



**Centro de Investigación Científica de  
Yucatán, A.C.**

**Posgrado en Materiales Poliméricos**

**“ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LA  
INTERFASE DE UN MATERIAL COMPUESTO  
FIBRA DE CARBÓN-RESINA POR EFECTOS  
HIGROTÉRMICOS”**

**TESIS QUE PRESENTA**

**JAVIER IVÁN CAUICH CUPUL**

**En opción al título de**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**Mérida, Yucatán, Enero del 2004**



Centro de Investigación Científica de  
Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

"ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LA  
INTERFASE DE UN MATERIAL COMPUESTO  
FIBRA DE CARBÓN-RESINA POR EFECTOS  
HIGROTÉRMICOS"

TESIS QUE PRESENTA

JAVIER IVÁN CAUICH CUPUL

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS

Mérida, Yucatán, Enero del 2004

	Pág.
<b>INDICE</b>	
<b>Listado de figuras.</b>	
<b>Listado de tablas.</b>	
<b>Resumen</b>	
<b>Abstract.</b>	
<b>Introducción.</b>	1
<b>CAPITULO I. ANTECEDENTES</b>	6
<b>1.1 FIBRA DE CARBÓN.</b>	6
1.1.1. Origen de los materiales compuestos a base de fibra de carbón.	6
1.1.2. Composición de la fibra de carbón.	7
1.1.3. Propiedades de la fibra de carbón.	11
1.1.4. Clasificación de las fibras de carbón,	12
1.1.5. Tratamientos superficiales.	14
<b>1.2 RESINA EPÓXICA.</b>	16
1.2.1. Definición de resina epóxica.	16
1.2.2. Aminas.	17
1.2.3. Anhídridos.	17
1.2.4. Ventajas de la resina epóxica.	18
<b>1.3 INTERFASE.</b>	19
1.3.1. Definición de interfase.	19
1.3.2. Diferentes grados de resistencia interfacial.	20



	Pág.
<b>1.4 AGENTES ACOPLANTES.</b>	22
1.4.1. Silanos.	22
1.4.2 Unión del silano entre la resina epóxica y la fibra.	23
<b>1.5 HUMEDAD.</b>	24
1.5.1. Daños causados por la humedad.	24
1.5.2. Efectos de la humedad en la interfase fibra-matriz.	25
<b>1.6 CARACTERIZACIÓN MICROMECAÁNICA.</b>	27
1.6.1. Fragmentación de una fibra.	27
1.6.2. Ventajas y limitaciones de la prueba de fragmentación.	28
1.6.3. Concepto de longitud crítica.	28
<b>1.7 MODELOS DE CÁLCULO PARA EL ESFUERZO CORTANTE INTERFACIAL.</b>	30
1.7.1. Modelo de Kelly y Tyson.	30
1.7.2. Modelo elástico de Cox.	30
1.7.3. Distribución Weibull.	31
1.7.4. Módulo cortante.	32
<b>1.8 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO.</b>	33
1.8.1. Definición.	33



	Pág.
<b>I.9 TÉCNICA DE EMISIÓN ACÚSTICA.</b>	36
<b>CAPITULO II. MATERIALES Y METODOS.</b>	38
<b>2.1 MATERIALES EMPLEADOS.</b>	38
2.1.1. Tratamientos superficiales.	39
2.1.2. Enlace del silano con la fibra de carbón y la resina epóxica.	40
<b>2.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.</b>	47
2.2.1. Elaboración de muestras.	47
2.2.2. Acondicionamiento de muestras.	49
2.2.3. Determinación del contenido de humedad absorbida	50
<b>2.3 CARACTERIZACIÓN A TENSION DE LA FIBRA.</b>	51
2.3.1. Elaboración de muestras.	51
2.3.2. Determinación de la sección transversal.	51
2.3.3. Prueba de tensión.	52
<b>2.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LA RESINA EPÓXICA.</b>	54
2.4.1. Prueba de tensión.	54





	Pág.
<b>2.5 CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL.</b>	55
2.5.1. Prueba de fragmentación.	55
2.5.2. Medición de fragmentos.	56
<b>2.6 CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA) A LA RESINA EPOXICA.</b>	57
2.6.1. Prueba dinámico mecánica.	57
<b>2.7 CARACTERIZACIÓN DE LA VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN EN LA RESINA POR EMISIÓN ACÚSTICA.</b>	57
2.7.1. Preparación de probetas.	57
2.7.2. Determinación de la velocidad de propagación.	58
<b>2.8 CARACTERIZACIÓN POR EMISION ACÚSTICA (EA).</b>	60
2.8.1. Preparación de muestras.	60
2.8.2. Prueba de fragmentación.	60
2.8.3. Determinación de la longitud crítica por emisión acústica.	61
<b>CAPITULO III. RESULTADOS.</b>	65
3.1. Caracterización mecánica de la fibra de carbón.	65
3.2. Determinación del contenido de humedad en la resina epóxica.	69
3.3. Caracterización a tensión de la resina epóxica.	71
3.4. Análisis dinámico mecánico (DMA) de la resina epóxica.	73



	Pág.
3.5. Comparación de la longitud crítica promedio utilizando el método óptico.	76
3.6. Modelo para el cálculo de la resistencia de la fibra a la longitud crítica promedio.	78
3.7. Esfuerzo cortante interfacial por el método óptico.	80
3.8. Efecto del módulo cortante de la matriz en la resistencia cortante interfacial.	82
3.9. Velocidad de propagación de la señal acústica en materiales con diferentes porcentajes de humedad absorbida.	87
3.10. Comparación de la longitud crítica promedio, utilizando el método de emisión acústica.	88
3.11. Análisis del esfuerzo cortante interfacial por el método acústico.	90
3.12. Efecto del módulo cortante de la matriz en la resistencia cortante interfacial.	92
3.13. Comparación del método óptico con método acústico.	93
<b>IV. CONCLUSIONES.</b>	<b>97</b>
Anexo I	99
<b>V. REFERENCIAS.</b>	<b>100</b>



	Pág.
<b>LISTADO DE FIGURAS.</b>	
1.1. Sección de una lámina de grafito.	7
1.2. Reacción del poliacrilonitrilo.	8
1.3. Proceso de calentamiento.	9
1.4. Proceso de recalentamiento (400-600°C).	9
1.5. Proceso de recalentamiento (600 a 1300°C).	10
1.6. Interfase fibra/matriz.	19
1.7. Interdifusión.	20
1.8. Enlace químico.	21
1.9. Atracción electrostática.	21
1.10. Adhesión mecánica.	21
1.11. Fragmentación de una fibra.	27
1.12. Variación de $G_1$ , $G_2$ y $\tan \delta$ con la frecuencia.	35
2.1. Esquema de la reacción del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) con el metafenilendiamina (MPDA).	38
2.2. Formula del silano 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano.	39
2.3. Grupo organofuncional Y.	41
2.4. Grupo silicofuncional X.	41
2.5. Silanol.	43
2.6. Esquema de reacción entre la fibra de carbón y el silanol.	44
2.7. Esquema de reacción entre el sustrato y la resina por medio de la amina.	46
2.8. Probeta para tensión en forma de huesito.	47



	Pág.
2.9. Fotografía del molde de silicón con la forma típica del huesito y monofilamentos de carbón alineados en su centro.	48
2.10. Muestra rectangular para DMA.	48
2.11. Desecadores acondicionados a 25%, 55%, y 95% de humedad relativa.	49
2.12. Marco de cartón con fibra de carbón.	51
2.13. Microtensor.	52
2.14. Fotografía de la máquina de pruebas universales Shimadzu.	54
2.15. Fotografía del equipo para prueba de fragmentación.	55
2.16. Fotografía de la determinación de la longitud de un fragmento.	56
2.17. Muestra para determinar la velocidad de propagación.	57
2.18. Gráfica de la amplitud versus tiempo de la señal en el sensor 1.	59
2.19. Gráfica de amplitud versus tiempo de la señal en el sensor 2.	59
2.20. Muestra con los transductores.	60
2.21. Algoritmo para determinar la longitud del fragmento para valores positivos.	62
2.22. Algoritmo para determinar la longitud del fragmento para valores negativos.	63
3.1. Gráfica de resistencia a la tensión versus longitud de fibra de carbón IM7.	65
3.2. Gráfica del módulo elástico versus longitud de fibra de carbón IM7.	66
3.3. Gráfica de la deformación máxima versus longitud de fibra de carbón IM7.	66
3.4. Gráfica de resistencia a la tensión de la fibra de carbón con y sin el tratamiento para una longitud de ½”.	68





	Pág.
3.5. Gráfica del módulo elástico de la fibra de carbón con y sin el tratamiento para una fibra de longitud de ½”.	68
3.6. Gráfica de la cinética de absorción de humedad de la resina epóxica en función de la humedad relativa.	70
3.7. Gráfica de resistencia a la tensión de la resina epóxica en función de la humedad absorbida.	71
3.8. Gráfica del módulo elástico de la resina epóxica en función de la humedad absorbida.	72
3.9. Gráfica del módulo de almacenamiento de la resina epóxica en función de la humedad absorbida.	74
3.10. Gráfica de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la resina epóxica en función de la humedad absorbida.	75
3.11. Gráfica de la longitud crítica en función de la humedad absorbida por el método óptico.	76
3.12. Resistencia a tensión de la fibra de carbón versus longitudes de 1, ¾, ½ y ¼ pulgada.	78
3.13. Gráfica del esfuerzo cortante interfacial por el método óptico versus humedad absorbida.	81
3.14. Gráfica del esfuerzo de corte interfacial versus el módulo a cortante de la matriz.	83
3.15. Fotografía del análisis fotoelástico de la fibra sin tratamiento IM7.	85
3.16. Fotografía del análisis fotoelástico de la fibra con tratamiento IM7+Silano.	86



	Pág.
3.17. Fotografía del análisis fotoelástico de la fibra con tratamiento IM7+HNO <sub>3</sub> +Silano.	86
3.18. Gráfica de la determinación de la velocidad de propagación de la señal acústica.	88
3.19. Gráfica de la longitud crítica promedio en función de la humedad absorbida obtenida por el método de emisión acústica.	89
3.20. Gráfica del esfuerzo cortante interfacial versus humedad absorbida por el método acústico para los tres tratamientos a la fibra.	91
3.21. Gráfica del esfuerzo de corte interfacial versus el módulo a cortante de la matriz.	92

#### **LISTADO DE TABLAS.**

3.1. Comparación de la L <sub>c</sub> entre el método lineal y la distribución de Weibull.	80
3.2. Fibra sin tratamiento IM7.	95
3.3. Fibra tratada con silano.	95
3.4. Fibra tratada con HNO <sub>3</sub> +Silano.	95



## RESUMEN

Se caracterizó la resistencia interfacial a cortante en el sistema fibra de carbón/resina epóxica para cuatro niveles de adhesión y el efecto de la absorción de humedad en la matriz y en la interfase fibra/matriz, utilizando pruebas a tensión para caracterizar la matriz y la técnica de fragmentación con una sola fibra para el análisis de la interfase fibra/matriz. Los fragmentos fueron medidos en forma óptica y por medio de la técnica de emisión acústica. Diversos niveles de adhesión se lograron aplicando tratamientos superficiales a las fibras con el agente acoplante 3-glicidoxipropiltrimetoxi silano y con lavado de ácido nítrico. Los niveles de adhesión caracterizados son: a) fibra sin tratamiento (IM7), b) fibra sin lavar más el tratamiento con silano (IM7+Silano), c) fibra lavada con ácido nítrico más el agente acoplante del tipo silano (IM7+HNO<sub>3</sub>+Silano). Las muestras para fragmentación fueron preparadas con una fibra de carbón de módulo intermedio tipo IM7 y como matriz se utilizó resina epóxica compuesta de diglicidil éter de bisfenol-A. Dichas muestras fueron deformadas hasta que se verificó que el proceso de fragmentación había cesado, esto es, hasta que se obtuvo una longitud crítica de fragmento de fibra. Para obtener la distribución de longitudes de fragmento de fibra y la interpretación de la misma, se utilizó un análisis estadístico de tipo Weibull. Los fragmentos fueron observados bajo luz polarizada y fotografiados para determinar el modo de falla y conocer el mecanismo de fractura. En el caso de las fibras sin tratamiento esto ocurrió de forma súbita, en el caso de las fibras tratadas con el silano se observó que en la proximidad de la zona de fractura de la fibra el desprendimiento interfacial en casi todos los fragmentos, pero también se observó cierta adhesión en puntos aislados a



juzgar por la escasa actividad fotoelástica. En el caso de la fibra tratada con ácido nítrico y el silano, la actividad fotoelástica no mostró evidencia de la existencia de desprendimiento interfacial.

La técnica de emisión acústica fue utilizada para determinar la longitud de los fragmentos de fibra y, al igual que con la técnica óptica, se analizó la distribución de la longitud de los fragmentos de fibra por medio del análisis estadístico de Weibull. Las muestras a caracterizar con ambas técnicas fueron sometidas a un ambiente de humedad relativa controlada de 25%, 55%, y 95%. Debido al acondicionamiento fue necesario caracterizar el efecto de la plastificación causado la humedad en las propiedades de rigidez de la matriz y, en consecuencia, en la velocidad de propagación de las ondas acústicas en el medio. La resistencia interfacial a cortante fue calculada utilizando el modelo micromecánico propuesto por Cox, que permite incorporar las propiedades mecánicas de la matriz, en este caso afectadas por la presencia de humedad.

Los resultados de resistencia interfacial a cortante determinado por ambas técnicas fué consistente. Y se puede concluir que los tratamientos con silano mejoraron las propiedades físicas de la fibra y la calidad de la interfase fibra/matriz. La técnica de emisión acústica demostró ser un método confiable para la determinación de la longitud crítica en un sistema fibra/matriz, y una de sus ventajas es que no requiere que la matriz sea transparente.





## ABSTRACT

The interfacial shear strength was characterized for the system carbon fiber /epoxy resin with four different levels of adhesion and the influence of the humidity absorption over the matrix/fiber interface was studied using the single fiber fragmentation test. The fragments were measured using an optical technique and by means of the technique of acoustic emission. The surface treatments for the carbon fiber used a silane coupling agent, type 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and a nitric acid wash.. The samples for the fragmentation test were prepared using a carbon fiber of intermediate modulus type IM7 and the matrix diglycidil ether of bisphenol-A as an matrix epoxy resin.

The samples were deformed to fiber failure and the distribution of the fiber fragment lengths was obtained. The fiber fragments were observed and photographed to determine the patterns of the matrix and/or interface fracture and the fiber debonding. The distribution of fragment lengths was interpreted using a Weibull analysis.

From this analysis it was possible to conclude that the treatments with silane improved the physical properties of the fiber and the interaction of the fibre/matrix interphase. The technique of Acoustic Emission proved to be a reliable method to determine of the critical length in a fibre/matrix system; one of the advantages of this technique is that it does not require a transparent matrix.



## INTRODUCCIÓN

Existen evidencias experimentales muy fuertes sobre la degradación de las matrices de tipo orgánico y de la interfase fibra-matriz debido a la absorción de la humedad [1]. La absorción de agua por un polímero es acompañada generalmente por una expansión del material polimérico (hinchamiento) que altera el estado de esfuerzos residuales en el material compuesto. El hinchamiento puede ser atribuido a varias razones como: (a) al carácter hidrofóbico de las fibras de ingeniería [2], (b) a la diferencia de las propiedades físico-químicas y mecánicas entre la fibra y la matriz [3], y (c) a una plastificación del material compuesto evidenciada por un reblandecimiento y por una disminución de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) [1, 4]. Un efecto importante de la absorción de agua es la degradación de la región interfacial entre la fibra y la matriz (interfase) por hidrólisis [5] y ataque químico, lo que se traduce en una reducción en la capacidad de transmisión de cargas [6]. Drzal *et al* [6] demostraron que la interfase de materiales compuestos de fibra de carbón y una matriz de resina epóxica es degradada por la humedad, y que dicha degradación presenta efectos reversibles e irreversibles, lo cual depende de la temperatura de exposición higrotérmica, el esfuerzo mecánico aplicado y el tipo de tratamiento superficial de la fibra.

Los métodos experimentales utilizados en los últimos años para caracterizar la interfase de los materiales compuestos se han enfocado a determinar el grado de adhesión entre la matriz y una fibra, y los modos de falla interfacial. Mecánicamente, la interfase ha sido caracterizada



principalmente en función de un solo parámetro: la resistencia cortante interfacial ( $\tau$ ) entre la fibra y la matriz.

Los agentes acoplantes del tipo silano contienen grupos funcionales orgánicos como el vinil, amino, cloro, epoxi, mercaptano, etc., capaces de reaccionar con un segundo grupo funcional de la matriz (resina), formando una película inorgánica con un efecto de acoplamiento con la fibra. Estos materiales son capaces de mejorar la interacción entre la fibra y la matriz, aumentando la resistencia cortante interfacial y por consiguiente las propiedades mecánicas en materiales compuestos sometidos a condiciones húmedas o secas. La selección del tipo de silano depende de la composición química de la fibra y la matriz, el objetivo es obtener la mejor compatibilidad entre ellos.

En este trabajo se caracterizaron las propiedades mecánicas a tensión de la fibra de carbón y la resina epóxica, y se estudió la resistencia cortante interfacial del material compuesto fibra de carbón/resina epóxica, utilizando la prueba de fragmentación. Para mejorar la adhesión interfacial en condiciones de humedad relativa controlada, se modificó la superficie de la fibra aplicando dos tipos de tratamiento superficial: con silano, el primer tratamiento consistió en depositar el silano sobre la fibra sin la eliminación del recubrimiento que trae comercialmente la fibra de carbón (sizing) y el segundo tratamiento consistió en lavar la fibra con una solución de ácido nítrico al 70% de pureza a reflujo durante 6 horas, seguido de un tratamiento con el agente acoplante del tipo silano 3-glicidoxipropiltrimetoxi silano (Z6040) de Dow Corning, a la fibra lavada con ácido nítrico y a la fibra sin lavar para modificar la superficie.

Se implementó la técnica de emisión acústica para la prueba de fragmentación, con el fin de determinar la longitud crítica y la resistencia



cortante interfacial entre la fibra de carbón y la resina epóxica; los resultados se compararon con los obtenidos por medición óptica tradicional.

El objetivo principal del presente trabajo es evaluar la influencia de la humedad sobre la resistencia cortante interfacial y la posible migración de humedad en la interfase fibra/matriz. Dicha migración puede ser restringida por los tratamientos con silano, y mediante la prueba de fragmentación se determinó el mejoramiento de la degradación interfacial.

Los objetivos específicos son:

1. Determinar las propiedades mecánicas a tensión de la fibra de carbón, tales como la resistencia máxima a la tensión, el módulo de elasticidad y la deformación máxima.
2. Acondicionar las muestras de resina epóxica, a porcentajes de humedad relativa de 25%, 55% y 95%, y posteriormente determinar los niveles de absorción de humedad.
3. Realizar pruebas a tensión de la matriz para tener indicios de la plastificación.
4. Estudiar los cambios de las propiedades mecánicas de las muestras por análisis dinámico mecánico (DMA), después de acondicionarlas a porcentajes de humedad relativa de 25%, 55%, y 95%.
5. Medir la resistencia cortante interfacial en probetas de una sola fibra, antes y después de exponerlas a la humedad para las distintas condiciones de adherencia entre fibra y matriz: muestras a base de fibras sin tratamiento, tratadas con silano y lavadas con ácido nítrico más silano, acondicionadas a 25%, 55% y 95% de humedad relativa.





6. Determinar la velocidad de propagación de la señal acústica en la resina epóxica a diferentes porcentajes de absorción de humedad.
7. Determinar el cambio de las propiedades mecánicas de la interfase y/o matriz por medio de la detección de emisiones acústicas.

En el capítulo 1 se mencionan los conceptos básicos de la fibra de carbón y de la resina epóxica; se menciona la importancia de la interfase, el efecto de los agentes acoplantes, la importancia del efecto de la humedad en la interfase, la caracterización micromecánica. Se muestran los modelos de cálculo para el esfuerzo cortante interfacial, el análisis dinámico mecánico y la técnica de emisión acústica.

El capítulo 2 se refiere a los materiales y métodos. En el se mencionan los materiales empleados, el modo de preparación de muestras, la caracterización a tensión de la fibra de carbón y de la resina epóxica, así como la caracterización interfacial por el método de fragmentación. También de la misma manera se define la caracterización por el análisis dinámico mecánico, la velocidad de propagación en la resina por emisión acústica y la determinación de la longitud crítica por la técnica de emisión acústica.

El capítulo 3 presenta los resultados y las discusiones. Los resultados que se presentan en este capítulo son la caracterización a tensión de la fibra de carbón y de la resina epóxica, el efecto de la humedad en las propiedades de la resina epóxica obtenidos por medio del análisis dinámico mecánico, en función del contenido de humedad en la resina epóxica. Se realizó la caracterización interfacial fibra/matriz a temperatura ambiente y respecto a la absorción de humedad, y se muestran los resultados de la caracterización interfacial por el método acústico, con absorción de humedad y sin absorción



de humedad; y por último se hace una comparación de la longitud crítica y de la resistencia cortante interfacial con el método acústico y el método óptico.

Al final se presentan las conclusiones, el anexo I y las referencias en el trabajo.



## **CAPITULO I**

### **ANTECEDENTES**

#### **1.1 FIBRA DE CARBÓN.**

##### **1.1.1 Origen de los materiales compuestos a base de fibra de carbón.**

Los orígenes de los materiales compuestos de fibras de carbón y grafito de alta resistencia son encontrados durante la década de los años sesenta, cuando las fibras de carbón y grafito contribuían significativamente a la resistencia y la rigidez de productos estructurales.

La importancia de los productos fibrosos a base de fibra de carbón se originó con el desarrollo de materiales estructurales, para sustituir a la fibra de vidrio que había sido utilizada inicialmente en miles de aplicaciones exitosas, en la industria aeroespacial, automotriz, el transporte, la construcción, la marina, el aislamiento eléctrico, el aislamiento térmico y para muchos productos industriales. La urgencia de requerimientos estructurales para la industria de la aviación y la aeroespacial condujeron al mejoramiento de las propiedades de las fibras de carbón y sus materiales compuestos. El interés por las fibras de carbón permaneció en un nivel bajo hasta que a finales de los años cincuenta fueron introducidos productos comerciales, hechos de tejidos y fieltros carbonizados.

Las propiedades de las fibras de carbón tales como el módulo de Young, la conductividad eléctrica, la conductividad térmica, la deformación y la resistencia a la tensión, dependen del grado de orientación de la estructura cristalina. En fibras producidas comercialmente el valor del módulo de Young usualmente es de aproximadamente 550 GPa, la resistencia a la tensión para



fibras totalmente orientadas, en teoría es aproximadamente el 5% del módulo de Young. La resistencia a la tensión depende de los defectos originados en la estructura de la fibra. Ya que incrementa el número de esfuerzos locales y las irregularidades superficiales, tales como huecos y partículas incrustadas. La distribución natural y la frecuencia de estos defectos limitantes varían para cada fibra de carbón.

### 1.1.2 Composición de la fibra de carbón

La fibra de carbón es un polímero con cierta forma de una lámina de grafito. El grafito es una forma de carbono puro en el que los átomos de carbono están dispuestos en grandes láminas de anillos aromáticos hexagonales. Estas láminas se asemejan a los tejidos de alambre, como se observa en la figura 1.1.

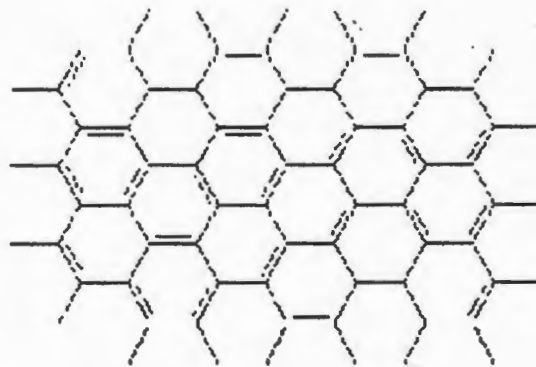


Figura 1.1. Sección de una lámina de grafito.

Puede pensarse en las láminas como si fueran cintas de grafito; los manojos de estas cintas se empaquetan entre sí para formar fibras. Estas fibras no son utilizadas como tales, sino que se emplean para reforzar materiales como las resinas epóxicas y otros materiales termofijos.





Los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono son muy resistentes en relación a su peso. Son a menudo más fuertes que el acero, pero mucho más livianos. Debido a esto, pueden ser utilizados para sustituir los metales en muchas aplicaciones, desde piezas para aviones y trasbordadores espaciales hasta raquetas de tenis y palos de golf. La fibra de carbono se fabrica a partir de otro polímero, llamado poliacrilonitrilo, por medio de un complicado proceso de calentamiento. Su producción inicia con el calentamiento de la fibra de poliacrilonitrilo. El calor hace que los grupos laterales del grupo ciano formen anillos.

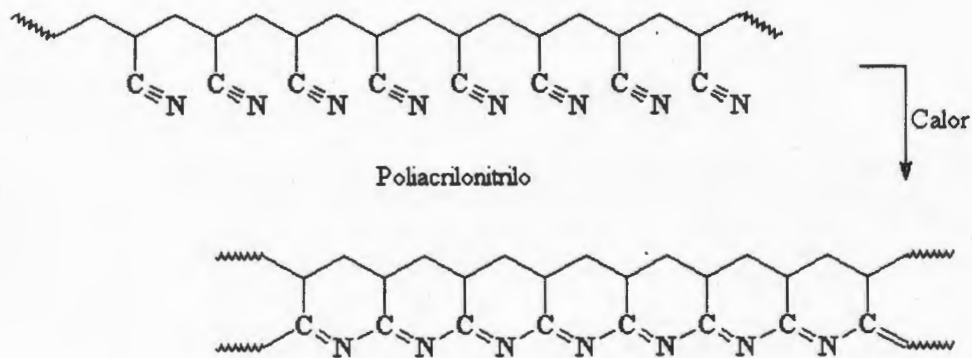


Figura 1.2. Reacción del poliacrilonitrilo.

La fibra es calentada nuevamente a una temperatura mayor, y los átomos de carbono liberan los de hidrógeno y los anillos se vuelven aromáticos. Este polímero está constituido de una serie de anillos piridínicos fusionados.



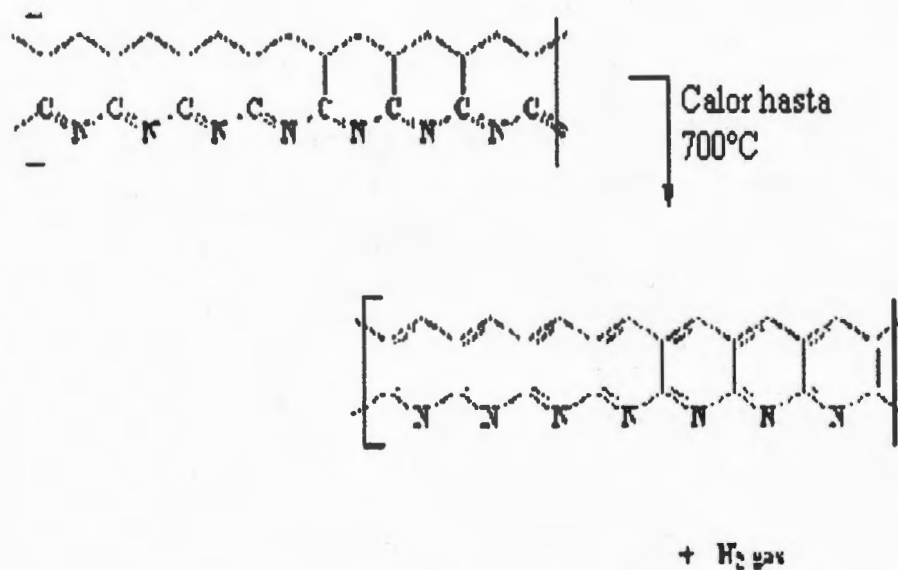


Figura 1.3. Proceso de calentamiento.

Un tercer calentamiento en un intervalo de temperatura de 400-600°C, logra que las cadenas adyacentes se unan.

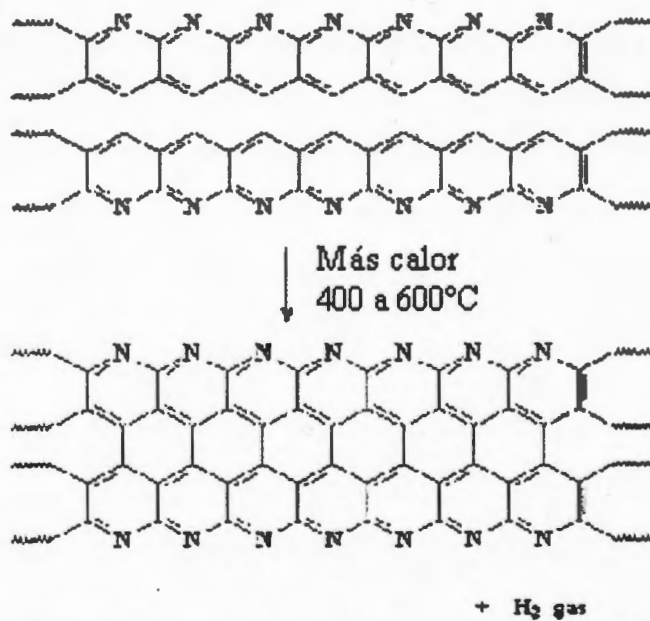


Figura 1.4. Proceso de recalentamiento de 400 a 600°C.



El hidrógeno se libera conduciendo a un polímero de anillos fusionados en forma de cinta. Se retoma el calentamiento y se aumenta de 600 a 1300°C, lo que hace que las nuevas cintas se unan para formar cintas aún más anchas liberando N.

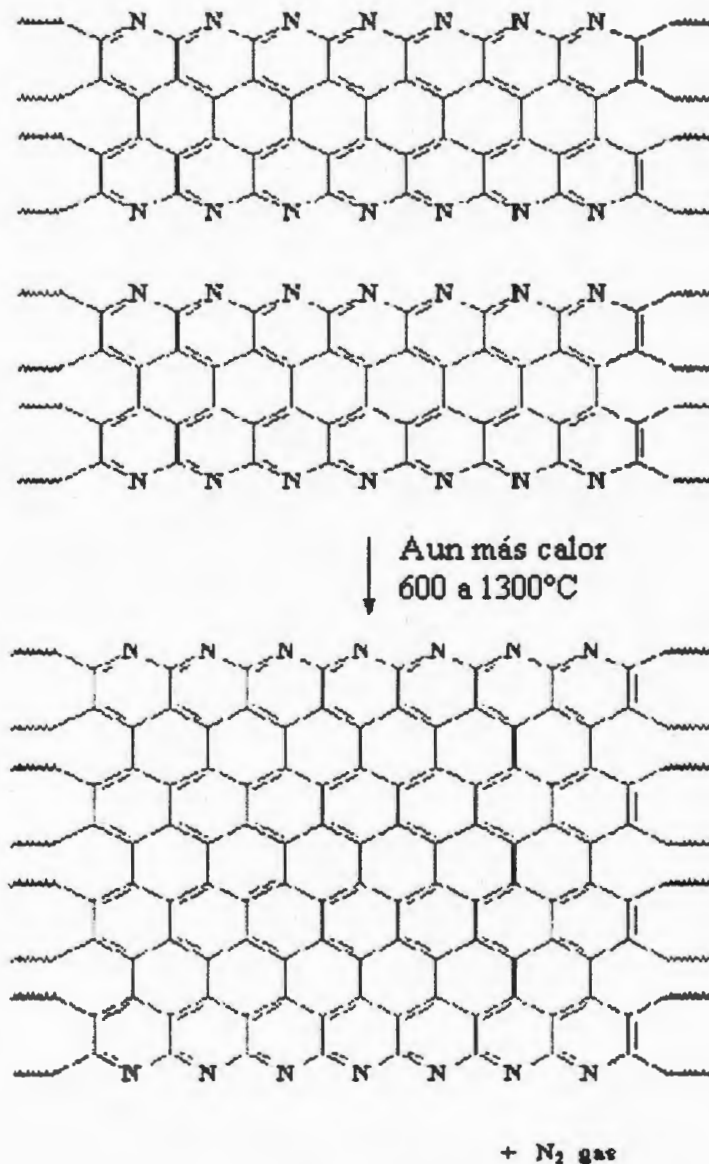


Figura 1.5. Proceso de recalentamiento de 600 a 1300°C.



El polímero que se obtiene, contiene átomos de nitrógeno en los extremos y estas nuevas cintas pueden unirse para formar cintas aún más anchas. A medida que esto ocurre, se libera más y más nitrógeno. Finalmente, las cintas son extremadamente anchas y la mayor parte del nitrógeno se liberó, quedando una estructura que es casi carbono puro en su forma de grafito.

### **1.1.3 Propiedades de la fibra de carbón.**

Las propiedades de la fibra de carbón dependen de su estructura [7]. (módulo elástico, resistencia a la tensión, resistividad eléctrica y conductividad térmica). Los aspectos estructurales particularmente importantes son: el grado de cristalinidad, el tamaño de los cristales, la textura (orientación principal de la fibra de carbón) paralela y perpendicular a los ejes de la fibra, la estructura dominante, y la fracción volumen, forma y orientación de las micromoléculas, un alto grado de cristalinidad, un bajo espaciado de interlineado, largos tamaños de cristales, una gran textura paralela a los ejes de la fibra y una baja densidad de defectos en el plano. Generalmente esto resulta en un módulo elástico alto, una resistividad eléctrica baja y una conductividad térmica alta.

La estructura es afectada por el procesamiento de la fibra, particularmente el tratamiento térmico y la fase de grafitización de la fibra precursora.

En general, las propiedades principales de las fibras de carbón son las siguientes:

- Baja densidad.
- Módulo elástico alto y resistencia alta.
- Bajo coeficiente de expansión térmica.





- Estabilidad térmica en la ausencia de oxígeno superior a los 3000°C.
- Excelente resistencia a peso constante.
- Estabilidad química, especialmente en medios ácidos.
- Biocompatibilidad.
- Conductividad térmica alta.
- Resistividad eléctrica baja.
- Disponibilidad en formas continuas.

Algunas de las desventajas de las fibras de carbón son las siguientes:

- Anisotropía (sentido axial versus dirección transversal).
- Deformación a la ruptura baja.
- Resistencia a la compresión baja comparada con la resistencia a la tensión.

El módulo elástico a tensión se rige por la orientación preferencial de los cristales de la fibra de carbón a lo largo de los ejes. Una disminución del módulo cortante es acompañada por una disminución en la resistencia a compresión. El módulo torsional es regido principalmente por la microestructura de la sección transversal de la fibra.

#### **1.1.4 Clasificación de las fibras de carbón.**

Las fibras de carbón pueden ser clasificadas con base en su resistencia a la tensión y rigidez:

- UHM (ultraalto módulo), son las fibras de carbón con módulos mayores de 500 GPa.
- HM (módulo alto), son las fibras de carbón con módulos mayores de 300 GPa y una razón resistencia/módulo de menos del 1%.



- IM (módulo intermedio), son las fibras de carbón con módulos superiores a 300 GPa y una razón resistencia/módulo superior a  $1 \times 10^{-2}$ .
- Bajo módulo, son las fibras con módulos menores a 100 GPa y con resistencia baja. Estas tienen una estructura isotrópica.
- HT (alta resistencia), son las fibras de carbón con resistencias mayores a 3 GPa y una razón de resistencia / módulo entre  $1.5$  y  $2 \times 10^{-2}$ .

Una de las formas más útiles de las fibras de carbón es en tejido, que puede ser producido con diferentes arquitecturas. Los valores del módulo y de la resistencia dependen del grado de orientación de las moléculas de carbón a lo largo de los ejes de la fibra. Una alta orientación en la fibra resulta en una alta rigidez. Generalmente, cuando el módulo se incrementa, el esfuerzo último y la elongación disminuyen.

Los módulos de las fibras de carbón pueden ser bajos, intermedios y altos. Las fibras de carbón pueden ser largas y continuas, o cortas y fragmentadas. Así mismo pueden ser direccionadas o aleatoriamente orientadas. Las fibras son producidas en diferentes formas para satisfacer diferentes requerimientos. Estas formas incluyen:

- Encorchamiento continuo para embobinar filamentos, trenzar, y para poltrusión.
- Cinta unidireccional "prepreg" para laminación.
- Fibra trenzada entrecortada para inyección o para moldeo por compresión.
- Cinta continua para poltrusión.
- Tela ondulada para moldeo con resina o laminación.



### **1.1.5 Tratamientos superficiales.**

El tratamiento superficial en fibras de carbón es aplicado para mejorar su adhesión con la matriz cuando son usadas en un material compuesto. Una adhesión pobre se refleja en la inefectiva transferencia de cargas de la matriz a la fibra. Una buena adhesión interfacial reduce la tenacidad a la ruptura en un material compuesto. El tratamiento superficial remueve la capa débil de la superficie de la fibra e incrementa el número de grupos activos en la superficie.

Los tratamientos superficiales de las fibras de carbón pueden ser clasificados en oxidativos y no oxidativos. Los tratamientos oxidativos pueden ser divididos en oxidación en fase gaseosa y oxidación en fase líquida. Los tratamientos no oxidativos incluyen el depósito de formas más activas de carbón.

#### *Tratamiento por oxidación gaseosa.*

El tratamiento de oxidación en aire, es conveniente pero no es eficiente para el mejoramiento de las propiedades a cortante de un material compuesto. Para tener buenos resultados con el tratamiento, la temperatura debe controlarse entre 350 y 600°C. Las temperaturas demasiado altas pueden degradar la fibra y ocasionar una pérdida de peso en las fibras. El efecto de la oxidación en aire de la fibra de carbón se refleja en las propiedades mecánicas y éstas dependen principalmente de las condiciones experimentales en las que se realiza la oxidación. A temperaturas mayores, la oxidación causa daño en la superficie de la fibra por la eliminación de la cubierta que la rodea, provocando un considerable decremento en la resistencia y el diámetro de la fibra de carbón.



El tratamiento en oxígeno es limitado a altas temperaturas ( $> 400^{\circ}\text{C}$ ) y la probabilidad de que genere llama la fibra de carbón es muy alta. Sin embargo, el tratamiento puede aumentar el área de la superficie, la rugosidad de la superficie y el diámetro de sus poros. El incremento de la rugosidad causa un incremento en el esfuerzo cortante en el material compuesto.

Las fibras de carbón pueden ser oxidadas de distintas formas: con oxígeno y con mezclas gaseosas que lo contienen como el dióxido de carbono y el ozono, los cuales pueden incrementar el área de la superficie y el esfuerzo cortante del material compuesto. Usando una pequeña cantidad de impurezas metálicas como los óxidos de Cu, Pb, o metales de transición se puede aumentar la oxidación del grafito.

#### *Oxidación en fase líquida*

La oxidación también puede ser realizada utilizando una técnica electroquímica, donde las fibras, como un ánodo, son movidas continuamente a través de un baño electrolítico. Los electrolitos pueden contener una solución cáustica, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, dicromato de potasio y permanganato de potasio. Estos tratamientos son suaves respecto a los tratamientos en fase gaseosa, generalmente no causan degradación y daño excesivo a la fibra. La técnica electroquímica es rápida, uniforme y conveniente para procesos industriales.

La composición electrolítica y la duración del proceso controlan las propiedades del producto final. Durante la oxidación de la fibra de carbón, la densidad eléctrica común es usualmente de  $0.15$  a  $10 \text{ A/m}^2$ , y el potencial de  $2$ - $20 \text{ V}$ , la duración del tratamiento varía de  $1$  a  $20$  minutos [8].





## **1.2 RESINA EPÓXICA.**

### **1.2.1 Definición de resina epóxica.**

La resina epóxica está caracterizada por la posesión de más de un grupo 1,2-epoxi en su estructura molecular. Este grupo puede estar dentro del cuerpo de la molécula, pero usualmente es terminal. En condiciones adecuadas de reacción, el grupo epoxi puede reaccionar con ácidos, ácidos anhídridos, aminas [9, 10] y alcoholes de manera aditiva con transferencia del hidrógeno al grupo óxido de etileno. Estas reacciones permiten ampliar cadenas y/o entrecruzamientos que ocurren con la eliminación de pequeñas moléculas como el agua.

Existen varios tipos de resinas epóxicas y se puede obtener una gran diversidad de productos entrecruzados. La estructura química de las resinas epoxi consisten de partes epóxicas y partes no epóxicas. La parte no epóxica puede ser alifática, cicloalifática o altamente aromática [11].

Al principio de su desarrollo, las resinas epóxicas fueron usadas solamente como recubrimientos superficiales. Actualmente cerca de una cuarta parte de la resina epóxica producida es utilizada como adhesivos y fundamentalmente como recubrimientos de superficie, debido a sus buenas propiedades mecánicas [12]. La otra parte es ampliamente utilizada en aplicaciones eléctricas y electrónicas, aeroespaciales, en industrias de la construcción y en otras aplicaciones [13]. En términos de tonelaje, el consumo de resinas epóxicas es solamente cerca de un décimo que el consumo de poliéster no saturado, pero en términos monetarios es mucho mayor. El desarrollo continuo de nuevos refuerzos para estas matrices extenderá las fronteras de aplicación de las resinas.



Las propiedades de los productos epóxicos curados dependen de: 1) El tipo de epoxi; 2) El tipo y cantidad de endurecedor; 3) El grado de entrecruzamiento; 4) La naturaleza y cantidad de aditivos.

Aunque existe una gran variedad de agentes de curado comercialmente disponibles, generalmente están clasificadas en dos tipos, estos son: aminas y anhídridos de ácido.

### **1.2.2 Aminas**

Estas pueden ser aminas aromáticas y aminas alifáticas. Los agentes de curado aromáticos son utilizados para la manufactura de laminados y componentes que están sujetos a corrosión química ambiental. En comparación con las aminas alifáticas y sus derivados, las aminas aromáticas a causa de sus altas temperaturas de curado, son utilizadas para moldeado con alta estabilidad dimensional bajo calor, alta resistencia al ataque químico y poseen mejores propiedades eléctricas. Las aminas aromáticas son siempre sólidas y deben ser fundidas o disueltas calentando la resina antes del procesamiento. Las reacciones de curado, tienen lugar solamente a elevadas temperaturas que producen las estructuras entrecruzadas. En comparación, las aminas alifáticas primarias y secundarias permiten que las resinas epóxicas líquidas sean curadas a temperaturas ambiente.

### **1.2.3 Anhídridos.**

Un sistema epóxico curado con anhídrido generalmente presenta bajas exotermas en curado y es menos irritante a la piel. Algunos sistemas conducen a resinas que requieren ser curadas a altas temperaturas; generalmente tienen buenas propiedades físicas, eléctricas y químicas. Sin embargo, muestran



menor resistencia a los álcalis al igual que los sistemas curados a base de aminas.

#### **1.2.4 Ventajas de la resina epóxica.**

Las resinas epóxicas y los agentes de curado no son los únicos ingredientes de una formulación típica. Para un número de propósitos, las resinas epóxicas no modificadas pueden ser consideradas inadecuadas por poseer ciertas desventajas: alta viscosidad, alto costo y baja resistencia al impacto para aplicaciones específicas. Por lo tanto, las resinas son a menudo modificadas con la incorporación de diluyentes, plastificantes, relleno y refuerzos.

Diluyentes – estos son incorporados en el material sin líquidos volátiles para reducir la viscosidad de la resina. Los hidrocarburos como el xileno fueron usados como diluyentes no reactivos. Ahora los diluyentes reactivos como el fenilglicidiléter se emplean para este propósito.

Los diluyentes son más volátiles que la resina, pueden ser extraídos cuando se utiliza una bomba de vacío en el proceso de fabricación. Los diluyentes reactivos son preferidos ya que son parte del sistema y no causan problemas de volatilización. Los diluyentes tienden a producir un efecto adverso sobre las propiedades físicas y también tienden a retardar el tiempo de curado. Por esta razón son usados con poca frecuencia en cantidades excesivas. Algunos diluyentes son irritantes a la piel y deben ser manejados con extremo cuidado.



### 1.3 INTERFASE.

#### 1.3.1 Definición de interfase.

Algunos materiales compuestos están constituidos por una fase continua, menos rígida y débil llamada *matriz*, una discontinua, rígida y fuerte llamada *refuerzo* y una fase adicional que se forma debido a interacciones químicas o efectos del procesamiento entre el refuerzo y la matriz y se le denomina *la interfase* [14], tal como se ilustra en la figura 1.6. Las propiedades de la interfase son determinadas por la naturaleza química-morfológica y la compatibilidad entre sus dos constituyentes [14, 15], de tal forma que la estructura y las propiedades de la interfase afectan las propiedades físicas de los materiales compuestos, así como la transferencia de esfuerzos de la matriz hacia las fibras.

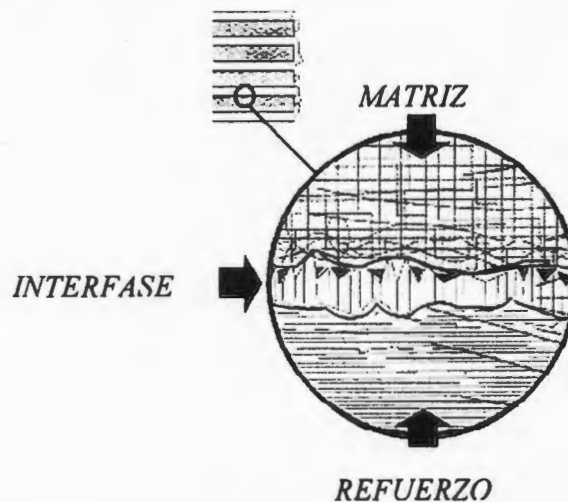


Figura I.6. Interfase fibra/matriz.

Los compuestos con interfases débiles tienen una resistencia menor a cargas y una rigidez baja pero una resistencia a la fractura alta, mientras que los





materiales con interfase fuerte tienen una resistencia alta a cargas y una rigidez alta pero son frágiles.

### 1.3.2 Diferentes grados de resistencia interfacial.

La interfase es un factor dominante en las propiedades de tenacidad a la fractura y resistencia a ambientes húmedos y corrosivos. La importancia de la interfase radica en el grado de unión que proporcione entre la fibra y la matriz. Esta unión puede depender del ordenamiento molecular y de las propiedades químicas de la fibra, así como de la conformación molecular y constitución química de la matriz polimérica.

Existen varios mecanismos de unión [14] que proporcionan diferentes grados de resistencia interfacial y los principales son:

*Interdifusión.* Es posible formar una unión entre dos superficies de polímeros por la difusión de moléculas de una de las superficies en la red molecular de la otra. En la figura 1.7 se observa este tipo de enlace. La fuerza de la unión dependerá del grado de enlace molecular y del número de moléculas implicadas.

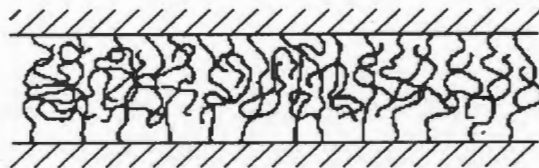


Figura 1.7. Interdifusión.

*Enlace químico.-* Se forma un enlace covalente entre un grupo químico de la superficie de la fibra y un grupo químico compatible de la matriz. La fuerza de



la unión dependerá del número y tipo de enlaces. Este enlace se ilustra en la figura 1.8.

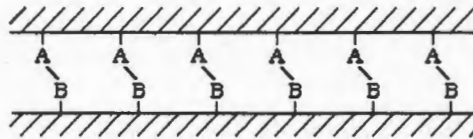


Figura 1.8. Enlace químico.

*Atracción electrostática.*- Esta fuerza de atracción se produce entre dos superficies cuando una de ellas lleva una carga positiva neta y la otra una carga negativa neta, como se ve en la figura 1.9. La fuerza de la interfase dependerá de la densidad de la carga.

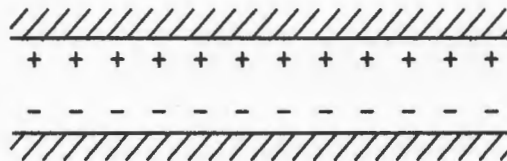


Figura 1. 9. Atracción electrostática.

*Adhesión mecánica.*- Un bajo grado de unión puede producirse solamente por la interacción mecánica de dos superficies, como se observa en la figura 1.10. La resistencia de ésta interfase dependerá del número de entrantes y salientes en la superficie de la fibra, y a corte dependerá de la rugosidad.

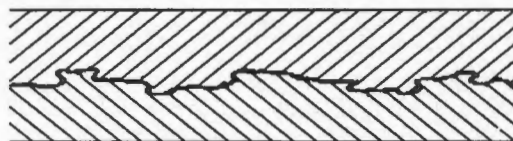


Figura 1.10. Adhesión mecánica.



## **1.4 AGENTES ACOPLANTES.**

### **1.4.1 Silanos.**

Los silanos mejoran la adhesión entre el polímero (comúnmente un material orgánico) y un relleno (normalmente un material inorgánico) o una fibra de refuerzo. Ya que permiten que exista una unión química entre los dos materiales que por su misma naturaleza son incompatibles.

Los silanos organofuncionales pueden ser usados como promotores de adhesión entre polímeros orgánicos y substratos minerales bajo una variedad de circunstancias [16]. El promotor de adhesión o agente acoplante funciona como un modificador de superficies. La obtención de buenas propiedades en un material compuesto depende de una unión fuerte entre el refuerzo inorgánico y la matriz polimérica orgánica. El enlace entre éstas dos fases se realiza mediante el recubrimiento del refuerzo con un agente de acoplamiento que tiene características similares tanto a las del refuerzo como a las de la matriz. El agente de acoplamiento común para materiales compuestos es una molécula que tiene grupos silanoles en un extremo (Si-OH) y grupos orgánicos, por ejemplo metacrilato, en el otro extremo. Los silanos más comunes son el metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS), y el 3-acriloxipropiltrimetoxisilano (APS). Los agentes acoplantes del tipo silano proporcionan mejoramiento en la resistencia mecánica y química del compuesto [16].



#### 1.4.2 Unión del silano entre la resina epóxica y la fibra.

El mejoramiento en las propiedades mecánicas se debe a las moléculas bifuncionales del silano que actúan como unión entre la resina y la fibra formando una unión química con la superficie de la fibra a través de un puente siloxano, mientras su grupo organofuncional se une al polímero. Esa co-reactividad con la fibra y el polímero vía enlace covalente primario da continuidad molecular a través de la región interfacial del material compuesto. Varios pueden ser los factores que afectan la microestructura del agente acoplante que controlan las propiedades físicas y mecánicas del material compuesto. Esos factores son: la estructura del silano, su organofuncionalidad, acidez, condiciones de secado y homogeneidad, la topología y la composición química de la superficie de la fibra. El silano es una molécula multifuncional ( $X_3Si - R$ ) que reacciona en un extremo con la superficie de la fibra y en el otro extremo con la superficie del polímero. R es un grupo que puede reaccionar con la resina, y X es un grupo que se puede hidrolizar para formar un grupo silanol en solución acuosa, y ésta reacciona con el grupo hidroxil de la superficie de la fibra.

El grupo R puede ser vinil,  $\gamma$ -aminopropil,  $\gamma$ -metacreloroxipropino, etc. El grupo X puede ser cloro, metoxilo, etoxilo, etc. El tipo de grupo organofuncional y el pH [17] de la solución controlan la composición del silano en una solución diluida.

Cuando las fibras tratadas son secadas, una condensación reversible da lugar entre el silanol y los grupos OH de la superficie de la fibra, formando una capa de polisiloxano, unida a la superficie de la fibra. Cuando la superficie de la fibra se pone en contacto con la resina, los grupos R sobre la





superficie de la fibra reaccionan con el grupo funcional presente en la resina formando una unión covalente estable con el polímero. Una vez que todas esas reacciones ocurren el silano funciona como un puente de unión entre la fibra y la resina con una cadena fuerte de enlace primario.

## **1.5 HUMEDAD.**

### **1.5.1 Daños causados por la humedad.**

La permeabilidad de la humedad en materiales orgánicos como en los epóxicos, es de alto orden de magnitud a diferencia de los metales y los cerámicos. La humedad absorbida especialmente a altas temperaturas afecta las propiedades termomecánicas de materiales epóxicos, reduciendo la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) [4], el módulo y la resistencia [18, 19]. La difusión de humedad en la resina epóxica es la mayor causa de corrosión de metales en empaquetamientos electrónicos. La adhesión a un sustrato puede ser afectado cuando la humedad es absorbida por la resina epóxica. La humedad también puede ser absorbida cuando la resina aun no ha terminado de curar, afectando así las propiedades de curado y las propiedades termomecánicas del material curado.

La difusión de la humedad en la resina puede ser monitoreada gravimétricamente *in situ*. Otro método para monitorear la difusión de la humedad consiste en utilizar un analizador dieléctrico (DEA) [18], ya que se basa en el principio de que la humedad absorbida incrementa la constante dieléctrica de los materiales epóxicos.

El transporte de humedad en los polímeros se relaciona con espacios de tamaño molecular existentes en la matriz polimérica y con la afinidad agua-matriz. El relleno de los poros por la migración de agua en la matriz no causa



hinchamiento en el material; por otro lado, cuando los poros de la matriz se saturan por la absorción de agua, se inicia la migración de las moléculas de agua entre las cadenas o redes del polímero, provocando el hinchamiento del material. Otro factor que provoca el hinchamiento del material es la reacción de las moléculas de agua con los grupos hidroxilo de la fibra. El volumen de la matriz cambia debido al hinchamiento ocasionado por la reacción y por la migración de las moléculas de agua entre las redes del polímero ya que gran parte del agua absorbida reside en los poros [18].

El coeficiente de difusión de humedad a bajas temperaturas (5°C) es significativamente mayor en resinas que no contienen aminas que en resinas que contienen aminas. Sin embargo, a altas temperaturas (90°C), ésta no es una diferencia significativa entre las resinas epóxicas. Se ha propuesto que la estructura de nanoporos, la polaridad, y los movimientos moleculares actúan en conjunto para controlar el transporte de humedad en materiales epóxicos [18].

### **1.5.2 Efectos de la humedad en la interfase fibra-matriz.**

Un factor que puede influir en la resistencia de la interfase fibra-matriz es la presencia de humedad en los constituyentes. La humedad afecta substancialmente las propiedades del material compuesto polímero-matriz [20]. El problema de absorción de humedad en resinas epóxicas es de gran importancia, ya que cuando son expuestas a la humedad o a un medio ambiente húmedo, típicamente llegan a absorber de (1 a 7%) de agua en peso. Esta humedad absorbida tiene un efecto deteriorante en las propiedades físicas de la resina epóxica. Se sabe que el factor más importante que propicia esta



ganancia en peso de agua es la polaridad de los grupos funcionales de la resina epóxica. [5, 21]

Algunos de los efectos de la humedad absorbida se reflejan en un decremento de la estabilidad térmica, un decremento en el esfuerzo de cedencia, un cambio de los mecanismos de esfuerzo-deformación, una degradación de la interfase fibra-matriz y la creación de microgrietas o grietas.

Para controlar la absorción de humedad en resinas epóxicas, los mecanismos de difusión han sido estudiados durante varias décadas, resultando en notables avances. El agua es una molécula altamente polar, y las interacciones específicas agua-epoxi incrementan su absorción y retardan la cinética de reacción. Una vasta mayoría de las resinas epóxicas son curadas con agentes de curado a base de aminas, éstas reaccionan con grupos hidroxilos y aminas terciarias o secundarias en la formación de entrecruzamientos. Estas especies también son polares y tienen afinidad con el agua [5].

La humedad afecta primeramente a la matriz de un material compuesto y la degrada de manera proporcional a la cantidad de humedad absorbida. El efecto se observa primordialmente en las propiedades mecánicas de la matriz. La humedad se propaga dentro de ésta hasta llegar a un punto en el cual afecta directamente la región microscópica conocida como zona interfacial. Esta región interfacial es de gran importancia debido a que es la zona de unión entre la matriz y el refuerzo, y de ella depende el grado de adherencia que pueda existir en un material compuesto fibra-matriz. Una debilitación en ésta región debida a la presencia de la humedad conduce a la degradación del material compuesto.



## 1.6 CARACTERIZACIÓN MICROMECAÁNICA.

### 1.6.1 Fragmentación de una fibra.

El método de fragmentación consiste en aplicar una carga de tensión en forma axial a una probeta que contiene una fibra alineada en esta dirección y que está embebida en la matriz. Al incrementar la deformación en la muestra se observa un fenómeno de fractura múltiple en los puntos donde los esfuerzos de tensión en la fibra llegan a un valor máximo, como se observa en la figura 1.11. La continua deformación a la muestra, resulta en una fragmentación repetida hasta llegar a una deformación en la cual la fibra deja de fragmentarse; a esta longitud mínima de los fragmentos se le conoce como la "longitud crítica". Para realizar éste método, se requiere que la matriz sea transparente y que la deformación máxima de la fibra sea menor que el de la matriz a utilizar [22, 23].

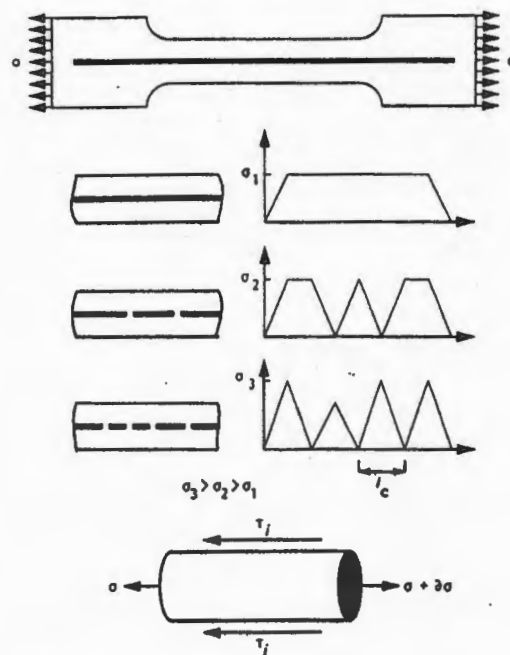


Figura 1.11. Fragmentación de una fibra.





## **1.6.2 Ventajas y limitaciones de la prueba de fragmentación.**

### **a) Ventajas:**

1. Si la muestra es transparente, la prueba puede ser observada con luz polarizada
2. Los eventos que ocurren en ésta técnica son una replica de aquellos que ocurren *in situ* en un material compuesto.
3. Pocos parámetros son involucrados en la caracterización.

### **b) Desventajas:**

1. La matriz debe tener un límite de deformación de al menos el triple que el de la fibra.
2. La fuerza soportada por la fibra deberá de ser conocida hasta que ésta alcanza su longitud crítica.
3. Esfuerzos normales altos pueden presentarse debido al efecto de Poisson, resultando en un esfuerzo cortante interfacial muy alto.
4. La matriz debe tener la suficiente dureza para evitar la fractura inducida.

## **1.6.3 Concepto de longitud crítica.**

Las longitudes de los fragmentos de fibra deben ser medidas cuidadosamente en la muestra probada. Para algunas matrices el número de rupturas es del orden de 50 a 100 en una "longitud inicial" de 20 mm. Este proceso puede ser tedioso y puede llevar mucho tiempo en cada prueba, ya que éstas muestras deben ser analizadas individualmente.

Tradicionalmente, las fibras fragmentadas son medidas cuidadosamente utilizando un microscopio, equipado con un objetivo calibrado con un margen mínimo de error en las lecturas; el método óptico requiere que la matriz sea



transparente para interpretar experimentalmente el modo de falla de la interfase fibra-matriz figura 1.11 [22].

La distribución de longitud de fragmentos resultante se utiliza para relacionar el esfuerzo cortante interfacial con el esfuerzo a tensión de la fibra. La longitud crítica ( $L_c$ ) de un fragmento de fibra es justo el largo suficiente para permitir la transferencia del esfuerzo a tensión aplicado y generar el esfuerzo cortante interfacial; por lo tanto, cualquier fragmento más largo que la longitud crítica podrá fracturarse. La longitud de fragmento promedio a la saturación mecánica debe estar entre  $L_c/2$  y  $L_c$  [24].



## 1.7 MODELOS DE CÁLCULO PARA EL ESFUERZO CORTANTE INTERFACIAL.

### 1.7.1 Modelo de Kelly y Tyson.

La longitud crítica de la fibra se relaciona con el esfuerzo cortante interfacial, ecuación 1.2, Kelly y Tyson, [25, 26]. Este modelo considera que la carga es transferida a través de un esfuerzo cortante constante “ $\tau_{\max}$ ” en los extremos de la fibra [27, 28] y está dado por:

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_f d}{2L_c} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Donde:

$\tau_{\max}$  es el máximo esfuerzo cortante interfacial.

$\sigma_f$  es la resistencia a tensión de la fibra.

$d$  es el diámetro de la fibra.

$L_c$  es la longitud crítica.

### 1.7.2 Modelo elástico de Cox.

Un segundo método para realizar el cálculo del esfuerzo de corte de la interfase, es el propuesto por el modelo elástico de Cox (Ec. 1.3) [28]. Este modelo tiene como ventaja que considera las propiedades mecánicas de la matriz y, por lo tanto, puede incorporar el efecto de los cambios en las propiedades mecánicas de la matriz causada por la absorción de humedad. Usando este modelo, la resistencia cortante interfacial puede ser estimada por



la evaluación del esfuerzo cortante máximo en los extremos de la fibra, y está dada por:

$$\tau_{\max} = \frac{Dk}{4} \left( \frac{\sinh(kL_c / 2)}{\cosh(kL_c / 2) - 1} \right) \sigma_f \quad (\text{Ec. 1.3})$$

k es un parámetro que involucra las propiedades elásticas de la fibra y la matriz:

$$k = \frac{2}{D} \left[ \frac{E_m}{(1 + \nu_m)(E_f - E_m) \ln(2r_m / D)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 1.4})$$

Donde  $E_m$  es el módulo de Young de la matriz,  $\nu_m$  es la relación de Poisson de la matriz y  $E_f$  es el módulo de Young de la fibra y  $r_m$  es el radio del cilindro de la matriz suponiendo que rodea la fibra y toma el valor de 0.5 mm.

### 1.7.3 Distribución Weibull.

La longitud crítica de la fibra de carbón fué determinada de la distribución de longitud de fragmentos resultantes. El análisis de la distribución se realizó utilizando los parámetros de weibull, debido a la distribución demasiado abierta que se presentó en la longitud de los fragmentos.





La ecuación que involucra los parámetros es la siguiente.

$$L_c = \beta * \Gamma \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \quad (\text{Ec. 1.5})$$

Donde:  $L_c$  es la longitud crítica de la fibra, “ $\alpha$ ” y “ $\beta$ ” son los parámetros de forma y escala respectivamente y  $\Gamma$  es la función Gamma de la ecuación.

#### 1.7.4 Módulo cortante.

El módulo cortante de la matriz se calculó por medio de la ecuación (1.6), suponiendo que el material es isotrópico [29].

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (\text{Ec. 1.6})$$

Donde:

$G$  es el módulo cortante.

$E$  es el módulo elástico de la matriz.

$\nu$  es la relación de Poisson del material.



## 1.8 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO.

### 1.8.1 Definición.

El análisis dinámico mecánico (DMA) es una técnica que se utiliza para conocer el comportamiento mecánico de un material viscoelástico. El DMA proporciona información sobre los materiales poliméricos que otros tipos de pruebas mecánicas no proporcionan, ya que mide la respuesta del material cuando es deformado sinusoidalmente. En la prueba se pueden determinar varios parámetros, de los cuales, tres son los importantes (figura 1.12):

- El módulo de almacenamiento ( $G_1$ ), el cual es una medida de la energía máxima almacenada en el material durante un ciclo de oscilación, está relacionado con el comportamiento elástico de la muestra.
- El módulo de pérdida ( $G_2$ ), el cual es directamente proporcional a la cantidad de energía que ha sido disipada como calor u otros mecanismos.
- La  $\tan \delta$  (Ec 1.7), es la relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento, y está relacionado con el grado de movilidad molecular del material.

$$\tan \delta = \frac{G_2}{G_1} \quad (\text{Ec. 1.7})$$

Las pruebas del DMA son conducidas a una frecuencia fija y amplitud constante (deformación), y la respuesta del material se estudia como una función de la temperatura. También se pueden realizar a una temperatura y amplitud fija y entonces la respuesta se estudia como una función de frecuencia. Otras mediciones que se pueden realizar en un analizador



dinámico mecánico, son pruebas de multifrecuencia, multideformación, cedencia y estudios de relajación.

La curva del módulo de almacenamiento contra la temperatura en una prueba de DMA nos proporciona información sobre la rigidez de un material en función de la temperatura. Todos los materiales presentan comportamientos diferentes (curva módulo-temperatura) dependiendo de su estructura y condición de procesado.

La transición vítrea del material ( $T_g$ ) se sitúa en el punto máximo del pico de la  $\tan \delta$ , o en la parte media de la curva del módulo de pérdida que es obtenido durante una prueba a bajas frecuencias. La  $T_g$  de los materiales poliméricos no es una constante, ya que varía con el tiempo. Si la prueba del DMA se realiza a velocidades de calentamiento demasiado rápidas, la  $T_g$  resultante tendrá un valor bajo.

El módulo de los materiales poliméricos mejora con el grado de entrecruzamiento y el peso molecular. También se ha observado que una mayor área bajo la curva de la  $\tan \delta$  indica gran movilidad molecular dentro de un material y significa que no está altamente entrecruzado.

El valor máximo de la curva  $\tan \delta$  ocurre en la región de la  $T_g$  donde el material presenta un cambio, de rígido a plástico, lo cual está asociado con el movimiento de pequeños grupos y cadenas de moléculas dentro de la estructura del polímero; mientras mayor sea el valor más grande será el grado de movilidad molecular.

El área bajo la curva de la  $\tan \delta$  es la cantidad total de energía que puede ser absorbida por un material durante un experimento. Un área grande indica una gran movilidad molecular y significa que el material puede absorber y disipar energía mejor.



Cuando se alcanza el equilibrio en un comportamiento viscoelástico lineal, el esfuerzo “ $\sigma$ ” y la deformación “ $e$ ” varían senoidalmente, pero la deformación presenta un desfaseamiento respecto al esfuerzo; así:

$$e = e_0 \text{sen} \omega t \quad (\text{Ec. 1.8})$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{Ec. 1.9})$$

Donde:

$\omega$  es la frecuencia angular.

$\delta$  es el retraso de fase.

Expandiendo  $\sigma = \sigma_0 \text{sen} \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \text{sen} \delta$  observamos que el esfuerzo se puede considerar en dos componentes, 1)  $\sigma_0 \cos \delta$ , en fase con la deformación; y 2)  $\sigma_0 \text{sen} \delta$ ,  $90^\circ$  fuera de fase respecto a la deformación [30, 31].

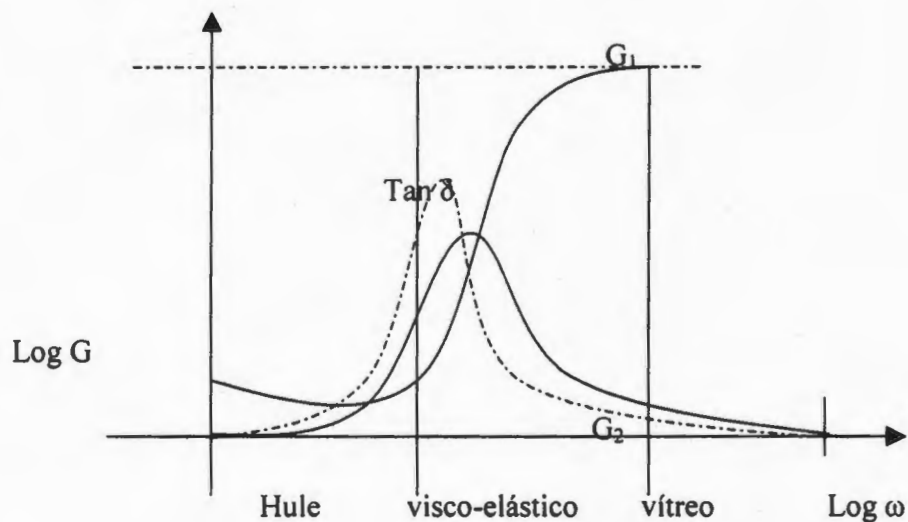


Figura 1.12. Variación de  $G_1$ ,  $G_2$  y  $\tan \delta$  con la frecuencia.





## **I.9 TÉCNICA DE EMISIÓN ACÚSTICA.**

La emisión acústica es un método de prueba no destructiva equipada con sensores de alta sensibilidad [32]. Cuando se utiliza la señal de emisión acústica en una prueba, un número determinado de micrófonos (sensores) pequeños son adheridos en la muestra a ser probada. Al aplicar una carga, la señal de emisión acústica puede ser analizada estudiando la salida eléctrica de los micrófonos [33].

Esta técnica se basa en la velocidad de propagación de la señal acústica en forma de onda, la cual puede ser influenciada por parámetros geométricos, como la frecuencia en la señal emitida y por la deformación del material. Una ventaja de la técnica de medición acústica es que no requiere de una matriz transparente y puede ser utilizada en materiales con matriz opaca, como son las matrices metálicas y algunas matrices poliméricas, donde la ruptura de las fibras no son visibles y por lo tanto las longitudes de fragmentos no pueden ser determinados [34].

La falla de una fibra embebida dentro de una matriz se produce en una forma repentina y brusca, conduciendo un cambio del estado de esfuerzos en la muestra. Estos cambios pueden ser medidos como señales de emisión acústica (EA), generadas cuando se fractura una fibra propagándose a la superficie del espécimen donde pueden ser detectados por uno o más sensores apropiados. La señal de EA detectada, contiene información detallada de los transductores que pueden ser utilizados para localizar los fragmentos.

Un procedimiento para la determinación del esfuerzo cortante interfacial en un material compuesto fibra/matriz consiste en utilizar una muestra con una sola fibra embebida en la matriz a la cual se le mide su EA



para localizar las posiciones de las fibras fracturadas a lo largo del espécimen mientras el material compuesto es cargado. De esta manera, la longitud de fragmentación de la fibra es determinada y, usando el modelo de Kelly y Tyson [35], el esfuerzo cortante interfacial puede ser determinado. Otra de las ventajas al utilizar la técnica de EA es que toda la progresión de la fragmentación puede ser fácilmente rastreada y estadísticamente interpretada por métodos analíticos.

El procedimiento utilizado para localizar la ruptura de una fibra en una muestra se basa en la medición de los tiempos en que llega la señal a los sensores, de tal forma que esta velocidad de propagación es detectada por el mayor número de sensores posibles [35].

El caso de un material compuesto con una sola fibra embebida puede ser considerado como un sistema unidimensional en el que la EA es producida únicamente por la fractura de la fibra; esto permite localizar la posición de la ruptura a lo largo de la fibra al utilizar dos sensores a lo largo del espécimen [35]. Este arreglo de dos sensores también puede ser utilizado para registrar los tiempos en que ocurren los eventos. Esta información permite calcular la velocidad de propagación de la señal acústica para un modo de falla; una vez localizada la posición de todas las fracturas, mediante la utilización de un algoritmo se calcula la longitud de los fragmentos y su distribución [35].



## CAPITULO II

### MATERIALES Y METODOS

#### 2.1 MATERIALES EMPLEADOS.

##### a) Matriz.

La resina epóxica compuesta de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), Epon 828 de Shell Corporation, se utilizó como matriz y como agente entrecruzante se empleó el metafenilendiamina (mPDA), de Aldrich. La fórmula de cada compuesto y el esquema de reacción se ilustran en la figura 2.1.

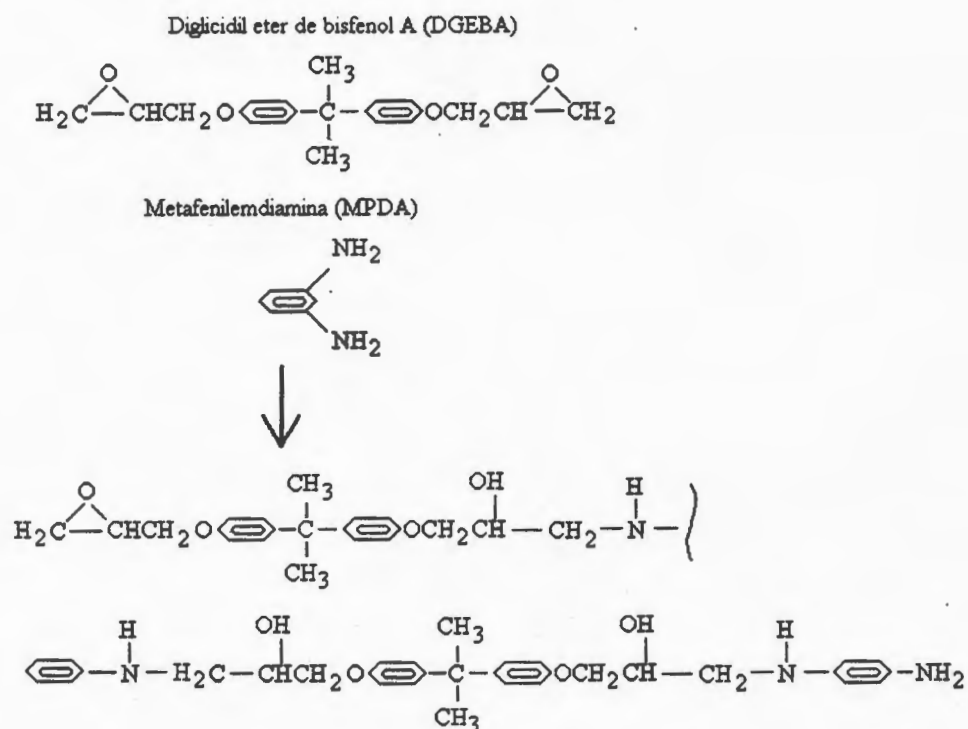


Figura 2.1. Esquema de la reacción del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) con el metafenilendiamina (MPDA).









### 3) IM7+HNO<sub>3</sub>+ Silano.

Eliminación del “sizing”.- El “sizing” que recubre a las fibras para su protección fue removido refluendolas con metil-etil-cetona durante 12 horas en un reactor Kettle. Al término del reflujo las fibras fueron lavadas con acetona y posteriormente con agua destilada. Finalmente, las fibras fueron secadas a 120°C durante 24 horas.

Tratamiento con ácido nítrico concentrado.- Después de eliminar el “sizing” a la fibra de carbón, fue sumergido en ácido nítrico al 70% de pureza a reflujo durante 6 horas en un reactor Kettle. Después de 6 horas las fibras se retiraron de la solución de ácido, y se lavaron a reflujo con agua destilada durante 2 horas en un reactor Kettle para remover las trazas del ácido. Finalmente fue secada a 120°C durante 2 horas.

Tratamiento con silano.- El tratamiento con silano se realizó siguiendo el mismo procedimiento utilizado para la fibra sin tratamiento más silano (IM7 + Silano).

#### 2.1.2 Enlace del silano con la fibra de carbón y la resina epóxica.

La estructura química de un silano organofuncional es:



La unidad central del agente acoplante es un átomo de silicio combinado con 2 grupos funcionales diferentes, denominados como grupo organofuncional Y, y grupo silicofuncional X.

El grupo organofuncional Y está fuertemente ligado al silicio por medio de una cadena de carbono no reactivo. La adhesión al polímero ocurre por este



grupo organofuncional que puede tener cualquiera de las siguientes estructuras:

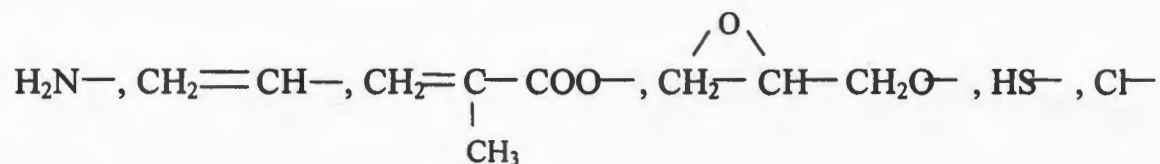


Figura 2.3. Grupo organofuncional Y.

El grupo silicofuncional X (generalmente grupos alcoxi, los cuales están directamente unidos al silicio) pueden reaccionar, después de la hidrólisis, con centros activos de substratos orgánicos o inorgánicos o por condensación con otros compuestos de silicio y, de este modo, formar enlaces estables. Este grupo silicofuncional, puede tener cualquiera de las siguientes estructuras:

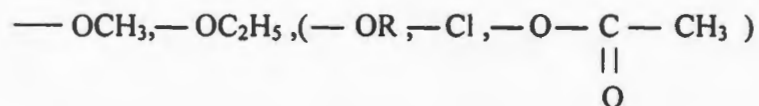


Figura 2.4. Grupo silicofuncional X.

La manera como actúan los silanos organofuncionales es explicando en los siguientes pasos [36]:

**\*Reacción del grupo silicofuncional**

- i) Hidrólisis del grupo silicofuncional para formar silanoles.



- ii) Enlace con la superficie inorgánica u orgánica del silanol.
- iii) Condensación entre el silanol y los grupos OH de la superficie inorgánica u orgánica.

\*Reacción del grupo organofuncional.

- i) Enlace con el polímero.

En el esquema de la figura 2.5 se muestra la reacción que sufre el (3-glicidoxipropiltrimetoxi) silano (silano Z6040 de Dow Corning) en medio ácido para formar el silanol.

#### HIDRÓLISIS.

Los silanos del tipo Z6040 reaccionan con agua en presencia de catalizadores (ácidos o bases), obteniéndose un silanol y su alcohol correspondiente como se muestra en la figura 2.5.

Donde:  $n = 1 - 3$



$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$  3-glicidoxipropiltrimetoxisilano

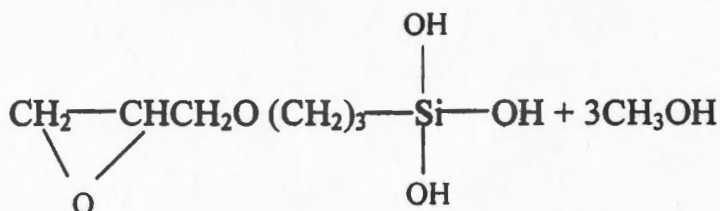
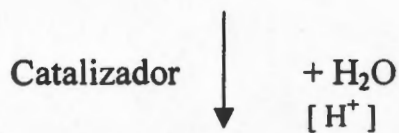
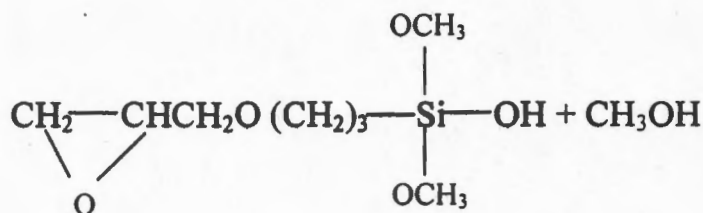
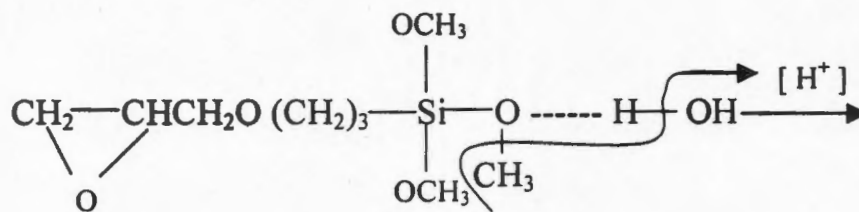
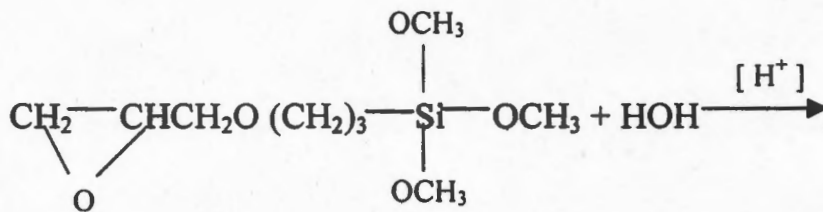


Figura 2.5. Silanol.





## ENLACE CON EL SUSTRATO.

El enlace es debido particularmente a la formación de enlaces de hidrógeno y enlaces químicos entre el silano y grupos OH de la superficie del sustrato. Para observar estos enlaces partiremos del silanol figura 2.5.

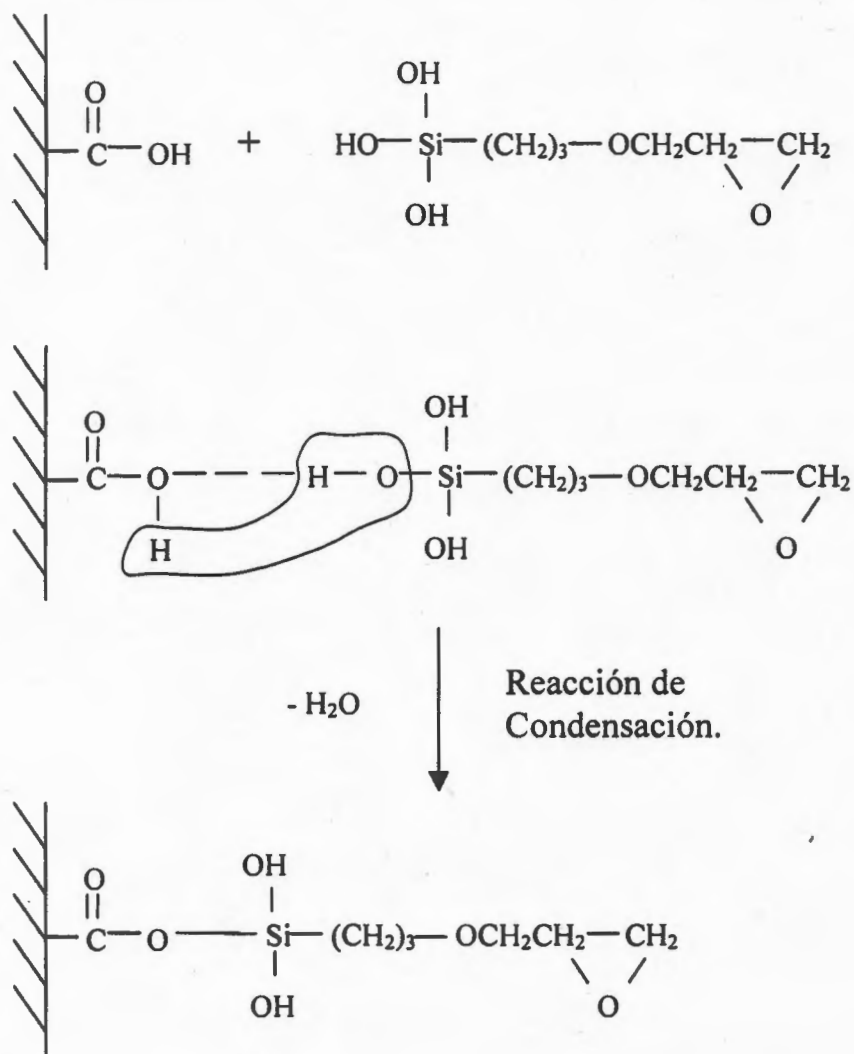


Figura 2.6. Esquema de reacción entre la fibra de carbón y el silanol.



La formación del enlace del silano con el sustrato inorgánico está influenciada por:

\*El grupo silicofuncional, que particularmente afecta las propiedades de mojado y la velocidad de reacción.

\*El grupo organofuncional, que afecta el mojado y las propiedades de formación de películas.

\*Los aditivos, solventes, películas formadas, catalizadores (ácidos o bases), etc., afectan el enlace del silano y la velocidad de reacción.

Un proceso de secado o curado después del tratamiento es necesario en la mayoría de las veces, ya que remueve el exceso del agua y completa la condensación de los grupos OH no enlazados de los silanoles. La película formada proporciona propiedades hidrofóbicas y protege la superficie inorgánica u orgánica.

#### ENLACE DEL SUSTRATO CON LA RESINA EPÓXICA.

Por medio de reacciones o interacciones del grupo organofuncional del silano con la amina y el grupo funcional de la resina es como se logra conectar al sustrato de la superficie inorgánica u orgánica vía silano, amina (actuando como un puente) con el polímero. En la figura 2.7 se muestran estas reacciones de manera esquemática.



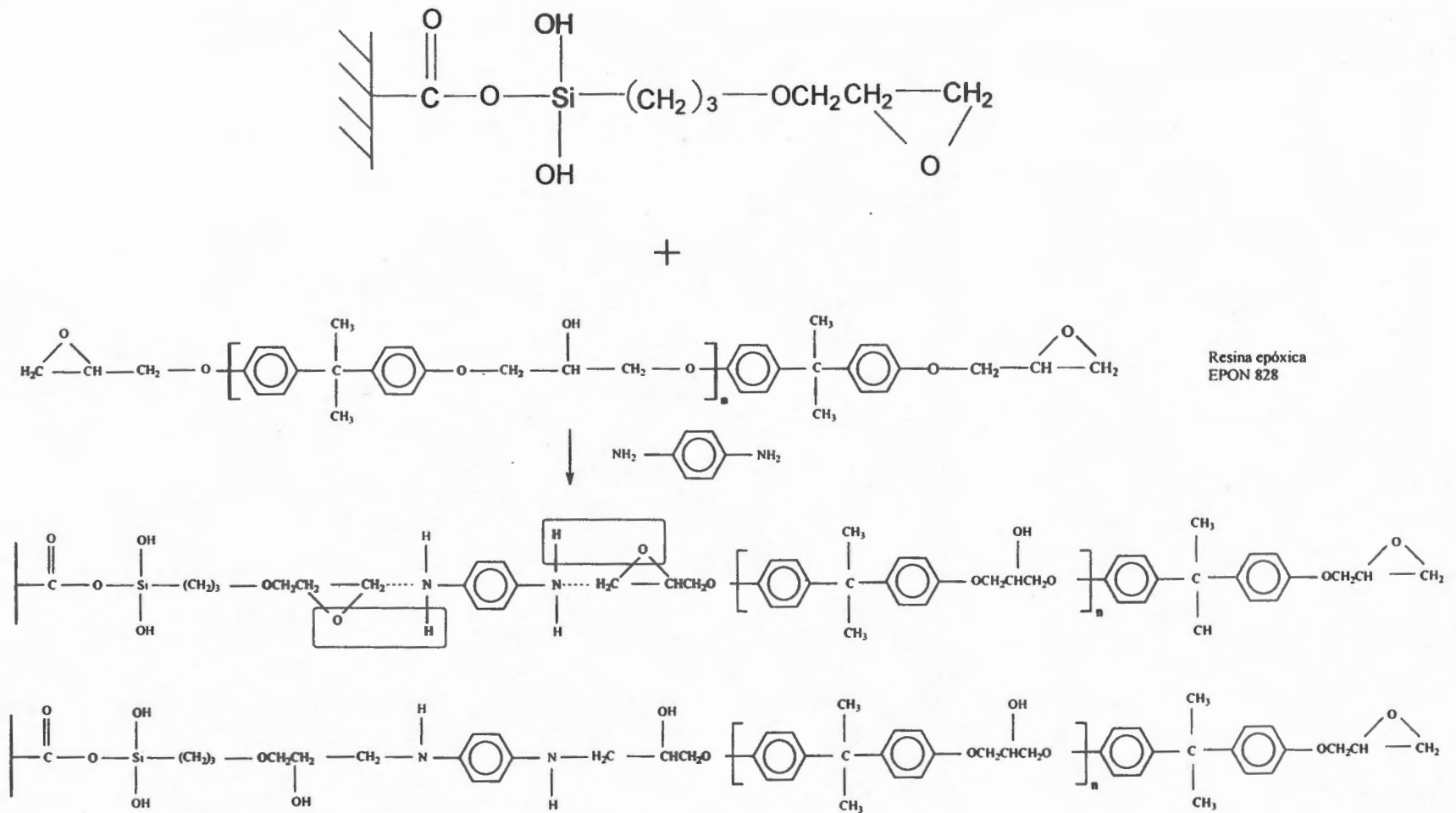


Figura 2.7. Esquema de reacción entre el sustrato y la resina por medio de la amina.



## 2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

### 2.2.1 Elaboración de muestras.

El procedimiento de preparación de las probetas consistió en moldear huesitos de 63.0 x 3.96 x 1.61 mm, en moldes de silicón como se muestra en la figura 2.8. Para ello se mezcló la resina epóxica con el agente de curado utilizando una proporción de 14.5 partes de metafenilendiamina por cada 100 partes de la resina epóxica. El ciclo de curado se realizó en una estufa marca Squaroid, Modelo 3608-5, con tiempos de 2 horas a 75°C y 2 horas a 125°C; luego se les dejó enfriar dentro de la estufa por un período de 12 horas.

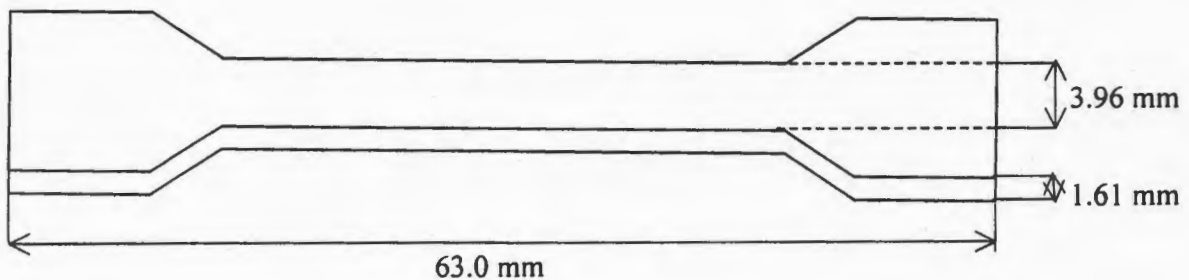


Figura 2.8. Probeta para tensión en forma de huesito.

Estas probetas se utilizaron para la caracterización a tensión, para la fragmentación por el método óptico, para la fragmentación por la técnica de emisión acústica y para determinar la velocidad de propagación por la técnica de emisión acústica cuando la muestra se expone a un ambiente húmedo.

El proceso de preparación de muestras para fragmentación requirió que, antes de depositar la resina, la fibra de carbón se sujetara con mucho cuidado





en cada una de las ranuras del molde de silicón, como se muestra en la figura 2.9.

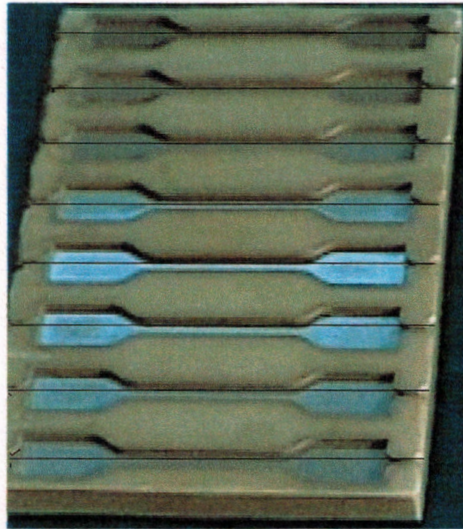


Figura 2.9. Fotografía del molde de silicón con la forma típica del huesito y monofilamentos de carbón alineados en su centro.

También se prepararon placas para DMA. Se moldearon placas de resina epóxica, y se cortaron muestras en forma rectangular de 12.0 x 2.5 x 0.5 mm como se ilustra en la figura 2.10. El procedimiento de preparación y el ciclo de curado seguido fue el mismo que se explicó anteriormente.

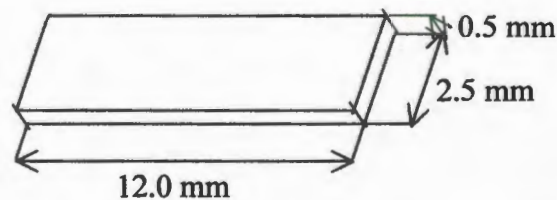


Figura. 2.10. Muestra rectangular para DMA.

en cada una de las ranuras del molde de silicona, como se muestra en la figura

2.9.

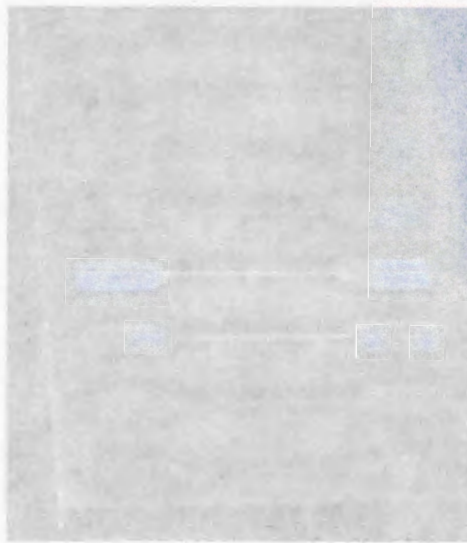


Figura 2.9. Fotografía del molde de silicona con la forma típica del hueco y monofilamentos de carbono alineados en su centro.

También se prepararon placas para DMA. Se moldearon placas de resina epóxica, y se cortaron muestras en forma rectangular de  $12.0 \times 2.5 \times 0.2$  mm como se ilustra en la figura 2.10. El procedimiento de preparación y el ciclo de curado seguido fue el mismo que se explicó anteriormente.



Figura 2.10. Muestra rectangular para DMA.

### 2.2.2 Acondicionamiento de muestras.

Las muestras fueron acondicionadas en un ambiente de humedad relativa de 25%, 55% y 95%, a una temperatura constante de 25°C, para su caracterización mecánica e interfacial.

El acondicionamiento consistió en colocar las muestras en tres desecadores de vidrio, con una humedad relativa diferente. Los desecadores fueron sellados, cubriendo la superficie de las tapas con grasa de silicón. Para crear el ambiente con una humedad relativa específica se utilizaron diferentes sales saturadas. Se seleccionaron las sales que pudieran dar las humedades requeridas y se prepararon las soluciones con acetato de potasio para el 25%, nitrato de magnesio para el 55% y agua destilada para el 95%, de acuerdo a las normas estándar ASTM E104-51, y E 104-85 [37, 38]; éstas soluciones se vertieron en cada uno de los desecadores y en el interior se les colocó un Higrómetro digital para medir la temperatura y el porcentaje de humedad relativa en el interior de cada desecador, como se muestra en la figura 2.11.

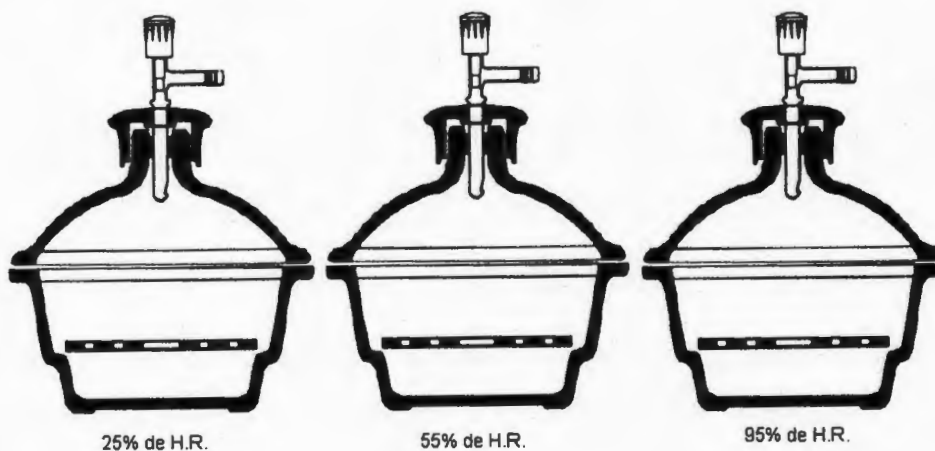


Figura 2.11. Desecadores acondicionados a 25%, 55%, y 95% de humedad relativa.

### 3.1.1. Acondicionamiento de muestras.

Las muestras fueron acondicionadas en un ambiente de humedad relativa de 22%, 52% y 92%, a una temperatura constante de 25°C, para su caracterización mecánica e interfacial.

El acondicionamiento consistió en colocar las muestras en tres desecadores de vidrio, con una humedad relativa diferente. Los desecadores fueron sellados, cubriendo la superficie de las tapas con grasa de silicona. Para crear el ambiente con una humedad relativa específica se utilizaron diferentes sales anhidras. Se seleccionaron las sales que pudieran dar las humedades requeridas y se prepararon las soluciones con acetato de potasio para el 22%, cloruro de magnesio para el 52% y agua destilada para el 92%. De acuerdo a las normas estándar ASTM E104-51 y E 104-82 [37, 38], estas soluciones se vertieron en cada uno de los desecadores y en el interior se les colocó un humidómetro digital para medir la temperatura y el porcentaje de humedad relativa en el interior de cada desecador, como se muestra en la figura 3.1.1.



Figura 3.1.1. Desecadores acondicionados a 22%, 52% y 92% de humedad relativa.

### 2.2.3 Determinación del contenido de humedad absorbida.

El monitoreo de la humedad relativa se realizó experimentalmente en períodos regulares en un total de 290 días. Para ello se determinó la resistencia y el módulo elástico a tensión del material para así conocer la respuesta mecánica de la resina a la cantidad de humedad absorbida durante un período de tiempo específico.

Cuando la resina epóxica fue expuesta a un medio de 25%, 55% y 95% de humedad relativa, se obtuvo un incremento en el contenido de humedad (ganancia en peso) como una función del tiempo. El contenido de absorción de humedad fue calculado por medio de la ecuación 2.1 [39, 40]:

$$M = \frac{M_w - M_d}{M_d} \times 100\% \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:  $M$  es la cantidad de humedad absorbida,  $M_w$  es el peso de la muestra húmeda,  $M_d$  es el peso de la muestra seca.



## 2.3 CARACTERIZACIÓN A TENSIÓN DE LA FIBRA.

### 2.3.1 Elaboración de muestras.

El método [41] consistió en seleccionar fibras al azar y adherirlas individualmente sobre unos marcos de cartón con orificios rectangulares de igual medida con longitudes de 1,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ , y  $\frac{1}{4}$  pulgada, como se muestra en la figura 2.12. Las fibras fueron alineadas y sujetadas con un adhesivo con la ayuda de unas pinzas y guantes de látex, para no contaminar a la fibra.



Figura 2.12. Marco de cartón con fibra de carbón.

### 2.3.2 Determinación de la sección transversal.

El diámetro de cada fibra de carbón fue medido en tres puntos diferentes para determinar su promedio; los puntos medidos fueron la parte central y en ambos extremos de la fibra.

Se utilizó un microscopio óptico marca Leica modelo DMLM equipado con un analizador de imágenes Image pro plus. El objetivo que se utilizó para la medición fue de 20x, y el amplificador de 63x. En total se midieron 72 fibras. Posteriormente se realizó un análisis estadístico y se determinó el promedio final del diámetro.





### 2.3.3 Prueba de tensión.

Las pruebas de tensión se realizaron en un microtensor, equipado con una celda de carga de 250g de alta sensibilidad, movido longitudinalmente por un actuador marca Newport, modelo PMC 200-P, como se ilustra en la figura 2.13. Esta prueba se realizó a una velocidad constante de 0.02 mm/seg. El ensayo se monitoreó por medio del programa Lab-windows, con la información se construyó la curva carga-desplazamiento.

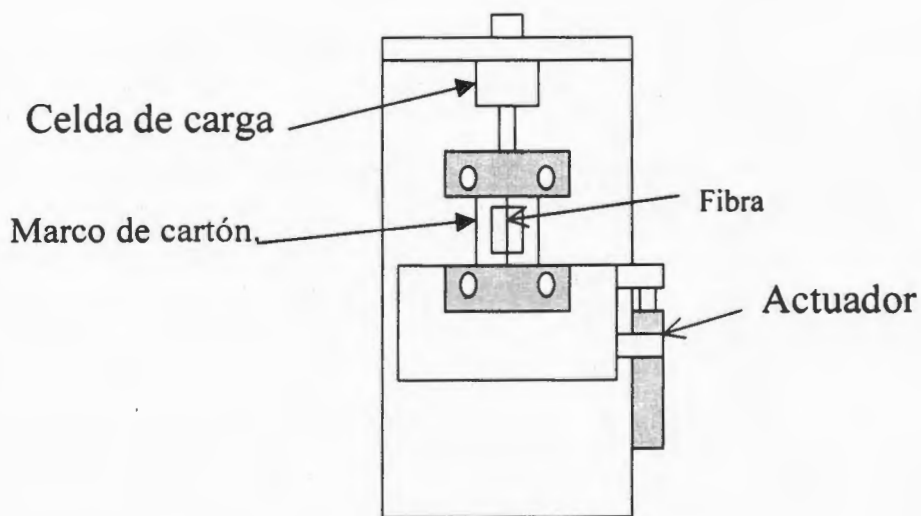


Figura 2.13. Microtensor.

Uno de los puntos fijos del marco es sujetado a una mordaza fija y el otro punto fijo está sujeto a una mordaza móvil que se desplaza a velocidad constante. La mordaza fija está conectada a una celda de carga que registra la fuerza aplicada mientras la fibra es tensada hasta que se fractura.



El comportamiento de una fibra individual sometida a una fuerza que gradualmente se va incrementando, está completamente caracterizada por la curva esfuerzo–deformación hasta su punto de máximo rompimiento.

La curva en su inicio presenta un comportamiento lineal y ésta región corresponde a la zona elástica del material, es decir, aquella en la que al eliminar la carga, el material regresa a su forma original. La pendiente de ésta sección determina el módulo de Young o módulo elástico del material.

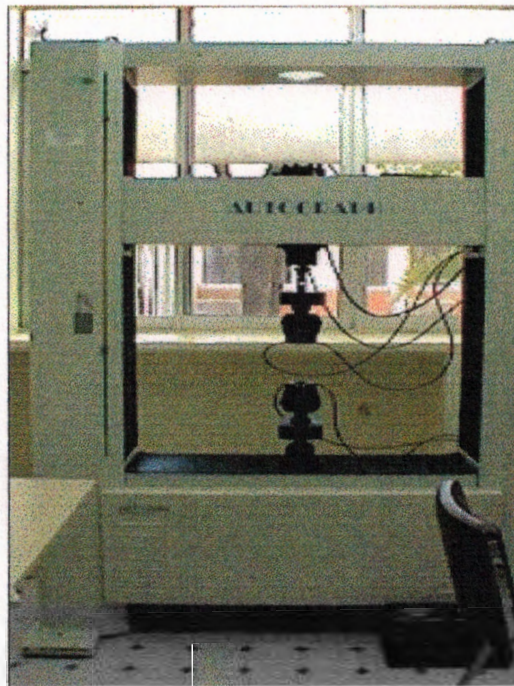
Al finalizar la región lineal, inicia una segunda región que se conoce como zona plástica del material, es decir, si se retirara la carga aplicada el material no regresa a su forma original sufriendo una deformación permanente. En esta zona se encuentra el punto de cedencia, y a partir de éste punto se presenta un aumento de la deformación del material sin incrementar la fuerza aplicada. Finalmente, el esfuerzo máximo desarrollado es conocido como esfuerzo máximo a tensión, el cual generalmente se encuentra en la parte final de la curva que se denomina punto de ruptura y cuya deformación corresponde a la deformación máxima.



## **2.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LA RESINA EPÓXICA.**

### **2.4.1 Prueba de tensión.**

Las pruebas a tensión se realizaron en una máquina de pruebas mecánicas universales marca SHIMADZU, modelo AGI-100KN, como se muestra en la figura 2.14. Para la prueba se utilizó una velocidad constante de 5 mm/min, de acuerdo a la norma estándar para plásticos D638, la duración de la prueba debe estar entre 0.5 y 5 minutos.



**Figura 2.14. Fotografía de la máquina de pruebas universales Shimadzu.**

## 2.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LA RESINA EPÓXICA.

### 2.4.1 Prueba de tensión.

Las pruebas a tensión se realizaron en una máquina de pruebas mecánicas universales marca SHIMADZU, modelo AGI-100KN, como se muestra en la figura 2.14. Para la prueba se utilizó una velocidad constante de 2 mm/min, de acuerdo a la norma estándar para plásticos D638, la duración de la prueba debe estar entre 0.5 y 2 minutos.

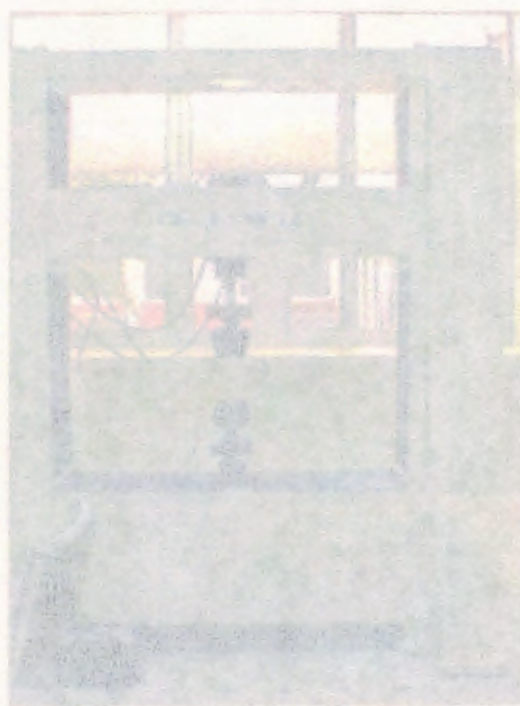


Figura 2.14. Fotografía de la máquina de pruebas universales Shimadzu.



## **2.5 CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL.**

### **2.5.1 Prueba de fragmentación.**

Las muestras se fragmentaron en un marco de cargas modelo Minimat, equipado con una celda de carga de 1000 N, la prueba se realizó a una velocidad constante de 0.02 mm/min. Para determinar la longitud mínima del fragmento ( $L_c$ ), a la muestra se le aplicó una fuerza de tensión y se deformó a intervalos de 0.5 mm; en cada intervalo se detuvo la prueba y se procedió a contar el número de fragmentos resultantes; luego se continuó elongando la muestra hasta llevarla a una deformación en la cual el número de fragmentos permanece constante; finalmente se procedió a medir la longitud de los fragmentos. Para observar el proceso de falla y medir la longitud de los fragmentos, se le hizo pasar a la muestra luz polarizada para observar la birrefringencia del material; para ello se usó un sistema cerrado de televisión enfocado en la probeta, como se muestra en la figura 2.15.



**Figura 2.15. Fotografía del equipo para prueba de fragmentación.**

## 2.5. CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL

### 2.5.1. Prueba de fragmentación

Las muestras se fragmentaron en un marco de cargas modelo Minimat equipado con una celda de carga de 1000 N. La prueba se realizó a una velocidad constante de 0.02 mm/min. Para determinar la longitud mínima del fragmento ( $L_c$ ), a la muestra se le aplicó una fuerza de tensión y se deformó a intervalos de 0.2 mm; en cada intervalo se detuvo la prueba y se procedió a contar el número de fragmentos resultantes; luego se continuó elongando la muestra hasta llevarla a una deformación en la cual el número de fragmentos permanece constante; finalmente se procedió a medir la longitud de los fragmentos. Para observar el proceso de falla y medir la longitud de los fragmentos, se le hizo pasar a la muestra luz polarizada para observar la birrefringencia del material; para ello se usó un sistema cerrado de televisión enfocado en la probeta, como se muestra en la figura 2.12.



Figura 2.12. Fotografía del equipo para prueba de fragmentación.



### 2.5.2 Medición de fragmentos.

Después de aplicarle una carga de tensión a la muestra y fragmentar por completo a la fibra embebida en la matriz, se realizó un barrido con el microscopio en una longitud de 2.5 cm a lo largo de la muestra para localizar los fragmentos y medir sus longitudes. La medición se realizó ópticamente a través de la pantalla del monitor situando las referencias del vernier en ambos extremos de la fibra fragmentada, como se muestra en la figura 2.16. En la medición se utilizó una lente con una amplificación de 50X marca Olympus (Neo Plan 50); la longitud de los fragmentos se midió con un vernier óptico marca Imagen XR2000, previamente calibrado. Esta calibración se realizó con una reglilla, con divisiones de 0.001 mm.

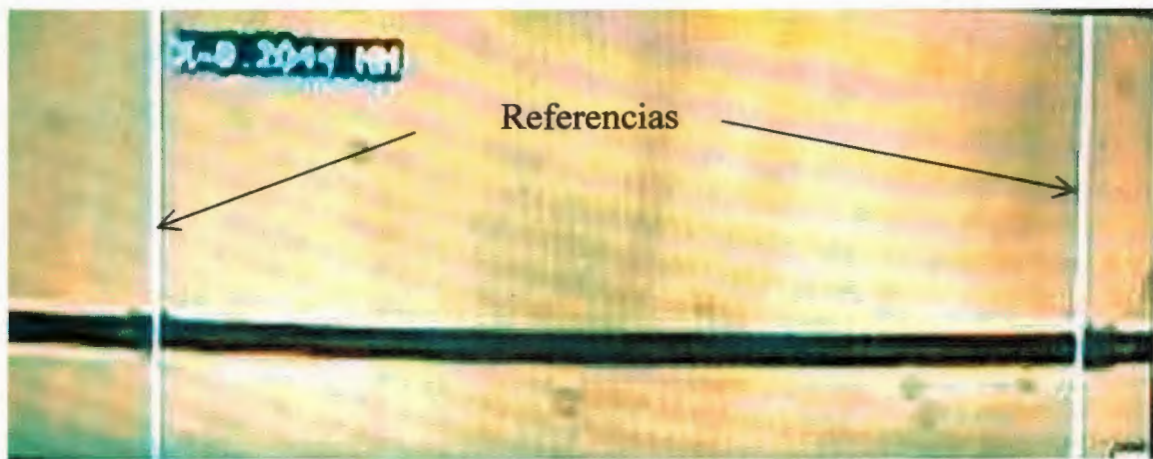


Figura 2.16. Fotografía de la determinación de la longitud de un fragmento.

### 2.2.2 Medición de fragmentos.

Después de aplicarle una carga de tensión a la muestra y fragmentar por completo a la fibra embebida en la matriz, se realizó un partido con el microscopio en una longitud de 2.5 cm a lo largo de la muestra para localizar los fragmentos y medir sus longitudes. La medición se realizó ópticamente a través de la pantalla del monitor situando las referencias del vernier en ambos extremos de la fibra fragmentada, como se muestra en la figura 2.16. En la medición se utilizó una lente con una ampliación de 50X marca Olympus (Neo Plan 50); la longitud de los fragmentos se midió con un vernier óptico (Neo Plan 50), previamente calibrado. Esta calibración se realizó con una regilla, con divisiones de 0.001 mm.



Figura 2.16. Fotografía de la determinación de la longitud de un fragmento.

## 2.6 CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA) A LA RESINA EPÓXICA.

### 2.6.1 Prueba dinámico mecánica.

Las pruebas de DMA, se realizaron en un analizador dinámico mecánico marca TA Instrument 2980, utilizando el sistema para tensión. La rampa de calentamiento de la prueba fue de 5°C por minuto con un rango de calentamiento de 30 a 250°C y a una frecuencia constante de 5 Hz.

## 2.7 CARACTERIZACIÓN DE LA VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN EN LA RESINA POR EMISIÓN ACÚSTICA.

### 2.7.1 Preparación de probetas.

Las muestras curadas y acondicionadas, se prepararon para medirles la velocidad de propagación de una señal acústica en la resina epóxica a los diferentes porcentajes de absorción de humedad. El procedimiento de preparación consistió en crear una muesca de 0.5 mm de profundidad en un costado de la muestra, situada a una distancia conocida del sensor 2 al centro de la muesca: 9.88 mm y del sensor 1 al centro de la muesca: 4.88 mm; como se muestra en la figura 2.17. Los sensores fueron adheridos a la superficie de la muestra con grasa de silicón, y sujetos con prensas pequeñas.

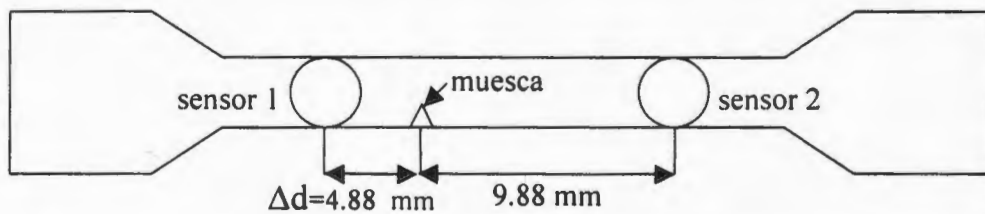


Figura 2.17. Muestra para determinar la velocidad de propagación.





### 2.7.2 Determinación de la velocidad de propagación.

La prueba de tensión para determinar la velocidad de propagación se realizó en un marco de cargas modelo Minimat, equipado con una celda de carga de 1000 N, a una velocidad constante de 0.02 mm/min. La señal al momento de la fractura fue detectada por los sensores y monitoreado por medio del programa MI-TRA. La velocidad de propagación fue determinada con la diferencial de los tiempos de retraso ( $\Delta t$ ), que se registraron con las señales del sensor 1 y el sensor 2 al fracturarse la muestra por completo. La velocidad de propagación se calculó para cada porcentaje de humedad relativa. El tiempo de retraso ( $\Delta t$ ) de la señal entre los dos sensores se muestra en las gráficas de amplitud (volts) contra el tiempo ( $\mu s$ ) de las figuras 2.18 y 2.19.

El inicio del primer pico, en la figura 2.18, indica el tiempo en el que el primer sensor se activa cuando le llega la señal (tiempo 0). En el segundo sensor, figura 2.19, el espacio que se muestra antes del inicio del primer pico indica el tiempo que tarda la señal en llegar a éste (retraso). La diferencia entre el inicio de la señal del primer sensor al segundo se conoce como la diferencial de tiempo entre los sensores ( $\Delta t$ ).

La velocidad de propagación de la señal se determinó por medio de la ecuación:

$$\Delta d = V \Delta t; \quad (\text{Ec. 3.2})$$

$$V = \Delta d / \Delta t \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde:  $V$  es la velocidad de onda de la señal.

$\Delta d$  es la separación de la muesca al sensor (Figura 2.17).

$\Delta t$  es la diferencial de tiempo entre los sensores.



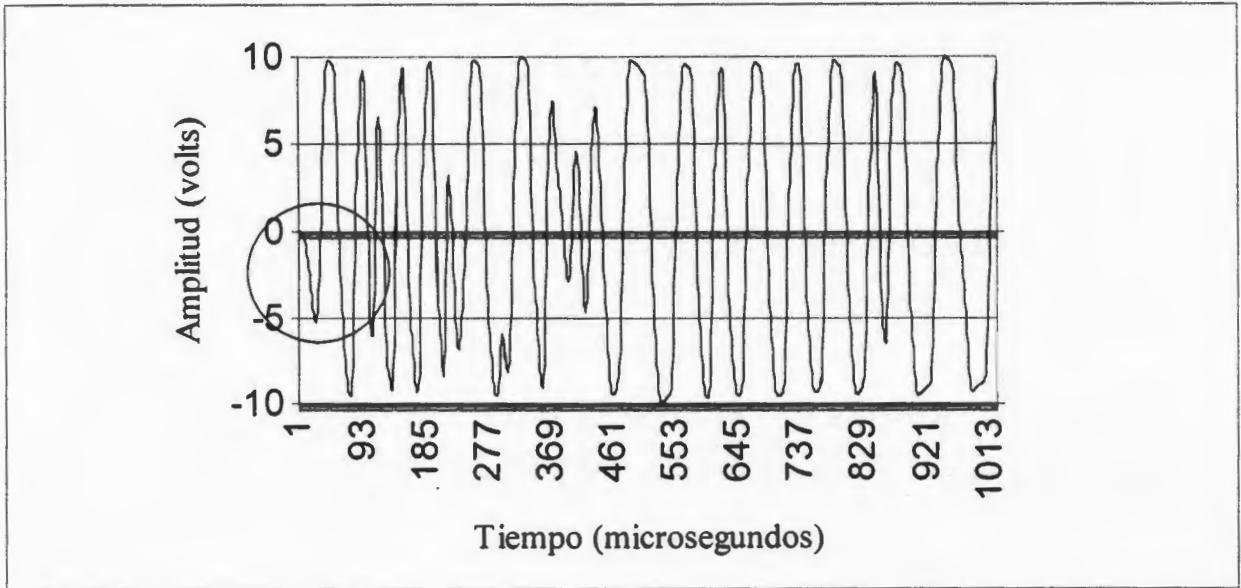


Figura 2.18. Gráfica de la amplitud versus tiempo de la señal en el sensor 1.

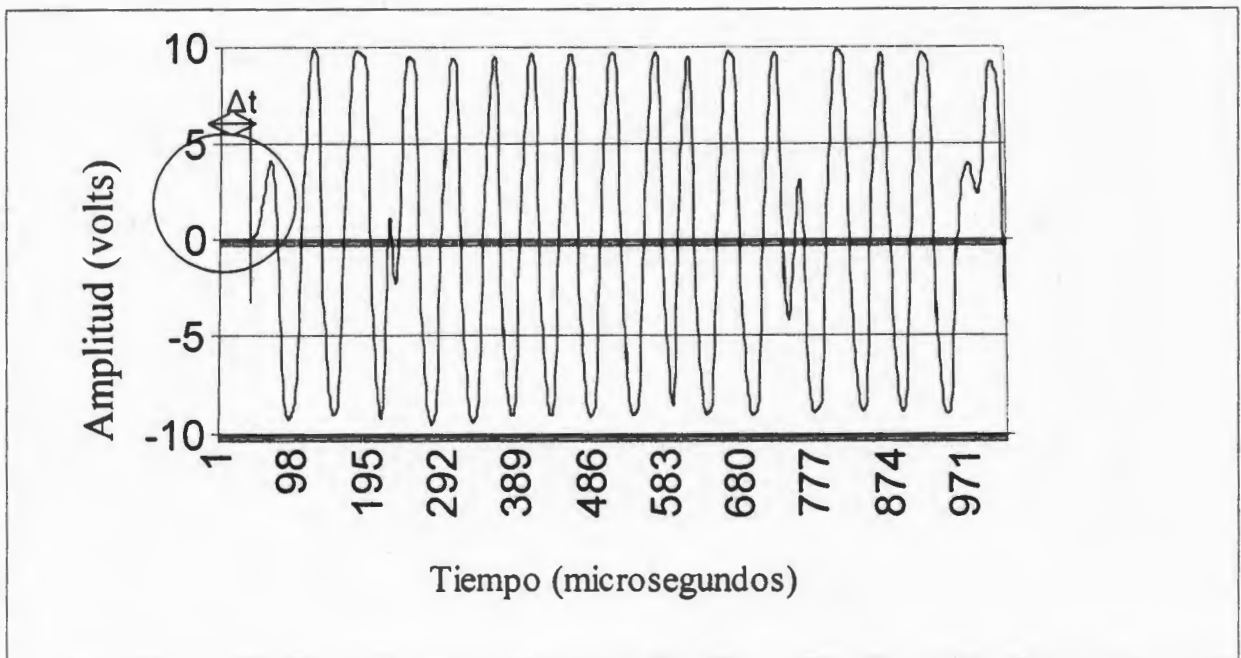


Figura 2.19. Gráfica de amplitud versus tiempo de la señal en el sensor 2.





## 2.8 CARACTERIZACIÓN POR EMISIÓN ACÚSTICA.

### 2.8.1 Preparación de muestras.

Las probetas para fragmentar por la técnica de EA, se fabricaron con la geometría típica de huesito. Para la detección de las señales acústicas, se utilizaron dos transductores piezoeléctricos pequeños (sensores 1 y 2) con un área efectiva de  $17.795 \text{ mm}^2$ , que se sujetaron en ambos lados de la muestra con dos prensas pequeñas de Nylon cubriendo la superficie de contacto con grasa de silicón. Los transductores se colocaron a una distancia fija de 14.76 mm uno del otro (una laminilla de aluminio fue utilizada como referencia para esta distancia, luego fue retirada) como se muestra en la figura 2.20.

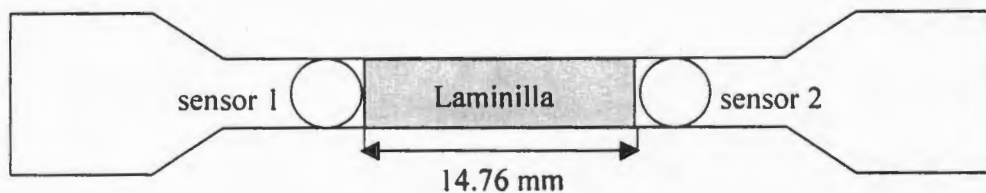


Figura 2.20. Muestra con los transductores.

### 2.8.2 Prueba de fragmentación.

Las muestras fueron deformadas en un marco de cargas modelo Minimat a una velocidad constante de 0.02 mm/min. Para detectar las señales de EA se utilizó el programa comercial MI-TRA. Los sensores de alta sensibilidad se aislaron del ruido externo utilizando un umbral de 40 dB (*threshold*); las señales de salida del sensor se amplificaron usando preamplificadores de bajo ruido cuya ganancia intercambiable fue de 40 dB. El rango de frecuencia utilizado en la prueba fue de 10 KHz a 1200 KHz. La



velocidad de detección de los eventos fue 10 MHz, con la opción “digital” en el modo sincronizado, la cual detecta los eventos cuando la señal es mayor a 40 dB.

Después de colocar los sensores a una distancia conocida, se procede a deformar la muestra aplicando una carga de tensión. Cuando la fibra alcanza su máximo valor de tensión por la elongación de la muestra, se inicia la ruptura de las fibras y la detección de las señales acústicas; por cada fractura de la fibra se emite una señal que se va registrando en el orden en que ocurren las rupturas. La prueba de fragmentación por emisión acústica se detiene en el momento en que se dejan de emitir las señales acústicas; finalmente, con la ayuda de los algoritmos de las figuras 2.21 y 2.22, se ordenan los puntos de las rupturas y se procede a realizar el cálculo de las longitudes críticas.

### **2.8.3 Determinación de la longitud crítica por emisión acústica.**

Al concluir la detección de las señales acústicas originadas por las rupturas de la fibra, se procedió a leer los tiempos de retraso de los eventos en los dos sensores  $t_{s1}$  y  $t_{s2}$  ( $t_{s1}$ : tiempo del sensor 1, y  $t_{s2}$ : tiempo del sensor 2), tomando como positivos los tiempos del sensor 1, y como negativos los tiempos del sensor 2. Los datos de los tiempos capturados se procesaron en una hoja de cálculos de Excel, restando a los tiempos del sensor 2 los tiempos del sensor 1, y se obtuvo la diferencia de tiempos entre los dos sensores ( $\Delta t_s = t_{s2} - t_{s1}$ ) con valores positivos y negativos. En columnas diferentes se ordenaron de menor a mayor las diferencias de tiempo positivos ( $\Delta t_p$ ) y las diferencias de tiempo negativos ( $\Delta t_n$ ). Para el cálculo de las longitudes de la fibra se realizó un análisis por separado de estas diferencias. Para ello se



utilizó un algoritmo desarrollado para esta técnica, que permite ordenar los eventos de los puntos de fractura durante la prueba. Una vez que todas las señales de ruptura fueron localizadas, se procedió de la siguiente forma:

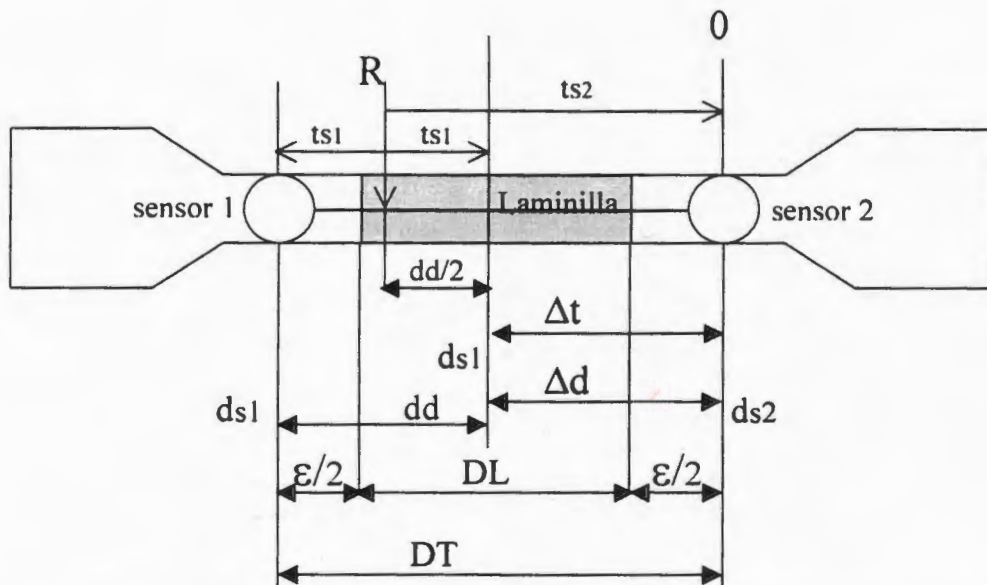


Figura 2.21. Algoritmo para determinar la longitud del fragmento para valores positivos.

La figura 2.21 ilustra el análisis realizado para el cálculo de la posición de una fractura R por señales acústicas utilizando los valores de la diferencial de tiempo positivos ( $\Delta t_p$ ). Tomando como referencia el punto "0", con los datos de las diferenciales de tiempo ( $\Delta t_p$ ) se calcularon los valores de las distancias  $\Delta d$ , multiplicando la velocidad de propagación acústica promedio por la diferencial de tiempo de los sensores  $\Delta t_p$  ( $\Delta d = V \Delta t_p$ ). Luego, a la deformación total DT que representa la longitud de la laminilla (DL) más la deformación total de la muestra ( $\epsilon$ ) se le restó la distancia  $\Delta d$ ; a la distancia



resultante se le denominó como “dd” ( $dd = DT - \Delta d$ ). Finalmente para calcular la posición respecto a “O” del punto de ruptura de la fibra “R”, a la distancia  $\Delta d$  se le sumó la distancia  $dd/2$  que es la mitad de la longitud  $dd$  ( $R = \Delta d + dd/2$ ).

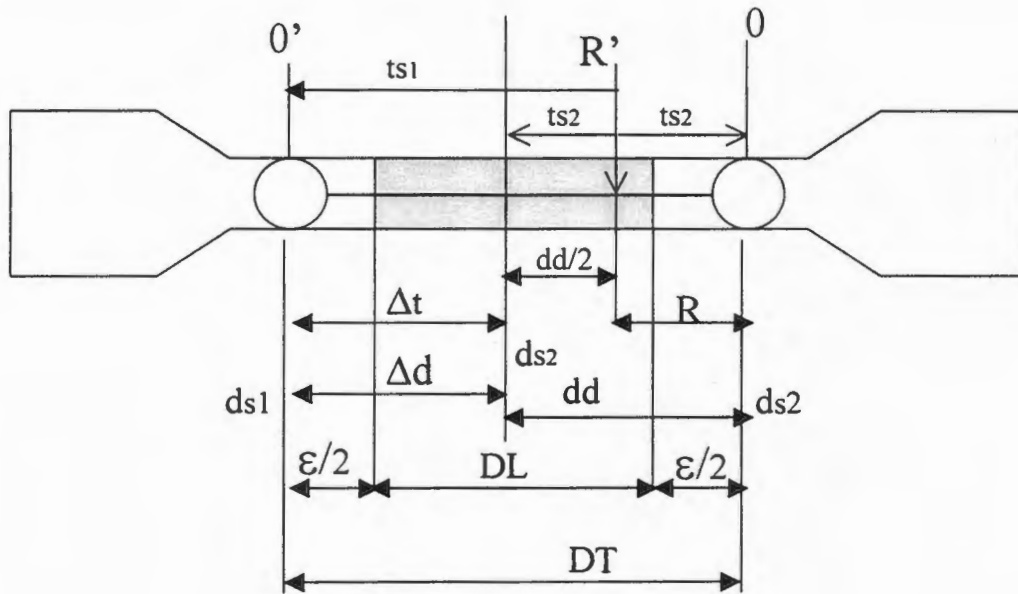


Figura 2.22. Algoritmo para determinar la longitud del fragmento para valores negativos.

La figura 2.22 ilustra el análisis realizado para el cálculo de la posición de la fractura R por señales acústicas utilizando los valores de las diferencias de tiempo negativo ( $\Delta t_n$ ). Para facilitar el manejo de datos en Excel, los valores negativos se multiplicaron por (-1) para convertirlos a valores positivos.





Tomando como referencia el punto "0" con los datos de las diferenciales de tiempo ( $\Delta t_n$ ) se calcularon los valores de las distancias  $\Delta d$ , multiplicando la velocidad de propagación de la señal acústica promedio por la diferencial de tiempo de los sensores  $\Delta t_n$  ( $\Delta d = V\Delta t_n$ ). Luego, a la deformación total DT que representa la longitud de la laminilla (DL) más la deformación total de la muestra ( $\epsilon$ ) se le restó la distancia  $\Delta d$ ; a la distancia resultante se le denominó como "dd" ( $dd = DT - \Delta d$ ). A la distancia  $\Delta d$  se le sumó la distancia  $dd/2$  que es la mitad de la longitud dd ( $R' = \Delta d + dd/2$ ),  $dd/2$ . Finalmente para obtener la posición del punto de ruptura R respecto a "0", la longitud R' se restó a la distancia total DT ( $R = DT - R'$ ).

Para determinar las longitudes de los fragmentos, se ordenaron en una sola columna todas las posiciones de fragmentos calculados con las diferencias de tiempos tanto positivos como negativos. Los datos fueron ordenados de mayor a menor en una sola columna. Para el cálculo final de las longitudes de los fragmentos de fibra, se restaron las posiciones de fragmentos en orden descendente de la columna de datos.



## CAPITULO III

### RESULTADOS

#### 3.1 Caracterización mecánica de la fibra de carbón.

*Resistencia a la tensión de las fibras de carbón (IM 7).*

Las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 presentan los resultados de la caracterización mecánica de la fibra de carbón IM7: la resistencia a la tensión, el módulo elástico y la deformación máxima respectivamente, en función de la longitud de la fibra usada.

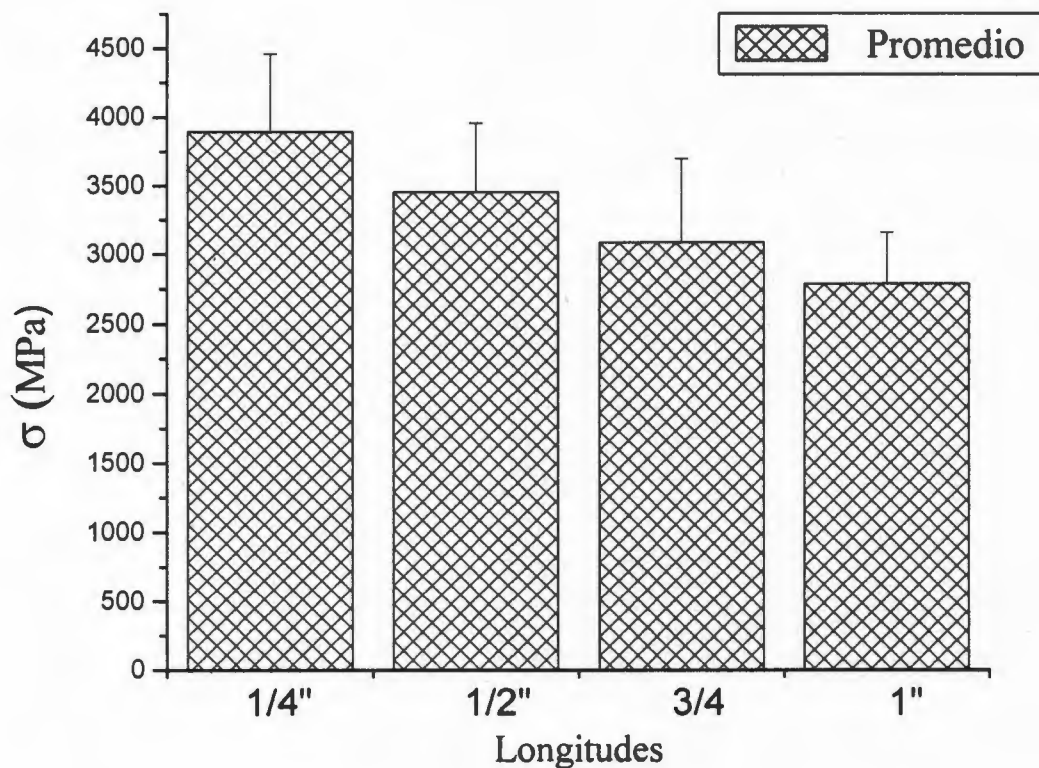


Figura 3.1. Gráfica de resistencia a la tensión versus longitud de fibra de carbón IM7.



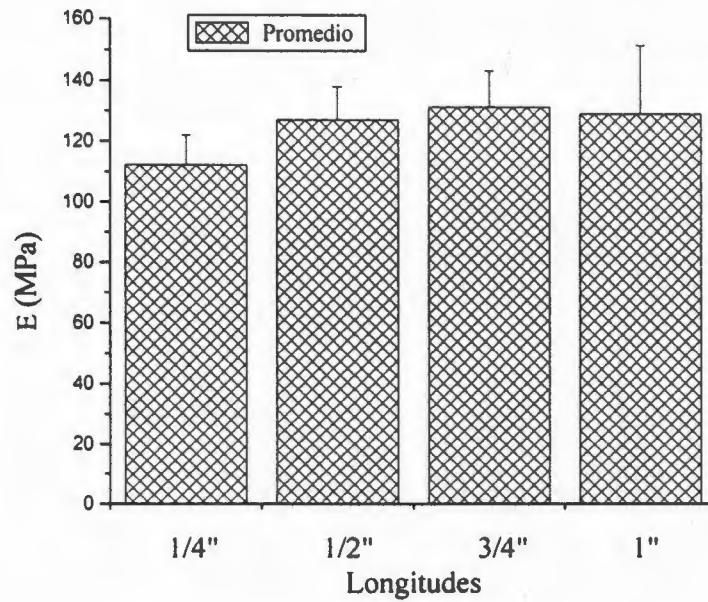


Figura 3.2. Gráfica del módulo elástico versus longitud de fibra de carbón IM7

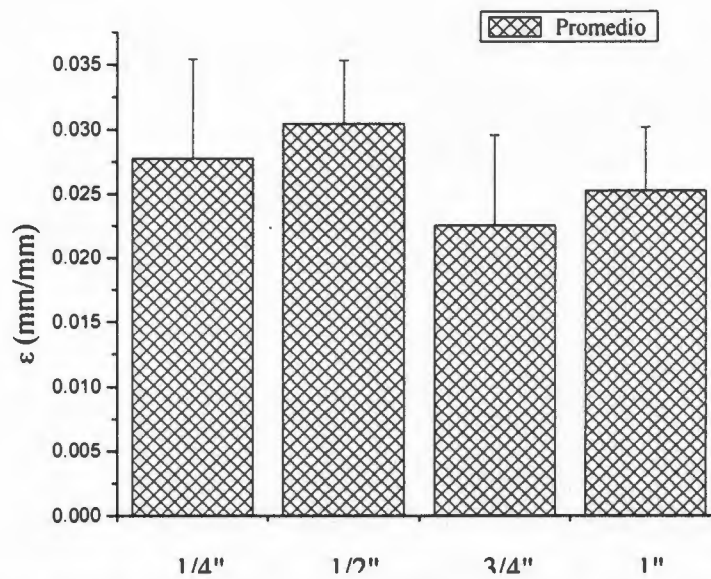


Figura 3.3. Gráfica de la deformación máxima versus longitud de fibra de carbón IM7.



La resistencia a la tensión de las fibras aumenta a medida que la longitud disminuye y la incertidumbre de los datos son semejantes en todos los casos (figura 3.1). El módulo elástico es prácticamente independiente de la longitud ensayada (figura 3.2).

La resistencia a la tensión y el módulo elástico de la fibra de carbón son propiedades que dependen de su grado de orientación y estructura cristalina [30]. El módulo elástico es una propiedad intrínseca que caracteriza a cada material y por lo tanto es esencialmente independiente de la longitud de la fibra. Por otra parte, la disminución del esfuerzo a la ruptura de la fibra con la longitud ensayada se debe principalmente a las imperfecciones presentes en la fibra ya que la probabilidad de encontrar una de ellas aumenta conforme aumenta la longitud [42].

La deformación máxima de la fibra, para las distintas longitudes ensayadas, no presenta una diferencia significativa debido a la dispersión de los datos. La deformación depende del grado de movilidad intermolecular que presentan los materiales; a medida que el grado de entrecruzamiento aumenta, dicha movilidad intermolecular será menor originando un mayor grado de rigidez en el material.

#### *Resistencia a la tensión de la fibra de carbón tratada con ácido nítrico.*

Con el objeto de verificar el efecto del tratamiento con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) sobre las propiedades mecánicas de las fibras de carbón, se determinaron las propiedades mecánicas a tensión de las fibras tratadas con este ácido. Las figuras 3.4 y 3.5 muestran la resistencia a la ruptura y el módulo elástico para las fibras, con y sin tratamiento con  $\text{HNO}_3$ , con una longitud de prueba de  $\frac{1}{2}$ " en ambos.





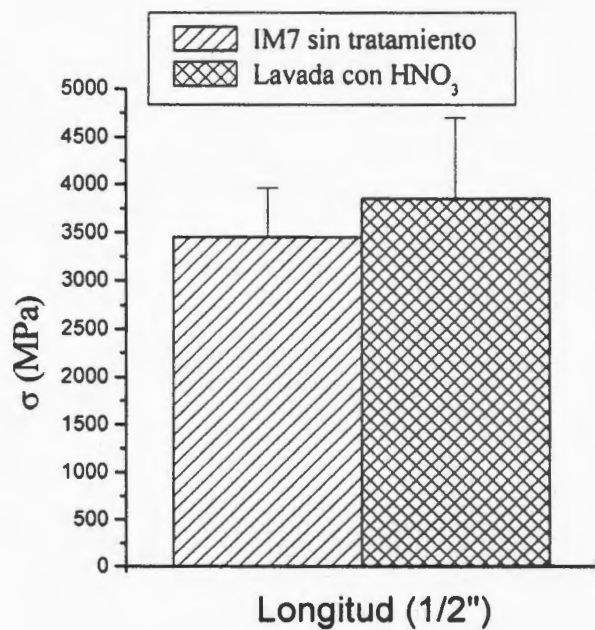


Figura 3.4. Gráfica de resistencia a la tensión de la fibra de carbón con y sin el tratamiento para una longitud de 1/2".

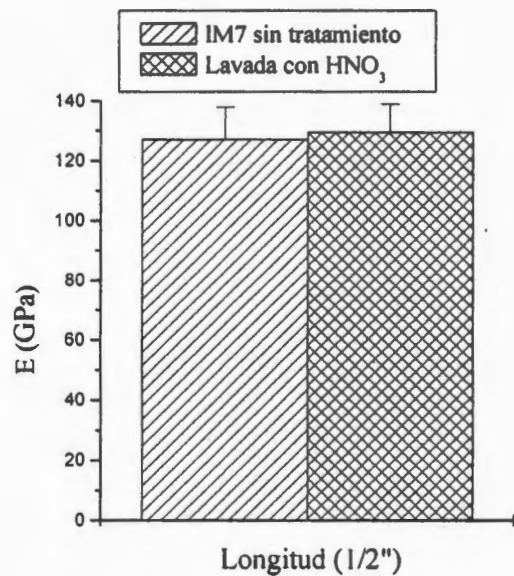


Figura 3.5. Gráfica del módulo elástico de la fibra de carbón con y sin el tratamiento para una fibra de longitud de 1/2".



Como puede observarse, no existe una diferencia significativa entre las propiedades de las fibras con tratamiento y sin tratamiento. El tratamiento con ácido nítrico como una estrategia para incorporar grupos polares en la superficie de las fibras de carbón ha sido utilizado con éxito por diversos autores [43]. Cabe hacer notar que este tratamiento es eficaz, pero es necesario tener un control preciso de tiempos y concentraciones para no afectar las propiedades mecánicas de las fibras de carbón. Algunos autores mencionan que este tratamiento generalmente causa una disminución de peso y un reblandecimiento en la superficie de la fibra, y que es capaz de aumentar la resistencia a la tensión en forma gradual con la concentración de ácido, alcanzando una resistencia máxima a una concentración adecuada [43].

### **3.2. Determinación del contenido de humedad en la resina epóxica.**

La figura 3.6 muestra la absorción de humedad por parte de la resina epóxica en función del tiempo de exposición a las diversas atmósferas con HR de 25%, 55% y 95%.

La curva correspondiente al 25% de humedad relativa muestra un ligero incremento de la humedad absorbida hasta que a los 40 días se estabiliza alrededor del 0.15%.

La curva correspondiente al 55% de HR muestra que la humedad absorbida es mayor respecto a 25% HR. Al inicio de la prueba experimental se observa un rápido incremento de la humedad absorbida en la resina durante los primeros 20 días; después, la tasa de absorción va disminuyendo gradualmente hasta los 110 días y, a partir de ahí, se estabiliza en un nivel máximo del 1%.



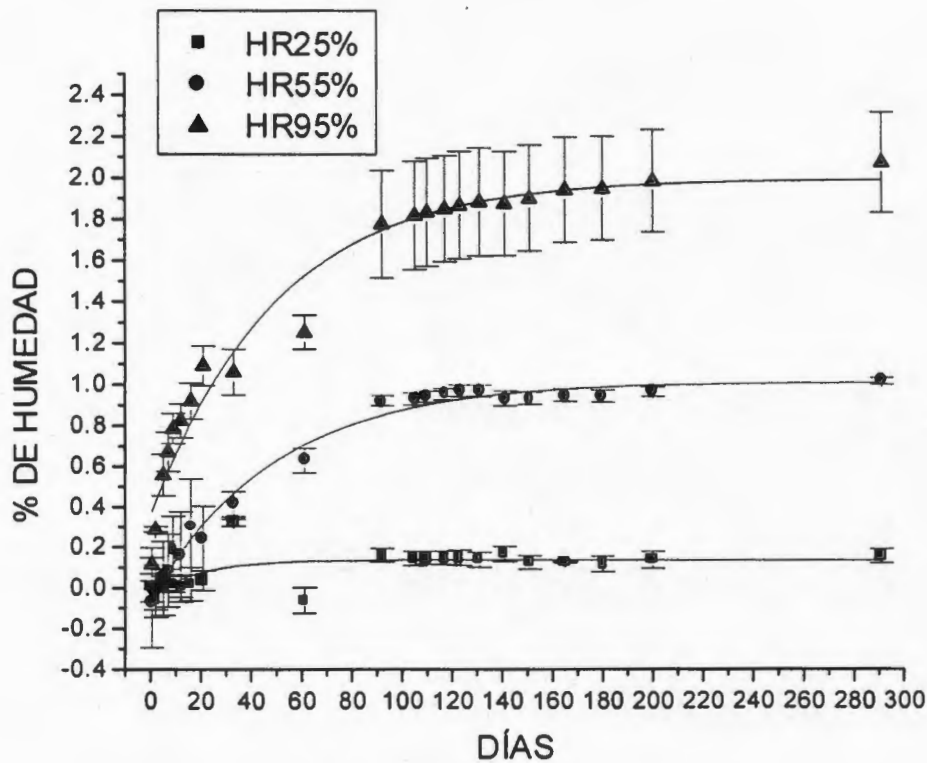


Figura 3.6. Gráfica de la cinética de absorción de humedad de la resina epóxica en función de la humedad relativa.

En el caso de 95% de HR se puede observar que la tasa de absorción de humedad se incrementa rápidamente durante los primeros 20 días, y a partir de entonces la rapidez de absorción disminuye gradualmente hasta alcanzar un contenido máximo del 2% a los 150 días; la absorción se estabiliza a partir de ese momento.



### 3.3 Caracterización a tensión de la resina epóxica.

*Resistencia a tensión de la resina epóxica (diglicidil éter de bisfenol A).*

Las figuras 3.7 y 3.8 muestran los resultados de las propiedades mecánicas a tensión de la resina epóxica, después de ser expuestas a un ambiente de humedad relativa controlada de 25%, 55% y 95% por 290 días.

Los puntos que definen las gráficas representan los promedios de los porcentajes de humedad relativa controlada. La relación de los tiempos de exposición con los porcentajes de humedad se determinó con la figura 3.6.

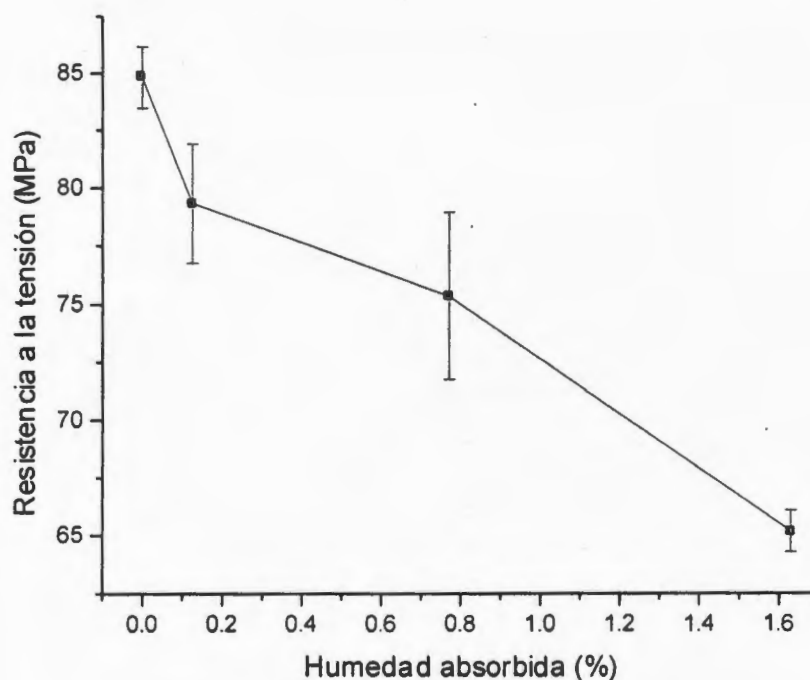


Figura 3.7. Gráfica de resistencia a la tensión de la resina epóxica en función de la humedad absorbida.





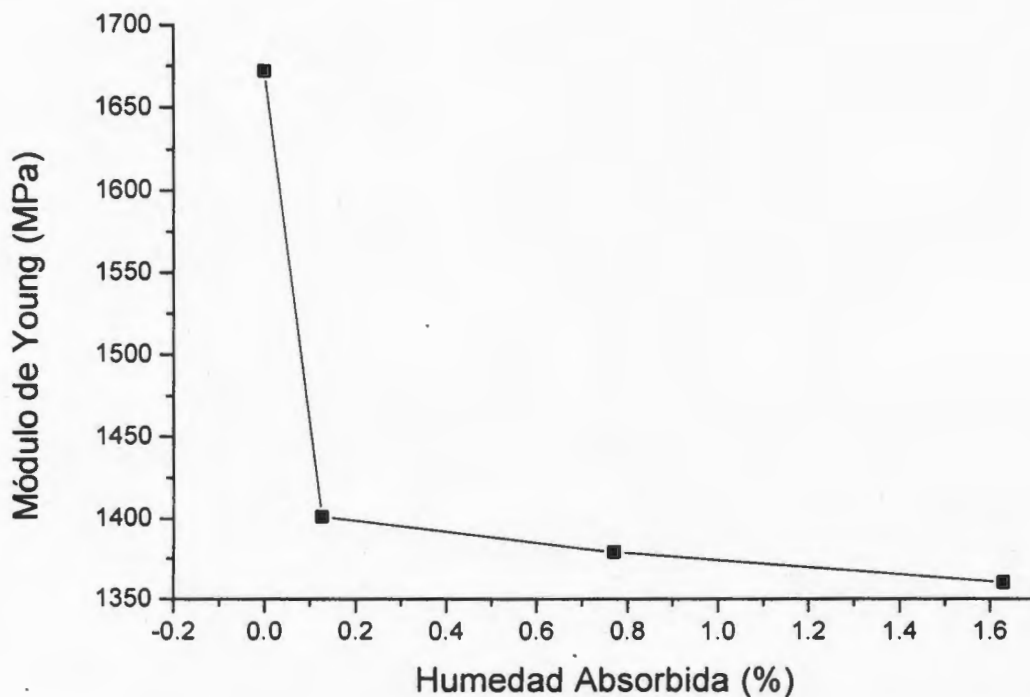


Figura 3.8. Gráfica del módulo elástico de la resina epóxica en función de la humedad absorbida.

La figura 3.7 muestra el cambio de la resistencia a la tensión en función del porcentaje de humedad absorbida. En dicha gráfica se observa una disminución de la resistencia cuando aumenta el porcentaje de humedad absorbida, y se puede apreciar que para 1.6% de humedad absorbida, la resistencia disminuye de 85 MPa a 65 MPa, representando un 23.6% de pérdida en la resistencia a tensión.

La humedad afecta sustancialmente las propiedades de la matriz polimérica, una explicación para este comportamiento es la plastificación o la degradación de la matriz. Una de las evidencias de esta plastificación la constituye la reducción de la  $T_g$  de la matriz [4, 44].



La figura (3.8) muestra el comportamiento del módulo elástico de la resina epóxica contra la humedad absorbida. Se puede observar que la mayor proporción en la caída de esta propiedad se da con poca humectación, ya que a una absorción del 0.1% de humedad se induce una caída en la rigidez del material del 16.4%; posteriormente el módulo elástico continúa disminuyendo de forma menos drástica, hasta estabilizarse por encima de los 1300 MPa para contenidos de humedad mayores al 1.6%.

La degradación de las propiedades mecánicas de los polímeros epóxicos por absorción de humedad se asocia con la plastificación y el daño micromecánico inducido por la humedad absorbida [45]. La disminución en las propiedades, ocasionada por las interacciones entre el agua y el polímero, se convierte en un fenómeno rápido y poderoso, que sigue una estabilidad aparente en el primer estado de difusión. Después de la absorción de moléculas de agua en el primer sitio de hidratación, disminuye la fuerte tendencia de la red a absorber humedad y se produce una relativa estabilización [46].

#### **3.4. Análisis dinámico mecánico (DMA) de la resina epóxica.**

Las figuras 3.9 y 3.10 muestran el módulo de almacenamiento y la  $T_g$  de la matriz epóxica medidos por DMA después de la absorción de la humedad.

El módulo de almacenamiento está relacionado con la rigidez del material. La importancia del módulo de almacenamiento en una prueba dinámica es esencial, sobre todo en algunas aplicaciones estructurales. Una clara interpretación de la curva módulo de almacenamiento-temperatura, obtenida durante una prueba dinámico mecánica proporciona un claro



entendimiento en la rigidez de un material como una función de la temperatura.

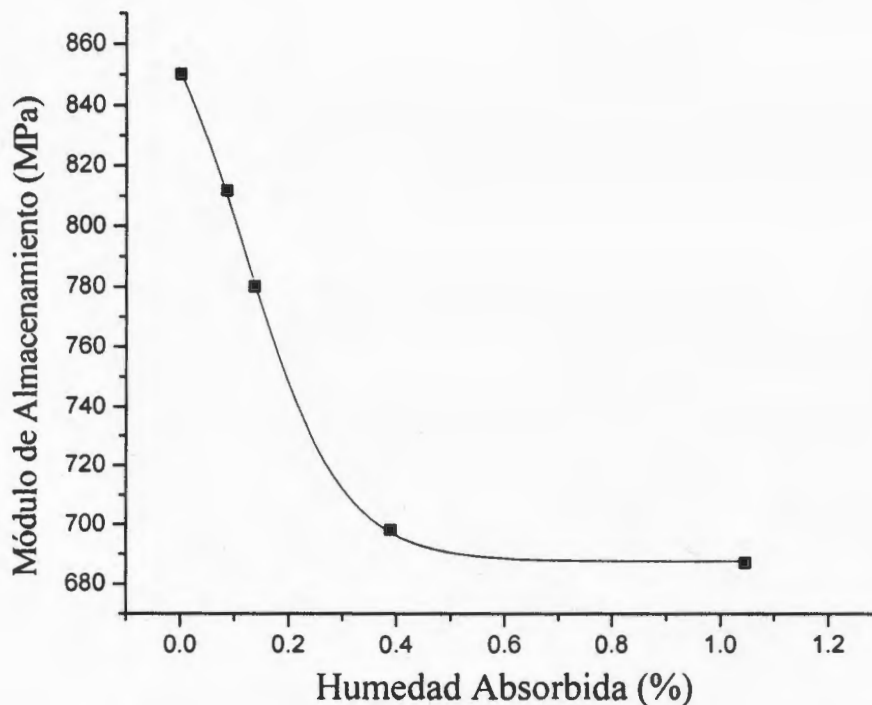


Figura 3.9. Gráfica del módulo de almacenamiento de la resina epóxica en función de la humedad absorbida.

En la figura 3.9 se observa que la caída del módulo es más acentuado para el 1% de humedad absorbida, y se observa una caída drástica en el módulo de almacenamiento del 17.88% a humedad absorbida del 0.4%. Posteriormente continúa disminuyendo en menor grado, llegando a una pérdida del 19.21% de total de rigidez a una absorción de humedad del 1%. Este comportamiento se debe a la plastificación que presenta la matriz por la presencia de humedad.



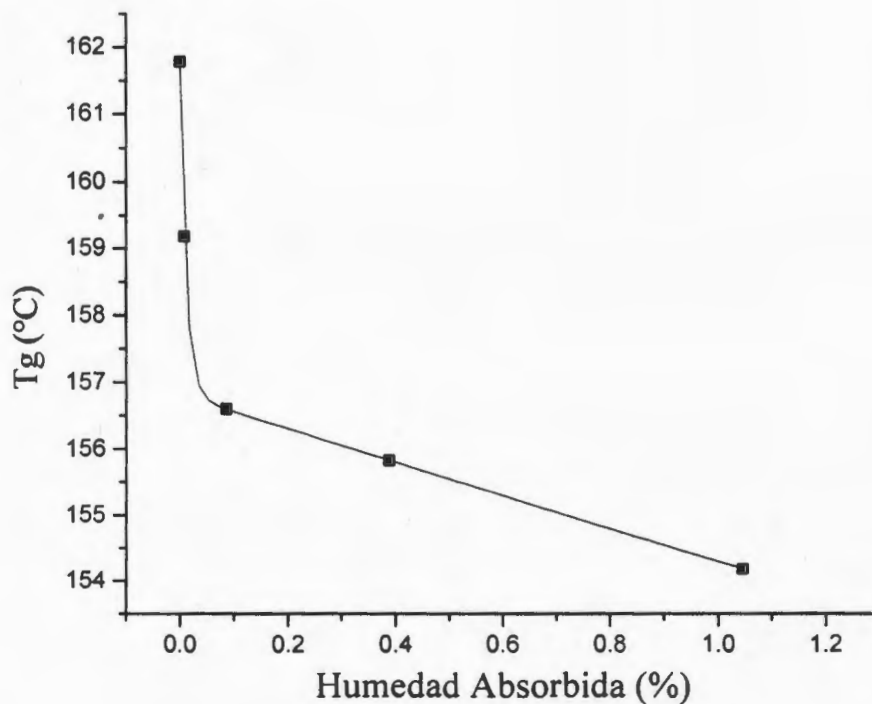


Figura 3.10. Gráfica de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la resina epóxica en función de la humedad absorbida.

La  $T_g$  de los materiales poliméricos corresponde al pico de la tangente de delta durante una prueba de DMA a baja frecuencia. En la figura 3.10 se puede observar al inicio una disminución de hasta  $5.5^\circ\text{C}$  en la  $T_g$ , aproximadamente a una absorción de humedad de  $0.1\%$ , posteriormente desciende en forma lineal hasta el  $1\%$  de humedad absorbida, representando aproximadamente el  $5\%$  de pérdida en sus propiedades térmicas. La  $T_g$  revela diferentes grados de plastificación del material. Conforme mayor es la disminución de la  $T_g$ , mayor es la plastificación [47].





### 3.5 Comparación de la longitud crítica promedio utilizando el método óptico.

La figura 3.11 muestra el cambio de la longitud crítica promedio, para los tres diferentes tratamientos estudiados en función de la humedad absorbida por la matriz, el procedimiento para determinar la longitud crítica en una prueba de fragmentación fue explicado en la sección 2.5.1.

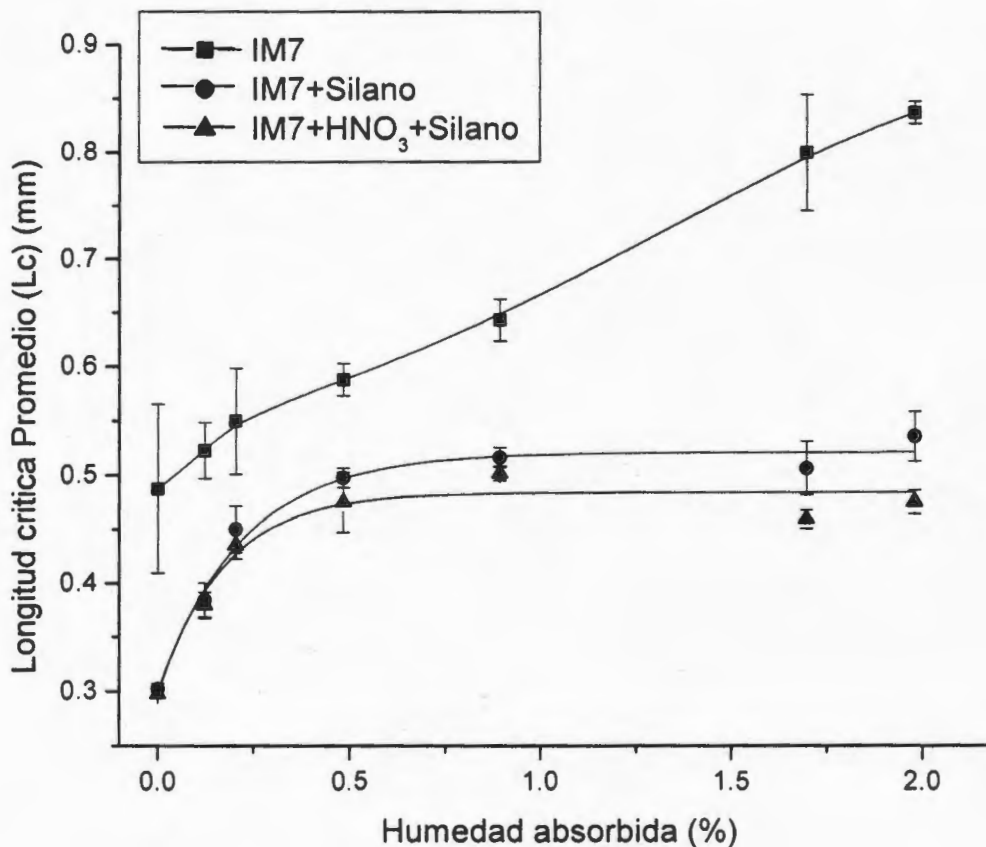


Figura 3.11. Gráfica de la longitud crítica en función de la humedad absorbida por el método óptico.



La importancia de la longitud crítica para el cálculo del esfuerzo cortante interfacial es primordial, sobre todo cuando se estudia el efecto de envejecimiento por exposición a condiciones higrotérmicas. La longitud crítica, en una prueba de fragmentación, es una medida del nivel de adhesión fibra-matriz existente en un material compuesto. La interpretación de las curvas de longitud crítica promedio-humedad absorbida, obtenida durante la prueba de fragmentación, proporciona un claro entendimiento de la adhesión interfacial que puede existir en función de la cantidad de humedad absorbida.

En general, la figura 3.11 muestra que el aumento de la  $L_c$  con la cantidad de humedad absorbida es notable para la fibra sin tratamiento (IM7), y se puede observar que la disminución en la resistencia cortante interfacial es proporcional al contenido de humedad absorbida.

En las fibras con tratamiento del tipo silano se observa que  $L_c$  alcanza un máximo a porcentajes de humedad mayores al 0.5%, lo que hace suponer una interfase fibra-matriz más resistente al ataque de la humedad.



### 3.6 Modelo para el cálculo de la resistencia de la fibra a la longitud crítica promedio.

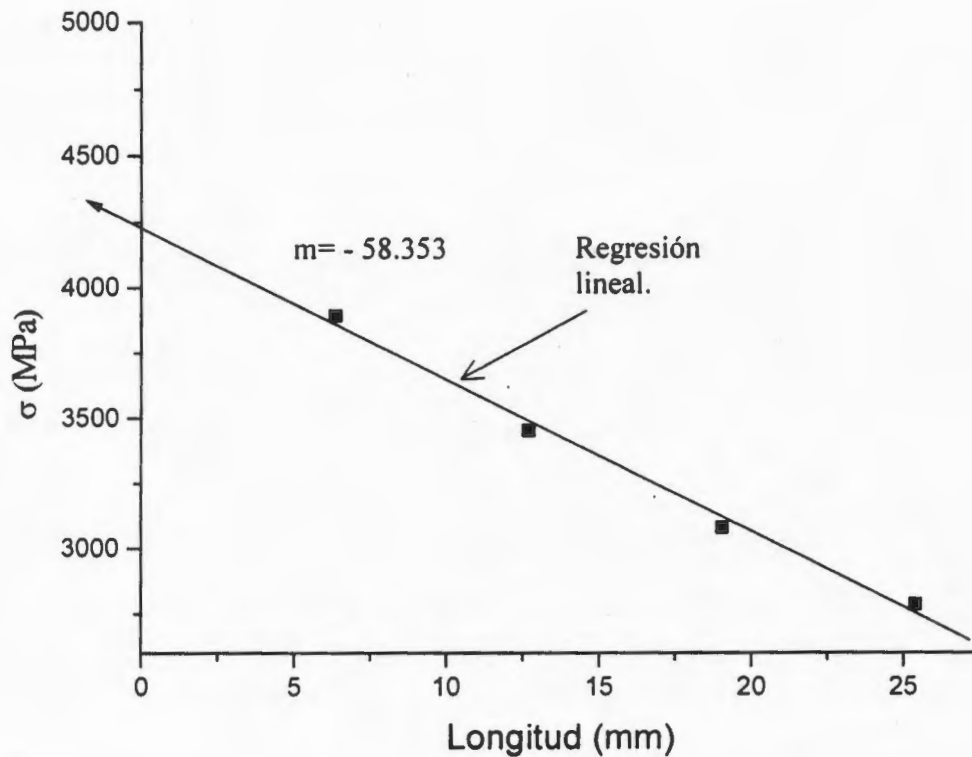


Figura 3.12. Resistencia a tensión de la fibra de carbono versus longitudes de 1,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{1}{4}$  pulgada.

En la figura 3.12 se grafican las longitudes de la fibra de carbono IM7 contra la resistencia a la tensión. Los resultados graficados corresponden a la figura 3.1.

Los puntos de la figura 3.12 indican la resistencia a la tensión a longitudes de fibra de 1,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{1}{4}$  pulgada. La regresión lineal que pasa entre los puntos de la gráfica se utiliza para calcular la resistencia a la tensión en



longitudes menores a ¼ de pulgada. La tabla 3.1 presenta las  $L_c$  de las fibras de carbón IM7 medidas por fragmentación óptica para las diversas condiciones de humedad, estos valores fueron utilizados en la regresión como un ejemplo para calcular los esfuerzos correspondientes a estas longitudes. Para interpolar a longitudes de fibra menores de ¼” utilizando la ecuación 3.1, se utilizaron como parámetros conocidos los resultados de la longitud a ¼” (6.35 mm) al cual le corresponde una resistencia a la tensión de 3892.82 MPa (figura 3.1).

La tabla 3.1 muestra los resultados del cálculo con la regresión de la figura 3.12, estos resultados fueron comparados con los obtenidos al utilizar la distribución de Weibull con la ecuación 3.1 [48], en dicha tabla también se presenta la diferencia de la resistencia a la tensión ente los dos métodos.

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left( \frac{L_2}{L_1} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde:

$\sigma_1 = 3892.82$  MPa.

$\sigma_2 =$  Valor a interpolar. (ver resultados en la tabla 3.1).

$m =$  Es la pendiente de la regresión lineal (figura 3.11).

$L_1 = ¼”$  (6.35 mm).

$L_2 =$  Toma valores de  $L_c$  (ver tabla 3.1).





Tabla 3.1. Comparación de la  $L_c$  entre el método lineal y la distribución de Weibull.

Longitud crítica (mm)	Esfuerzo (MPa) Regresión lineal	Distribución de Weibull (MPa)	% de Diferencia $(1-(\text{Weibull}/\text{Reg. lineal})) \times 100$
0.487	4208.726	3725.219	11.488
0.549	4205.108	3732.877	11.229
0.608	4201.666	3739.413	11.001
0.799	4190.521	3756.962	10.346
0.836	4188.362	3759.877	10.230

### 3.7 Esfuerzo cortante interfacial por el método óptico.

El esfuerzo cortante interfacial para el método óptico se calculó utilizando el modelo elástico de Cox (ecuación 1.3). Este modelo tiene la ventaja de poder incluir los efectos del cambio en las propiedades elásticas de la matriz, causado por la absorción de humedad en la matriz y las propiedades de la fibra.

Los daños causados a la matriz por la humedad tienen un efecto de plastificación, que se manifiesta con una disminución en el módulo a cortante de la resina. La figura 3.13 muestra el esfuerzo cortante interfacial promedio contra el porcentaje de humedad absorbido. Para la fibra de carbón sin tratamiento (IM7), al inicio se observa una caída en la resistencia hasta 0.5% de humedad absorbida y posteriormente se alcanza un valor mínimo de aproximadamente 87 MPa.



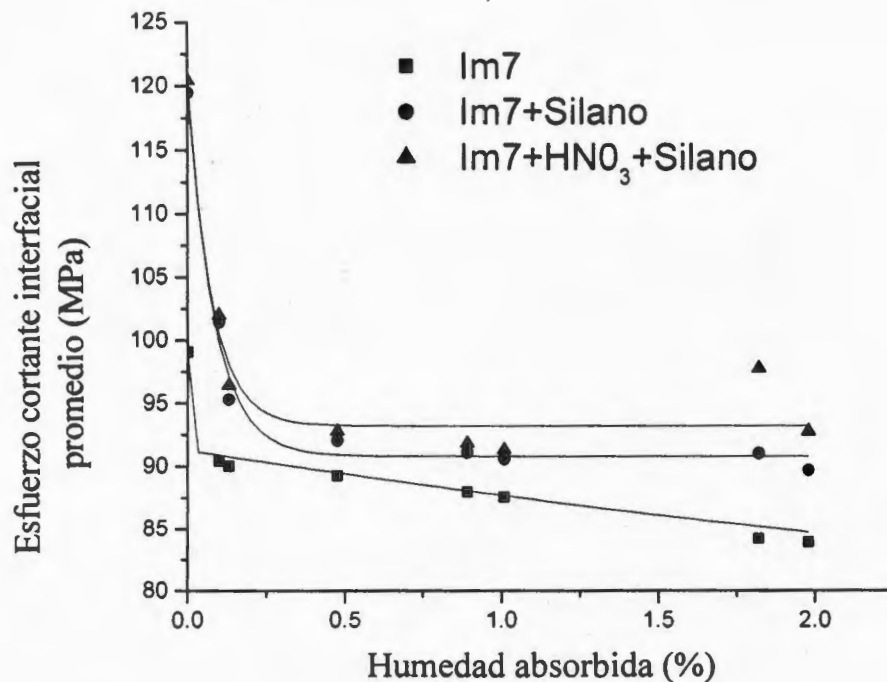


Figura 3.13. Gráfica del esfuerzo cortante interfacial por el método óptico versus humedad absorbida.

Para las fibras tratadas IM7 + Silano y la IM7 + HNO<sub>3</sub> + Silano, al inicio, la gráfica muestra una caída brusca, ambas en la misma proporción y se observa un cambio aproximadamente 0.5% de absorción de humedad, donde se alcanza un valor constante de 90 a 95 MPa respectivamente. La fibra tratada con ácido nítrico más el agente acoplante del tipo silano; mostró una mejor adhesión interfacial lo que hace suponer que este tratamiento mejora la interacción con el agente acoplante y la fibra, y conduce a un mejoramiento en las propiedades interfaciales del material compuesto.

La caída brusca que se observa en la gráfica, en los tres niveles de adherencia, se puede atribuir al efecto de la plastificación de la matriz, debido



a que la plastificación reduce el módulo elástico y el módulo de la matriz, como se observó en los resultados de DMA y en las propiedades mecánicas (figuras 3.9 y 3.10).

Desde un punto de vista de la red estructural, los materiales que tienen una alta  $T_g$  tienden a tener un alto módulo y una mejor transferencia de esfuerzos a la interfase con un incremento en la resistencia cortante interfacial [29].

### **3.8 Efecto del módulo cortante de la matriz en la resistencia cortante interfacial.**

En la figura 3.14 se observa el módulo a cortante de la matriz contra el esfuerzo cortante interfacial para los tres tratamientos. El módulo cortante de la matriz denominado como “G” se calculó por medio de la ecuación (1.6), en ésta ecuación se substituyeron los valores del módulo elástico a tensión de la matriz, calculados después de someter a las muestras de resina epóxica a diferentes porcentajes de humedad absorbida. La relación de Poisson del material que se utilizó para los cálculos fue de 0.353, este valor fue reportado en un trabajo anterior [29]. El esfuerzo cortante interfacial se calculó con el modelo elástico de Cox (ecuación 1.3)

En la figura (3.14) se observa que cuando el módulo de rigidez disminuye, el esfuerzo cortante interfacial también disminuye en los tres diferentes de tratamiento a la fibra, ya que el contenido de humedad aumenta, lo que reduce la transferencia de esfuerzos entre la fibra y la matriz; esta pérdida es mayor para la fibra sin tratamiento (IM7). Esto indica que la matriz pierde sus propiedades a cortante a causa del reblandecimiento que presenta la resina por la absorción de humedad.



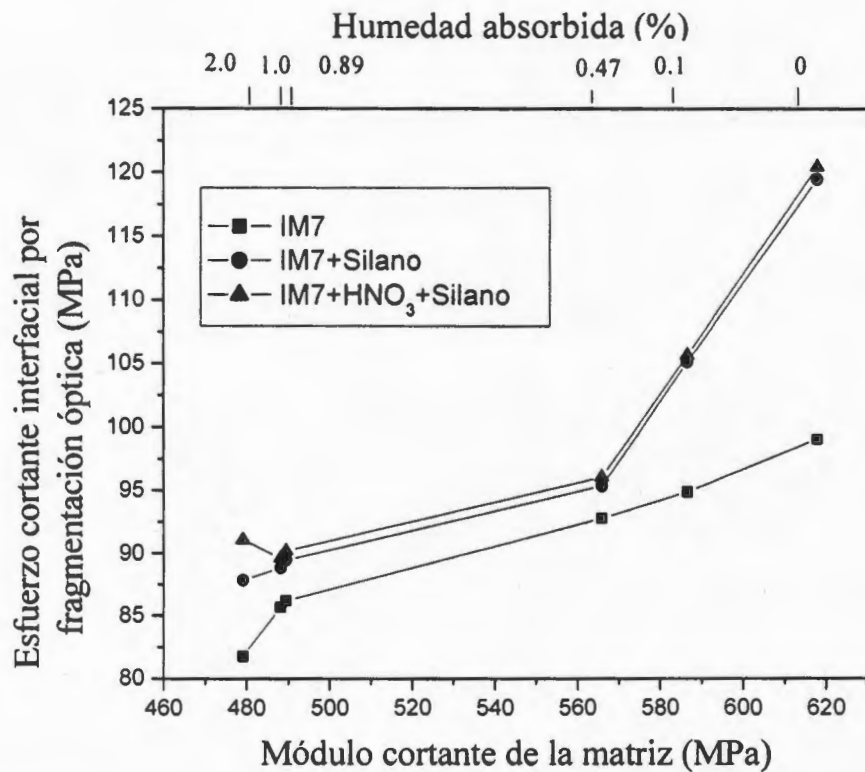


Figura 3.14. Gráfica del esfuerzo de corte interfacial versus el módulo a cortante de la matriz.

Durante la prueba de fragmentación se observó la birrefringencia en la zona de ruptura de la fibra de carbón, utilizando luz polarizada en un microscopio para así identificar el modo de falla interfacial para la fibra de carbón con sus distintos tratamientos superficiales.

Las figuras 3.15, 3.16 y 3.17 muestran las diferentes intensidades de birrefringencia que representa al esfuerzo alrededor de los extremos de la fibra fragmentada. Debe tenerse presente que antes de la ruptura de la fibra la distribución de los esfuerzos alrededor de la fibra es uniforme. Sin embargo,





después de la ruptura de dicha fibra, el estado de esfuerzos se ve afectado por los cambios geométricos por la formación de una grieta entre los extremos de la fibra y posiblemente una grieta entre la fibra y la matriz ocasionados por la ruptura de la fibra. Dependiendo del nivel de adhesión entre la fibra y la matriz, la transferencia de esfuerzos entre ellas define el campo de esfuerzos presentes en la zona inmediata a la ruptura de la fibra. Puesto que la resina epóxica es un material birrefringente ante la aplicación de cargas, se utiliza este hecho para determinar cuál es la distribución de los esfuerzos y la consecuente falla en la interfase entre la fibra y la matriz. El área fotoelástica que rodea a la fibra representa la zona compleja de los extremos de una grieta en una ruptura interfacial. Cuando aumenta el esfuerzo aplicado a la muestra, esta región fotoelástica se mueve desde los extremos de la fibra, y se va convirtiendo en una región estrecha intensa, que finaliza con la ruptura de la fibra para formar un nuevo fragmento.

La intensidad del esfuerzo fotoelástico es diferente en cada imagen, para cada uno de los tres diferentes tratamientos. En el caso de la fibra sin tratamiento IM7, figura 3.15, la luz polarizada muestra un modo de fractura interfacial súbita, pues se observa un área de desprendimiento interfacial con una región clara, intensa y estrecha en la interfase, extendiéndose desde el punto de ruptura de la fibra. Esa región representa la zona elástica en el extremo de una grieta de la ruptura interfacial. Para el caso de la fibra tratada IM7+ Silano, (figura 3.16), se puede ver que, en la proximidad de la zona de fractura de la fibra, el área de desprendimiento interfacial al igual que en la fibra sin tratamiento ocurrió extensivamente; pero en este caso se observó cierta adhesión en puntos aislados, a juzgar por la escasa actividad fotoelástica; se observa una región clara poco intensa, que se va extendiendo



desde la fractura de la fibra, haciéndose estrecha en la interfase. La región iluminada del extremo de la fractura representa la zona elástica. En el caso de la fibra tratada IM7+HNO<sub>3</sub>+ Silano, figura 3.17, la actividad fotoelástica muestra una pérdida de la adhesión entre la fibra y la matriz; esto es, no hay evidencia de la existencia de desprendimiento interfacial. La luz polarizada muestra un área fotoelástica más iluminada, que se va haciendo estrecha en la interfase, extendiéndose desde la ruptura de la fibra en toda la interfase. La luz es más clara e intensa, y se puede apreciar que el modo de falla es diferente a los otros dos tratamientos. La luz polarizada revela que el patrón de esfuerzo es similar al observado para las matrices de alto módulo indicando un agrietamiento de la ruptura interfacial.

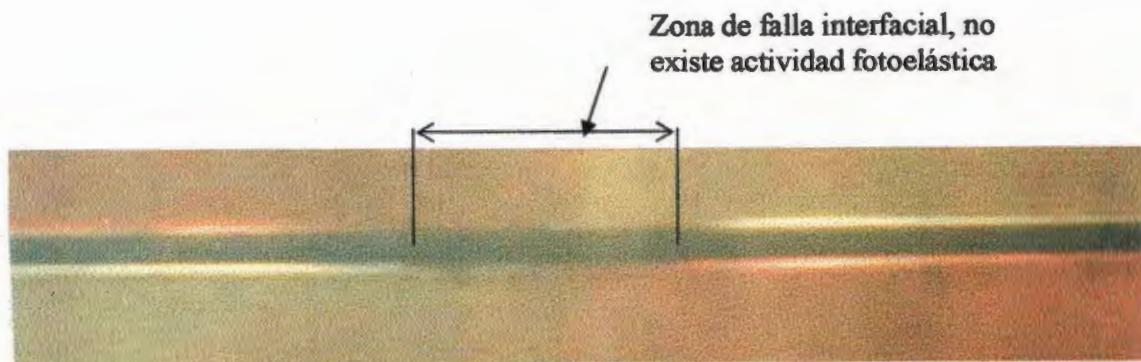


Figura 3.15. Fotografía del análisis fotoelástico de la fibra sin tratamiento IM7.

desde la fractura de la fibra, haciéndose estrecha en la interfase. La región iluminada del extremo de la fractura representa la zona elástica. En el caso de la fibra tratada  $IM7+HNO_3$  (Sillano, figura 3.17), la actividad fotoelástica muestra una pérdida de la adhesión entre la fibra y la matriz; esto es, no hay evidencia de la existencia de desplazamiento interfacial. La luz polarizada muestra un área fotoelástica más iluminada, que se va haciendo estrecha en la interfase, extendiéndose desde la ruptura de la fibra en toda la interfase. La luz es más clara e intensa, y se puede apreciar que el modo de falla es diferente a los otros dos tratamientos. La luz polarizada revela que el patrón de esfuerzos es similar al observado para las matrices de alto módulo indicando un crecimiento de la ruptura interfacial.

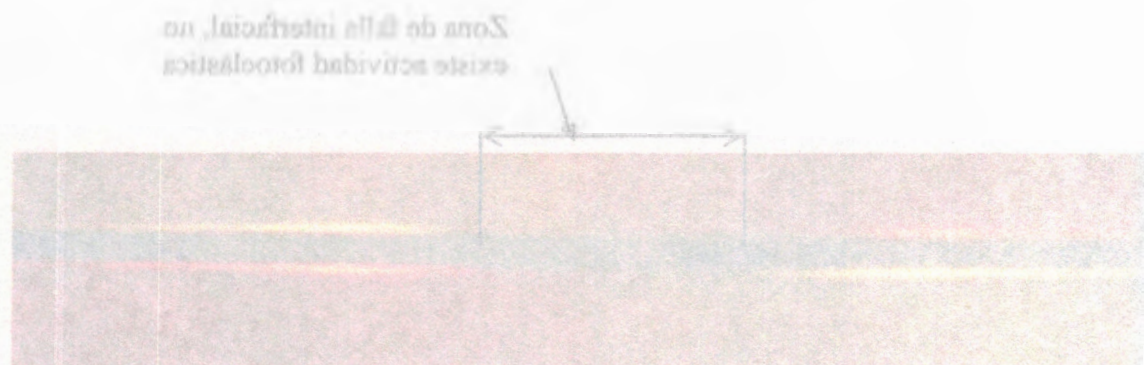


Figura 3.12. Fotografía del análisis fotoelástico de la fibra sin tratamiento IM7.



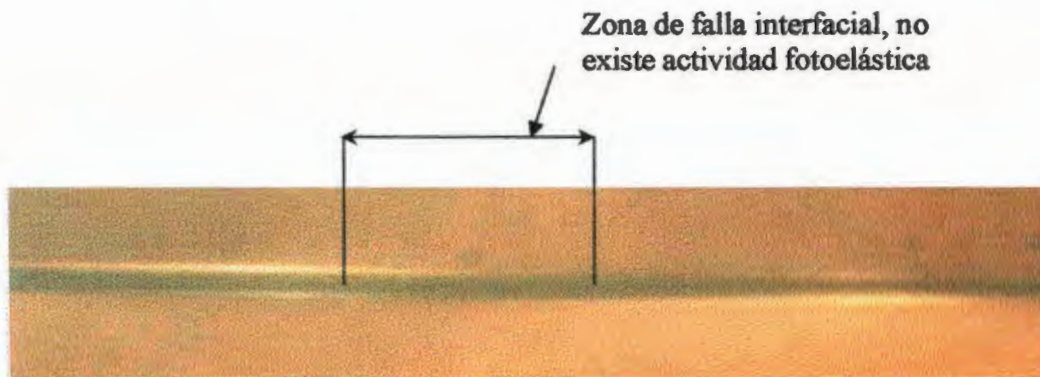


Figura 3.16. Fotografía del análisis fotoelástico de la fibra con tratamiento IM7+Silano.

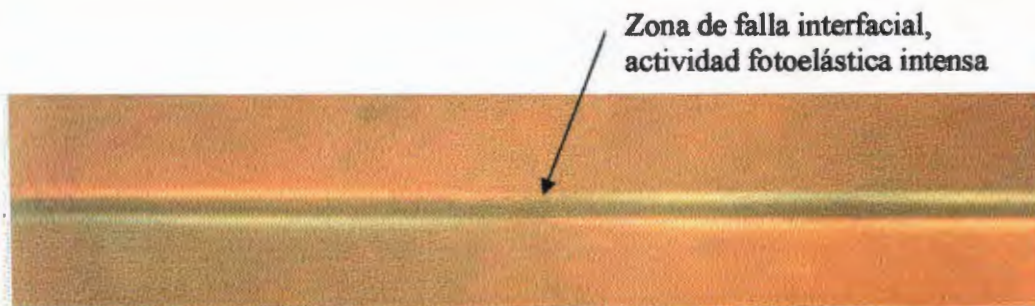


Figura 3.17. Fotografía del análisis fotoelástico de la fibra con tratamiento IM7+HNO<sub>3</sub>+Silano.

De estos resultados se puede concluir que existe una dependencia entre el módulo de la matriz y el esfuerzo cortante interfacial, debido a la transferencia de esfuerzos. Una disminución en el módulo causa una disminución en el esfuerzo cortante interfacial.

El desprendimiento instantáneo, asociado con la ruptura de fibra, puede ser utilizado para medir la resistencia interfacial. Los resultados experimentales pueden ser derivados de cada ruptura de fibra, confiando en la saturación de la longitud crítica del fragmento [49]. La fractura de la fibra y el

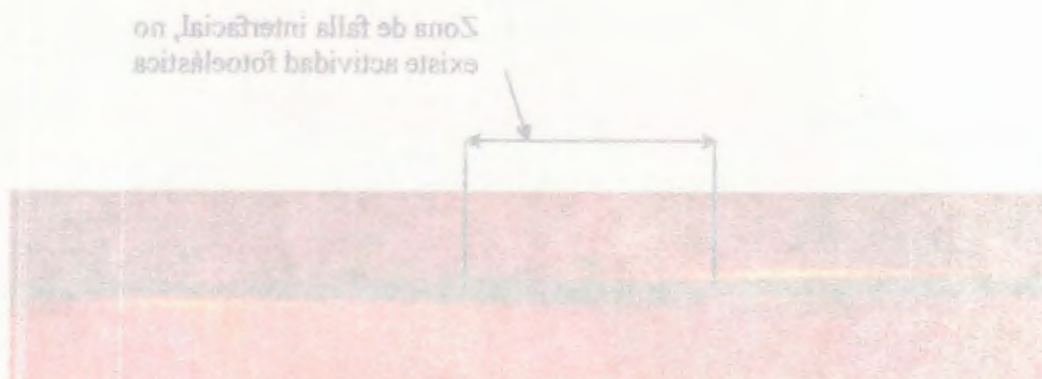


Figura 3.16. Fotografía del análisis fotoelástico de la fibra con tratamiento  $IM7+Silano$ .

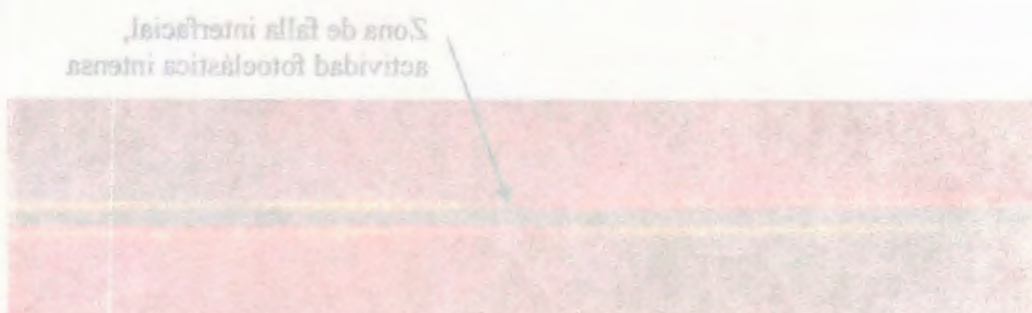


Figura 3.17. Fotografía del análisis fotoelástico de la fibra con tratamiento  $IM7+HNO_3+Silano$ .

De estos resultados se puede concluir que existe una dependencia entre el módulo de la matriz y el esfuerzo constante interfacial, debido a la transferencia de esfuerzos. Una disminución en el módulo causa una disminución en el esfuerzo constante interfacial.

El desprendimiento instantáneo, asociado con la ruptura de fibra, puede ser utilizado para medir la resistencia interfacial. Los resultados experimentales pueden ser derivados de cada ruptura de fibra, contando en la saturación de la longitud crítica del fragmento [49]. La fractura de la fibra y el

crecimiento instantáneo del desprendimiento es el acontecimiento fundamental en una prueba de la fragmentación.

### **3.9 Velocidad de propagación de la señal acústica en materiales con diferentes porcentajes de humedad absorbida.**

La figura 3.18 muestra el comportamiento que sigue la velocidad de propagación de la señal acústica cuando la resina epóxica ha sido expuesta a tiempos prolongados de humedad relativa del 95% según el método de la sección 2.7.2. Se observa que a una absorción del 2% de humedad, la velocidad de propagación de la señal acústica en el material disminuye aproximadamente un 22.72%, como resultado del efecto de la plastificación de la matriz.

La velocidad de propagación de la señal acústica depende en gran parte del medio en la que se origine la señal, y de las características físico-químicas del material en la que se realice la prueba acústica.

La velocidad de propagación de la señal acústica en un material rígido es rápida é intensa en comparación con el material que presenta una disminución en sus propiedades de rigidez, en estos materiales la velocidad de propagación de la señal acústica es menor y menos intensa. En el caso de la resina epóxica, después de estar sometida a condiciones de humedad relativa controlada cambian las propiedades del módulo elástico de un material rígido a un material menos rígido ocasionado por la plastificación; debido a este fenómeno, la velocidad de propagación acústica se reduce por la amortiguación molecular que se origina.





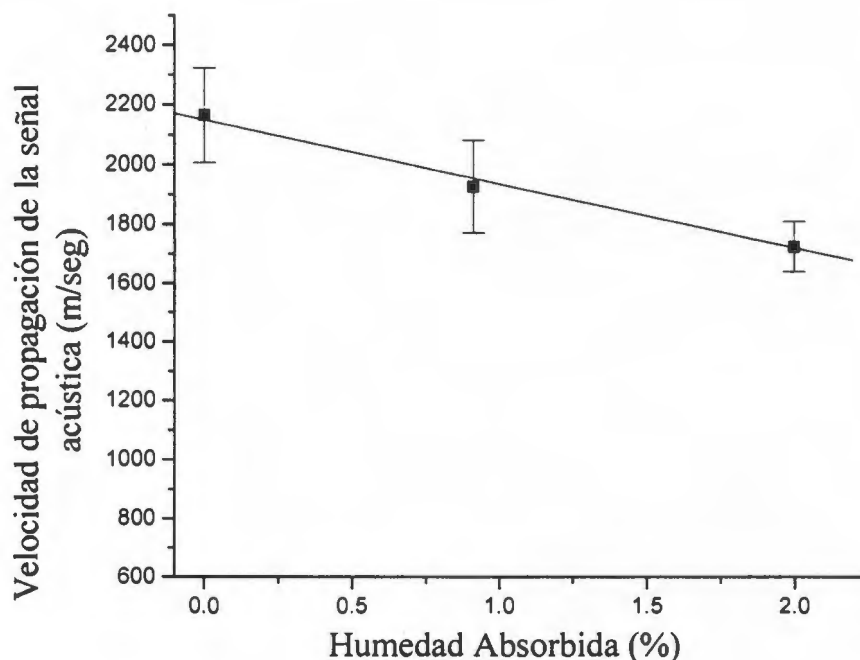


Figura 3.18. Gráfica de la determinación de la velocidad de propagación de la señal acústica.

### 3.10 Comparación de la longitud crítica promedio, utilizando el método de emisión acústica.

La figura 3.19 muestra el cambio de la longitud crítica promedio obtenidos por emisión acústica, para los tres diferentes tratamientos estudiados, en función de la humedad absorbida por la matriz según el método de la sección 2.8.3.

Las curvas de la figura 3.19 obtenidas durante la prueba de fragmentación, ilustran claramente la dependencia de la adhesión interfacial respecto de la cantidad de humedad absorbida en el material compuesto resina epóxica-fibra de carbón para los tres tratamientos.



El aumento de la longitud crítica es notable para la fibra sin tratamiento (IM7), y se puede observar que la disminución en la resistencia cortante interfacial es proporcional al contenido de humedad absorbida.

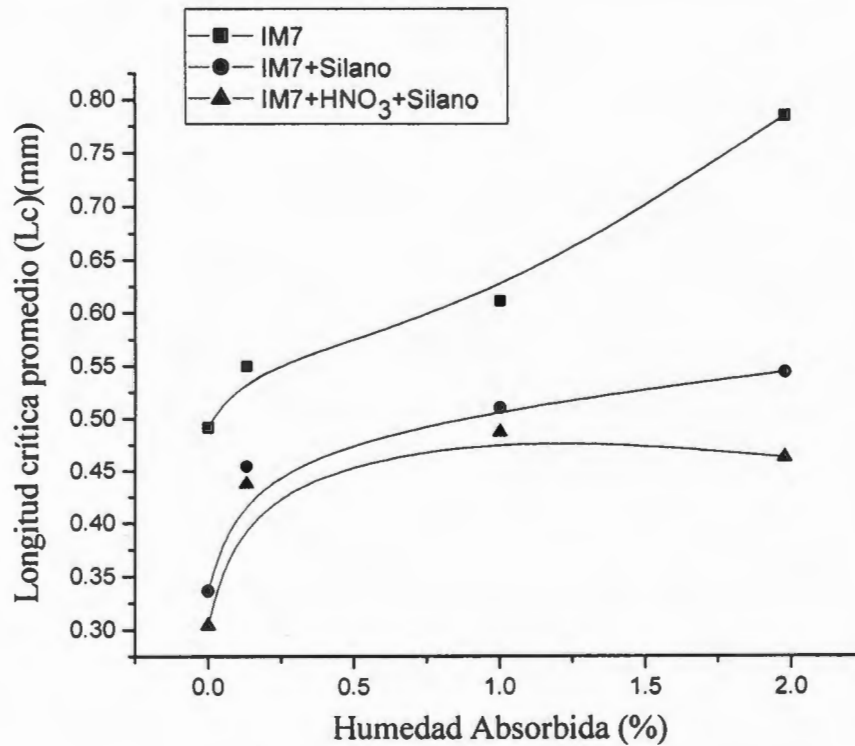


Figura 3.19. Gráfica de la longitud crítica promedio en función de la humedad absorbida obtenida por el método de emisión acústica.

Las fibras con tratamiento de tipo silano muestran un aumento de longitud crítica a porcentajes de humedad menores al 0.5%, atribuida a la plastificación de la matriz pero después muestra un máximo, lo que hace suponer la existencia de una interfase fibra matriz más resistente al ataque de la humedad.



### **3.11 Análisis del esfuerzo cortante interfacial por el método acústico.**

La figura 3.20 muestra el comportamiento del esfuerzo cortante interfacial para los tres niveles de tratamiento en la fibra de carbón, obtenida por la técnica de emisión acústica en función de la humedad absorbida. La resistencia de la fibra que se utilizó para el cálculo de la resistencia cortante interfacial se determinó de acuerdo a la sección 3.6 y la resistencia interfacial se calculó utilizando el modelo elástico de Cox (ecuación 1.3), que involucra propiedades mecánicas de la matriz y, por lo tanto, este modelo contempla el efecto de la presencia de humedad en el material. En la figura 3.20 se puede observar que la fibra sin tratamiento (IM7) presenta una disminución del 8.98% en el esfuerzo cortante interfacial a aproximadamente 0.12% de humedad absorbida, continuando con una caída proporcional al incrementar el porcentaje de absorción de humedad hasta 2%.

La fibra tratada IM7+HNO<sub>3</sub>+Silano, muestra una resistencia interfacial mayor a temperatura ambiente, comparada con el tratamiento IM7 + Silano al ser expuestos a condiciones de humedad relativa; al inicio sufre un cambio drástico, mostrando una caída de aproximadamente 19.33% en el esfuerzo a 0.13% de humedad absorbida. La disminución del esfuerzo continúa hasta aproximadamente el 1.0% de humedad absorbida, y luego se estabiliza hasta el 2% de humedad absorbida.

La fibra IM7 + Silano muestra mejor adhesión interfacial que la fibra sin tratamiento IM7, pero menor adhesión interfacial que la fibra IM7 + HNO<sub>3</sub> + Silano, ya que el esfuerzo cortante interfacial se estabiliza a un nivel menor.



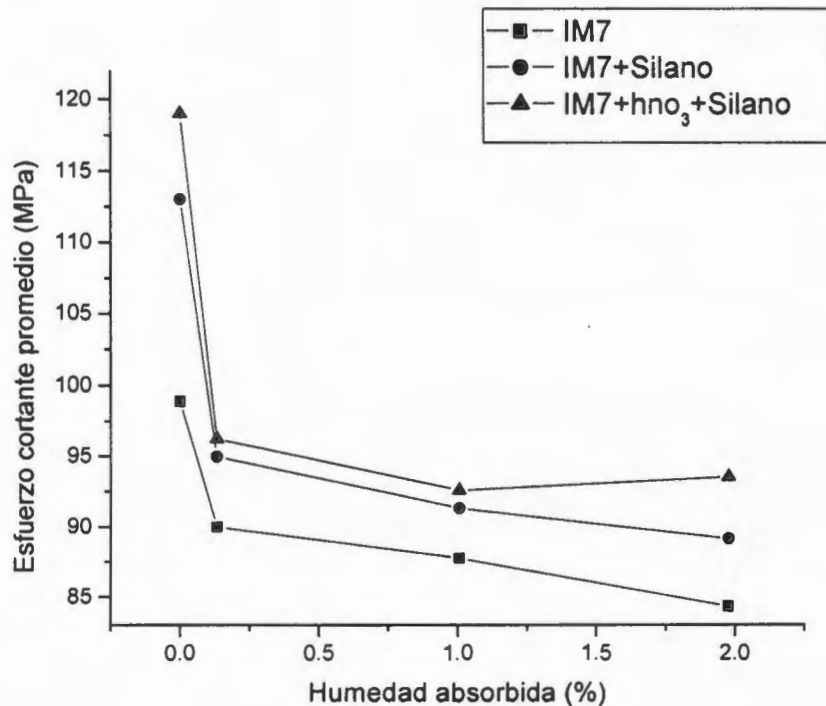


Figura 3.20. Gráfica del esfuerzo cortante interfacial versus humedad absorbida por el método acústico para los tres tratamientos a la fibra.

Este mismo comportamiento fue observado en la medición óptica, lo que implica que ambas técnicas coinciden en las mediciones, al involucrar los efectos del cambio en las propiedades elásticas de la matriz, por la absorción de la humedad en el modelo elástico de Cox.

Los agentes acoplantes del tipo silano son comúnmente utilizados para mejorar el funcionamiento interfacial en compuestos reforzados bajo un ambiente y especialmente en condiciones de humedad alta. Este agente de acoplamiento permite la retención de la adhesión entre fibra y matriz, en la





eventualidad de algún ingreso de agua a la interfase, debido a un cambio físico, químico o mecánico.

### 3.12 Efecto del módulo cortante de la matriz en la resistencia cortante interfacial.

La figura 3.21 muestra el módulo a cortante de la matriz versus el esfuerzo cortante interfacial para los tratamientos. El módulo cortante de la matriz denominado como "G" se calculó por medio de la ecuación (1.6), en ésta ecuación se substituyeron los valores del módulo elástico a tensión de la matriz, calculados después de someter a las muestras de resina epóxica a diferentes porcentajes de humedad absorbida.

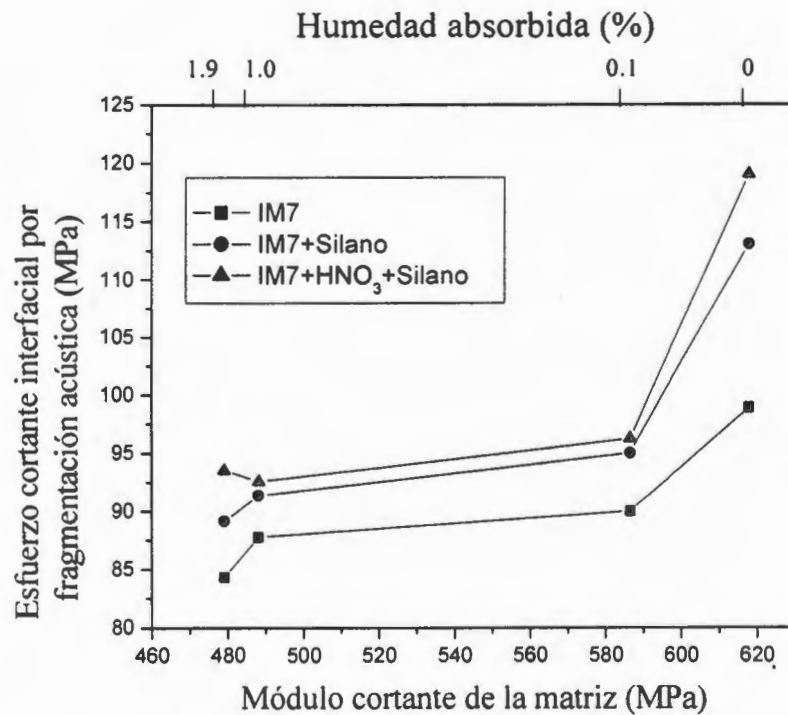


Figura 3.21. Gráfica del esfuerzo de corte interfacial versus el módulo a cortante de la matriz.



La relación de Poisson del material que se utilizó para los cálculos fue de 0.353, este valor fue reportado en un trabajo anterior [29]. El esfuerzo cortante interfacial se calculó con el modelo elástico de Cox (ecuación 1.3).

En la figura se observa que cuando el módulo de rigidez disminuye, el esfuerzo cortante interfacial también disminuye en los tres diferentes tratamientos a la fibra, ya que el contenido de humedad aumenta, lo que reduce la transferencia de esfuerzos entre la fibra y la matriz; esta pérdida es mayor para la fibra sin tratamiento (IM7). Esto indica que la matriz pierde sus propiedades a cortante a causa del reblandecimiento que presenta la resina por la absorción de humedad.

### **3.13 Comparación del método óptico con el método acústico.**

Las tablas 3.2, 3.3 y 3.4 muestran los resultados del cálculo de la longitud crítica por el método óptico y la técnica de emisión acústica para cada uno de los tratamientos de las fibras, a diferentes porcentajes de humedad absorbida y se hace una comparación en porcentaje absoluto de la diferencia de las longitudes críticas entre ambos métodos. En cada tabla se muestra un solo tratamiento a los diferentes porcentajes de humedad.

Tabla 3.2, fibra sin tratamiento (IM7). Se puede observar que la longitud crítica aumenta cuando aumenta el porcentaje de humedad absorbida. La diferencia absoluta entre las dos técnicas al 0% de humedad absorbida es del 2.053%, En algunos reportes se han observado valores absolutos similares y mayores a estos [20, 35, 51]. Entre los valores reportados se encuentran la fibra de vidrio S-2 embebida en una matriz epóxica de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), la cual arrojó promedios en longitud crítica de 0.51 mm



en la prueba acústica y 0.50 mm en la prueba óptica [50], con un porcentaje de diferencia absoluta del 2%. Para la fibra de vidrio E, embebida en una matriz epóxica compuesta del 70% de DER 331 y 30% DER 732, los promedios de longitud resultante fueron de 0.86 mm con medición óptica y 0.96 mm con medición acústica [35, 51], con un porcentaje de diferencia absoluta respecto a la medición óptica del 11.627%.

La tabla 3.3 muestra los valores absolutos de las diferencias entre los métodos ópticos y acústicos en la fibra IM7 + Silano y se observa que la longitud crítica aumenta proporcionalmente al contenido de humedad absorbida, en ambas técnicas con una diferencia máxima absoluta del 11.627% a 0% de humedad.

La tabla 3.4 muestra la diferencia entre los métodos óptico y acústico de la longitud crítica promedio en la fibra de carbón lavada con ácido nítrico y tratamiento con silano (IM7+HNO<sub>3</sub>+Silano). Se observa un incremento en la longitud crítica a 1% de humedad absorbida con una diferencia absoluta de 4.70%, se observa también una disminución en la longitud crítica de 0.511 a 0.474 mm en el método óptico y de 0.487 a 0.462 en el acústico al aumentar la humedad del 1% al 1.98%.

La fibra IM7 + HNO<sub>3</sub> + Silano presentó longitudes críticas menores que la fibra IM7 y la fibra IM7+ silano la disminución en las longitudes críticas se atribuye al lavado con ácido nítrico, el cual, funciona como activador de la superficie [43] para el injerto del silano, este tratamiento crea una mayor adherencia entre los dos constituyentes. Por lo que se puede decir que el tratamiento con ácido nítrico y la presencia del silano en la superficie incrementan la proporción de la adherencia fibra-matriz.



Tabla 3.2. Fibra sin tratamiento IM7

Fibra utilizada	Método de medición	Humedad absorbida (%)	Longitud crítica promedio (mm)	Diferencia absoluta entre métodos óptico y acústico (%) (Óptico - Acústico) / Óptico x 100
IM 7	Óptico	0	0.487	2.053
	Acústico	0	0.497	
IM 7	Óptico	0.131	0.549	0.182
	Acústico	0.131	0.550	
IM 7	Óptico	1	0.618	1.132
	Acústico	1	0.611	
IM 7	Óptico	1.978	0.836	6.100
	Acústico	1.978	0.785	

Tabla 3.3. Fibra tratada con silano.

Fibra utilizada	Método de medición	Humedad absorbida (%)	Longitud crítica promedio (mm)	Diferencia absoluta entre métodos óptico y acústico (%) (Óptico - Acústico) / Óptico x 100
IM 7 + Silano	Óptico	0	0.301	11.627
	Acústico	0	0.336	
IM 7 + Silano	Óptico	0.131	0.449	1.113
	Acústico	0.131	0.454	
IM 7 + Silano	Óptico	1	0.527	3.225
	Acústico	1	0.510	
IM 7 + Silano	Óptico	1.978	0.535	1.682
	Acústico	1.978	0.544	

Tabla, 3.4. Fibra con HNO<sub>3</sub> + Silano.

Fibra utilizada	Método de medición	Humedad absorbida (%)	Longitud crítica promedio (mm)	Diferencia absoluta entre métodos óptico y acústico (%) (Óptico - Acústico) / Óptico x 100
IM 7+HNO <sub>3</sub> + Silano	Óptico	0	0.297	2.020
	Acústico	0	0.303	
IM 7+HNO <sub>3</sub> + Silano	Óptico	0.131	0.435	0.459
	Acústico	0.131	0.437	
IM 7+HNO <sub>3</sub> + Silano	Óptico	1	0.511	4.696
	Acústico	1	0.487	
IM 7+HNO <sub>3</sub> + Silano	Óptico	1.978	0.474	2.531
	Acústico	1.978	0.462	





La variabilidad en los resultados que se observa entre la técnica acústica y el análisis óptico, puede ser atribuida a varios factores, entre los que se pueden mencionar la velocidad de propagación [35] ya que durante la medición acústica se utilizó una velocidad promedio y además la deformación presenta una variación debido a que el porcentaje de humedad absorbida presenta a su vez una variación experimental.

Otro factor es la disipación de la energía de la señal acústica al propagarse a lo largo de la muestra, esto ocurre cuando se incrementa la distancia de la falla al transductor [52].

El método de emisión acústica con la ayuda de métodos micromecánicos [53] puede ser otra técnica para predecir la adhesión interfacial, los modos y mecanismos de falla en materiales compuestos



#### IV. CONCLUSIONES

1. La resistencia a la tensión de la fibra de carbón sin tratamiento aumenta cuando disminuye la longitud de prueba. El módulo elástico y la deformación a la ruptura no presentan diferencia significativa.
2. La resistencia y el módulo elástico a tensión de la fibra tratada con ácido nítrico no presentan cambios por la acción de este tratamiento.
3. La resistencia a la tensión y el módulo elástico de la resina epóxica mostraron una disminución hasta el 1.6% en el contenido de humedad absorbida.
4. El módulo de almacenamiento y la temperatura de transición vítrea mostraron una disminución en las pruebas dinámico-mecánicas con la humedad absorbida.
5. De los tratamientos con silano realizados a la fibra de carbón, el IM7 + HNO<sub>3</sub> + Silano mejoró la adhesión interfacial en el material compuesto fibra-matriz, mostrando longitudes críticas más pequeñas.
6. El módulo cortante de la matriz y el esfuerzo cortante interfacial disminuyen cuando aumenta la humedad absorbida.
7. Las fibras de carbón mostraron diferentes actividades fotoelásticas cuya intensidad fue mayor en la fibra lavada con ácido nítrico y tratada con silano.
8. El método óptico demostró que las fibras de carbón tratadas con silano presentan mejores propiedades de adhesión ya que la disminución de la resistencia cortante interfacial se estabiliza alcanzando un valor máximo.



9. La velocidad de propagación de la señal acústica en la resina, disminuyó con la presencia de humedad en la matriz.
10. El método de emisión acústica condujo al mismo comportamiento de la longitud crítica que el observado en el método óptico; en ambos métodos se observa una disminución de la longitud crítica en las fibras de carbón tratadas con silano.
11. El método de emisión acústica muestra el mismo comportamiento al observado por el método óptico en la resistencia cortante interfacial, en ambos métodos se puede concluir que las fibras tratadas con silano presentan mejores propiedades interfaciales.
12. Los valores de longitud crítica mostraron poca variación y las tendencias obtenidas por los métodos ópticos y acústicos fueron similares.
13. La confiabilidad de la técnica de emisión acústica para determinar las longitudes críticas en pruebas de fragmentación con una sola fibra, fue demostrada al comparar los resultados del esfuerzo cortante interfacial por emisión acústica y óptica. Esta última es una técnica tediosa, que requiere de mucho tiempo y trabajo, y además requiere que la matriz sea transparente. La técnica de emisión acústica puede ser utilizada con fibras embebidas en matrices no transparentes, como los metales, cerámicos y algunas matrices poliméricas, así como también puede ser utilizada donde las rupturas de las fibras son difíciles de visualizar.



## Anexo I

### Diagrama de flujo del cálculo de la distribución de fragmentos con el método acústico.

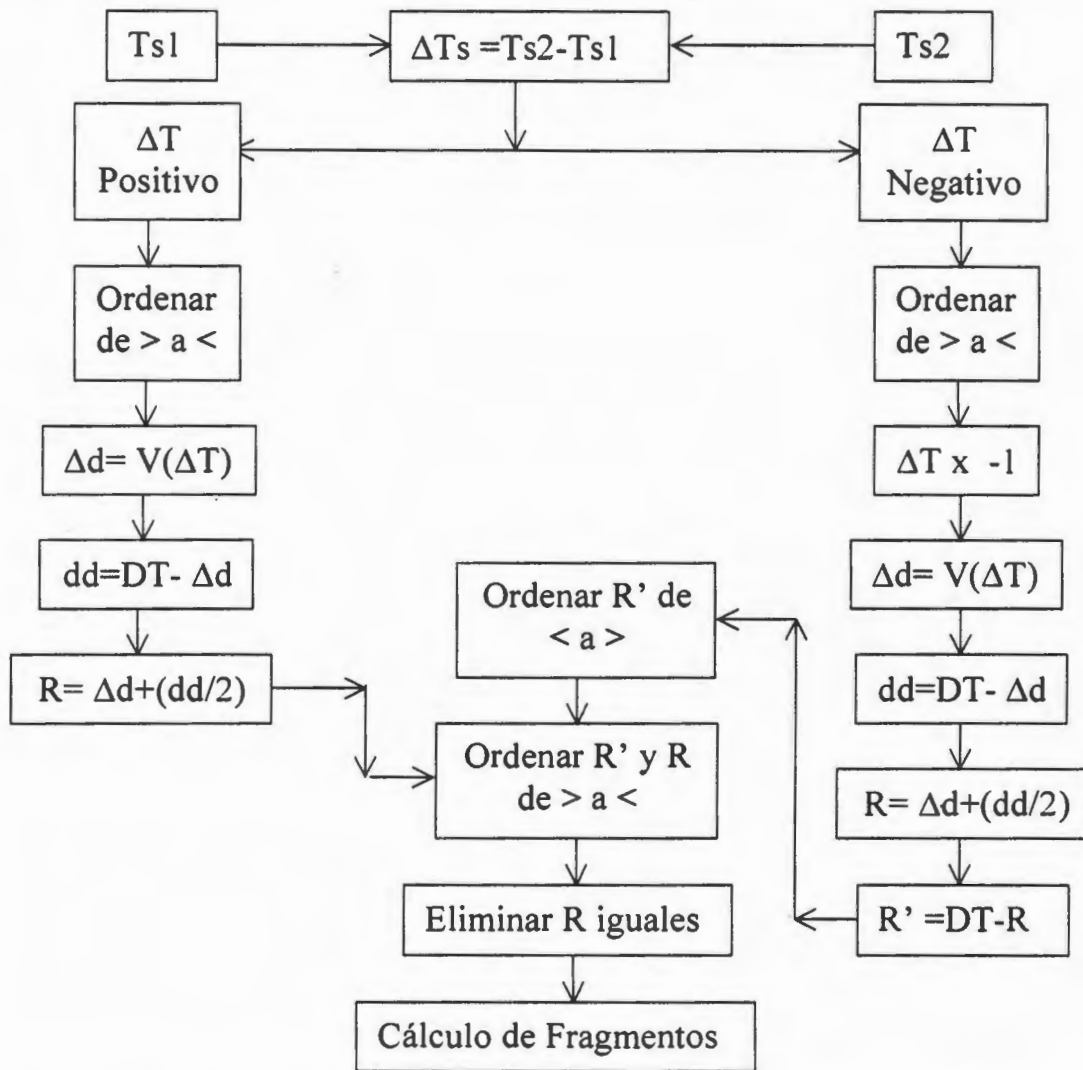


Figura 3.1, Diagrama de flujo para el cálculo de la distribución de fragmentos con el método acústico.

**Donde:** Ts1.- Tiempo del sensor 1, Ts2.- Tiempo del sensor 2,  $\Delta T_s$ .- Diferencial de tiempo entre los sensores,  $\Delta T$ .- Diferencial de tiempo,  $\Delta d$ .- Distancia, V.- Velocidad, dd.- Dos veces la distancia de la ruptura al sensor, DT.- Deformación total, R.- Ruptura al sensor 1, R'.- Ruptura al sensor 2.





## V. REFERENCIAS.

1. G. Z. Xiao, M.E.R. Shanahan, "Water Absorption and Desorption in an Epoxy Resin with Degradation", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 35, 2659-2670 (1997).
2. D. P., Pomies, F. y Carlsson, L.A., "Influence of Water and Accelerated Aging on the Shear and Fracture Properties of Glass/Epoxy", *J. Appl. Compos. Mater.*, Vol. 3, 71-80, (1996).
3. Adams, D.F., "A Micromechanics Analysis of the Influence of the Interface on the Performance of Polymer Matrix Composites", Proc. Of the American Society for Composites, 1st. Tech. Conf., Oct. 7-9, 1986, Dayton, OH, Technomic, 207.
4. A. Chateauminois, B. Chabert, J. P. Soulier, y L. Vincent, "Dynamic Mechanical Analysis of Epoxy Composites Plasticized by Water :Artifact and Reality", *Polymer Composites*, Vol 16, 288-296, (1995).
5. C. L. Soles, F. T. Chang, D. W. Gidley, A. F. Yee, "Contributions of the nanovoid Structure to the Kinetics of Moisture Transport in Epoxy Resins", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol 38, 776-791 (2000).
6. Drzal, L.T., Rich, M.J. y Koenig, M.F. "Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: III. The effect of Hydrothermal Exposure", *Adhesion*, Vol., 18, 49-56, (1985).
7. D. D. L. Chung, "Carbon Fiber Composites", Butterworth-Heinemann a member of the Reed Elsevier group, United States of America, (1994).



8. L. G. Tang y J. L. Kardos, "A Review of Methods for Improving the Interfacial Adhesion Between Carbon Fiber and Polymer Matrix", *Polymer Composites*, Vol. 18, 100-113, (1997).
9. F. W. Billmeyer, Jr., "Textbook of polymer science", Second edition, John Wiley y Sons, Inc., New York, (1971).
10. J. H. Du Bois, F. W. John, "Plastics", Sixth edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1981).
11. L. Hollaway, "Handbook of polymer composites for engineers", Woodhead publishing limited, Cambridge England, (1994).
12. C. Maggana, P. Pissis, "Water Sorption and Diffusion Studies in an Epoxy Resin System", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 37, 1165-1182 (1999).
13. C. L. Soles, A. F. Yee, "A Discussion of the Molecular Mechanisms of Moisture Transport in Epoxy Resins", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 38, 792-802 (2000).
14. A. A. Méndez Chí, "Mejoramiento de las propiedades interfaciales de un material compuesto celulosa-poliestireno por medio de tratamientos de plasma", Tesis de licenciatura, Mérida Yucatán, Instituto Tecnológico de Mérida, (2000).
15. Bernardo Herrera J., "Caracterización interfacial del compuesto celulosa-poliestireno por la técnica de microenlace", Tesis de licenciatura, Mérida Yucatán, Instituto Tecnológico de Mérida, 1998, 15-19.
16. E. P. Plueddeman, "Silane Coupling Agents", Second Edition, Plenum Press, New York, (1982).



17. J. D. Miller, Ka-Pi Hoh, H. Hishida, "Studies of the simulation of silane coupling agent structures on particulate fillers; the pH effect", *Polymer Composite*, Vol. 5, 18-28, (1984).
18. S. Luo, J. Leisen, C. P. Wong, "Study on Mobility of Water and Polymer Chain in Epoxy and Its Influence on adhesion", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, 1-8, (2002).
19. G. A. Luoma, y R. D. Rowland, "Environmental Degradation of an Epoxy Resin Matrix", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 32, 5777-5790, (1986).
20. A. G. Andreopoulos, P. A. Tarantili, "Water Sorption Characteristics of Epoxy Resin-UHMPE Fibers Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 70, 747-755, (1998).
21. C. L. Soles, F. T. Chang, B. A. Bolan, H. A. Hristov, D. W. Gidley, A. F. Yee, "Contributions of the Nanovoid Structure to the Moisture Absorption Properties of Epoxy Resins", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol 36, 3035-3048 (1998).
22. P.J. Herrera-Franco y L.T. Drzal, "Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites", *Composites journal*, UK, vol. 23, 2-10, (1992).
23. Pedro J. Herrera-Franco, Venkatesh Rao, y Lawrence T. Drzal, "Bond Strength Measurement in Composites Analysis of Experimental Techniques", *Composites Engineering*, Vol.2, 31-45, (1992).
24. A. N. Natrevali and P. Schwartz, and S.L. Phoenix, "Study of Interfaces of High-Performance Glass Fibers and DGEBA-based Epoxy Resin Using Single-Fiber-Composite Test", *Polymer Composites*, Vol. 10, 385-388, (1989).



25. E. V. Pisanova, S. F. Zhandarov, y V. A. Dovgyalo, "Interfacial Adhesion and Failure Modes in Single Filament Thermoplastic Composites", *Polymer Composites*, Vol. 15, 147-155, (1994).
26. J. M. Whitney, y L. T. Drzal, "Axisymmetric Stress Distribution Around an Isolated Fiber Fragment", *Toughened Composites*, ASTM STP 937, Norman J. Johnston, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 179-196, (1987).
27. L. T. Drzal, M. J. Rich, J. D. Camping, W. J. Park, "Interfacial Shear Strength and Failure Mechanisms in Graphite Fiber Composites", 35th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/composites Institute, The society of the Plastics Industry, Inc, Ohio, 1-7, (1980).
28. C. J. Spragg, y L. T. Drzal, "Fiber, matrix, and Interface Properties", ASTM STP 1290, (1994).
29. V. Rao, y L. T. Drzal, "The Dependence of Interfacial Shear Strength on Matrix and Interphase Properties", *Polymer Composites*, Vol. 12, 48-56, (1991).
30. K. P. Menard, "Dynamic mechanical analysis", CRC press, New York, (1999).
31. T. Murayama, "Dynamic mechanical analysis of polymeric materials", *Elsevier Scientific*, Amsterdam – Oxford – New York, (1978).
32. J. M. Park, E. M. Chong, Dong-Jin Yoon, y Joon-Hyun Lee, "Interfacial Properties of Two SIC Fiber-Reinforced Polycarbonate Composites Using the Fragmentation Test and Acoustic Emission", *Polymer Composites*, Vol. 19, 747-758, (1998).





- 33.L. E. Nielsen, R. F. Landel, "Mechanical properties of polymers and composites", Second edition, revised y expanded, Marcel Dekker, Inc., New York, (1994).
- 34.A. N. Netravali, Z.-F. Li, W. H. Sachse, y H. F. Wu, "Acoustic emission Coupled Single-Fiber-Composite Technique (SFC/AE) for the Measurement of Interfacial Shear Strength of High Performance Fibers in Epoxy", 3th Conference on Advanced Engineering Fibers and Textile Structure for Composites, NASA Conference Publication 3082, J. D. Buckley, Ed., Hampton, VA, 375-381(1990).
- 35.A. N. Netravali, L. T. T. Topoleski, W. H. Sachse, and S. L. Phoenix, "An Acoustic Emission Technique for Measuring Fiber Fragment Length Distributions in the Single-Fiber- Composite Test", *Composites Science and Technology*, Vol.35, 13-29, (1989).
- 36.M.C. A. Valadez González, "Efecto del tratamiento superficial de fibras de henequén sobre la resistencia interfacial fibra-matriz y en las propiedades efectivas de materiales compuestos termoplásticos", Tesis de doctorado, México, D.F., Universidad Autónoma Metropolitana, (1999).
- 37."Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions", ASTM Designation E 104-85, 32-34, (1985).
- 38."Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions", American Society for Testing Materials, 1916 Race ST., Philadelphia 3, PA.,Book of ASTM Standards, Part 6.
- 39.J. Mijovic, y King-Fu Lin, "The Effect of Hygrothermal Fatigue on Physical/ Mechanical Properties and Morphology of Neat Epoxy Resin



- and Graphite/Epoxy Composite”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 30, 2527-2549, (1985).
- 40.M. R. Vanlandingham, R. F. Eduljee, J. W. Gillespie, JR., “Moisture Diffusion in Epoxy Systems”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, 787-798, (1999).
- 41.“Standard Test Method for Tensile Strength and Young’s Modulus for High-Modulus Single-filament Materials”, Book of ASTM Standards, 181-187, Philadelphia, (1982).
- 42.W.A. Curtin, “Determining Fiber Strength vs. Gage Length”, *Polymer Composites*, Vol 15, 474-478, (1994).
- 43.O.P. Bahl, R. B. Mathur, y T. L. Dhani, “Effects of Surface Treatment on the Mechanical Properties of Carbon Fibers”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 24, 455-459, (1984).
- 44.G. Z. Xiao, M. E. R. Shanahan, “Irreversible Effects of Hygrothermal Aging on DGEBA/DDA Epoxy Resin”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 69, 363-369, (1998).
- 45.M. G. Lu, M. J. Shim, S.W. Kim, “Effects of moisture on Properties of Epoxy Molding Compounds”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, 2253-2259, (2001).
- 46.P. Nogueira, C. Ramirez, A. Torres, M. J. Abad, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, L. Barral, “Effect of Water Sorption on the Structure and Mechanical Properties of an Epoxy Resin System”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, 71-80, (2001).
- 47.Z. A. Mohd Ishak, y J.P. Berry, “Effect of Moisture Absorption on the Dynamic Mechanical Properties of Short Carbon Fiber Reinforced Nylon 6,6”, *Polymer Composites*, Vol 15, (1994).



- 48.F. Lanza, "Statistical Evaluation of the Strength of Composite Materials", Joint Research Centre, Materials Science Division, Ispra Establishment, Italy, 235-245.
- 49.B. W. Kim, y J. A. Nairn, "Experimental Verification of the Effects of Friction and Residual Stress on the Analysis of Interfacial Debonding and Toughness in Single Fiber Composites", *J. Materials Science*, submitted (2002).
- 50.A. N. Netravali, Z.-F. Li, W. Sachse, "Determination of fiber/matrix interfacial shear strength by an acoustic emission technique", *Journal of Materials Science*, Vol. 26, 6631-6638, (1991).
- 51.L. T. Drzal, y P. J. Herrera-Franco, "Composite Fiber-Matrix Bond Tests", Engineered Materials Handbook, Volume 3: Adhesives and Sealants, ASM International, United States of America, (1991).
- 52.M. Giordano, A. Calabro, C. Esposito, C. Salucci, y L. Nicolais, "Analysis of Acoustic Emission Signals Resulting From Fiber Breakage in Single Fiber Composites", *Polymer Composites*, Vol. 20, No. 6, 758-770, (1999).
- 53.Sang-Il lee, Joung-Man Park, Dong-Woo Shin, y Dong-Jin Yoon, "Interfacial Properties of Glass Fiber/Brittle-Ductile Dual-Matrix Composites Using Micromechanical Techniques and Acoustic Emission", *Polymer Composites*, Vol. 20, 19-28, (1999).

