



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería
Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Análisis de la resistencia al corte interfacial (IFSS) de compuestos reforzados con nanoestructuras

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

CARLOS ANDRÉS MEDINA MUÑOZ
CONCEPCIÓN-CHILE
2015

Profesores Guía:
Dr. Manuel Francisco Meléndrez Castro
Dr. Paulo Andrés Flores Vega

Agradecimientos

Agradezco al proyecto Fondef CA12I10308, en especial a la Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología "CONICYT" por el apoyo en la realización de mi investigación gracias a la beca de doctorado otorgada n° 21110094 y al programa CONICYT Regional (CIPA/R08C1002).



Sumario

El incremento del uso de los materiales compuestos (polímeros reforzados con fibras), está asociado al crecimiento confiable en nuevos métodos de fabricación que han permitido obtener piezas con geometrías complejas, y como resultante estados de esfuerzos complejos. El desempeño mecánico a través del espesor (fuera del plano) de estos nuevos diseños estructurales, es por lo general significativamente menor que la resistencia en el plano donde las propiedades mecánicas están relacionadas directamente con la matriz y su refuerzo.

En un material compuesto, la carga es transferida desde la matriz a las fibras a través de la interfaz, zona que representa una discontinuidad del material que debilita a la estructura, y por lo tanto la falla fuera del plano ocurrirá en esta región. Se considera que un aumento de las propiedades en, o muy cerca de la interfaz, es decir, una modificación de las propiedades mecánicas de la matriz y/o la modificación de las propiedades interfaciales, deriva en un aumento de las demás propiedades mecánicas, tales como resistencia a la tracción, a la compresión, a la delaminación, etc.

La introducción al sistema de material de refuerzo de tamaño nanométrico en matrices poliméricas, ofrece un enorme potencial para la realización de materiales compuestos reforzados multiescala con mejores propiedades mecánicas en el comportamiento ante la falla.

Esta tesis de doctorado estudia la influencia de incorporar nanotubos de carbono en un material compuesto sobre la respuesta mecánica macroscópica, en sollicitaciones que consideran un estado de esfuerzos fuera del plano o transversal a la dirección de las fibras. Con una modificación de las propiedades de la matriz por la adición de nanotubos de carbono, se evalúa el efecto en la resistencia de la interfaz fibra/matriz del compuesto multiescala. Adicionalmente, se realiza una caracterización macroscópica del compuesto reforzado multiescala en sus propiedades donde estas modificaciones tienen una mayor repercusión, especialmente para esfuerzos de corte, fractura intralaminar, delaminación en modo II y compresión fuera del plano.

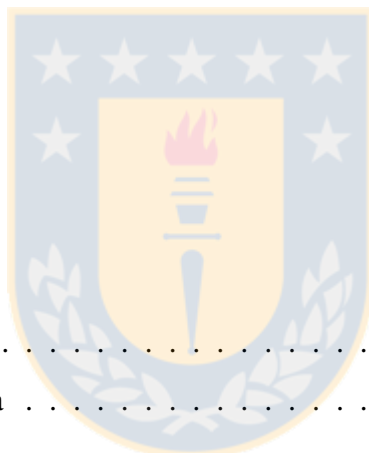
Los resultados de esta investigación arrojan que para la matriz epóxica modificada no se presentan alteraciones en propiedades como la temperatura de transición vítrea, módulo elástico, resistencia a la tracción y resistencia al corte. Sin embargo en otras propiedades hubo modificación, como por ejemplo, un efecto negativo se obtiene en la resistencia a la fractura disminuyendo un 17 % y para las propiedades en compresión se tiene un aumento de la dureza del material del 6 % y un 11 % en el módulo elástico de compresión. Esta modificación de incide en las propiedades de la interfaz con un aumento del 19 %, correspondiente a la resistencia al corte interfacial.

En la macroescala se observó que para las propiedades de corte no hay modificación. Sin embargo, los resultados mostraron un incremento de la resistencia a la compresión del compuesto multiescala del 6 % atribuido al aumento de la dureza de la matriz y de la propiedad de interfaz. Al contrario, la resistencia al corte interlaminar (delaminación modo II) se vio reducida en un 8 %, producto de la disminución de la resistencia a la fractura de la matriz. Finalmente, a primera vista la energía de fractura intralaminar no fue afectada, pero al analizar la superficie de fractura se aprecia que los nanotubos de carbono afectan el modo de falla del material compuesto multiescala cambiándolo de una fractura frágil a una dúctil por su adición al sistema.

En resumen, siendo los nanotubos de carbono una de las mejores alternativas para modificar las propiedades de un material compuesto o polímero, el efecto positivo en el comportamiento mecánico que se produce en la interfaz fibra/matriz del material compuesto multiescala, no afecta positivamente en las propiedades en la macroescala.

Índice general

Agradecimientos	I
Sumario	II
Índice general	IV
Índice de figuras	VI
Índice de tablas	IX
1. Introducción	1
1.1. Marco General	1
1.2. Evidencia en la literatura	3
1.3. Objetivos	7
1.3.1. Específicos	7
1.4. Contenidos	8
2. Marco teórico	9
2.1. Material compuesto multiescala	9
2.2. Mecanismos de daño de un material compuesto	10
2.3. Comportamiento mecánico ante la fractura	11
2.3.1. Desarrollo de la fractura	12
2.4. Interfaz fibra/matriz	14
2.4.1. El origen de la resistencia de la interfaz fibra/matriz	14
2.4.2. Caracterización de la interfaz	16
2.5. Hipótesis de investigación	17



3. Estrategia de investigación	18
3.1. Materiales	18
3.2. Fabricación	19
3.3. Caracterización de nanocompuestos	20
3.3.1. Termo-mecánica	20
3.3.2. Ensayos convencionales	20
3.3.3. Nanoindentación	22
3.3.4. Fractura Modo I	23
3.4. Caracterización de compuestos multiescala	24
3.4.1. Ensayo de Push-in	24
3.4.2. Ensayo de Push-out	26
3.4.3. Fractura intralaminar	28
3.4.4. Ensayo de corte en el plano	28
3.4.5. Ensayo de flexión de viga corta	29
3.4.6. Ensayo de compresión fuera del plano	30
4. Resultados y discusión	31
4.1. Caracterización del nanocompuesto	31
4.1.1. Termo-mecánica	31
4.1.2. Propiedades convencionales	32
4.1.3. Nanoindentación	34
4.1.4. Fractura en modo I	35
4.2. Caracterización de la interfaz del compuesto multiescala	38
4.3. Caracterización macroscópica del compuesto multiescala	43
4.3.1. Fractura intralaminar	43
4.3.2. Corte en el plano	47
4.3.3. Resistencia al corte interlaminar	48
4.3.4. Compresión fuera del plano	49
5. Conclusiones y Perspectivas futuras	50
Bibliografía	53

Índice de figuras

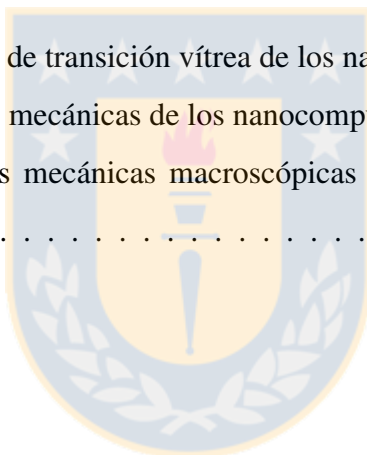
1.1. (a) Pieza del tren de aterrizaje de un avión fabricada en compuestos [1], (b) Cojinete semiesférico fabricado en compuestos [2].	2
1.2. Transición desde un estado plano (a) a un estado en tres dimensiones (c) [3].	2
1.3. Mecanismos de daño que conducen a una falla macroscópica de un compuesto por sollicitaciones fuera del plano.	3
1.4. Efecto en el comportamiento mecánico por la adición de CNT de diferentes matrices epóxicas [21]. (a) y (b) Matrices flexibles, (c) y (d) Matrices rígidas.	4
1.5. Resistencia interfacial de un compuesto con respecto a la forma de adición de CNT.1) <i>Sizing</i> , 2) Modificación de matriz, 3) Combinación de ambos métodos, 4) Sin modificación.[11]	6
1.6. Esquema de fabricación de nanocompuestos Epoxi/CNT [20]. (a) A partir de un masterbatch, (b) A partir de CNTs en polvo.	7
2.1. Escala de influencias de tamaños en las propiedades del material.	10
2.2. Diagrama de los diferentes mecanismos de falla en materiales compuestos en función de las condiciones de carga. (a) Tracción longitudinal, (b) Compresión longitudinal, (c) Tracción transversal, (d) Compresión transversal, (e) Corte.	11
2.3. Tipos de comportamiento ante la fractura [46].	12
2.4. Efecto de una nanopartículas con una buena adhesión con la matriz sobre la fractura. (a) del nanocompuesto [16], (b) del compuesto multiescala [13].	13

2.5. Adherencia fibra/matriz. Mecanismos químicos: (a) Unión formada por enmañamiento molecular después de la interdifusión, (b) Enlace químico formado entre los grupos A de la matriz y los grupos B del refuerzo. Mecanismos mecánicos: (c) Unión a una superficie rugosa, (d) Agarre mecánico debido a una mayor contracción radial de la matriz (esfuerzos residuales) [45].	15
2.6. Típicos ensayos micromecánicos para determinar el IFSS: (a) Fragmentación, (b) Pull out, (c) Micro droplet, (d) Push out, (e) Push in.	17
3.1. Materiales de estudio. (a) Fibra de vidrio, (b) Resina epóxica, (c) Masterbatch de nanotubos de carbono	19
3.2. (a) Sistema de correlación de imágenes, (b) Probeta de tracción tipo IV.	21
3.3. (a) Esquema del ensayo de corte por punzón, (b) Platos de compresión y probeta montada para ensayo de compresión.	21
3.4. Curva esquemática de un ensayo de nanoindentación en un polímero.	22
3.5. Muestras de matriz epóxica para nanoindentación.	23
3.6. Descripción geométrica de la probeta SENB y montaje experimental.	24
3.7. Representación esquemática del ensayo de Push-in [60].	25
3.8. Muestras embutidas para Push-in y magnificación de la superficie de ensayo.	25
3.9. Representación esquemática del ensayo de Push-out [60].	27
3.10. Vista en elevación de una lamina ensayada y representación esquemática del porta muestras del ensayo de Push-out.	27
3.11. Definición de U y A para fractura intralaminar.	28
3.12. Representación esquemática del ensayo de dos rieles.	29
3.13. Representación esquemática del ensayo de flexión de viga corta.	30
3.14. Representación esquemática del ensayo compresión fuera del plano.	30
4.1. Temperatura de transición vítrea del nanocompuesto Epoxi/CNTs: (a) medida por DMTA, (b) medida por DSC.	32
4.2. Curvas experimentales. (a) Ensayo de tracción, (b) Ensayo de compresión.	33
4.3. Efecto de los CNTs en el polímero sometido a compresión.	34
4.4. (a) Superficie de indentación, (b) Ampliación de huella Berkovich y (c) Curva experimental representativa.	35

4.5. Resultado de módulo reducido y dureza obtenida por nanoindentación.	35
4.6. Curvas experimentales del ensayo de fractura modo I.	36
4.7. Superficie de fractura de los nanocompuestos estudiados. (a) E1, (b) E2, (c) E3, (d) E4.	37
4.8. Efecto de los CNTs en la fractura del nanocompuesto.	37
4.9. Curvas experimentales para el ensayo de push out: (a) EG1, (b) EG2, (c) EG3, (d) EG4.	38
4.10. Microscopía SEM de probeta ensayada con push out. (a) Vista inferior de la lámina que muestra las fibras empujadas, (b) Vista superior de la lámina.	39
4.11. Curvas experimentales para el ensayo de push in: (a) EG1, (b) EG2, (c) EG3, (d) EG4.	40
4.12. (a) Topografía de la superficie de la muestra después del ensayo de push in obtenida por microscopia de fuerza atómica, (b) Perfil de profundidad, (c) Diagrama de desplazamientos obtenidos en el ensayo de push in.	41
4.13. (a) Corrección de la curva de push in, (b) Método utilizado para determinar la fuerza crítica.	41
4.14. Comparación gráfica de los resultados obtenidos para push in y push out.	42
4.15. Microscopía SEM de fibras empujadas. (a) Material sin CNTs, (b) Material con CNTs.	42
4.16. Curvas experimentales normalizadas del ensayo de fractura intralaminar.	44
4.17. Ensayo de fractura intralaminar <i>in situ</i> . (a) Evolución de fractura intralaminar, (b) Curva esquemática Fuerza-Desplazamiento de un ensayo de fractura intralaminar. . .	45
4.18. Definición esquemática de U_D y U_P	45
4.19. Energía de fractura calculada según la ecuación 4.1.	46
4.20. Imagen SEM de la superficie intralaminar fracturada. (a) EG1, (b) EG2, (c) EG3, (d) EG4.	47
4.21. (a) Curvas carga monótona del ensayo de corte en el plano. (b) Curvas experimentales cíclicas del ensayo de corte en el plano de los materiales estudiados.	48
4.22. Evolución del módulo de corte.	48
4.23. Imagen SEM de la superficie de fractura de probetas de compresión. (a) EG1, (b) EG3.	49

Índice de tablas

1.1. Algunos estudios que analizan el efecto de los CNTs sobre la resistencia de la interfaz fibra/matriz.	5
3.1. Código de materiales fabricados.	20
4.1. Resumen de temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos estudiados.	32
4.2. Resumen de propiedades mecánicas de los nanocompuestos estudiados.	33
4.3. Resumen de propiedades mecánicas macroscópicas de los compuestos multiescala estudiados.	43



Capítulo 1

Introducción

1.1. Marco General

Los polímeros reforzados con fibra han ganado la atención como materiales estructurales en distintas industrias, donde han ido reemplazando al acero, aluminio y titanio en numerosas aplicaciones en la ingeniería. El interés en estos materiales se debe a sus sobresalientes propiedades mecánicas, resistencia al impacto, alta durabilidad, flexibilidad en diseño y bajo peso.

La flexibilidad del diseño y procesos de fabricación económicos y confiables para los materiales compuestos, han permitido el desarrollo de piezas con geometrías complejas y de mayor espesor. Ejemplo de esto es la pieza de gran espesor fabricada por Zimmermann et al. [1] para un tren de aterrizaje de un avión (figura 1.1(a)) y otro ejemplo es el cojinete semiesférico para vehículos militares fabricado por Park et al. [2] (figura 1.1(b)).

Los compuestos laminados fueron diseñados para estructuras sometidas a cargas en el plano de las fibras, pero como se indicó, las geometrías de fabricación ya no son limitantes, lo que hace que los estados de esfuerzos sean en tres dimensiones y las fallas ocurren también debido a grandes esfuerzos locales fuera del plano (a través del espesor) [3] (figura 1.2).

La resistencia a través del espesor de estos nuevos diseños estructurales, es por lo general significativamente menor que la resistencia en el plano. Por lo tanto, en algunas aplicaciones especiales, estos materiales pueden perder la integridad de la estructura en acuerdo al comportamiento fuera del plano.

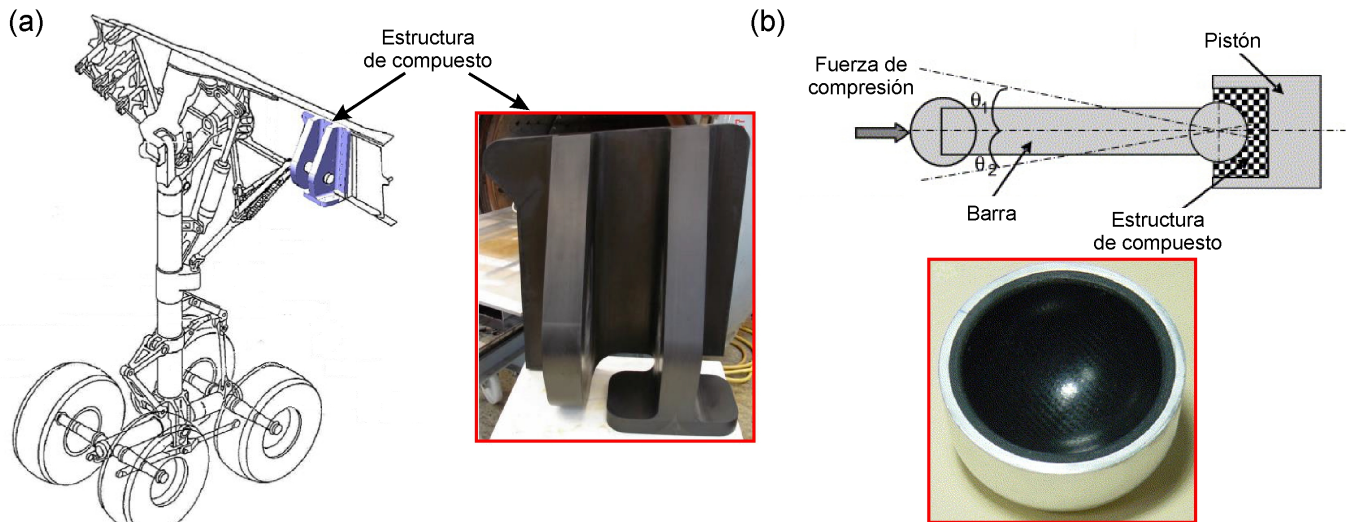


Figura 1.1: (a) Pieza del tren de aterrizaje de un avión fabricada en compuestos [1], (b) Cojinete semiesférico fabricado en compuestos [2].

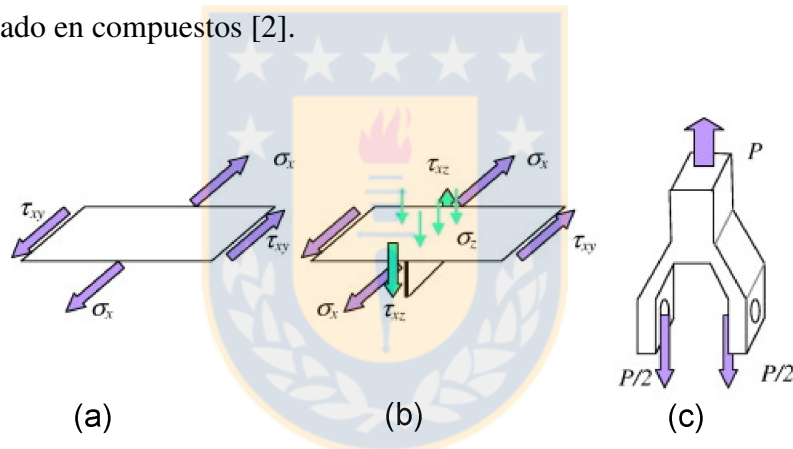


Figura 1.2: Transición desde un estado plano (a) a un estado en tres dimensiones (c) [3].

En los estudios ejemplificados anteriormente se ha indicado la necesidad de tener una caracterización mecánica completa del material, ya que para estas aplicaciones el comportamiento del material a través del espesor es importante y un bajo número de investigaciones enfoca su estudio en la respuesta mecánica en la situación indicada.

Diferentes teorías de falla, que permitieran predecir el comportamiento de la estructura de material compuesto bajo solicitaciones en 3D, fueron recopiladas y evaluadas en el documento llamado "World wide failure exercise II"[4] (WWFE II). En este, fueron identificados dos mecanismos de daño como los principales precursores de la falla fuera del plano del compuesto [5]. Estos son la separación fibra/matriz y el microgrietamiento de la matriz cercana a la interfaz fibra/matriz, los cuales actúan en conjunto en la propagación de grietas lo que conduce a la falla catastrófica [6]-[9] (ver figura 1.3).

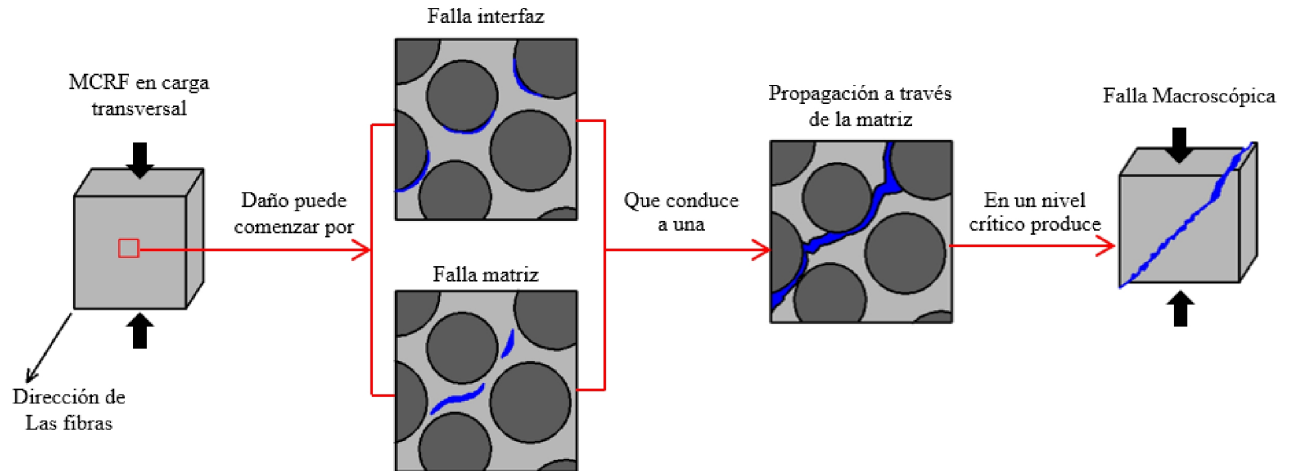


Figura 1.3: Mecanismos de daño que conducen a una falla macroscópica de un compuesto por solicitaciones fuera del plano.

La fuerza aplicada en un compuesto es transferida desde la matriz a las fibras a través de la interfaz y dado que existe concentración de esfuerzos debido a las diferencias de propiedades de ambos materiales, la falla fuera del plano ocurrirá en esta región [10].

Autores como [11]-[13] proponen que el aumento de las propiedades dentro o muy cercana a la interfaz, es decir, una modificación de las propiedades mecánicas de la matriz y/o la modificación de las propiedades interfaciales entre las fibras y la matriz, deriva el aumento de las demás propiedades mecánicas. Considerando lo anterior, las propiedades de la región interfacial son las propiedades a mejorar para obtener estructuras compuestas capaces de soportar estados de esfuerzos fuera del plano.

1.2. Evidencia en la literatura

La zona interfacial es una región cuyas dimensiones son inferiores a un micrómetro, por lo tanto la incorporación de material de tamaño nanométrico al compuesto ofrece un enorme potencial para la modificación de propiedades.

En la última década el desarrollo de nanoestructuras ha sido foco de un sin número de publicaciones, especialmente con los nanotubos de carbono (CNTs por sus siglas en inglés). Desde su descubrimiento se ha investigado sobre sus propiedades y aplicaciones, obteniendo un creciente uso en estructuras y también se han generado numerosas investigaciones para analizar el efecto de adicionar nanopartículas en los materiales compuestos reforzados con fibras.

Con respecto a la modificación de la matriz con CNTs, estudios reportados en la literatura [13]-[21] muestran variación de las propiedades mecánicas, pero existen discrepancias. Por ejemplo, autores han indicado que la adición de CNTs en resinas epóxicas produce un aumento de las propiedades mecánicas, tal como lo indica Omidi et al. [14] donde muestran que la adición de un 0.5 % en peso de CNTs aumenta en un 11.9 % el módulo elástico y en un 13.2 % la resistencia a la tracción, otros casos se reportan en [15]-[19] con aumentos de modulo elástico, resistencia a la tracción y resistencia a la fractura en modo I. Sin embargo se ha indicado que la mejora de las propiedades mecánicas de la matriz por la adición de CNT está limitada a la rigidez de ésta, como lo indica Korayem et al. [20] y Ci y Bai [21] (ver figura 1.4) donde los CNTs tienen una gran influencia en matrices flexibles y que ese efecto decrece al aumentar su rigidez.

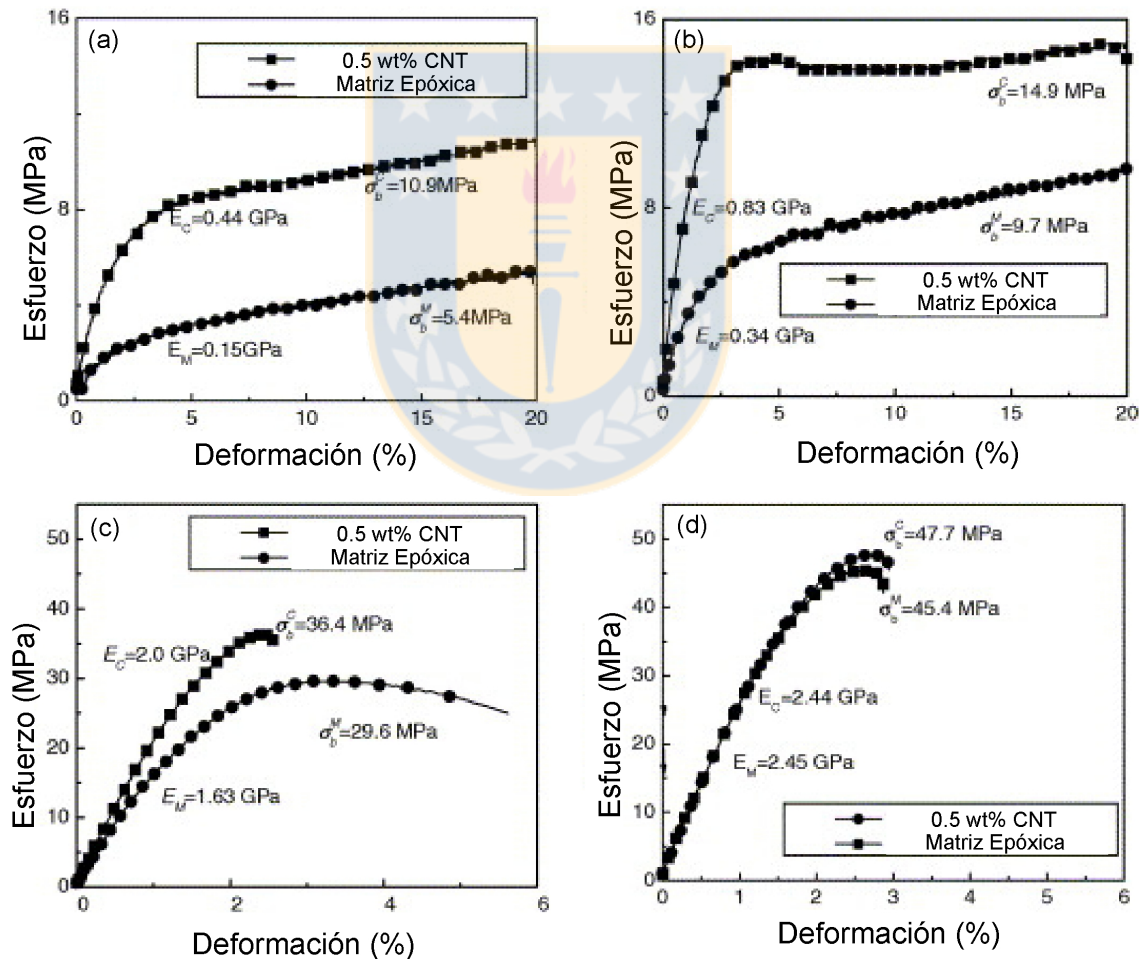


Figura 1.4: Efecto en el comportamiento mecánico por la adición de CNT de diferentes matrices epóxicas [21]. (a) y (b) Matrices flexibles, (c) y (d) Matrices rígidas.

Con respecto a la unión fibra/matriz de un material compuesto, las propiedades que son sensibles a la interfaz son la resistencia a la compresión, al impacto, a la fractura y a la fatiga [11], [22]-[23]. La interfaz fibra/matriz transfiere el esfuerzo por uniones mecánicas, adhesiones físicas y químicas o por la combinación de ellas. Recientes investigaciones enfocadas en este tópico [11], [22]-[29] demuestran que la adición de CNTs en los materiales compuestos puede mejorar las propiedades de interfaz, ya que los CNTs mejoran la adhesión de la resina a la fibra en la zona interfacial.

En general las formas de agregar los CNTs para fabricar compuestos multiescala son por *sizing* (recubrimiento superficial) en fibras y por mezclado (modificación) en la matriz. Últimamente el proceso de *sizing* ha reportado mejora en propiedades como módulo elástico y resistencia a la tracción [30], propiedades interfaciales [31] e interlaminares [32]-[34]. De igual manera los compuestos con matriz modificada presentan mejoras en las propiedades indicadas anteriormente [35]-[38].

En ambos procesos se presenta un incremento de la adhesión fibra/matriz o resistencia al corte interfacial (IFSS) (ver tabla 1.1), donde el *sizing*, gracias a la localización de los CNTs, mejora esta propiedad en mayor proporción en comparación con el proceso de mezclado, aunque en ambos casos se logra un aumento como lo demuestra Godara et al. [11] (ver figura 1.5).

Tabla 1.1: Algunos estudios que analizan el efecto de los CNTs sobre la resistencia de la interfaz fibra/matriz.

Autor	Método	Aumento del IFSS
Godara [11]	<i>Sizing</i>	92 %
Godara [11]	Mezclado	48 %
Chandrasekaran [13]	Mezclado	40 %
Sager [39]	<i>Sizing</i>	71 %
Peng [40]	<i>Sizing</i>	175 %
An [41]	<i>Sizing</i>	94 %

Para seleccionar el tipo de modificación, un buen criterio es considerar el lado económico. El proceso de *sizing* cuenta con un procesado superficial del refuerzo de fibras, síntesis de los CNTs y posterior infusión en la matriz. En cambio proceso de modificación de la matriz, solo cuenta con el mezclado de los CNTs a la matriz y posterior infusión del refuerzo, siendo mas económico.

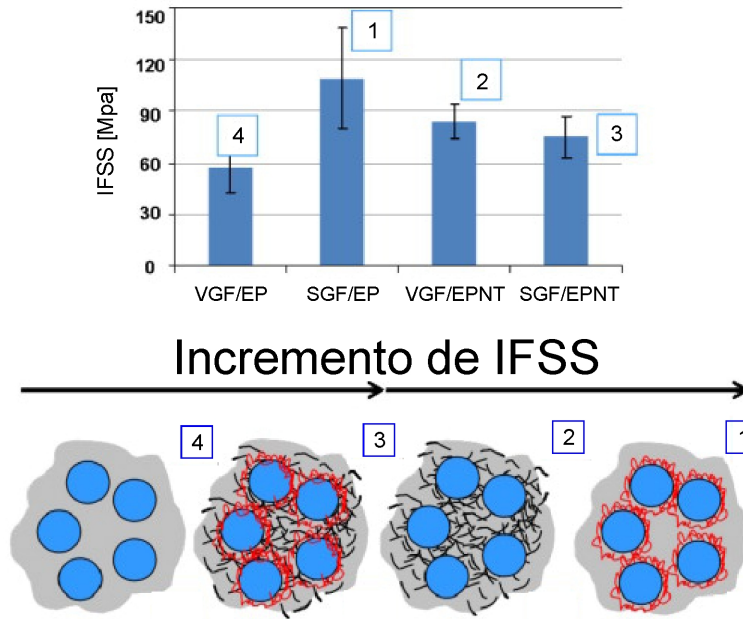


Figura 1.5: Resistencia interfacial de un compuesto con respecto a la forma de adición de CNT. 1) *Sizing*, 2) Modificación de matriz, 3) Combinación de ambos métodos, 4) Sin modificación. [11]

Desde el comienzo de las investigaciones en materiales poliméricos reforzados con CNTs, tener una dispersión homogénea de CNTs en la matriz ha sido una dificultad. Esto fue superado gracias a los procesos de mezcla con rodillos [42]-[43]. Sin embargo en la actualidad el uso de concentrados de CNTs pre-mezclados en una resina epóxica (*masterbatch*) a facilitado el proceso omitiendo el mezclado con rodillos. Un *masterbatch* facilita el proceso de dispersión, ya que para homogenizar una mezcla diluida solo basta con un proceso de agitación mecánica [44] (ver figura 1.6) y además se considera seguro ya que evita la suspensión de polvos de CNTs [20].

Tomando en cuenta la información recopilada, esta investigación está enfocada en el estudio del desempeño de un *masterbatch* de CNTs, en las propiedades mecánicas de una matriz epóxica de alta rigidez, como la resistencia a la fractura, módulo elástico y dureza. Considerando la modificación de las propiedades de la matriz, será evaluada la influencia de los CNTs en la resistencia de la interfaz fibra/matriz del compuesto multiescala. Adicionalmente se realizará una caracterización macroscópica para ver el efecto de la modificación del compuesto reforzado multiescala en sus propiedades fuera del plano, especialmente en fractura intralaminar, delaminación en modo II y compresión.



Figura 1.6: Esquema de fabricación de nanocompuestos Epoxi/CNT [20]. (a) A partir de un masterbatch, (b) A partir de CNTs en polvo.

1.3. Objetivos

Estudiar la influencia de los nanotubos de carbono en las propiedades mecánicas macroscópicas de un material compuesto fabricado a partir de resina/fibra/nanoestructura (compuesto multiescala).

1.3.1. Específicos

- Caracterizar mecánicamente un polímero termoestable (resina epóxica) modificado.
- Estudiar la resistencia al corte interfacial fibra/matriz utilizando nanoestructuras.
- Implementar un ensayo para determinar la resistencia al corte interfacial fibra/matriz.
- Evaluar el comportamiento mecánico fuera del plano de un material compuesto nanoreforzado.

1.4. Contenidos

En el siguiente capítulo se muestra el trasfondo teórico de los fenómenos que modifican las propiedades de un material compuesto.

En el tercer capítulo se presenta la estrategia de la investigación considerando los materiales, los ensayos mecánicos y técnicas para el estudio de los fenómenos involucrados.

En el cuarto capítulo se muestran los resultados experimentales y la discusión referente a los cambios o modificaciones del comportamiento mecánico de la matriz, interfaz y su repercusión en la macroescala.

Finalmente, en el capítulo cinco se realizan conclusiones y proyecciones futuras. Se presentan observaciones de la presente investigación y trabajos complementarios.



Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Material compuesto multiescala

Los materiales compuestos son fabricados por la combinación de dos o más constituyentes o fases diferentes que se mantienen separadas y distinguibles dentro de la microestructura del material.

Dentro de los materiales compuestos, los polímeros reforzados con fibras continuas son los más utilizados para aplicaciones en estructuras livianas. Adicionalmente, en los últimos años la aparición de los nanomateriales ha llevado a la fabricación de nanocompuestos o polímeros reforzados con nanopartículas, demostrando modificaciones de la rigidez, resistencia y tenacidad de una matriz. La combinación de un material volumétrico (matriz) reforzada con fibras continuas en la microescala y nanopartículas en la nanoescala lleva a la definición de un material compuesto multiescala.

Este tipo de material se puede dividir entonces en 3 escalas: meso escala, micro escala y nano escala (figura 2.1). Cada una tiene diferente influencia en el comportamiento del material siendo la micro y nano escala las que proporcionan la resistencia a la falla. La falla de una estructura de material compuesto es producto de una degradación progresiva de las propiedades del material (daño) y ocurre de acuerdo a mecanismos de daño que actúan en los constituyentes del material compuesto.

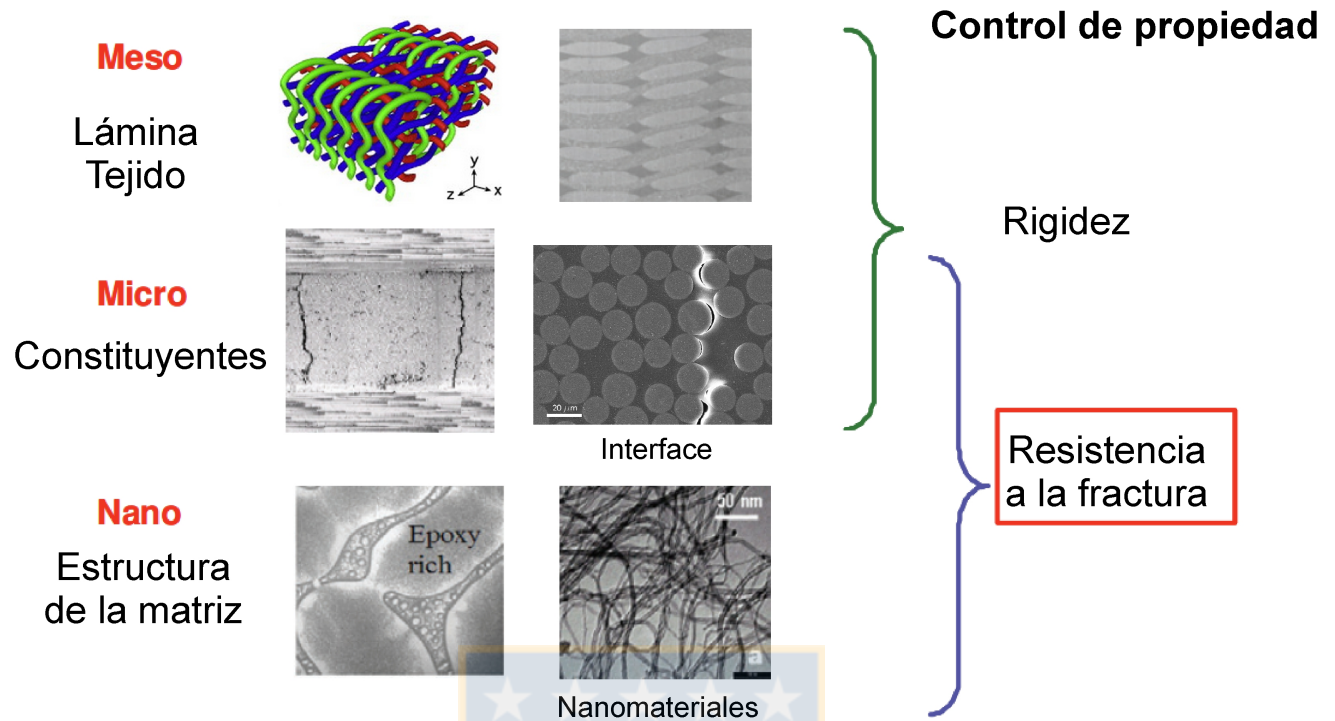


Figura 2.1: Escala de influencias de tamaños en las propiedades del material.

2.2. Mecanismos de daño de un material compuesto

Los materiales compuestos presentan diferentes mecanismos de falla de los que el dominante depende de las condiciones de carga [5]. La fractura debido a esfuerzos de tracción paralelos a la fibra es controlada por la fractura de las fibras (figura 2.2(a)), mientras que para esfuerzos de compresión a lo largo de las fibras la falla es producto del doblado de éstas (figura 2.2(b)), mecanismo que depende principalmente del empaquetamiento de la fibra y la resistencia al corte de la matriz. La fractura por esfuerzos perpendiculares a la fibra es frágil (figura 2.2(c)) y está controlada por el comportamiento a la fractura de la matriz y de la interfaz fibra/matriz, mientras que la fractura causada por esfuerzos de compresión perpendicular a la fibra o por esfuerzos de corte (figura 2.2(d) y 2.2(e) respectivamente), es resultado de la resistencia de la matriz sujeta a compresión y/o corte. Todos estos micromecanismos pueden interactuar entre ellos y producir la falla macroscópica de la estructura. Por ejemplo, las grietas de la matriz se pueden propagar paralelas a las fibras y provocar una delaminación de la estructura.

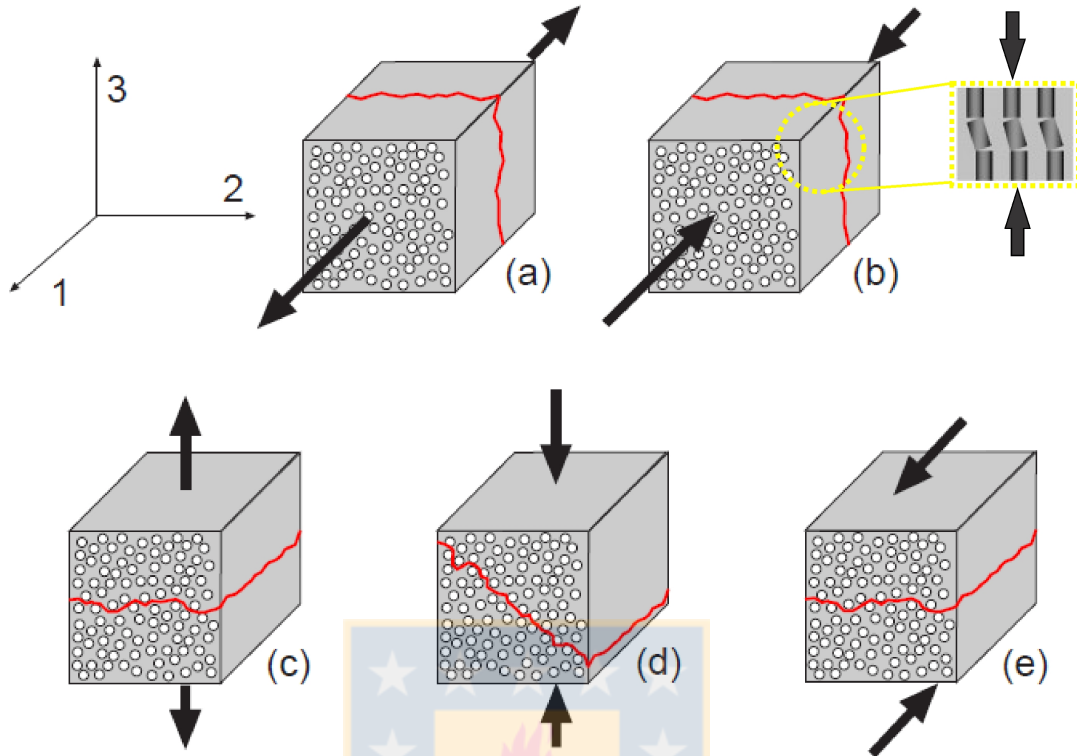


Figura 2.2: Diagrama de los diferentes mecanismos de falla en materiales compuestos en función de las condiciones de carga. (a) Tracción longitudinal, (b) Compresión longitudinal, (c) Tracción transversal, (d) Compresión transversal, (e) Corte.

2.3. Comportamiento mecánico ante la fractura

Hay 3 tipos de comportamiento ante la fractura. El primer tipo es una fractura elástica lineal, típica de materiales frágiles (figura 2.3(a)). El segundo tipo de comportamiento incluye situaciones en las que se tiene una zona no lineal debido a la plastificación del material y el tamaño de la zona del proceso de fractura real se lleva a cabo en una pequeña región (figura 2.3(b)), típica de materiales dúctiles. El tercer tipo de comportamiento incluye situaciones en las que una parte importante de la zona no lineal exhibe daño con ablandamiento (figura 2.3(c)), debido a agrietamiento, formación de vacíos, fractura de interfaz y otros fenómenos similares, típico de materiales cuasi-frágiles como los compuestos.

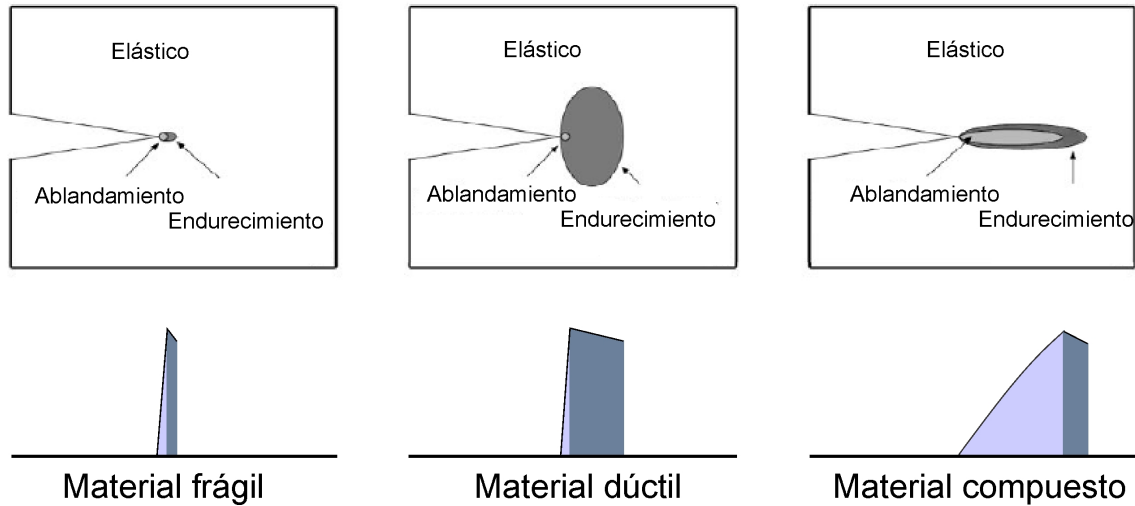


Figura 2.3: Tipos de comportamiento ante la fractura [46].

2.3.1. Desarrollo de la fractura

Una matriz epóxica es una red tridimensional polimérica altamente entrecruzada. En estado de tracción, la resina epóxica generalmente falla de manera frágil en contraste con un estado de compresión o corte, donde presentan un comportamiento dúctil.

La fractura en una matriz epóxica, es producto de la formación de microvacíos en la matriz producto del estado de esfuerzo que rompe las cadenas de la red interconectada del polímero. Estos microvacíos coalescen formando la grieta que fractura el material.

La modificación de la tenacidad de los polímeros es posible con la adición de material particulado, que provoca zonas que desarrollan mecanismos disipadores de energía. De esta forma se puede obtener una modificación de la resistencia a la propagación de grietas de dos formas. Una a través de la formación de superficies de fractura, lo cual cambiará la longitud de la grieta y consecuentemente la cantidad de energía absorbida (material compuesto). Otra mediante la interacción del frente de la grieta con las fases dispersas, lo que ocasionará una ramificación de la grieta y modificará la energía para propagar la fractura (nanocompuesto).

Las partículas dispersas, generan y controlan el crecimiento de las grietas, que se originan en los puntos donde se concentran grandes esfuerzos en la vecindad de las partículas. De esta manera se provoca en el material el fenómeno de múltiple agrietamiento. Una vez que se inicia la grieta, ésta se detendrá cuando el valor del esfuerzo se encuentre por debajo del valor crítico, o bien cuando la punta

encuentra un obstáculo que le impida la propagación. Al tener la cantidad suficiente de partículas, se podrá generar un gran número de microgrietas, lo que conlleva a un mayor consumo de energía y un aumento de la tenacidad a la fractura.

Si los esfuerzos aplicados a la interfaz nanopartícula/matriz son superiores a su resistencia, la separación de ambas generará un vacío al estirarse el polímero. Esto dará lugar al incremento volumétrico, disminuyendo la resistencia y el módulo de elasticidad. La cavitación de la partícula puede prevenir la propagación, aportando una zona de deformación plástica.

Al avanzar una grieta dentro de un material de comportamiento frágil con nanopartículas dispersas, las discontinuidades del material pueden frenar su avance momentáneamente. Esto hace que el avance de una punta de grieta quede anclado momentáneamente en las posiciones que ocupan las partículas. Si la grieta sigue avanzando, esta progresa en el espacio que hay entre las partículas, hasta llegar a la siguiente y continuar el proceso.

En el caso de la nanoescala, el mecanismo de grieta puede ocurrir dependiendo de la adhesión interfacial y de las propiedades mecánicas de la nanopartícula. Por ejemplo, una fuerte interfaz, permite una desunión parcial la cual forma un puente en la grieta que suprime o retarda la propagación de ésta (figura 2.4), efecto que también podría verse en un compuesto multiescala.

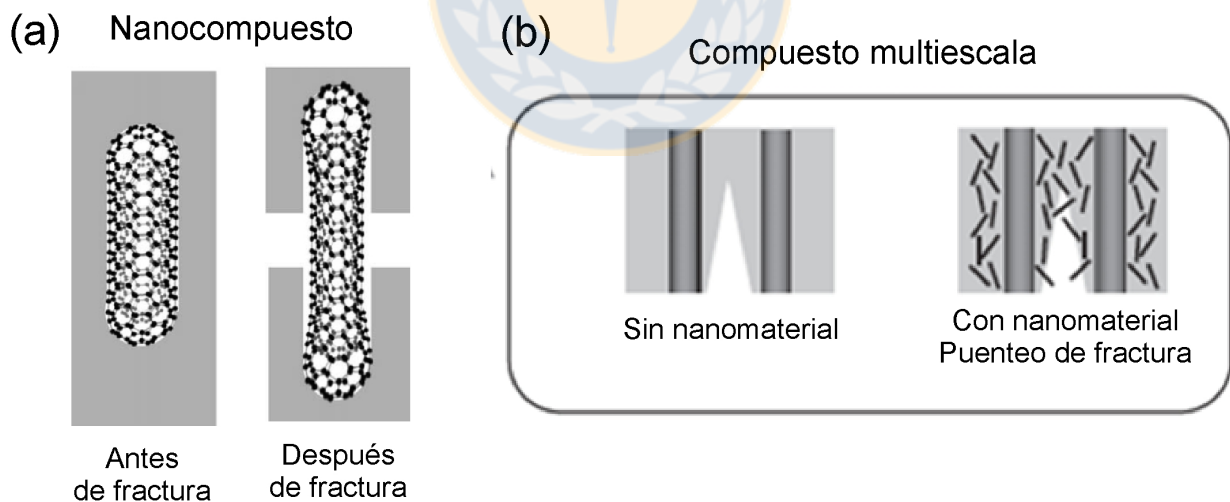


Figura 2.4: Efecto de una nanopartículas con una buena adhesión con la matriz sobre la fractura. (a) del nanocompuesto [16], (b) del compuesto multiescala [13].

2.4. Interfaz fibra/matriz

La decohesión matriz/refuerzo es uno de los principales mecanismos de falla en los polímeros reforzados con fibras, porque esto lleva a una significativa reducción de la resistencia, ductilidad y tenacidad de los materiales. La fractura de la interfaz inicia por la nucleación de grietas cuando los esfuerzos exceden la resistencia de la interfaz. El daño progresa a medida que las grietas se propagan a lo largo de la interfaz fibra/matriz y reducen la cantidad de carga transferida desde la matriz al refuerzo. Finalmente, la fractura del compuesto puede ocurrir por coalescencia de las grietas de la interfaz unidas por grietas en la matriz. Por esta razón, la unión fibra/matriz es considerado un mecanismo clave que se debería tomar en cuenta al analizar el comportamiento del material compuesto.

2.4.1. El origen de la resistencia de la interfaz fibra/matriz

El comportamiento de un material compuesto es el resultado del comportamiento combinado de los siguientes tres elementos: La fibra o el elemento de refuerzo, la matriz y la interfaz fibra/matriz. La estructura y las propiedades de la interfaz fibra/matriz juegan un papel muy importante en las propiedades físicas y mecánicas finales de los materiales compuestos. En particular, las grandes diferencias entre las propiedades elásticas de la matriz y de las fibras deben estar comunicadas a través de la interfaz o, en otras palabras, los esfuerzos que actúan sobre la matriz se transmiten a las fibras a través de la interfaz. Así, los refuerzos deben estar fuertemente unidos a la matriz, si su alta resistencia y rigidez quiere impartirse al material.

El comportamiento de la fractura también depende de la resistencia de la interfaz. Una interfaz débil da como resultado una baja rigidez y resistencia, pero una alta resistencia a la fractura, mientras que una interfaz fuerte produce una gran rigidez y resistencia, pero a menudo una baja resistencia a la fractura, es decir, un comportamiento frágil.

En general para materiales compuestos, la interfaz puede verse como una región plana de sólo unos pocos átomos de espesor, a través de la cual se produce un cambio en las propiedades desde las de la matriz a las del refuerzo. Las características de la interfaz vienen determinadas por la discontinuidad en las propiedades y por lo tanto, son específicas para cada combinación refuerzo/matriz.

Así, en la interfaz, por lo general, se considera que sus propiedades son producto de efectos químicos y/o mecánicos [45] (ver figura 2.5). Desde el punto de vista químico, el refuerzo puede tener un tratamiento superficial, con el cual el refuerzo estará unido a la matriz por enlaces químicos propiamente tal o interdifusión. Desde una vista mecánica, la superficie del refuerzo puede poseer irregularidades que influyan en la unión fibra/matriz, estos efectos mecánicos simples como la interpenetración, el enclavamiento o el entrelazamiento entre dos superficies puede dar lugar a un considerable grado de enlace o unión, tomando en cuenta que cuanto mayor sea la rugosidad de la interfaz, el entrelazamiento será mayor y, por tanto, la unión mecánica será más efectiva.

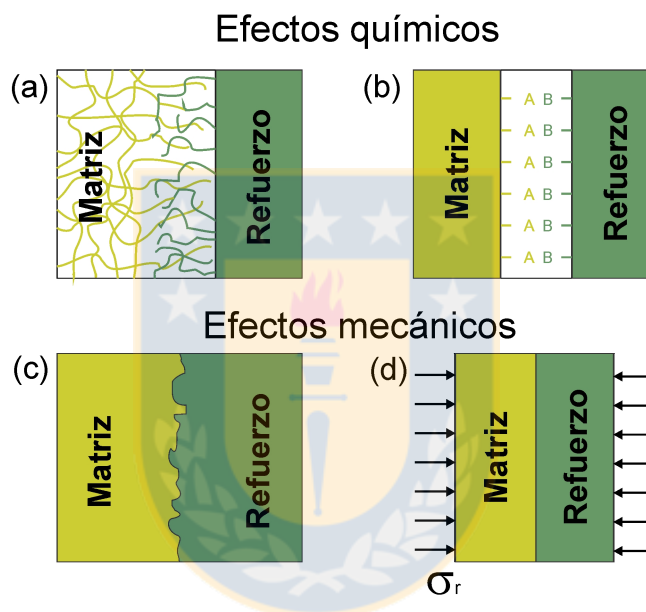


Figura 2.5: Adherencia fibra/matriz. Mecanismos químicos: (a) Unión formada por enmarañamiento molecular después de la interdifusión, (b) Enlace químico formado entre los grupos A de la matriz y los grupos B del refuerzo. Mecanismos mecánicos: (c) Unión a una superficie rugosa, (d) Agarre mecánico debido a una mayor contracción radial de la matriz (esfuerzos residuales) [45].

Además de los aspectos geométricos simples de la adhesión mecánica, hay esfuerzos internos en un material compuesto que se desarrollan durante el proceso de fabricación, que afectan la resistencia aparente de la unión fibra/matriz. Así, por ejemplo, la contracción de la resina durante el curado de los polímeros termoestables y la dilatación térmica diferencial de la matriz y las fibras pueden producir esfuerzos de tracción, de compresión y de corte en la interfaz, dependiendo de la geometría de las fibras y de la pieza fabricada. Cualquier contracción de la matriz sobre una fibra se traducirá en una sujeción de la fibra por la matriz. Por ejemplo, una situación en la que la matriz en un material compuesto

se contrae radialmente más que la fibra es cuando se realiza un enfriamiento desde alta temperatura (figura 2.5(d)). Esto nos llevaría a un aumento de la fuerza normal y consecuentemente de la fricción que produce la sujeción de la fibra con la matriz, incluso en ausencia de cualquier enlace químico.

2.4.2. Caracterización de la interfaz

Un parámetro común en la descripción y caracterización de la interfaz fibra/matriz es la resistencia al corte interfacial (IFSS). A pesar de la importancia de este tópico, no existe un consenso sobre cuál es la mejor técnica para caracterizar las propiedades mecánicas de la interfaz y tampoco han sido estandarizadas. Las propiedades interfaciales pueden ser evaluadas tanto por técnicas micromecánicas como por ensayos macromecánicos. Los ensayos macro permiten indirectamente evaluar la unión interfacial como por ejemplo el ensayo de delaminación. Los ensayos micromecánicos (ver figura 2.6) miden directamente la unión interfacial con el proceso de despegue de una sola fibra y los más comúnmente utilizados para evaluar la IFSS son fragmentación, pull out test, microdoplet, push out test y push in test.

Los ensayos micromecánicos se dividen en microcompuestos constituidos por fibras individuales y muestras del material compuesto real. En las técnicas de medida aplicadas a fibras individuales, el entorno local en estos microcompuestos no es representativo de las condiciones reales o no refleja el proceso de falla dentro material compuesto, sin embargo la IFSS obtenido es una buena indicación de la adhesión interfacial si se utiliza como punto de comparación. La densidad de empaquetamiento de la fibra, los esfuerzos residuales térmicos y la densidad de reticulación del polímero pueden ser muy diferentes, lo que llevaría a cambios significativos en las propiedades de interfaz. Por estas razones los ensayos de push in y push out son las mejores opciones para caracterizar la unión interfacial, ya que se realiza el ensayo directamente sobre el compuesto, permitiendo establecer la degradación de las propiedades de la interfaz en un compuesto bajo condiciones de trabajo. Estos ensayos se realizan en un nanoindentador, que permite la caracterización *in situ* en fibras de pequeños diámetros, las cuales son presionadas en la dirección axial dentro de la matriz hasta que la interfaz falle bajo esfuerzos de corte.

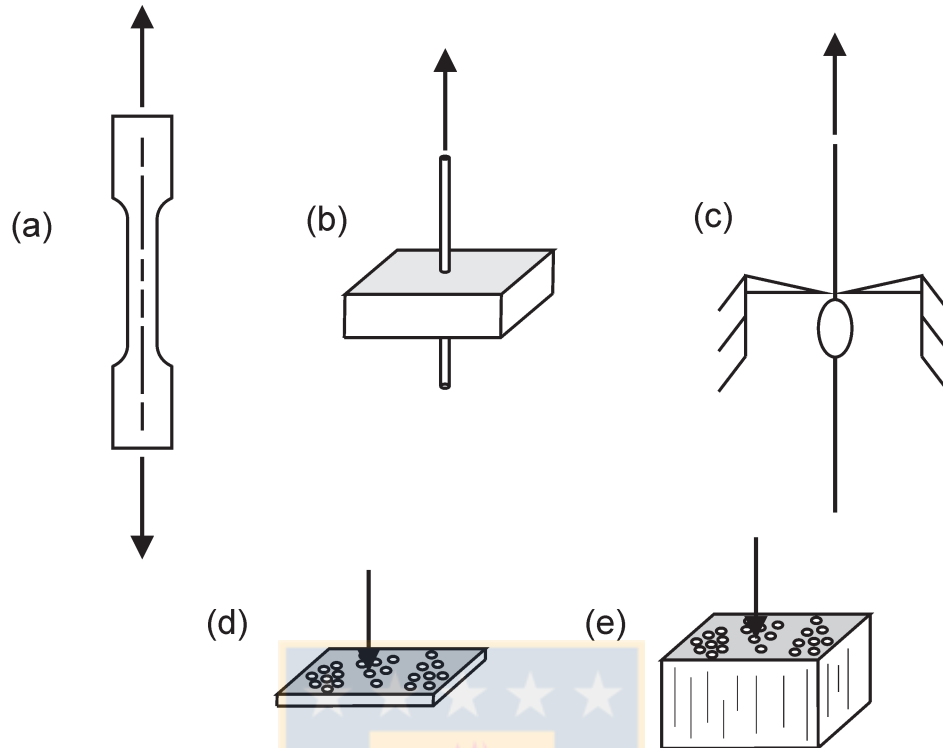


Figura 2.6: Típicos ensayos micromecánicos para determinar el IFSS: (a) Fragmentación, (b) Pull out, (c) Micro droplet, (d) Push out, (e) Push in.

2.5. Hipótesis de investigación

A partir del conocimiento de los fenómenos involucrados en el comportamiento mecánico ante la falla, se postulan las siguientes hipótesis:

- La adición de nanotubos de carbono en la resina mejora las propiedades mecánicas de la matriz epóxica.
- La adición de nanotubos de carbono al material compuesto mejora la unión fibra/matriz.
- Una mejora de las propiedades micromecánicas de la matriz y la interfaz fibra/matriz del compuesto mejora las propiedades macromecánicas del compuesto sometido a cargas fuera del plano.

Capítulo 3

Estrategia de investigación

La estrategia se basa en un estudio comparativo de los resultados experimentales del comportamiento de los materiales tomando como base el material sin la modificación de nanopartículas. En consideración de todos los antecedentes recopilados, la actividad experimental está dividida en tres partes: caracterización de la matriz modificada (nanocompuesto), caracterización de la interfaz del compuesto multiescala, y caracterización macroscópica del compuesto en ensayos que están dominados por las propiedades anteriormente indicadas. A continuación se describen los materiales, método de fabricación y ensayos mecánicos para la caracterización.

3.1. Materiales

Los materiales base del estudio son una matriz epóxica reforzada con fibras de vidrio y nanotubos de carbono (figura 3.1). La matriz de resina epoxi es la L20 con endurecedor EPH 161 (Momentive, USA) distribuida por R&G composites (Alemania). El refuerzo fue fibra de vidrio tipo ECG 75 5/0 en un tejido plano unidireccional en la dirección warp (94 % en warp y 6 % en weft) con un densidad planar de 220 g/m^2 . El diámetro medio de las fibras es de $9 \mu\text{m}$ y módulo elástico de 75 GPa. Los nanotubos incorporados son tipo multipared no funcionalizados producidos por Nanocyl (serie NC 7000) y mezclados en una resina epóxica en una concentración aproximada del 5 % en peso. Esta mezcla se denomina masterbatch (Epocyl XC 128-06, Nanocyl, Bélgica).

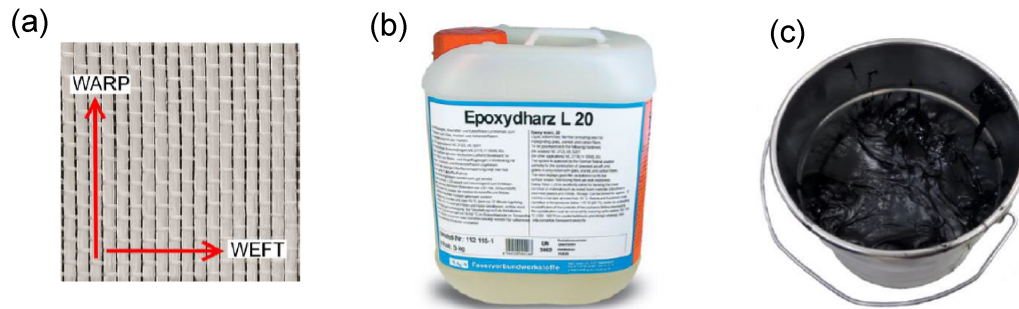


Figura 3.1: Materiales de estudio. (a) Fibra de vidrio, (b) Resina epóxica, (c) Masterbatch de nanotubos de carbono .

3.2. Fabricación

El *masterbatch* de CNTs fue diluido en resina L20 en factores 17, 10 y 6. La mezcla se homogeneizó por medio de un método de agitación mecánica por un tiempo de 10 minutos, a una velocidad de 1000 rpm. Posterior a eso la resina fue mezclada con su endurecedor en razón de 4:1 para obtener un porcentaje final de nanotubos de carbono del 0.3 %, 0.5 % y 0.8 % en peso y luego estas son desgasificadas por medio de ultrasonido durante 15 minutos.

El método de fabricación de muestras consiste en verter la mezcla por "resin transfer molding" (RTM) en un molde cerrado de $100 \times 100 \times 4.3 \text{ mm}^3$. Cada mezcla es utilizada para fabricar nanocompuesto Epoxi/CNTs y compuestos multiescala Epoxi/vidrio/CNTs. En el caso de compuesto multiescala fueron ingresadas al molde, adicionalmente, 25 laminas de fibra de vidrio en un apilamiento a 0° , con lo cual se obtuvieron muestras con un 50 % de volumen de fibra medida según la norma ASTM D3171 [47].

Las condiciones de curado y postcurado para las muestras fueron a temperatura ambiente por 24 horas y a 100°C por 15 horas en un horno. En la tabla 3.1 se resumen los materiales fabricados asociados a un código que es utilizado en esta investigación. Para la caracterización se cortaron y pulieron las muestras de las placas fabricadas según el requerimiento de cada ensayo.

Tabla 3.1: Código de materiales fabricados.

Código	Material
E1	Epoxi
E2	Epoxi + MB CNT 0.3 % wt
E3	Epoxi + MB CNT 0.5 % wt
E4	Epoxi + MB CNT 0.8 % wt
EG1	Epoxi + Fibra de vidrio
EG2	Epoxi + MB CNT 0.3 % wt + Fibra de vidrio
EG3	Epoxi + MB CNT 0.5 % wt + Fibra de vidrio
EG4	Epoxi + MB CNT 0.8 % wt + Fibra de vidrio

3.3. Caracterización de nanocompuestos

3.3.1. Termo-mecánica

Se realizó una caracterización térmica de los nanocompuestos desde el punto de vista de la temperatura de transición vítrea (T_g por sus siglas en inglés). Los ensayos fueron el "Dynamic mechanical thermal analysis" (DMTA), en el cual se utilizó el equipo DMA Q800 de TA instruments en la configuración de single cantilever, donde las condiciones de temperatura, frecuencia, amplitud y rampa de calentamiento fueron, de 30 a 250°C, 1 Hz, 30 μm y 3°C/min, respectivamente. Adicionalmente se realizó el ensayo de "Differential scanning calorimetry" (DSC), donde se utilizó el equipo DSC Q200 de TA instruments, con condiciones de temperatura de 20 a 220°C y rampa de calentamiento de 10°C/min.

3.3.2. Ensayos convencionales

Para la caracterización de los nanocompuestos se realizaron algunos ensayos típicos para obtener una caracterización completa de los materiales. Estos son ensayos basados en las normas ASTM, por lo cual para mayor información se sugiere revisar la normativa correspondiente. Todos los ensayos se llevaron a cabo en una máquina universal Instron 8801 con una celda de carga acoplada de 10 kN. Para las propiedades de tracción (ASTM D638 [48]) fueron utilizadas probetas tipo IV, con una velocidad de 5 mm/min y la deformación fue medida con un sistema de correlación digital de imágenes (GOM Aramis) (ver figura 3.2). Para la resistencia al corte (ASTM D732 [49], ver figura 3.3(a)) se utilizaron

muestras de $50 \times 50 \text{ mm}^2$ y un espesor de 3 mm . La velocidad del punzón fue de 1.3 mm/min , con el cual se aplica la carga sobre el material. El ensayo de compresión (ASTM D695 [50], ver figura 3.3(b)) se realizó a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 3 mm/min y mediante el sistema de correlación de imágenes fueron medidas las deformaciones en las probetas utilizadas de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ y un espesor de 20 mm . Las probetas para los ensayos mecánicos convencionales no requieren ninguna preparación especial en calidad superficial.

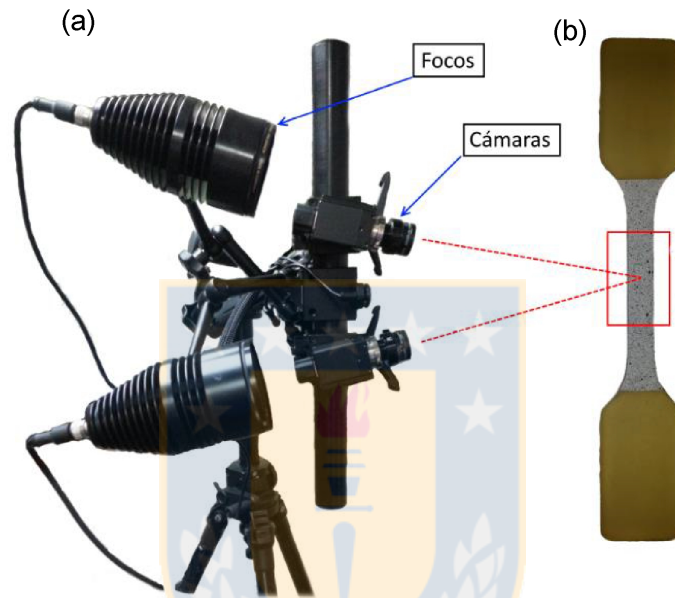


Figura 3.2: (a) Sistema de correlación de imágenes, (b) Probeta de tracción tipo IV.

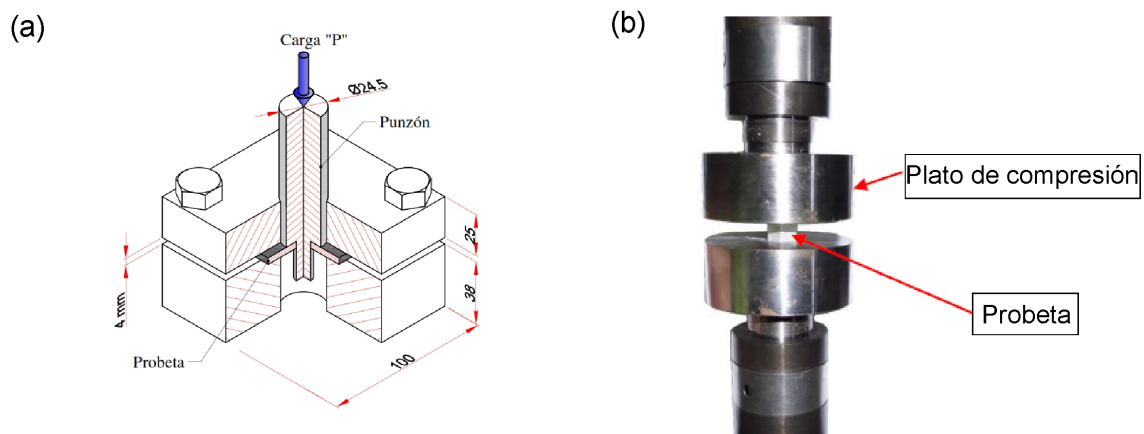


Figura 3.3: (a) Esquema del ensayo de corte por punzón, (b) Platos de compresión y probeta montada para ensayo de compresión.

3.3.3. Nanoindentación

Para la nanoindentación de nanocompuestos se utilizó el equipo Hysitron TI 950 triboindenter con una punta Berkovich piramidal. La figura 3.4 muestra esquemáticamente una curva representativa de nanoindentación. Al aplicar la carga y luego descarga inmediatamente, aparece una nariz en la curva lo cual es un fenómeno de creep producto de la viscoelasticidad de estos materiales. Para eliminar este efecto se debe mantener la carga por un periodo de tiempo, de tal manera la deformación local corresponda a la carga aplicada. De esta manera los ensayos se realizaron a una velocidad de 25 nm/s hasta una carga máxima de 12 mN la cual se mantuvo por 5 segundos para evitar el fenómeno indicado.

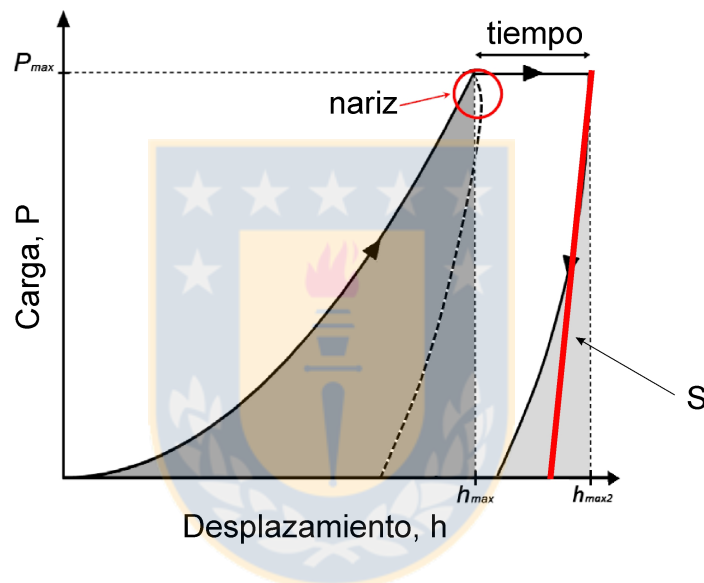


Figura 3.4: Curva esquemática de un ensayo de nanoindentación en un polímero.

El módulo elástico y la dureza fueron calculadas a partir de las curvas fuerza/desplazamiento. La dureza (H) es definida como la fuerza máxima de indentación (P_{MAX}) dividida por el área de contacto proyectada (A_C) de la indentación.

$$H = \frac{P_{MAX}}{A_C} \quad (3.1)$$

Para una punta Berkovich piramidal, A_C es una función de la profundidad de contacto, la cual es medida en forma *in situ* por el nanoindentador durante el ensayo [51]. El módulo elástico puede ser obtenido a partir de la pendiente de la curva en la descarga S (dP/dh) (Figura 3.4) con la cual utilizando el método de Oliver y Pharr [52] presentado en la siguiente ecuación:

$$S = 2\beta \sqrt{\frac{A_C}{\pi}} E_r, \quad (3.2)$$

donde β es una constante que solo depende de la geometría del indentador y E_r es el módulo elástico. Las muestras de nanoindentación no requieren una geometría especial, sin embargo la superficie de indentación debe ser perpendicular a la punta (dirección de la carga) y pulida con papel de carburo de silicio en secuencia de 1000, 2000 y 4000 (Figura 3.5).

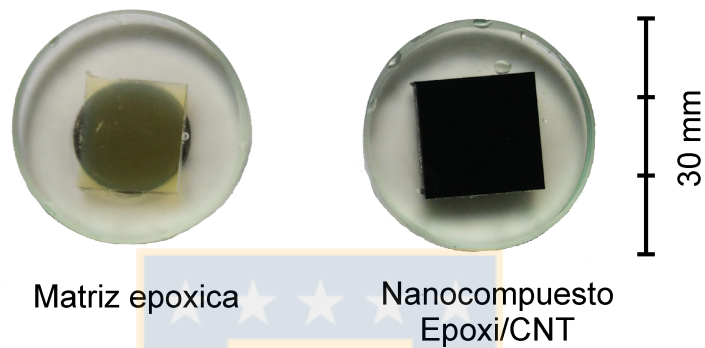


Figura 3.5: Muestras de matriz epóxica para nanoindentación.

3.3.4. Fractura Modo I

El comportamiento en fractura fue estudiado bajo la norma ASTM D5045 [54]. Para los ensayos se utilizó la probeta tipo SENB y una geometría de los apoyos como se esquematiza en la figura 3.6. El ensayo fue realizado en la máquina de ensayos universal Instron 8801 a una velocidad de de 10 mm/min. La propiedad mecánica que se busca con este ensayo es el factor de intensificación de esfuerzos crítico (K_{IC}) que se obtiene directamente con la geometría de la probeta y la carga máxima que soporta la probeta en flexión. K_{IC} se determina como:

$$K_{IC} = \frac{P_{MAX}}{t\sqrt{w}} f(x) \quad (3.3)$$

con

$$f(x) = 6\sqrt{x} \frac{[1,99 - x(1-x)(2,15 - 3,93x + 2,7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}}, \quad x = a/w \quad (3.4)$$

donde P_{MAX} es la fuerza máxima (kN), t el espesor de la probeta en cm , w el ancho de la probeta en cm y a es la longitud de la grieta predeterminada (cm).

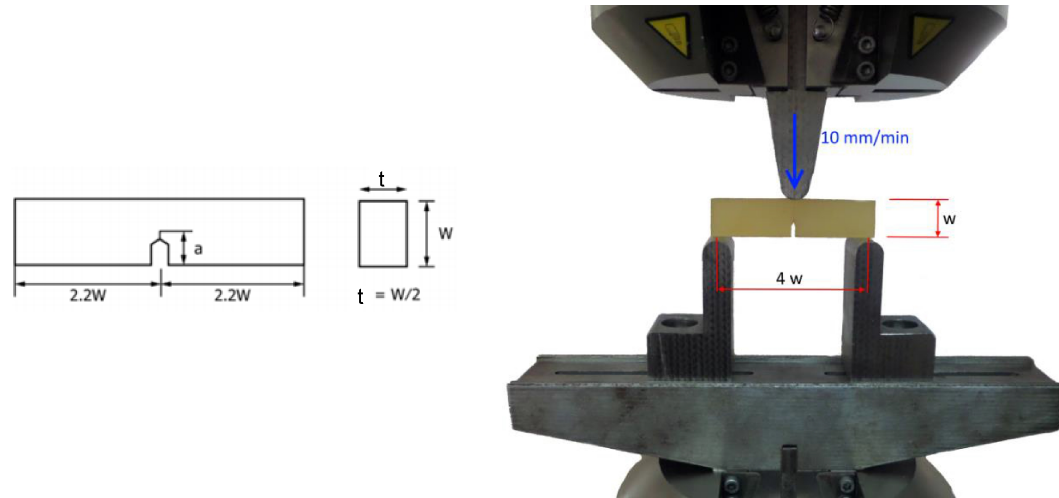


Figura 3.6: Descripción geométrica de la probeta SENB y montaje experimental.

3.4. Caracterización de compuestos multiescala

3.4.1. Ensayo de Push-in

El ensayo de push-in se lleva a cabo mediante la carga de una fibra individual hasta que ocurra la fractura [55]-[58]. La curva Fuerza/Desplazamiento presenta una forma de S (ver figura 3.7) donde la zona inicial corresponde a un contacto imperfecto entre el indentador y la fibra. Esto es seguido por una zona lineal (con pendiente S_0) debido a la deformación elástica de la fibra y la matriz, para luego dar paso al inicio de la falla en la interfaz [58],[59]. La resistencia en la interfaz, τ , puede ser determinado de la carga crítica por medio del modelo de Shear-Lag [57]-[59] de acuerdo con:

$$\tau = \frac{nP_C}{2\pi r^2} \quad (3.5)$$

donde P_C es la carga crítica, r es el radio de la fibra y n es un parámetro el cual depende de las propiedades elásticas de las fibras y la matriz, además de considerar la influencia de las fibras contiguas. Sin embargo n puede ser determinado de la pendiente de la curva Fuerza/Desplazamiento en la zona lineal, S_0 como lo indica [59], según:

$$n = \frac{S_0}{\pi r E_f}, \quad (3.6)$$

donde E_f es el módulo elástico longitudinal de la fibra. Finalmente, de acuerdo con el modelo de Shear-Lag, la resistencia interfacial está dado por la ecuación 3.7.

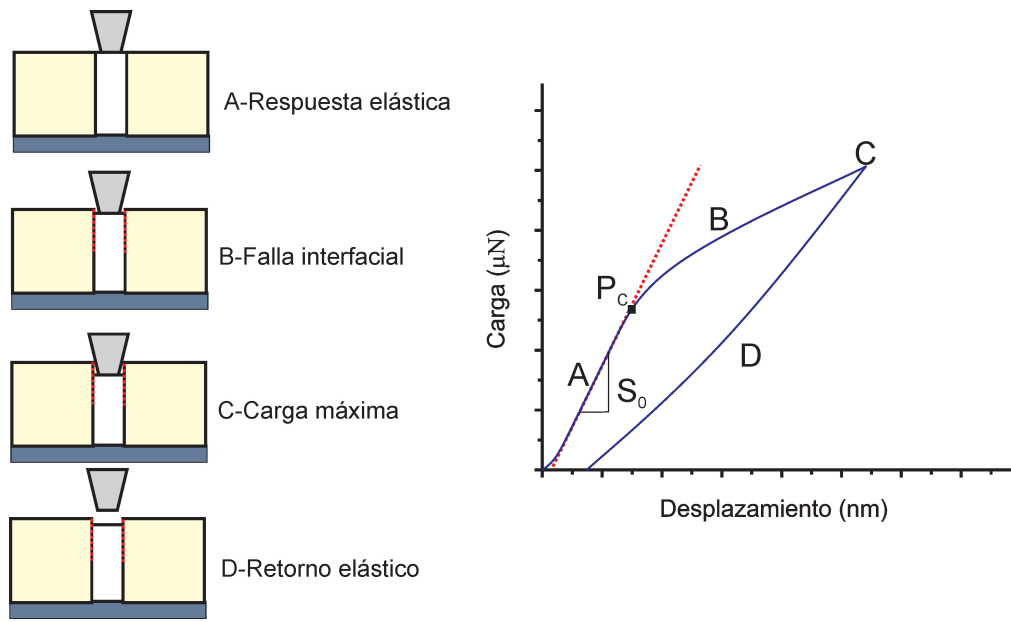


Figura 3.7: Representación esquemática del ensayo de Push-in [60].

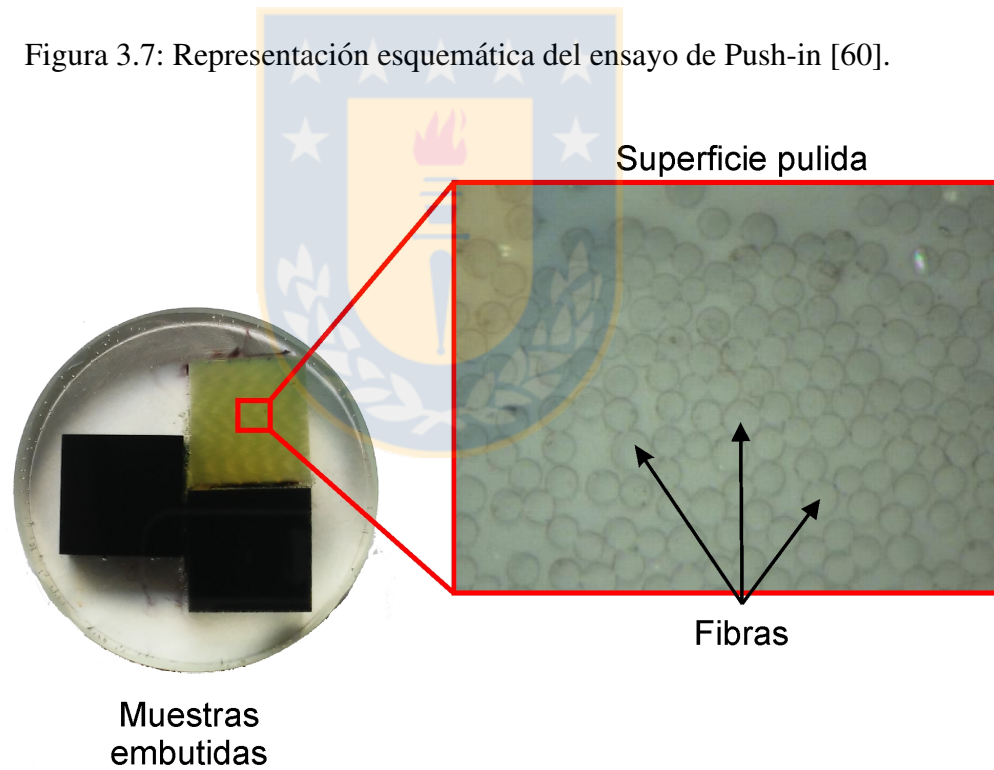


Figura 3.8: Muestras embutidas para Push-in y magnificación de la superficie de ensayo.

$$\tau = \frac{S_0 P_C}{2\pi^2 r^3 E_f} = IFSS \quad (3.7)$$

Para la técnica micromecánica se utilizó el equipo Hysitron TI 950 triboindenter con una punta plana cónica de $5 \mu m$ de diámetro. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 50 nm/s . En el ensayo de push in la preparación de probetas se realizó cortando muestras del compuesto. Estas fueron embutidas en resina epóxica para facilitar la manipulación durante el pulido, el cual se realizó en la superficie perpendicular a las fibras con la secuencia de papeles de carburo de silicio de 1000, 2000 y 4000, para finalizar con pastas de pulir de 0.3 y $0.1 \mu m$, de tal manera que se pudieran distinguir claramente las fibras del compuesto (Figura 3.8).

3.4.2. Ensayo de Push-out

En el ensayo de push out se carga una fibra individual de una lámina delgada del compuesto hasta que ocurra el deslizamiento de la fibra. La fuerza aplicada en la fibra lleva al despegue completo de la unión fibra/matriz y la fibra es empujada fuera de la lámina delgada [61],[62]. La curva fuerza/desplazamiento del ensayo push out en general tiene tres regiones (ver figura 3.9). La región inicial corresponde a una flexión elástica de la lámina del compuesto entre los apoyos, la siguiente región corresponde a la deformación elástica de la fibra por la acción del indentador y esta zona termina abruptamente con la fractura de la interfaz con el deslizamiento de la fibra en la lámina llegando a una fuerza máxima. A partir de esta curva se puede obtener directamente los esfuerzos de corte por el deslizamiento, siendo el máximo la resistencia al corte interfacial (IFSS) de la fibra según:

$$\tau_{MAX} = \frac{P_{MAX}}{2\pi r t} = IFSS, \quad (3.8)$$

donde P_{MAX} es la fuerza máxima, r es el radio de la fibra y t el espesor de la lámina respectivamente.

Para realizar este ensayo se utilizaron las mismas condiciones del ensayo de push-in y adicionando un dispositivo que permita la salida de la fibra por el lado opuesto de la punta del indentador (figura 3.10). Sin embargo para el ensayo de push out se necesitan muestras delgadas, las cuales se obtuvieron primero cortando láminas delgadas de $200 \mu m$ del compuesto por medio de una cortadora de alambre. Posteriormente estas láminas fueron pulidas manualmente con secuencia de papeles de carburo de

silicio de 1000, 2000 y 4000, para finalizar con pastas de pulir de 0.3 y 0.1 μm hasta llegar a un espesor de la lámina entre 20-40 μm .

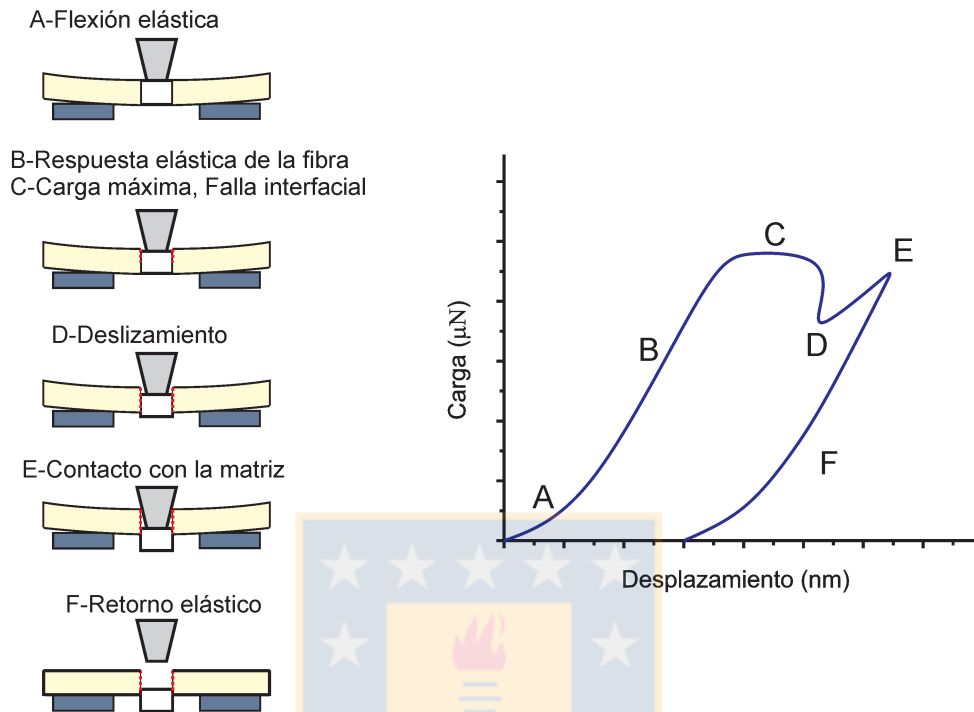


Figura 3.9: Representación esquemática del ensayo de Push-out [60].

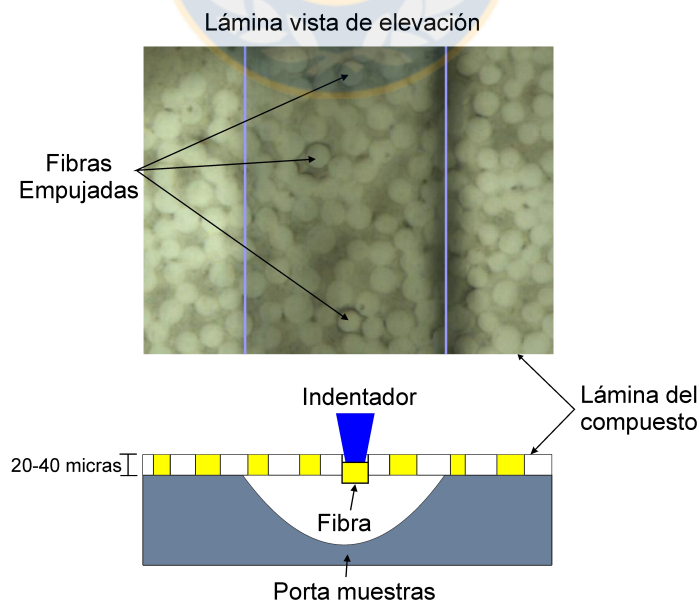


Figura 3.10: Vista en elevación de una lamina ensayada y representación esquemática del porta muestras del ensayo de Push-out.

3.4.3. Fractura intralaminar

La fractura intralaminar, corresponde a la fractura a través del espesor en el cual solo falla la matriz o la interfaz fibra/matriz. Para estudiar el comportamiento se realizó el ensayo de flexión de tres punto con muesca basado en la norma ASTM D5045 [54]. Las probetas utilizadas tienen un espesor de 4.3 mm , un ancho de 3 mm y una distancia de apoyo de 24 mm . La muesca de longitud igual a 0.5 veces el espesor, fue maquinada con un hilo de diamante, dejando un diámetro de muesca de $150 \mu\text{m}$. Se utilizó la micro máquina Kammrath & Weiss stage, con una celda de carga de 1000 N y a una velocidad de $100 \mu\text{m}/\text{min}$. Adicionalmente, se realizaron algunos ensayos en un SEM (Zeiss EVO MA-15) para visualizar la deformación y los mecanismos de daño durante la falla.

De la curva Fuerza/deflexión se puede determinar la energía de fractura del material según:

$$G_f = \frac{U}{A}, \quad (3.9)$$

donde U es el área bajo la curva y A es el área fracturada determinado como el largo de la grieta multiplicada por el ancho de la sección (figura 3.11).

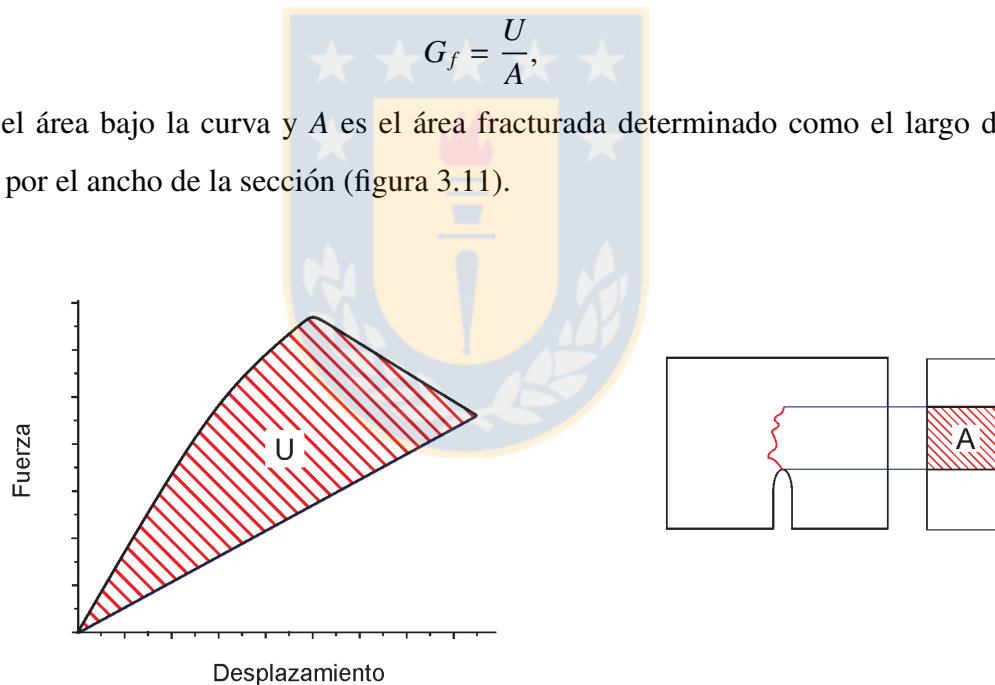


Figura 3.11: Definición de U y A para fractura intralaminar.

3.4.4. Ensayo de corte en el plano

Para estudiar el comportamiento en corte en el plano, se realizó el ensayo de corte dos rieles regulado por la norma ASTM D4255 [63] (Figura 3.12). En este ensayo se somete la probeta a un estado de corte puro. El ensayo se realizó en la máquina universal Instron 8801 a una velocidad de

desplazamiento del cabezal de 0.3 mm/min y la deformación fue medida con *strain gages* en las direcciones principales. Adicionalmente se probaron ensayos cíclicos para estudiar la evolución de la degradación del módulo de corte, definido como daño, ya que éste ocurre de acuerdo a micro mecanismos de falla que actúan en los constituyentes del material compuesto como: microfisuras en la matriz, desunión fibra-matriz, decohesión interfacial y fractura de fibra [64].

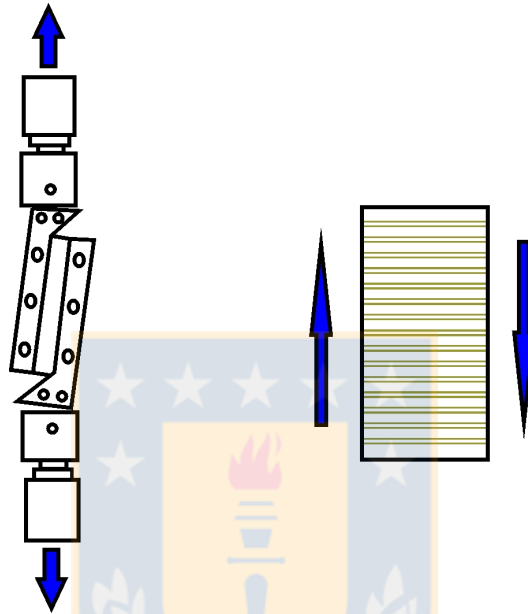


Figura 3.12: Representación esquemática del ensayo de dos rieles.

3.4.5. Ensayo de flexión de viga corta

La resistencia al corte interlaminar (ILSS por sus siglas en ingles, figura 3.13) fue medida de acuerdo a la norma ASTM D2344 [65] según la ecuación:

$$ILSS = 0,75 \frac{P_{MAX}}{wt}, \quad (3.10)$$

donde P_{MAX} es la carga máxima registrada, w el ancho de la probeta y t el espesor. Las probetas tienen un espesor de 4.3 mm y un ancho de 4.9 mm con una distancia de apoyo de 22 mm. Para este ensayo se utilizó la micro máquina Kammrath & Weiss stage, con una celda de carga de 1000 N y a una velocidad de 15 $\mu\text{m/s}$.

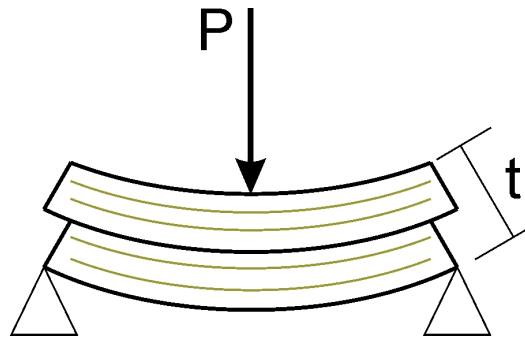


Figura 3.13: representación esquemática del ensayo de de flexión de viga corta.

3.4.6. Ensayo de compresión fuera del plano

Se realizaron ensayos de compresión fuera del plano estáticos de acuerdo a la norma ASTM D695 [50] (ver figura 3.14), la cual es aplicada y estudiada en compuestos por distintos autores [66]-[68]. Las probetas de compresión son cúbicas y las caras de las probetas fueron pulidas con papel de carburo de silicio de grano 600 para facilitar el análisis microscópico. Los ensayos se efectuaron a una velocidad de 1.2 mm/min , las caras en contacto con los platos de compresión son lubricadas y se usan *strain gauge* de 2 mm para medir la deformación. Se utilizó una máquina servo hidráulica, Instron 8801 con una celda de carga de 100 kN .

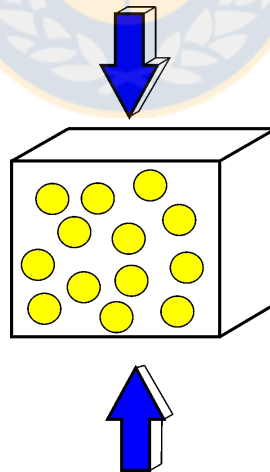


Figura 3.14: Representación esquemática del ensayo compresión fuera del plano.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Caracterización del nanocompuesto

4.1.1. Termo-mecánica

Con respecto a la temperatura de transición vítrea (T_g), la figura 4.1 (a) muestra el peak de la T_g de los nanocompuestos Epoxi/CNTs medida por DMTA. Para la resina pura se tiene un peak en los 119.31°C y existe un ligero aumento de la temperatura para las diferentes concentraciones (ver tabla 4.1) siendo el máximo un 3 %. Este mismo resultado fue obtenido en las curvas de DSC (figura 4.1 (b)), donde la temperatura de transición vítrea de la resina pura fue 99.66°C y la máxima concentración de nanotubos tiene un ligero aumento del 3 %. La diferencia entre ambos ensayos radica en la forma de aplicación de las condiciones del ensayo.

El efecto de los nanotubos en la T_g de la resina epóxica es controversial y obtener una conclusión concreta es complejo, ya que existen muchos resultados contradictorios. Allaoui y Boinia [69] en su recopilación bibliográfica señalan que los CNTs producen un aumento en la T_g o bien no la cambian en los nanocompuestos con resina epóxica. Esto es atribuido a que la T_g depende de la funcionalidad del entrecruzamiento y de la movilidad de las cadenas. La introducción de los nanotubos en la matriz produce un obstáculo para la movilidad de las cadenas en la red epóxica debido a la interacción entre los nanotubos y la resina, y esto produce un aumento en la T_g .

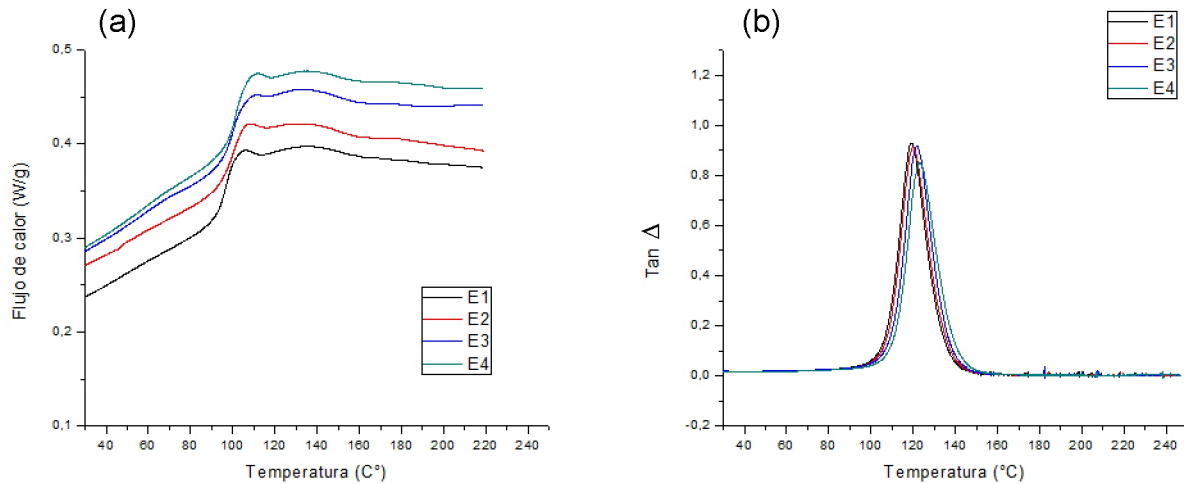


Figura 4.1: Temperatura de transición vítrea del nanocompuesto Epoxi/CNTs: (a) medida por DMTA, (b) medida por DSC.

Tabla 4.1: Resumen de temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos estudiados.

Código	Peak Tan Δ °C	T_g (DSC)
E1	119.31±0.83	99.66±1.12
E2	119.78±1.21	100.44±0.87
E3	121.85±1.08	101.17±0.96
E4	123.07±1.62	102.71±1.03

4.1.2. Propiedades convencionales

Las propiedades mecánicas obtenidas para las diferentes concentraciones de CNTs en la resina epóxica se resumen en la tabla 4.2. La figura 4.2 muestra curvas experimentales representativas para los ensayos de tracción (figura 4.2 (a)) y compresión (figura 4.2 (b)) de nanocompuestos. Los ensayos mecánicos de acuerdo a la normativa ASTM para tracción y corte, que tiende a aumentar y disminuir respectivamente, no muestran resultados significativos, ya que la variación es menor al 3 %.

Tabla 4.2: Resumen de propiedades mecánicas de los nanocompuestos estudiados.

Código	Módulo elástico [GPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Resistencia al corte [MPa]	Módulo de compresión [GPa]	K_{IC} [MPa \sqrt{m}]
E1	3.08±0.08	73.7±0.6	54.0±1.0	3.08±0.05	2.18±0.13
E2	-	-	-	-	-
E3	3.19±0.15	72.7±0.4	53.3±0.9	3.42±0.05	-
E4	-	-	53.8±1.7	-	1.81±0.13

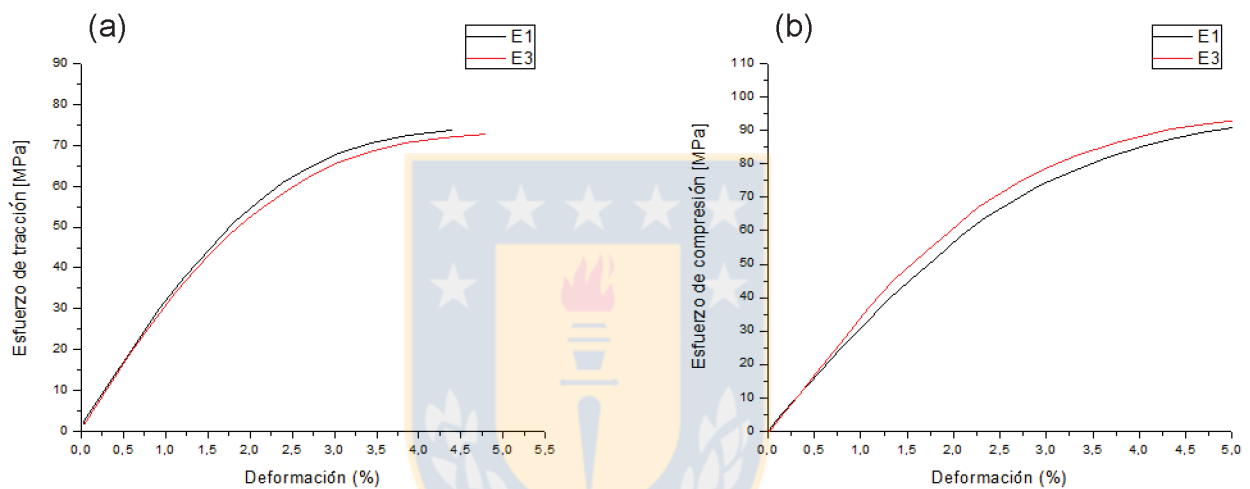


Figura 4.2: Curvas experimentales. (a) Ensayo de tracción, (b) Ensayo de compresión.

Artículos en la literatura [18]-[21],[70] indican un aumento de las propiedades mecánicas por la introducción de CNTs en la matriz, sin embargo la matriz epóxica utilizada en este estudio tiene una mayor rigidez en comparación a las investigaciones citadas. Con respecto a esto, la investigación de Ci y Bai [21] evidencia esta observación. Ellos estudiaron el efecto de los CNTs en matrices epóxicas con diferentes rigideces donde concluyeron que para resinas con módulo elástico sobre 3 GPa, el efecto producto a la adición de CNTs es despreciable. Por lo tanto, es posible que la rigidez de la matriz estudiada produzca una disminución del efecto positivo de los CNTs, lo cual explica la baja influencia en las propiedades mecánicas en tracción y corte. Sin embargo en compresión se obtiene un aumento del 11 % del módulo elástico al agregar CNTs y además un ligero desplazamiento de la curva aumentando aparentemente el esfuerzo de fluencia en compresión. De esto se desprende que el material adicional apoya a las cadenas del polímero a soportar las cargas en compresión debido a las

diferencias de rigidez de los materiales como se muestra el esquema de la figura 4.3, donde al aplicar a ambos cuerpos la misma magnitud de carga P , los desplazamientos son diferentes, siendo menor para el cuerpo con la presencia del CNTs.

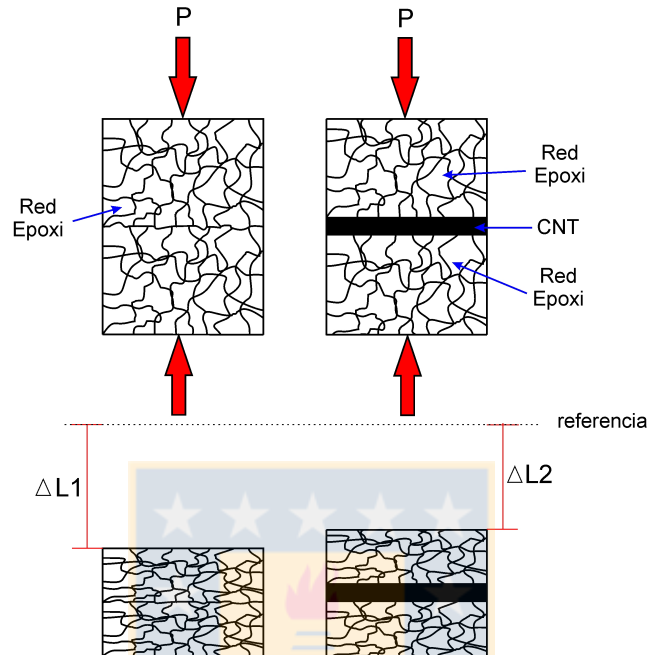


Figura 4.3: Efecto de los CNTs en el polímero sometido a compresión.

4.1.3. Nanoindentación

La figura 4.4 muestra la huella dejada por el nanoindentador en la superficie de la probeta y una curva representativa del ensayo. Los resultados del módulo elástico y de la dureza medida por nanoindentación se observan en la figura 4.5. Para el módulo elástico, al igual que lo ocurrido con algunas propiedades macroscópicas medidas con los ensayos convencionales, no se aprecia un cambio representativo por la adición de los CNTs, siendo la variación un 2 % como máximo. Sin embargo la dureza superficial muestra un incremento del 6 % en promedio con respecto al material base. Según la definición de dureza, que es la resistencia que opone un material a ser penetrado, es posible entender que existe una relación entre la dureza y el esfuerzo de fluencia en compresión del material. Según lo anterior, si tomamos en consideración el estudio realizado por Rodríguez et al.[71] es posible indicar que con un incremento de la dureza del material también hay un incremento del esfuerzo de fluencia en compresión de los materiales estudiados, lo cual concuerda con el desplazamiento de curva de compresión obtenido para el material volumétrico, aumentando el esfuerzo.

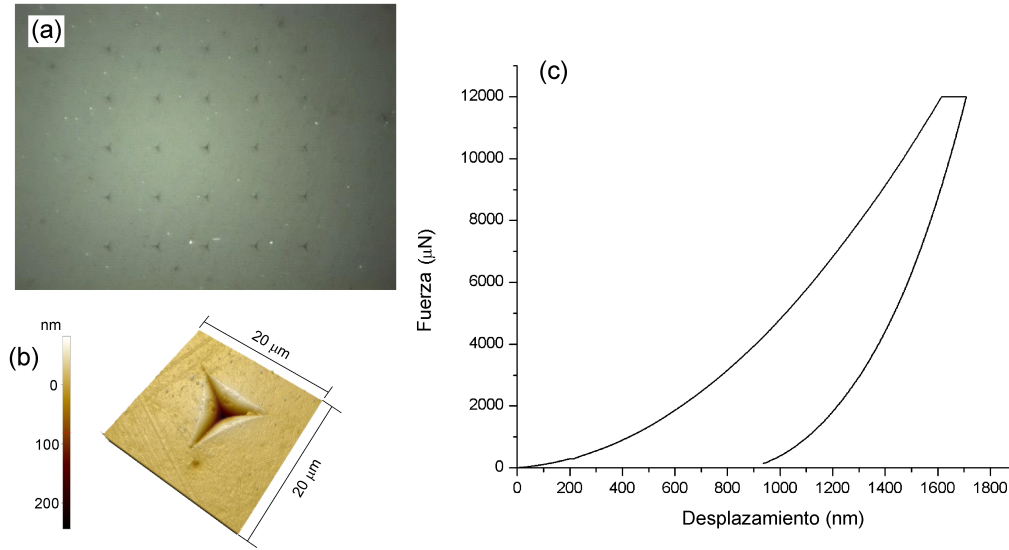


Figura 4.4: (a) Superficie de indentación, (b) Ampliación de huella Berkovich y (c) Curva experimental representativa.

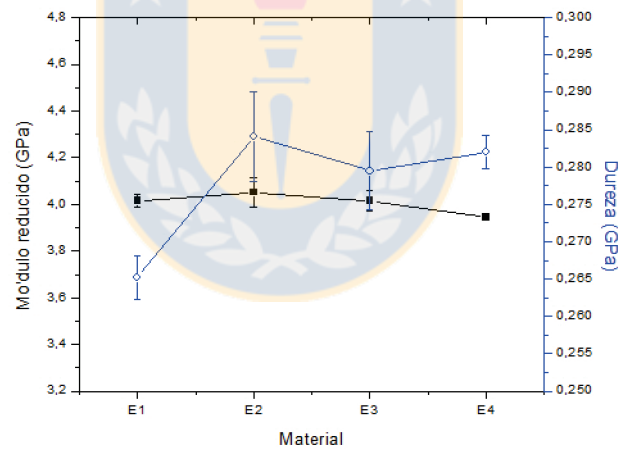


Figura 4.5: Resultado de módulo reducido y dureza obtenida por nanoindentación.

4.1.4. Fractura en modo I

Curvas representativas de dos materiales estudiados para el ensayo de fractura se aprecian en la figura 4.6. Experimentalmente se obtuvo una reducción del factor de intensidad de fractura (K_{IC} , ver tabla 4.2), contrario al común observado en la literatura [18],[19],[70].

Utilizando un microscopio SEM se realizó una inspección superficie de la zona fracturada, donde la figura 4.7 muestra la superficie para los materiales estudiados. En la figura 4.7(a) se aprecia una

superficie ligeramente suave en comparación a las superficies de las figuras 4.7(b)-(d), las cuales son mucho más rugosas y las grietas propagadas son más aleatorias. Gojny et al.[17], Ayatollahi et al. [18], Srivastava y Singh [72] indican que la rugosidad de la superficie está relacionada con el bloqueo de la expansión de las grietas y el cambio de dirección de propagación que produce la red de CNTs incorporados a la matriz polimérica, que se traduce en un incremento en la resistencia a la fractura y también que la fractura de las muestras reforzadas con CNTs presentan una deformación dúctil [73].

De acuerdo a [17] y [74], una buena unión interfacial de los CNTs con la matriz epóxica puede producir un efecto de puente entre las grietas, aumentando la resistencia a la fractura, pero los CNTs no funcionalizados tienen una débil adhesión interfacial con la matriz epóxica. Cuando la grieta crece dentro de la matriz polimérica, los CNTs unidos débilmente se despegan produciendo localmente concentraciones de esfuerzos en la punta de la grieta [75], lo que permite cambiar de dirección la propagación (ver figura 4.8). En nuestro caso, las uniones débiles de los CNTs con la matriz actúan como vacíos en la red tridimensional epóxica que permiten que ésta se deforme plásticamente. Además con los resultados de la disminución de K_{IC} se entiende los CNTs no funcionalizados resultan en concentradores de esfuerzos con lo cual disminuye la resistencia.

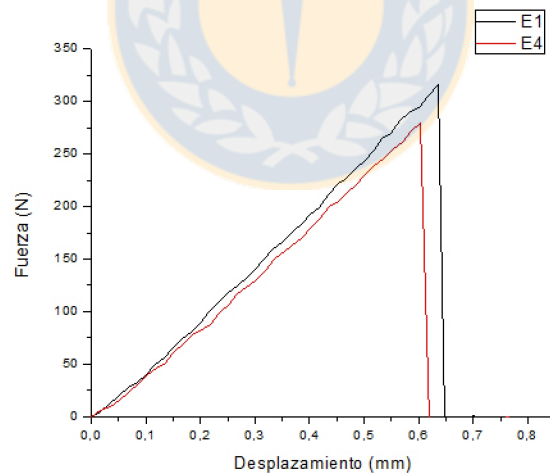


Figura 4.6: Curvas experimentales del ensayo de fractura modo I.

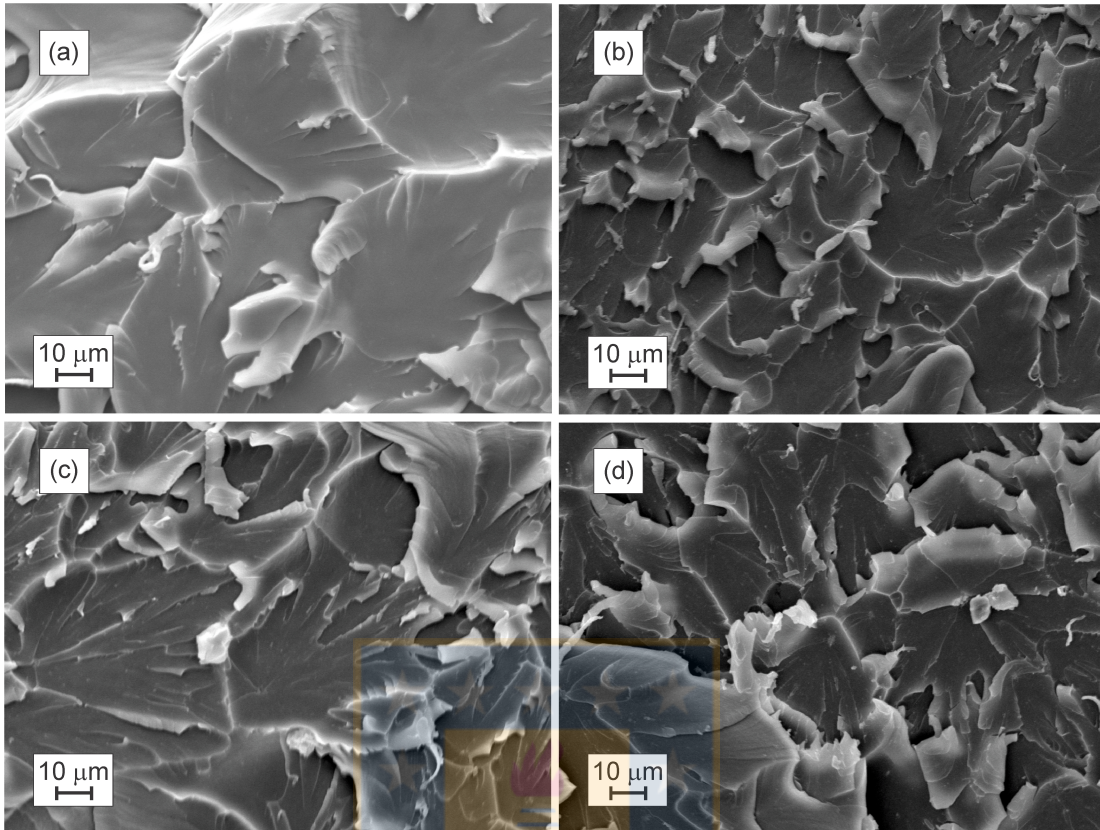


Figura 4.7: Superficie de fractura de los nanocompuestos estudiados. (a) E1, (b) E2, (c) E3, (d) E4.

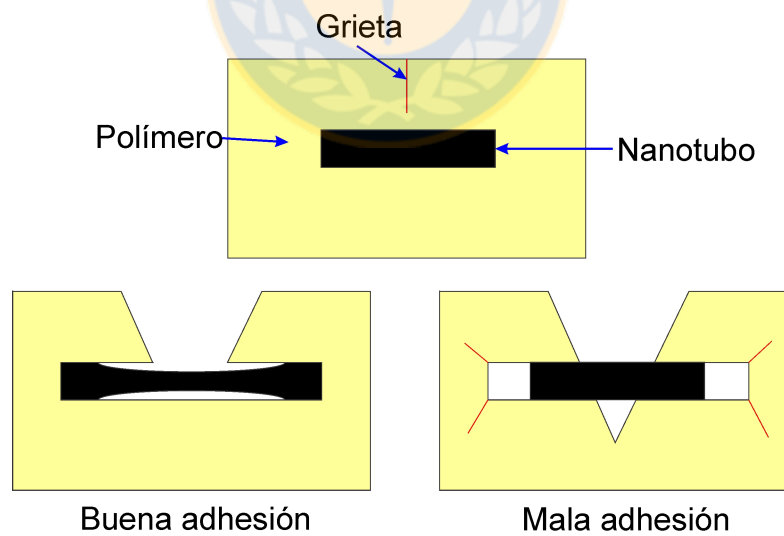


Figura 4.8: Efecto de los CNTs en la fractura del nanocompuesto.

4.2. Caracterización de la interfaz del compuesto multiescala

Las curvas experimentales esfuerzo de corte *versus* desplazamiento obtenidas en el ensayo de push out se muestran en la figura 4.9, donde el esfuerzo de corte fue calculado según la ecuación 3.8. Las diferentes formas iniciales de las curvas son producto de una flexión elástica a la cual se somete la muestra por efecto del montaje. Este efecto se aprecia claramente en la figura 4.9 (c) y (d) y prácticamente es despreciable en la figura 4.9(b). A pesar de esto, el efecto no es importante para el cálculo de la IFSS, porque para su determinación es necesario obtener la carga máxima durante el deslizamiento de la fibra.

Una inspección con SEM de la superficie de las probetas testeadas en el ensayo de push out muestra claramente las fibras empujadas por el lado entrante y saliente de la muestra (ver figura 4.10).

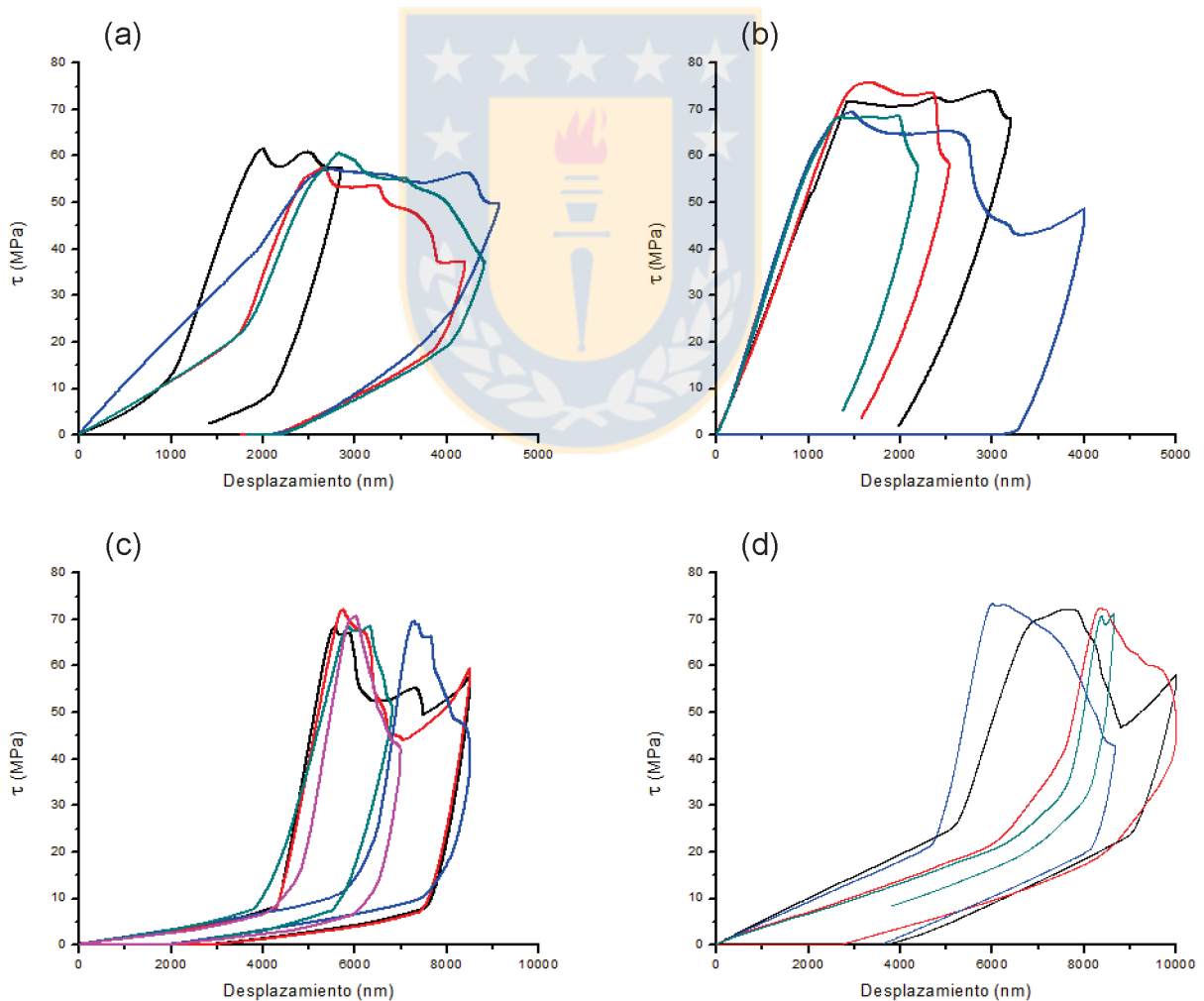


Figura 4.9: Curvas experimentales para el ensayo de push out: (a) EG1, (b) EG2, (c) EG3, (d) EG4.

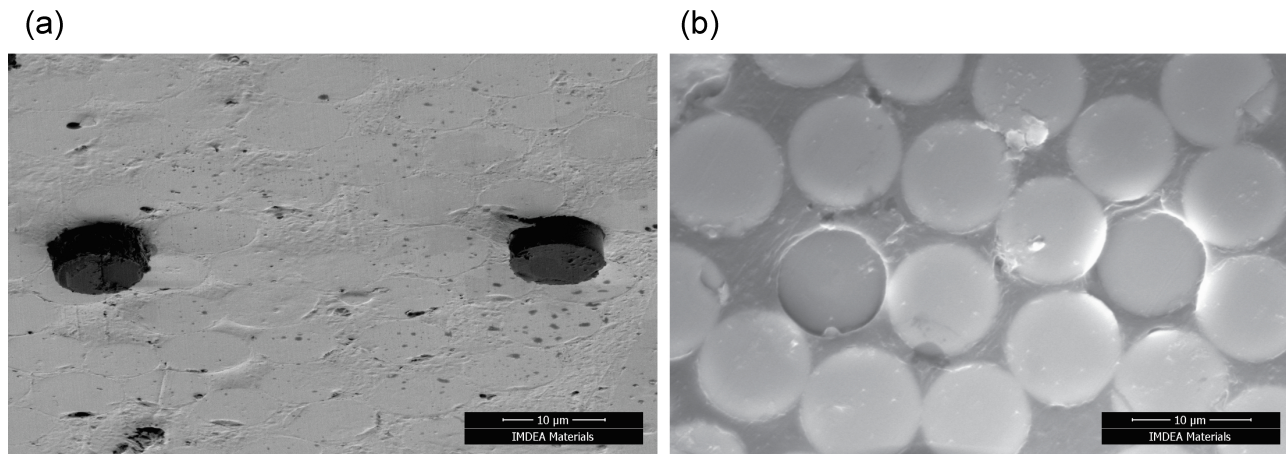


Figura 4.10: Microscopía SEM de probeta ensayada con push out. (a) Vista inferior de la lámina que muestra las fibras empujadas, (b) Vista superior de la lámina.

Para el ensayo de push in se presentan las gráficas fuerza-desplazamiento en la figura 4.11, donde se aprecia una ligera diferencia entre las probetas sin CNTs (EG1) y el grupo de probetas con CNT (EG2, EG3, EG4).

Después del ensayo de push in, se realiza una inspección superficial con la ayuda de un microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés). La vista en AFM muestra la fibra ligeramente empujada dentro de la matriz (figura 4.12(a)). Durante el ensayo de push in, las fibras se comprimen más de $1 \mu\text{m}$, pero el comportamiento elástico del sistema, influenciado principalmente por la rigidez de la fibra, hace que la fibra retorne y quede hundida alrededor de $0.2 \mu\text{m}$. Además, aunque fue utilizada una punta plana en el indentador, la imagen AFM y el perfil de profundidades muestra la huella en la fibra dejada por la punta en los ensayos de push in (ver figura 4.12(a) y (b)). Esto es un efecto indeseado que produce resultados con valores inferiores a los reales para el IFSS. Sin embargo la corrección y el procedimiento para determinar el IFSS en el ensayo de push in es relativamente simple como lo indicado en [55]-[57].

El tratamiento lleva a la identificación de dos componentes en el desplazamiento del indentador. El primero está relacionado con la penetración del indentador en la fibra y la segunda está asociado con la compresión de la fibra dentro de la resina epóxica (Ver figura 4.12(b) y (c)).

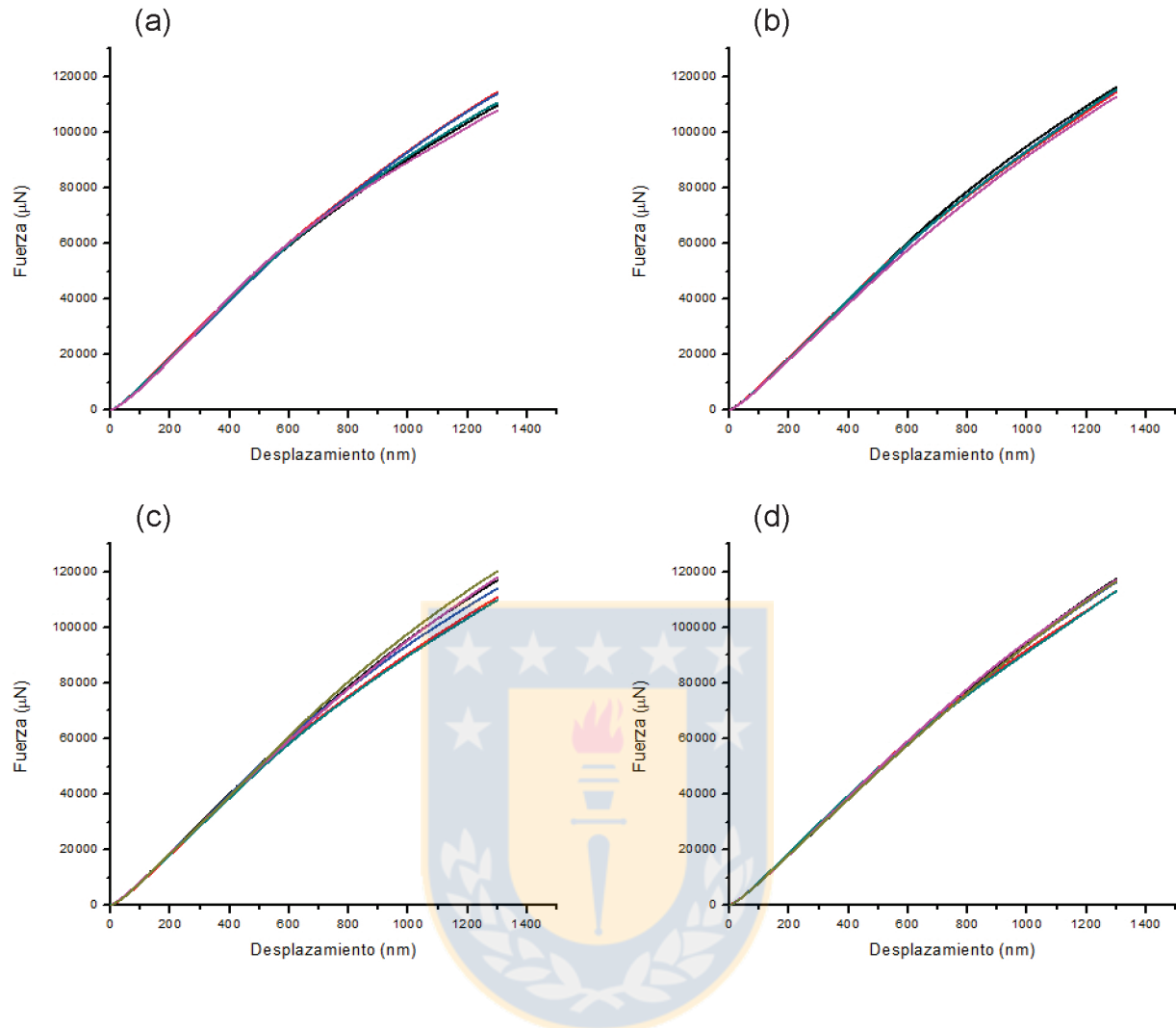


Figura 4.11: Curvas experimentales para el ensayo de push in: (a) EG1, (b) EG2, (c) EG3, (d) EG4.

A modo de eliminar la respuesta elastoplástica de la indentación en la fibra de vidrio, se realiza la indentación en una muestra de vidrio. Una vez conocida la respuesta del vidrio, este es sustraído de la curva total, con lo cual se obtiene el desplazamiento de la fibra dentro de la resina.

En la curva de la figura 4.13(a) se aprecia el comportamiento típico luego de haber sido restado la respuesta elastoplástica de la fibra. Posterior a esto es necesario determinar la carga crítica. La forma de obtener este punto es arbitrario, de esta manera se utilizó un método donde la carga crítica es el punto de intersección de una línea recta que pasa por los puntos determinados por dos líneas paralelas a la rigidez inicial S_0 con *offset* de 2 % y 10 % [58](ver figura 4.13(b)).

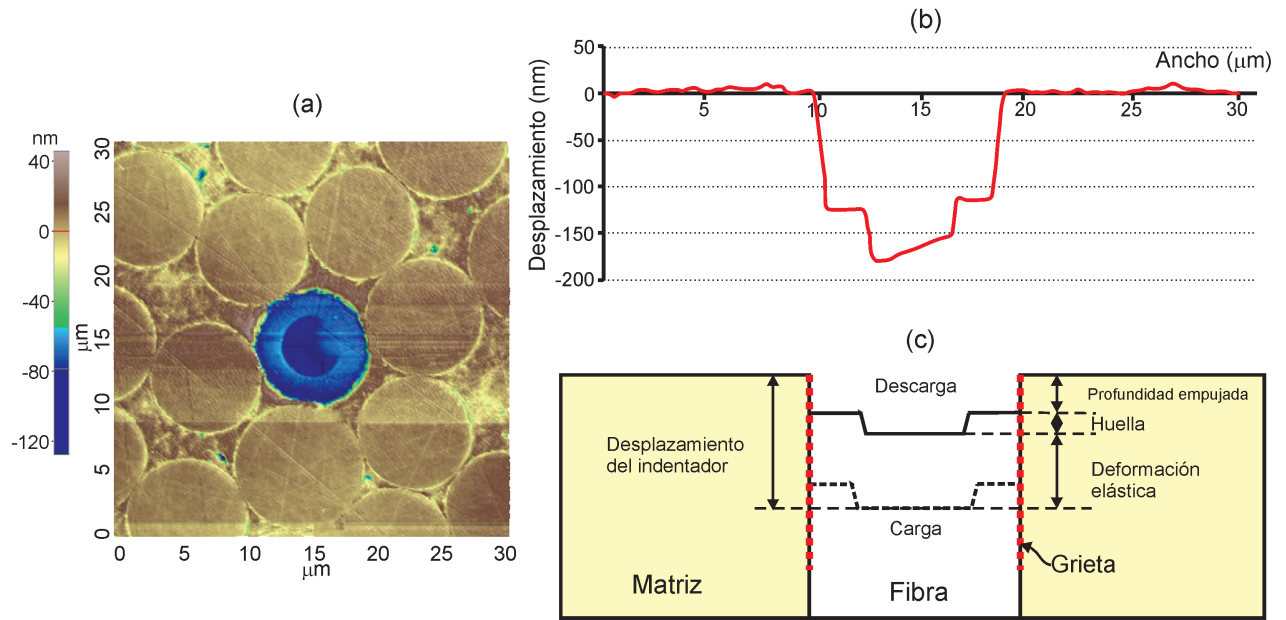


Figura 4.12: (a) Topografía de la superficie de la muestra después del ensayo de push in obtenida por microscopia de fuerza atómica, (b) Perfil de profundidad, (c) Diagrama de desplazamientos obtenidos en el ensayo de push in.

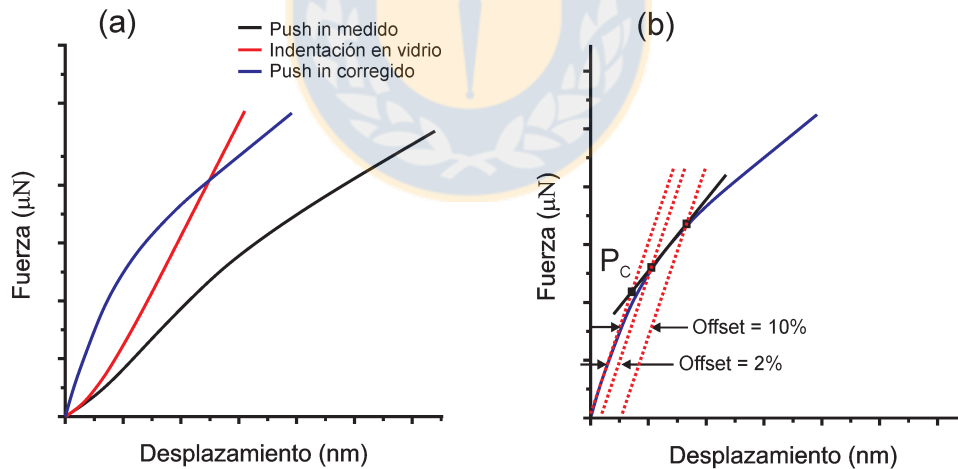


Figura 4.13: (a) Corrección de la curva de push in, (b) Método utilizado para determinar la fuerza crítica.

La figura 4.14 muestra los resultados experimentales del IFSS obtenidos para los dos métodos utilizados. Al comparar estos resultados obtenidos, se observa que a pesar de que ambos métodos son teóricamente diferentes se obtienen resultados similares.

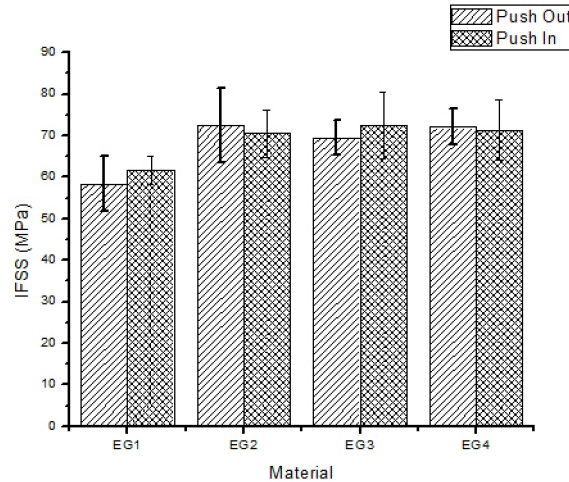


Figura 4.14: Comparación gráfica de los resultados obtenidos para push in y push out.

Con los resultados obtenidos se desprende que hay una saturación del IFSS, por ende, aumentar el porcentaje de CNTs al sistema epóxico no aumentaría el valor determinado. Considerando lo anterior y tomando un promedio del aumento del IFSS se tiene que independiente del tipo de ensayo utilizado, los CNTs produjeron un aumento del 19 % en el IFSS de los materiales estudiados.

Adicionalmente se puede observar en las muestras con CNT del ensayo de push out un efecto en el tipo de falla de interfaz. El material sin nanotubos, presenta un deslizamiento limpio al igual que la superficie de la fibra (frágil, figura 4.15(a)), en cambio el material con CNTs presenta zonas de matriz desgarradas y algunas rugosidades en la superficie de la fibra (figura 4.15(b)), lo que justifica el aumento del IFSS al mejorar la adhesión de la matriz a la fibra (dúctil).

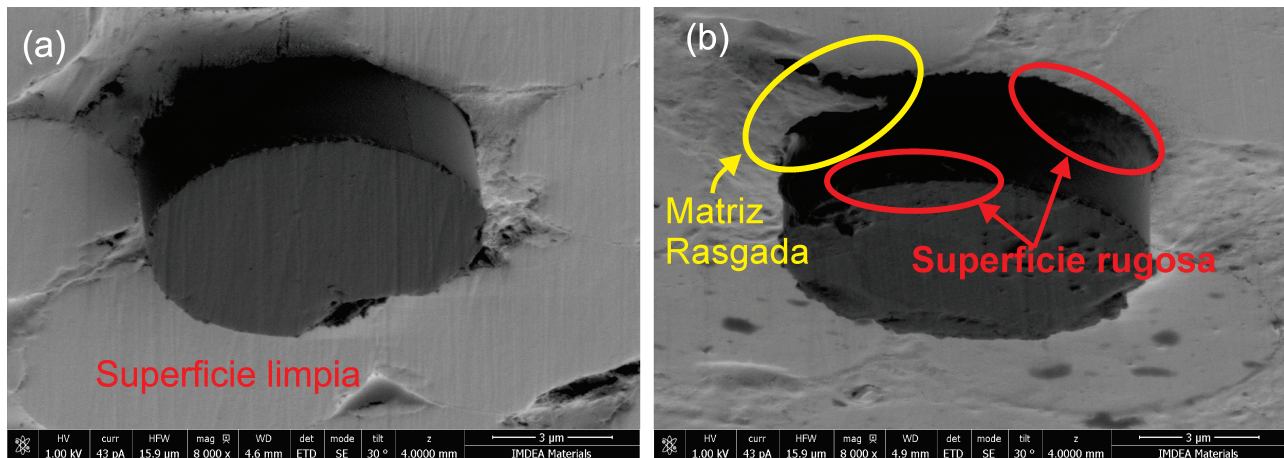


Figura 4.15: Microscopía SEM de fibras empujadas. (a) Material sin CNTs, (b) Material con CNTs.

El incremento del IFSS y el cambio en los modos de falla, pueden ser explicados con la proposición de Gorbatiikh et al. [22] quien estableció que la presencia de los CNTs contribuyen a una transición gradual de la fibra a la matriz epóxica reduciendo la concentración de esfuerzos alrededor de la fibra, y adicionalmente que los CNTs provocan una falla dúctil en la matriz cerca de la interfaz. También Lane et al. [76] hace referencia a lo mismo, indicando que una interfaz blanda (plástica) mejora la transferencia de esfuerzos desde la fibra a la matriz.

4.3. Caracterización macroscópica del compuesto multiescala

Tabla 4.3: Resumen de propiedades mecánicas macroscópicas de los compuestos multiescala estudiados.

Código	Módulo de corte G_{12} [GPa]	Resistencia al corte [MPa]	Energía de fractura G_I [kJ/m^2]	ILSS [MPa]	Módulo de compresión [GPa]	Resistencia a la compresión [MPa]
EG1	3.85±0.11	47.78±0.22	1.83±0.29	53.60±1.94	8.71±0.15	203.54±15.16
EG2	-	-	-	52.40±2.00	-	-
EG3	3.84±0.15	47.19±1.72	1.81±0.29	49.73±1.82	9.27±0.14	215.23±20.22
EG4	-	-	1.83±0.10	49.30±2.08	-	-

4.3.1. Fractura intralaminar

Las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas experimentalmente en el ensayo de fractura intralaminar se muestran en la figura 4.16. Estas curvas fueron normalizadas por la fuerza y el desplazamiento correspondiente a los valores obtenidos en el punto máximo de la curva. Con respecto a la gráfica, se observan diferencias entre las curvas en la zona de propagación de la grieta macroscópica (posterior al máximo). Este cambio de forma tiene relación con un cambio en el tipo de fractura del material, siendo más horizontal para materiales con cierto grado de plasticidad en la propagación de la grieta.

Debido a que según la forma de la gráfica, los materiales no tienen una fractura frágil, para el análisis se utiliza el cálculo de la energía de fractura total (G_I) en vez del factor de intensidad de esfuerzos (K_{IC}) estudiado para la matriz. Los resultados experimentales indican que la energía total de fractura calculada no fue afectada por la adición de CNTs en el compuesto (ver tabla 4.3).

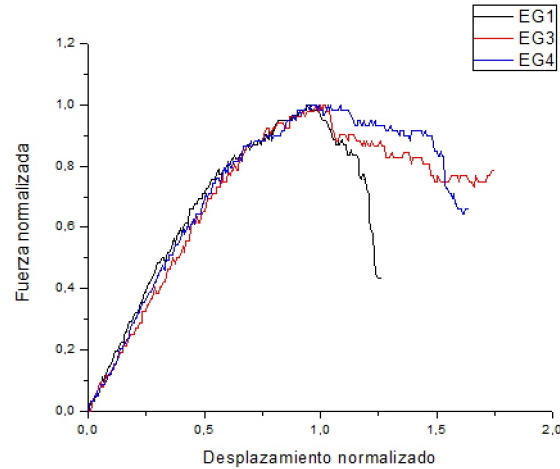


Figura 4.16: Curvas experimentales normalizadas del ensayo de fractura intralaminar.

Al realizar un ensayo de fractura dentro de un microscopio SEM, se puede apreciar de manera *in situ* la aparición de una microgrieta (considerada como daño) que crece entre las hebras de durante el ensayo, las cuales pueden ramificarse entre las hebras adyacentes hasta la aparición de la grieta macroscópica (ver figura 4.17). Con respecto a este fenómeno tampoco se vio diferencias entre los distintos materiales multiescala. La aparición y ramificación de microfisuras permite una mayor absorción de energía en la fractura, lo cual concuerda con la teoría si lo comparamos con el mismo tipo de fractura para solamente el polímero.

Según la figura 4.17, la grieta macroscópica aparece posterior al máximo alcanzado en la curva y la parte anterior corresponde a la formación de microgrietas (daño). Ahora, si consideramos la energía total de fractura (G_I) como la suma de la energía de microgrietas (G_D) y la energía de macrogrieta (G_P) según la ecuación:

$$G_I = G_D + G_P = \frac{U_D + U_P}{A}, \quad (4.1)$$

donde U_D y U_P están definidas en la figura 4.18 y A es el área fracturada definida en la figura 3.11.

Los resultados obtenidos según este análisis por la ecuación 4.1 se muestran en la figura 4.19. Se observa que hay un decrecimiento de la energía de microgrietas y un incremento de la energía de macrogrieta por la adición de los CNTs en el compuesto.

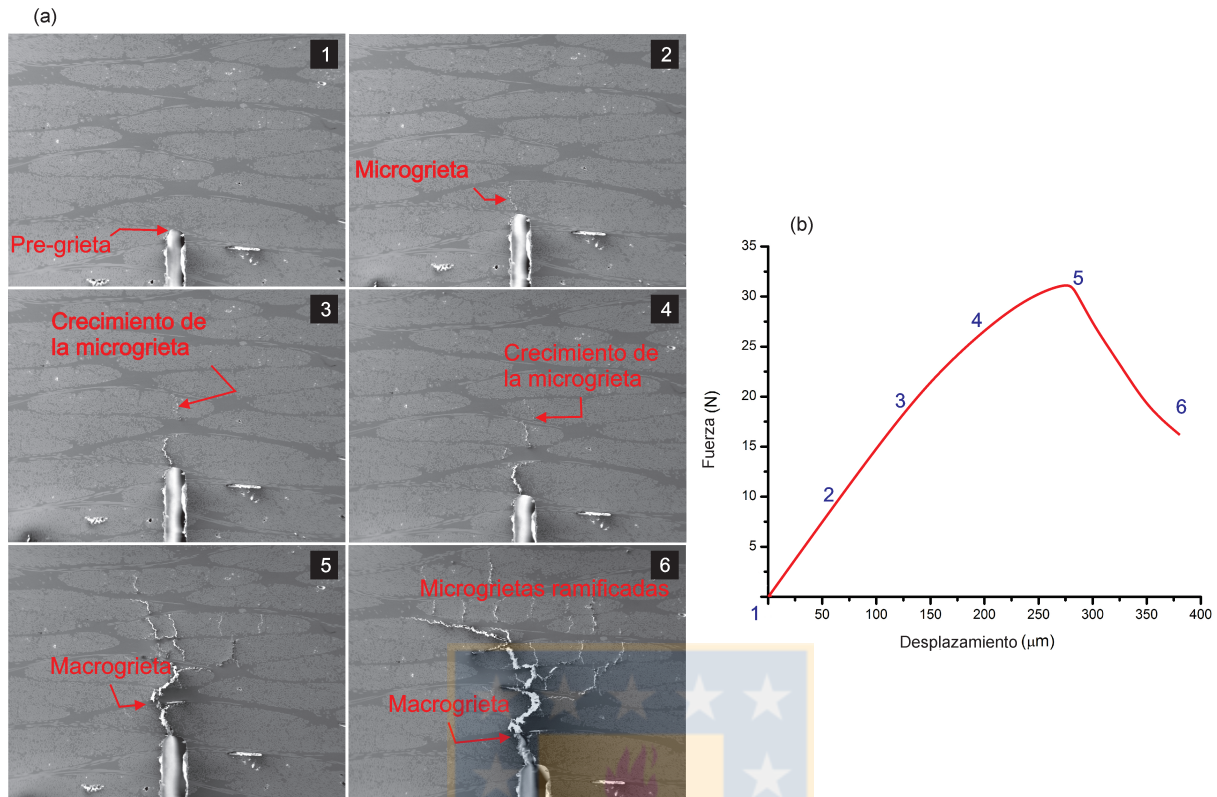


Figura 4.17: Ensayo de fractura intralaminar *in situ*. (a) Evolución de fractura intralaminar, (b) Curva esquemática Fuerza-Desplazamiento de un ensayo de fractura intralaminar.

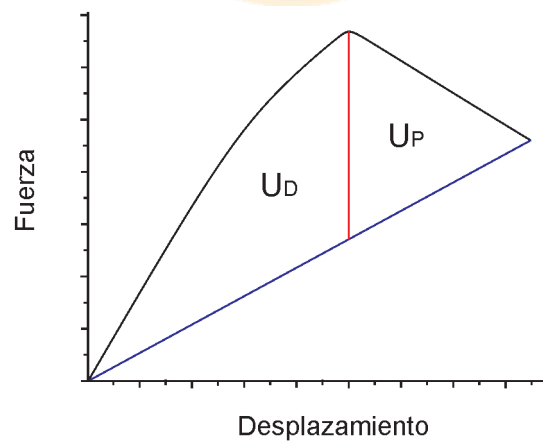


Figura 4.18: Definición esquemática de U_D y U_P .

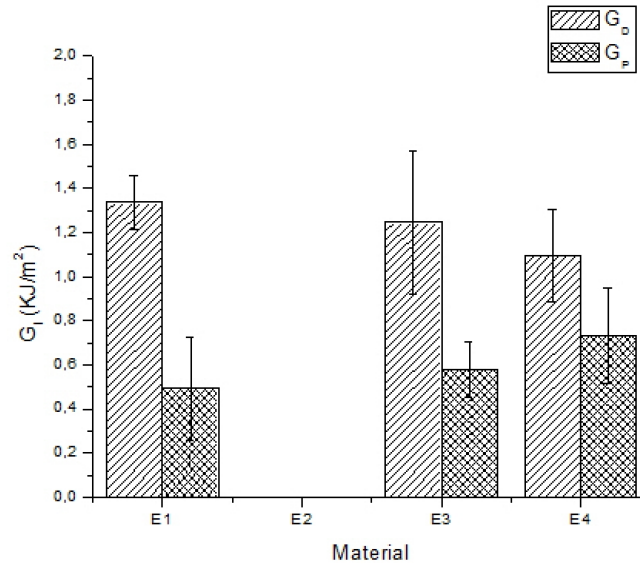


Figura 4.19: Energía de fractura calculada según la ecuación 4.1.

Adicionalmente se realizó una inspección de la superficie de fractura con un microscopio SEM, donde se aprecia un cambio similar a lo observado en el ensayo de push out (figura 4.20). La incorporación de CNTs en el compuesto produce un cambio en el modo de falla pasando de una falla frágil (figura 4.20 (a)) a una falla dúctil (figura 4.20 (b)-(d)), donde la resina rasgada entre las fibras indica una deformación plástica de la matriz. Según lo observado se entiende que las diferencias en las energías de fractura calculadas están relacionadas con la disminución del factor de intensidad de esfuerzos K_{IC} de la matriz (consecuentemente hay una disminución de la energía de fractura de la matriz) y del cambio de modo de falla registrado, asociado además al incremento de IFSS, ya que una interfaz plástica logra una trasferencias de esfuerzos más eficiente entre las fibra y la matriz que una interfaz frágil.

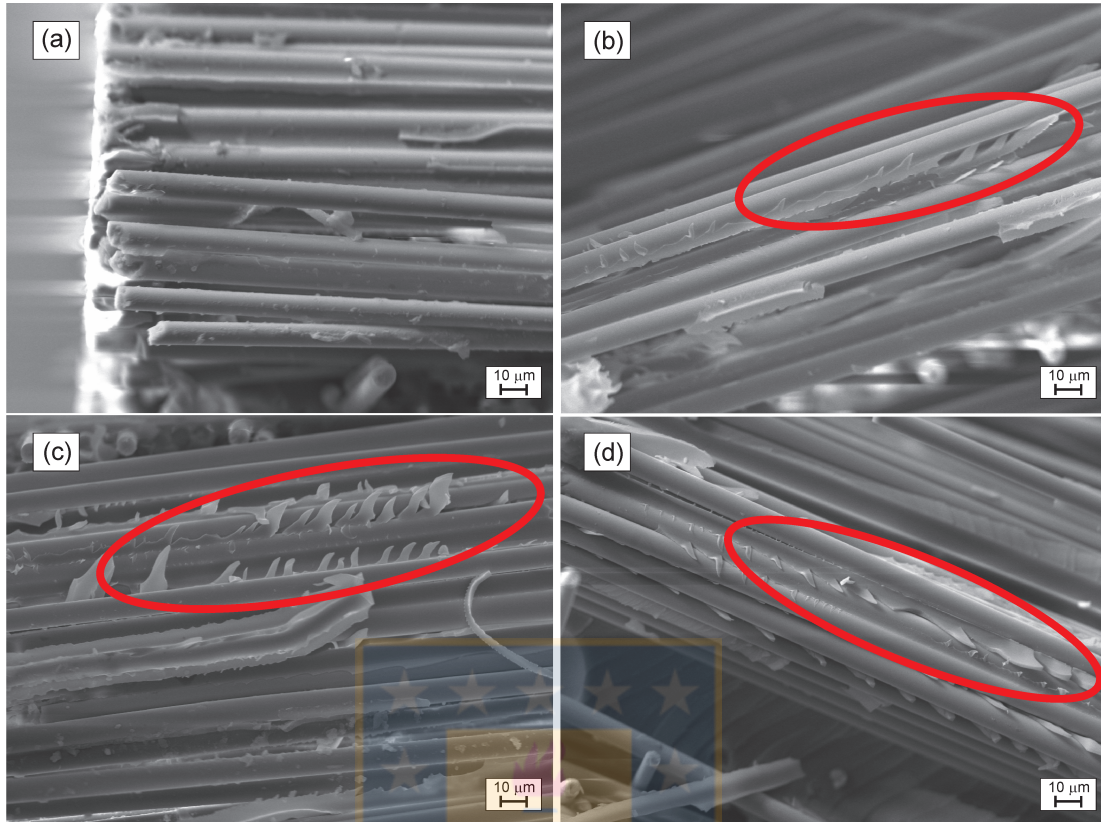


Figura 4.20: Imagen SEM de la superficie intralaminar fracturada. (a) EG1, (b) EG2, (c) EG3, (d) EG4.

4.3.2. Corte en el plano

La figura 4.21(a) muestra las curvas experimentales del ensayo de corte en el plano y las propiedades calculadas se resumen en la tabla 4.3. Con respecto al ensayo realizado, no se observan diferencias considerables en el módulo de corte ni en la resistencia máxima. Los ensayos cíclicos tampoco mostraron alteración en su comportamiento (figura 4.21(b)), siendo la degradación del módulo de corte de la misma forma para todos los materiales (figura 4.22), llegando a un nivel de saturación cercano a los 2000 [MPa].

A pesar de que se considera que someter a un material compuesto a esfuerzos de corte en el plano o fuera del plano produce daño en el material producto de la falla interfacial fibra-matriz [77],[78], el incremento del IFSS por la adición de los CNTs no modifica las propiedades macroscópicas en corte del material.

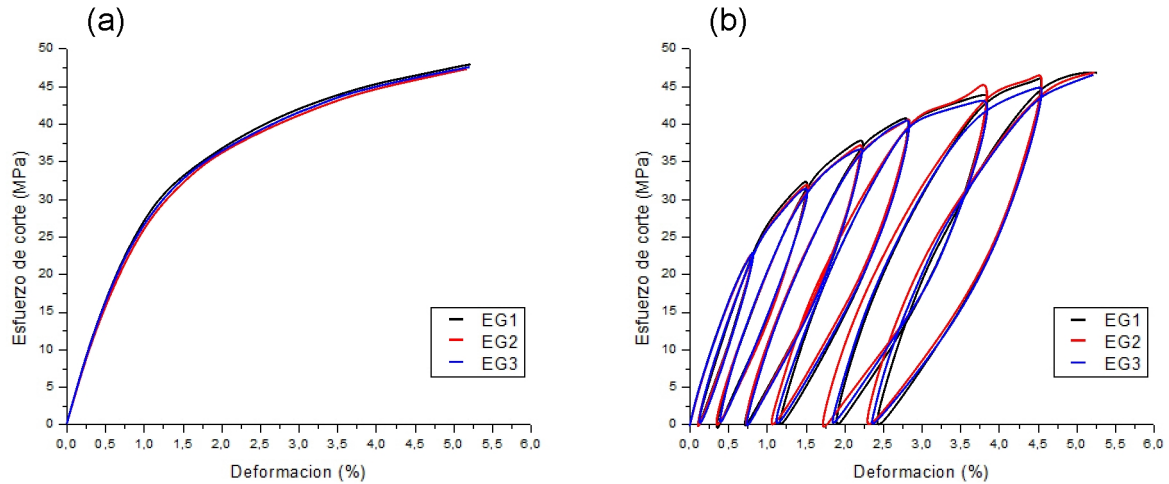


Figura 4.21: (a) Curvas carga monótona del ensayo de corte en el plano. (b) Curvas experimentales cíclicas del ensayo de corte en el plano de los materiales estudiados.

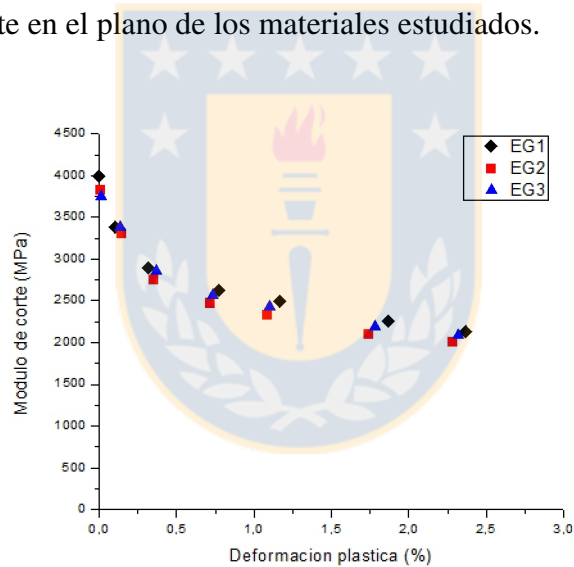


Figura 4.22: Evolución del módulo de corte.

4.3.3. Resistencia al corte interlaminar

Los resultados obtenidos por el ensayo de flexión de viga corta se resumen en la tabla 4.3. Se observa que la adición de nanotubos afecta negativamente esta propiedad, llegando a disminuir un 8 % el ILSS para una concentración de 0.8 % en peso de CNTs, resultado similar a lo documentado en [23],[24]. En el ensayo de viga corta la falla se produce por esfuerzos de corte a través del espesor del laminado y la zona de falla puede producirse dentro o entre las laminas. Generalmente la zona entre laminas es rica en resina y la intralamina esta comandado por las propiedades interfaciales, por

lo tanto cualquier modificación de estas zonas afectarían en la delaminación.

Considerando los resultados previos, se tiene un efecto negativo en la resistencia a la fractura de la matriz (disminución del 17 %) y a su vez, se tiene un efecto positivo en el IFSS del compuesto (aumento del 19 %) al adicionar los CNTs, esto indicaría que para los materiales estudiados el proceso de delaminación esta principalmente gobernado por la zona rica en resina, lo que difiere de lo comentado por Chandrasekaran et al. [13].

4.3.4. Compresión fuera del plano

El ensayo de compresión muestra un incremento del 6 % del compuesto multiescala para el módulo de compresión y resistencia máxima (ver tabla 4.3). Gonzalez y Llorca [79] indican que la falla por compresión fuera del plano ocurre en la matriz o en la región de interfaz. La falla en la matriz es comandada por el comportamiento en corte y la interfaz por el IFSS. Además, según lo establecido en [71], el incremento de dureza puede estar asociado a un incremento en la resistencia a la compresión. En esta investigación, la adición de CNTs no influye en el comportamiento en corte, pero hay una mejora importante en el IFSS y la dureza, con lo cual se puede explicar las mejoras observadas en el ensayo de compresión.

La figura 4.23 muestra dos patrones de falla común encontradas en las superficies de fractura de los ensayos de compresión fuera del plano. La figura 4.23 (b), correspondiente a una probeta EG3, muestra resina adherida a las fibras en mayor cantidad que la figura 4.23 (a) correspondiente al material EG1 y esto está asociado al incremento de IFSS como se indico anteriormente.

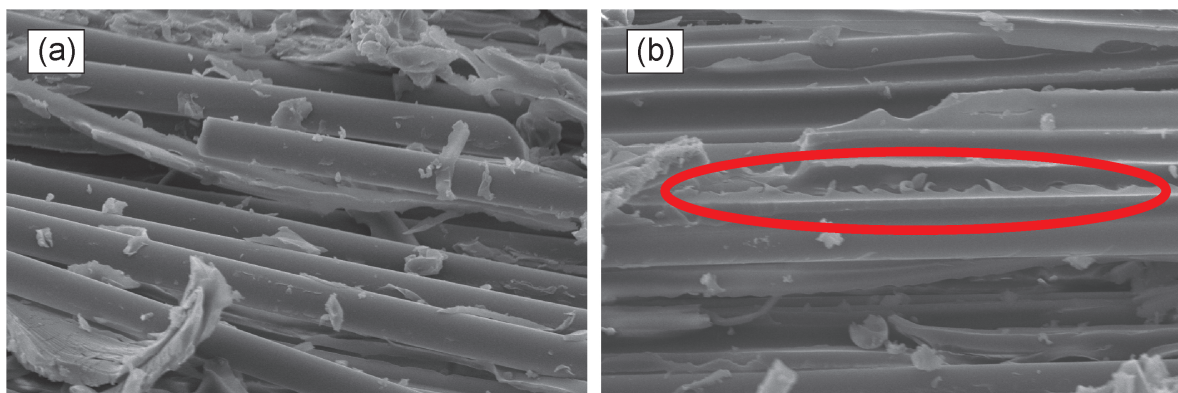


Figura 4.23: Imagen SEM de la superficie de fractura de probetas de compresión. (a) EG1, (b) EG3.

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas futuras

Conclusiones

De la presente investigación, relacionada con el uso de nanotubos de carbono para la modificación de la matriz, el efecto en la interfaz de un material compuesto multiescala y su influencia en la respuesta macroscópica de los materiales estudiados se concluye lo siguiente:

Con respecto al nanocompuesto Epoxi/CNTs:

- Los resultados arrojaron que existe un ligero aumento o nulo efecto de los CNT en el nanocompuesto con respecto a la temperatura de transición vítrea y propiedades mecánicas convencionales como módulo elástico, resistencia a la tracción y al corte. Este bajo efecto se asocia a la alta rigidez de la matriz utilizada que minimiza el efecto de los CNTs.
- Adicionalmente, la tenacidad a la fractura fue negativamente afectada, que indica que los CNTs no funcionalizados producen concentradores de esfuerzos, los cuales disminuyen la resistencia de la red entrecruzada del polímero, lo cual fue verificada por la inspección con micrográficas SEM de las superficies fracturadas.
- Lo opuesto a lo anterior que ocurre en el caso con el comportamiento en compresión del nanocompuesto, ya que con la adición de CNTs se obtuvo un incremento del 11 % del módulo de compresión y también un 6 % de incremento en la dureza (relacionada con el esfuerzo de fluencia en compresión), con lo cual se entiende que para cargas en compresión los CNTs son un apoyo a las cadenas de la matriz epóxica, y por lo tanto se produce un aumento de resistencia.

Con respecto a la modificación de interfaz fibra/matriz:

- Fue determinada la resistencia al corte interfacial (IFSS), la cual fue medida por medio de los ensayos de push out y push in. Ambas técnicas experimentales entregaron resultados similares para cada material estudiado. Se encontró que la adición de CNTs incrementó el IFSS un 19 % en promedio respecto al material compuesto sin CNTs.
- Este incremento fue independiente de la concentración de CNTs en el material, asumiendo que hay un nivel de saturación para el valor del IFSS. Según lo investigado el efecto que producen los CNTs en la interfaz es una zona de paso gradual de esfuerzos entre la matriz y las fibras, lo cual mejora la adhesión entre estos dos componentes.

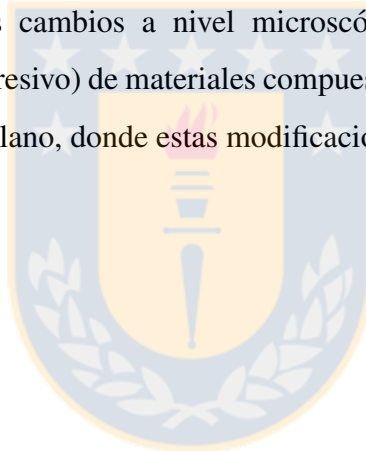
Con respecto al comportamiento mecánico macroscópico del compuesto multiescala:

- La fractura intralaminar no presentó modificación, sin embargo, un análisis micrográfico de la zona de fractura demostró un cambio en el modo de falla del material, pasando de una fractura frágil del material sin CNTs a una fractura dúctil para el material con presencia de éstos. Este fenómeno también fue observado en el ensayo de push out y tiene directa relación con la modificación de la interfaz fibra/matriz, ya que una interfaz que permite el paso gradual de esfuerzos entre los materiales se puede considerar como una interfaz dúctil.
- En el comportamiento de corte en el plano no se observaron diferencias entre los materiales estudiados, inclusive al caracterizar la degradación de estas propiedades, donde uno de los factores es la desunión fibra/matriz, no se vio afectado a pesar de tener un aumento considerable de la IFSS.
- Un efecto negativo se obtuvo para la resistencia al corte intralaminar (ILSS) disminuyen hasta un máximo de un 8 %. Este fenómeno claramente está influenciado por las propiedades de la matriz y de la interfaz. En nuestro caso, la modificación de las propiedades de la matriz (disminución de las propiedades de fractura) fueron más influyentes que el aumento del IFSS, concluyendo que para los materiales estudiados, el ILSS está comandado por las propiedades de la matriz.
- Para las propiedades en compresión fuera del plano se concretó un aumento del 6 % para el material con presencia de CNTs, lo cual fue atribuido al incremento de la dureza de la matriz y del IFSS de los materiales estudiados.

En consideración, siendo los CNTs una de las mejores alternativas para modificar las propiedades de un material compuesto o polímero, mecánicamente el efecto positivo que producen en la interfaz fibra/matriz del material compuesto, no es muy influyente en el comportamiento macroscópico del material y consecuentemente no justifica el encarecimiento tanto del proceso de inclusión como del proceso de fabricación.

Perspectivas futuras

Considerando la investigación realizada, como trabajo futuro se requiere cuantificar el efecto de las modificaciones de las propiedades de la matriz y de la interfaz fibra/matriz debido a la adición de CNTs sobre el comportamiento macroscópico. Para ello, es necesario el uso de un modelo numérico multiescala para introducir estos cambios a nivel microscópicos y predecir el comportamiento macroscópico (fuerza y daño progresivo) de materiales compuestos sometidos a diferentes solicitudes, en especial para cargas fuera del plano, donde estas modificaciones presentan la mayor influencia.



Bibliografía

- [1] Zimmermann K, Zenker D, Siemietzki M. Testing and analysis of ultra thick composites. *Composites: Part B* 2010; 41: 326-336.
- [2] Park DC, Lee SM, Kim BC, Kim HS, Lee DG. Development of heavy duty hybrid carbon-phenolic. *Composite Structures* 2006; 73: 88-98.
- [3] Olsson R. A survey of test methods for multiaxial and out-of-plane strength of composite laminates. *Composites Science and Technology* 2011; 71: 773-783.
- [4] Kaddour AS, Hinton MJ. Maturity of 3D failure criteria for fibre-reinforced composites: Comparison between theories and experiments: Part B of WWFE-II. *Journal of Composite Materials* 2013; 47: 925-966.
- [5] Talreja R, Singh CV. *Damage and failure of composite materials*. 1st ed. Cambridge University Press 2012, New York.
- [6] Correa E, Gamstedt EK, París F, Mantic V. Effects of the presence of compression in transverse cyclic loading on fibre-matrix debonding in unidirectional composite plies. *Composites: Part A* 2007; 38: 2260- 2269.
- [7] Canal LP, González C, Segurado J, LLorca J. Intraply fracture of fiber-reinforced composites: Microscopic mechanisms and modeling. *Composites Science and Technology* 2012; 72: 1223-1232.
- [8] González C, LLorca J. Mechanical behavior of unidirectional fiber-reinforced polymers under transverse compression: Microscopic mechanisms and modeling. *Composites Science and Technology* 2007; 67: 2795-2806.

- [9] Hobbiebrunken T, Hojo M, Adachi T, De Jong C, Fiedler B. Evaluation of interfacial strength in CF/epoxies using FEM and in-situ experiments. *Composites: Part A* 2006; 37: 2248-2256.
- [10] Romanov VS, Lomov SV, Verpoest I, Gorbatiikh L. Can carbon nanotubes grown on fibers fundamentally change stress distribution in a composite?. *Composites: Part A* 2014; 63: 32-34.
- [11] Godara A, Gorbatiikh L, Kalinka G, Warriier A, Rochez O, Mezzo L, Luizi F, van Vuure AW, Lomov SV, Verpoest I. Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* 2010;70:1346-52.
- [12] Seyhan A, Tanoglu M, Schulte K. Mode I and mode II fracture toughness of E-glass non-crimp fabric/carbon nanotube (CNT) modified polymer based composites. *Engineering Fracture Mechanics* 2008; 75: 5151-5162.
- [13] Chandrasekaran VCS, Advani SG, Santare MH. Influence of resin properties on interlaminar shear strength of glass/epoxy/MWNT hybrid composites. *Composites: Part A* 2011; 42: 1007-1016.
- [14] Omidi M, Rokni H, Milani A, Seethaler R, Arasteh R. Prediction of the mechanical characteristics of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using a new form of the rule of mixtures. *Carbon* 2010; 48: 3218-3228.
- [15] Gryschuck O, Kocsis JK, Thomann R, Kanya Z, Kiricsi I. Multiwalled carbon nanotube modified vinyl ester and vinyl ester- based hybrid resins. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2006; 37: 1252-61.
- [16] Gojny F, Wichmann M, Fiedler B, Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites- A comparative study. *Composites Science and Technology* 2005; 65: 2300-13.
- [17] Gojny F, Wichmann M, Kopke U, Fiedler B, Schulte K. Carbon nanotube-reinforced epoxy composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology* 2004; 34: 2363-71.

- [18] Ayatollahi MR, Shadlou S, Shokrieh MM. Fracture toughness of epoxy/multi-walled carbon nanotube nano-composites under bending and shear loading conditions. *Materials and Design* 2011; 32: 2115-2124.
- [19] Ma C, Liu HY, Du X, Mach L, Xu F, Mai YW. Fracture resistance, thermal and electrical properties of epoxy composites containing aligned carbon nanotubes by low magnetic field. *Composites Science and Technology* 2015; 114: 126-135.
- [20] Korayem AH, Barati MR, Simon GP, Zhao XL, Duan WH. Reinforcing brittle and ductile epoxy matrices using carbon nanotubes masterbatch. *Composites: Part A* 2014; 61: 126-133.
- [21] Ci L, Bai J. The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffnes. *Composites Science and Technology* 2006; 66: 599-603.
- [22] Gorbatikh L, Lomov SV, Verpoest I. Nano-engineered composites: a multiscale approach for adding toughness to fibre reinforced composites. *Procedia Engineering* 2011; 10: 3252-3258.
- [23] Siegfried M, Tola C, Claes M, Lomov SV, Verpoest I, Gorbatikh L. Impact and residual after impact properties of carbon fiber/epoxy composites modified with carbon nanotubes. *Composite Structures* 2014; 111: 488-496.
- [24] Godara A, Mezzo L, Luizi F, Warriier A, Lomov SV, Van Vuure AW, Gorbatikh L, Moldenaers P, Verpoest I. Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites. *Carbon* 2009; 47: 2914 -2923.
- [25] Bekyarova E, Thostenson ET, Yu A, Kim H, Gao J, Tang J, et al. Multiscale carbon nanotube - carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites. *Langmuir* 2007; 23:3970-3974.
- [26] Lachman N, Wiesel E, Guzman de Villoria R, Wardle BL, Wagner HD. Interfacial load transfer in carbon nanotube/ceramic microfiber hybrid polymer composites. *Composite Science and Technology* 2012; 72:1416-1422.
- [27] Zhang J, Deng S, Wang Y, Ye L, Zhou L, Zhang Z. Effect of nanoparticles on interfacial properties of carbon fibre-epoxy composites. *Composites: Part A* 2013; 55: 35-44.

- [28] An Q, Rider AN, Thostenson ET. Hierarchical composite structures prepared by electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto glass fibers. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2013; 5:2022-2032.
- [29] Yilmaz YL. Analyzing single fiber fragmentation test data by using stress transfer model. *Journal of Composites Materials* 2002; 36: 537-551.
- [30] Lee G, Ko KD, Yu YC, Lee J, Yu WR, Youk JH. A facile method for preparing CNT-grafted carbon fibers and improved tensile strength of their composites. *Composites: Part A* 2015; 69: 132-138.
- [31] Battisti A, Esqué-de los Ojos D, Ghisleni R, Brunner AJ. Single fiber push-out characterization of interfacial properties of hierarchical CNT-carbon fiber composites prepared by electrophoretic deposition. *Composites Science and Technology* 2014; 95: 121-127.
- [32] Kim H, Oh E, Hahn HT, Lee KH. Enhancement of fracture toughness of hierarchical carbon fiber composites via improved adhesion between carbon nanotubes and carbon fibers. *Composites: Part A* 2015; 71:72-83.
- [33] Falzon B, Hawkins S, Huynh C, Radjef R, Brown C. An investigation of Mode I and Mode II fracture toughness enhancement using aligned carbon nanotubes forests at the crack interface. *Composite Structures* 2013; 106: 65-73.
- [34] Warriar A, Godara A, Rochez O, Mezzo L, Luizi F, Gorbatiikh L, Lomov SV, VanVuure AW, Verpoest I. The effect of adding carbon nanotubes to glass/epoxy composites in the fibre sizing and/or the matrix. *Composites: Part A* 2010; 41: 532-538.
- [35] Lili S, Yan Z, Yuexin D, Zuoguang Z. Interlaminar Shear Property of Modified Glass Fiberreinforced Polymer with Different MWCNTs. *Chinese Journal of Aeronautics* 2008; 21: 361-369.
- [36] Arai M, Hirokawa JI, Hanamura Y, Ito H, Hojo M, Quaresimin M. Characteristic of mode I fatigue crack propagation of CFRP laminates toughened with CNF interlayer. *Composites: Part B* 2014; 65: 26-33.

- [37] Sánchez M, Campo M, Jiménez-Suárez A, Ureña A. Effect of the carbon nanotube functionalization on flexural properties of multiscale carbon fiber/epoxy composites manufactured by VARIM. *Composites: Part B* 2013; 45: 1613-1619.
- [38] Williams J, Graddage N, Rahatekar S. Effects of plasma modified carbon nanotube interlaminar coating on crack propagation in glass epoxy composites. *Composites: Part A* 2013; 54: 173-181.
- [39] Sager RJ, Klein PJ, Lagoudas DC, Zhang Q, Liu J, Dai L Baur JW. Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix. *Composites Science and Technology* 2009; 69: 898-904.
- [40] Peng L, Yi-yu F, Peng Z, Hui-min C, Naiqin Z, Wei. Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers. *Carbon* 2011; 49: 4665-73.
- [41] An F, Lu C, Li Y, Guo J, Lu X, Lu H, He S, Yang Y. Preparation and characterization of carbon nanotube-hybridized carbon fiber to reinforce epoxy composite. *Materials and Design* 2012; 33: 197-202.
- [42] Li W, Buschhorn S, Schulte K, Bauhofer W. The imaging mechanism, imaging depth, and parameters influencing the visibility of carbon nanotubes in a polymer matrix using an SEM. *Carbon* 2011; 49: 1955-1964.
- [43] Gao L, Chou T-W, Thostenson E, Zhang Z. A comparative study of damage sensing in fiber composites using uniformly and non-uniformly dispersed carbon nanotubes. *Carbon* 2010; 48: 3788-3794.
- [44] Aravand M, Lomov SV, Verpoest I, Gorbatiikh L. Evolution of carbon nanotube dispersion in preparation of epoxy-based composites: From a masterbatch to a nanocomposite. *eXPRESS Polymer Letters* 2014; 8: 596-608.
- [45] Chandra N, Ghonem H. Interfacial mechanics of push-out tests: theory and experiments. *Composites: Part A* 2001; 32: 575-584.
- [46] Canal LP. Experimental and computational micromechanical study of fiber-reinforced polymers. Tesis doctoral, Universidad politecnica de madrid 2011.

- [47] ASTM D3171, Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials.
- [48] ASTM D638, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- [49] ASTM D732, Standard Test Method for Shear Strength of Plastics by Punch Tool.
- [50] ASTM D695, Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics.
- [51] Li X, Bhushan B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials Characterization* 2002; 48: 11-36.
- [52] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 1992; 7: 1564-1583.
- [53] Sánchez M , Rams J, Campo M, Jiménez-Suárez A, Ureña A. Characterization of carbon nanofiber/epoxy nanocomposites by the nanoindentation technique, *Composites: Part B* 2011; 42: 638-644.
- [54] ASTM D5045, Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials.
- [55] Zidi M, Carpentier L, Chateauminois A, Sidoroff F. Quantitative analysis of the micro-indentation behaviour of fibre-reinforced composites: development and validation of an analytical model. *Composites Science and Technology* 2000; 60: 429-437.
- [56] Zidi M, Carpentier L, Chateauminois A, Kapsa Ph, Sidoroff F. Analysis of micro-indentation tests by means of an analytical model taking into account different interfacial responses. *Composites Science and Technology* 2001; 61: 369-375.
- [57] Molina-Aldareguía JM, Rodríguez M, González C, LLorca J. An experimental and numerical study of the influence of local effects on the application of the fibre push-in tests. *Philosophical Magazine* 2011; 91: 1293-1307.
- [58] Rodríguez M, Molina-Aldareguía JM, González C, LLorca J. A methodology to measure the interface shear strength by means of the fiber push-in test. *Composites Science and Technology* 2012; 72: 1924-1932.

- [59] Doan TTL, Gao SL, Mäder E. Jute/polypropylene composites 1. Effect of matrix modification. *Composites Science and Technology* 2006; 66: 952-963.
- [60] Medina C, Molina-Aldareguía JM, González C, Melendrez MF, Flores P, LLorca J. Comparison of push-in and push-out tests for measuring interfacial shear strength in nano-reinforced composite materials. *Journal of Composite Materials* 2015; doi: 10.1177/0021998315595115.
- [61] Godara A, Gorbatikh L, Kalinka G, Warriar A, Rochez O, Mezzo L, Luizi F, van Vuure AW. Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites. *Composites Science and Technology* 2010; 70: 1346-1352.
- [62] Canal LP, Gonzalez C, Segurado J, LLorca J. Intraply fracture of fiber-reinforced composites: Microscopic mechanisms and modeling. *Composites Science and Technology* 2012; 72: 1223-1232.
- [63] ASTM D4255, Standard Test Method for In-Plane Shear Properties of Polymer Matrix Composite Materials by the Rail Shear Method.
- [64] Böhm R, Gude M, Hufenbach W. A phenomenologically based damage model for textile composites with crimped reinforcement. *Composites Science and Technology* 2010; 70: 81-87.
- [65] ASTM D2344, Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates.
- [66] Kim BC, Park DC, Kim BJ, Lee DG. Through-thickness compressive strength of carbon/epoxy composite laminate. *Composite Structures* 2010; 92: 480-487.
- [67] Tagarielli VL, Minisgallo G, McMillan AJ, Petrinic N. The response of multi-directional composite laminate to through-thickness loading. *Composites Science and Technology* 2010; 70: 1950-1957.
- [68] Daniel IM, Luo J, Shubel PM, Werner BT. Interfiber/interlaminar failure of composite under multi-axial states of stress. *Composites Science and Technology* 2009; 69: 764-771.
- [69] Allaoui A, El Bounia N. How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites? - A review. *Express Polymer Letters* 2009; 3: 588-594.

- [70] Hsieh TH, Kinloch AJ, Taylor AC, Kinloch IA. The effect of carbon nanotubes on the fracture toughness and fatigue performance of a thermosetting epoxy polymer. *Journal of Material Science* 2011; 46: 7525-7535.
- [71] Rodríguez M, Molina-Aldareguía JM, González C, LLorca J. Determination of the mechanical properties of amorphous materials through instrumented nanoindentation. *Acta Materialia* 2012; 60: 3953-3964.
- [72] Srivastava VK, Singh S. A micro-mechanical model for elastic modulus of multi-walled carbon nanotube/epoxy resin composite. *International Journal of Composite Materials* 2012; 2: 1-6.
- [73] Yang K, Gu M, Guo Y, Pan X, Mu G. Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon* 2009; 47: 1723-1737.
- [74] Guru K, Mishra SB, Shukla KK. Effect of temperature and functionalization on the interfacial properties of CNT reinforced nanocomposites. *Applied Surface Science* 2015; 349: 59-65.
- [75] Ladani RB, Wu S, Kinloch AJ, Ghorbani K, Zhang J, Mouritz AP, Wang CH. Improving the toughness and electrical conductivity of epoxy nanocomposites by using aligned carbon nanofibres. *Composites Science and Technology* 2015; 117: 146-158.
- [76] Lane R, Hayes SA, Jones FR. Fibre/matrix stress transfer through a discrete interphase: 2. High volume fraction systems. *Composites Science and Technology* 2001; 61: 565-578.
- [77] Hochard C, Thollon Y. A generalized damage model for woven ply laminates under static and fatigue loading conditions. *International Journal of Fatigue* 2010; 32: 158-65.
- [78] Pettersson K, Neumeister J, Gamstedt E, Oberg H. Stiffness reduction, creep, and irreversible strains in fiber composites tested in repeated interlaminar shear. *Composite Structures* 2006; 76: 151-61.
- [79] Gonzalez C, LLorca J. Mechanical behavior of unidirectional fiber-reinforced polymers under transverse compression: Microscopic mechanisms and modeling. *Composites Science and Technology* 2007; 67: 2795-2806.