium in a much shorter time. A much thicker specimen could take prohibitively long to reach moisture equilibrium.

X2.4 Effective moisture equilibrium is defined by specifying both an accuracy criterion and a reference time period, and it approaches absolute moisture equilibrium as the accuracy criterion is refined or the reference time period is extended. This test method fixes the accuracy criterion and allows the user to select a reference time period that varies depending upon the material and the specimen thickness being evaluated. As the detectable weight change between two consecutive weighings is on the order of 0.02 % (based upon the balance accuracy and the minimum specimen mass), **0.02 % is used as the accuracy criterion in the definition of effective moisture equilibrium in 10.2.**

X2.5 The coupon mass for the final two weighings of a moisture absorption experiment can be predicted using Eqs X1.4 and X1.6. The average moisture content at the final weighing is  $M_e$ , and the average moisture content at the previous weighing is  $M_{e-1}$ .  $M_e$  in general, differs from  $M_m$ , the absolute moisture equilibrium content, because the material is still absorbing moisture at the conclusion of the test. **By providing a suitable reference time period the difference between  $M_m$  and  $M_e$  (absolute tolerance) can be limited to any reasonable value. In this test method the difference is  $\leq 0.02$  %, or,  $M_m - M_e \leq 0.02$  %.**

**TABLE X2.1 Predicted  $M_f$  Values for Various Moisture Absorption Parameters**

Thickness, mm	Time, h	$D_z t/h^2$	G	Accuracy Criterion, %		
				0.05 %	0.01 %	0.005 %
				Predicted $M_f$		
0.25	24	0.359	0.966 246	1.498	1.500	1.500
1.0	24	0.0224	0.345 303	1.405	1.481	1.491
1.5	24	0.010	0.205 919	1.307	1.461	1.481
2.0	24	0.0056	0.139 085	1.191	1.438	1.469
2.5	24	0.0036	0.101 617	1.058	1.412	1.456
25.0	24	0.000 036	0.032 258	0.000	0.000	0.000
0.25	48	0.719	0.996 651	1.500	1.500	1.500
1.0	48	0.0449	0.509 524	1.452	1.490	1.495
1.5	48	0.0200	0.321 431	1.394	1.479	1.489
2.0	48	0.0112	0.222 649	1.325	1.465	1.483
2.5	48	0.0072	0.164 913	1.247	1.449	1.475
25.0	48	0.000 072	0.032 258	0.000	0.000	0.000
0.25	168	2.51	0.999 999	1.500	1.500	1.500
1.0	168	0.157	0.838 442	1.490	1.498	1.499
1.5	168	0.0699	0.629 261	1.471	1.494	1.497
2.0	168	0.0393	0.475 070	1.445	1.489	1.494
2.5	168	0.0251	0.369 448	1.415	1.483	1.491
25.0	168	0.00025	0.032 258	0.000	0.000	0.000

X2.6 Redefining Eq X1.4 in terms of the final two weighings and  $M_m$  allows the calculation of a value of  $G(T,t)$  that satisfies the requirement for bounded error while using a given accuracy criterion:

$$M_e = M_{e-1} + G(T,t)(M_m - M_{e-1}) \quad (\text{X2.1})$$

or

$$\begin{aligned} G(T,t) &= \frac{M_e - M_{e-1}}{M_m - M_{e-1}} \\ &= \frac{M_e - M_{e-1}}{(M_m - M_e) + (M_e - M_{e-1})} \\ &= \frac{\text{accuracy}}{\text{absolute\_tolerance} + \text{accuracy}} \end{aligned} \quad (\text{X2.2})$$

$$G(T,t) = \frac{0.02}{0.02+0.02} = \frac{0.02}{0.04} = 0.50 \quad (\text{X2.3})$$

X2.7  $G(T,t)$  is the multiplier of the difference between the moisture content at the beginning of a time span and the moisture equilibrium content. Inserting  $G(T,t) = 0.50$  into Eq X1.6 yields a value of the parameter  $D_z t/h^2$  that satisfies these requirements. This value, of  $D_z t/h^2$ , 0.0433, produces a satisfactory effective equilibrium state (within the absolute tolerance, 0.02 % of the true equilibrium moisture content) for the accuracy criterion of 0.02 %. From  $D_z t/h^2$ , and knowing the moisture diffusivity constant and coupon thickness, a reference time period can be determined that ensures that  $M_e$  is within the absolute tolerance, 0.02 % of  $M_m$ . The parameter  $D_z t/h^2$  can also be used to guide the selection of specimen thickness for a specific, or more desirable, equilibrium reference time period. (Since this is an approximation, the coefficient 0.0433 was rounded for convenience to 0.04 in 10.1.7.1 of the test method.)

X2.8 Insertion of the accuracy criterion (in percent) into Eq X1.4 results in the following equation relating  $M_e$  and  $M_m$ :

$$M_e = M_m + (\text{accuracy criterion}) \times \left(1 - \frac{1}{G}\right) \quad (\text{X2.4})$$

This equation was used to predict the effect of specimen

thickness, reference time period, and accuracy criterion on a test series. The results, shown in Table X2.1, predict values of  $M_e$  for carbon/epoxy material at 74°C [170°F] and 90 % relative humidity for various specimen thicknesses, reference time periods, and accuracy criteria.

X2.9 Specimen size for moisture diffusivity property measurement on coupons without sealed edges is established from a 100:1 aspect ratio requirement for a square specimen. Rationale for the 100:1 aspect ratio comes from Springer's derivation (from 1-D theory) of correction factors accounting for moisture ingress through the edges of a rectangular specimen. While the correction factor is extremely complicated for laminated anisotropic materials, the point is illustrated by evaluating the width-to-thickness aspect ratio for a square specimen versus edge effect error for a nominally isotropic material. For this case the correction factor is:

$$D_z = D_a \times \frac{1}{\left(1 + \frac{2h}{w}\right)^2} \quad (\text{X2.5})$$

where  $D_a$  = apparent through-the-thickness diffusivity constant,  $\text{mm}^2/\text{s}$  [ $\text{in.}^2/\text{s}$ ], as measured by this test method. The resulting predicted percent error is tabulated versus specimen aspect ratio in Table X2.2. This table indicates that determination of diffusivity, within acceptable engineering accuracy on specimens not using sealed edges, requires an aspect ratio on the order of 100; thus the requirement.

X2.10 The minimum specimen mass requirement was established from the balance accuracy of  $\pm 0.1$  mg ( $\pm 0.0001$  g), the equilibrium accuracy criterion of 0.02 % (0.0002), and the desire to keep the balance about ten times more accurate than the required resolution. Therefore:

$$\begin{aligned} \text{Minimum specimen mass} &= \frac{10 \times \text{balance accuracy}}{\text{accuracy criterion}} \\ &= \frac{10 \times 0.0001 \text{ g}}{0.0002} \\ &= 5 \text{ g} \end{aligned} \quad (\text{X2.6})$$

### X3. PREDICTION OF BASELINE MOISTURE CONTENT

X3.1 The relative moisture content as a function of time from a given exposure condition can be estimated using the following equation (combining Eq X1.4 and Eq X1.6):

$$(M(T,t) - M_b) = (M_m - M_b) \left\{ 1 - \exp \left[ -7.3 \left( \frac{D_z(T)t}{h^2} \right)^{0.75} \right] \right\} \quad (\text{X3.1})$$

X3.2 With an assumption of a baseline moisture content,  $M_b$ , and known values for the specimen thickness,  $h$ , the

diffusion constant,  $D_z$ , and the moisture equilibrium value,  $M_m$ , a curve of moisture content versus time can be plotted. Using the constants listed in X2.2, a series of curves with different baseline moisture content values are shown in Fig. X3.1 for a laminate thickness of 3.76 mm [0.148 in]. Some dummy test data for a specimen which was not preconditioned to the dry state is plotted in the Figure; interpolating between the curves, the baseline moisture content for this specimen can be estimated as 0.3 %.

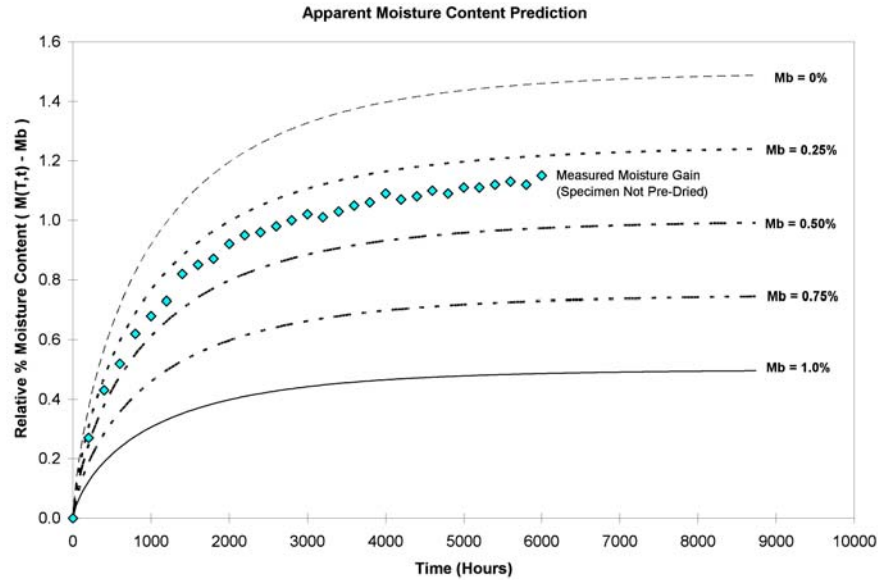


FIG. X3.1 Moisture Content Prediction for Various Levels of Base-line Moisture Content.

## REFERENCES

- (1) *Composite Materials Handbook, CMH-17 Rev G, Polymer Matrix Composites*, Volume 1-Guidelines, Chapter 2, 2011.
- (2) Shirrell, C. D., "Diffusion of Water Vapor in Graphite/Epoxy Composites," *Advanced Composite Materials—Environmental Effects*, ASTM STP 658, J. R. Vinson, Ed., ASTM, 1978, pp. 21–42.
- (3) *Advanced Composite Materials—Environmental Effects*, ASTM STP 658, J. R. Vinson, Ed., ASTM, 1978.
- (4) Blikstad, M., Sjöblom, P., and Johannesson, T., "Long-Term Moisture Absorption in Graphite/Epoxy Angle-Ply Laminates," *Journal of Composite Materials*, Vol 18, June 1984, pp. 32–46.
- (5) Bonniau, P., and Bunsell, A. R., "A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites," *Journal of Composite Materials*, Vol 15, May 1981, p. 272.
- (6) Harper, B. D., Staab, G. H., and Chen, R. S., "A Note on the Effects of Voids Upon the Hygral and Mechanical Properties of AS4/3502 Graphite/Epoxy," *Journal of Composite Materials*, Vol 21, March 1987, pp. 280–289.
- (7) *Life Assurance of Composite Structures*, Vol 1, General Dynamics/Fort Worth, U.S. Air Force Materials Laboratory Contractor Report AFML-TR-75-51, May 1975.
- (8) Ciriscioli, P. R., Lee, W. I., Peterson, D. G., Springer, G. S., and Tang, J., "Accelerated Environmental Testing of Composites," *Journal of Composite Materials*, Vol 21, March 1987, pp. 225–242.
- (9) *Environmental Effects on Composite Materials*, George S. Springer, Ed., Technomic Publishing Co., 1981.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org). Permission rights to photocopy the standard may also be secured from the ASTM website (www.astm.org/COPYRIGHT/).