



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.  
Posgrado en Materiales Poliméricos

**ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA MODIFICACIÓN  
INTERFACIAL FIBRA-MATRIZ CON NANOPLAQUETAS  
DE GRAFENO DE UN LAMINADO MULTIESCALA A BASE  
DE FIBRA DE CARBONO-RESINA EPÓXICA EN LAS  
PROPIEDADES MECÁNICAS Y EN SU APLICACIÓN EN  
UNA UNIÓN MECÁNICA**

Tesis que presenta

M.C. ABAD ARCOS ALOMÍA

En opción al título de

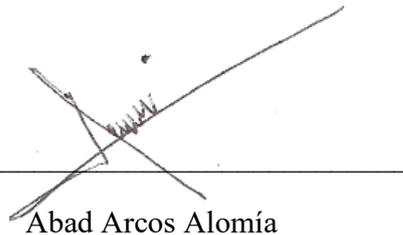
DOCTOR EN CIENCIAS  
(MATERIALES POLIMÉRICOS)

Mérida, Yucatán, México, Enero 2021

Mérida, Yucatán, México, a Enero 2021

## **DECLARACIÓN DE PROPIEDAD**

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el periodo que se me asignó para desarrollar mi trabajo de investigación de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la ley Federal de Derechos de Autor y la Ley Federal de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por los dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Abad Arcos Alomía



## **RECONOCIMIENTO**

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Abad Arcos Alomía** titulado “**Análisis del efecto de la modificación interfacial fibra-matriz con nanoplaquetas de un laminado multiescala a base de fibra de carbono-resina epóxica en las propiedades mecánicas y en su aplicación en una unión mecánica**”, fue realizado en la Unidad de Materiales, línea de investigación de Materiales Compuestos y Nanomateriales, del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., bajo la dirección del **Dr. Pedro Jesús Herrera Franco**, y pertenece al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

**Atentamente**



---

**Dra. Cecilia Hernández Zepeda**  
**Directora de Docencia**

Mérida, Yucatán, México, a 14 de enero de 2021.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada con número (CVU/Becario): 447815/271201.

De igual forma le doy su reconocimiento al proyecto del cual se recibió financiamiento “Efecto de la Nano-Estructura en la Durabilidad de Materiales Híbridos Avanzados Sometidos a Intemperismo Acelerado y Fatiga Mecánica”, CB-2012-01, Clave 183418

Agradezco a mi asesor Dr. Pedro Jesús Herrera Franco por su invaluable apoyo académico, dedicación y confianza durante mi estancia en el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY).

Al igual agradezco al Dr. Alex Valadez González por sus grandes aportes, discusiones y consejos en el desarrollo de este trabajo doctoral.

Un agradecimiento al Dr. Emmanuel Alejandro Flores Johnson y al Dr. José Manuel Vázquez Rodríguez por sus aportes y comentarios que mejoraron este trabajo de investigación. También agradezco al Dr. Rolando Carlos Ríos Soberanis por facilitar el equipo de emisión acústica.

Un agradecimiento sincero a los técnicos de laboratorio del CICY: Javier Cauich Cupul y María Verónica Moreno Chulim, por sus apoyos y asistencias técnicas en la realización de los experimentos de caracterización de este trabajo. También a mi compañero Roberto por su ayuda en el manejo del equipo de emisión acústica.

Así también agradecer al personal del Centro de Investigaciones Científica de Yucatán que han contribuido de forma indirecta en la realización de este proyecto de investigación.

Finalmente, un enorme y especial agradecimiento a mis Padres y Hermanas por su cariño, motivación e incansable apoyo durante el proceso de realización de este trabajo de investigación.

## TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS .....	v
LISTA DE FIGURAS .....	vi
RESUMEN .....	x
ABSTRACT .....	xi
INTRODUCCIÓN.....	1
JUSTIFICACIÓN .....	2
OBJETIVO .....	6
HIPÓTESIS .....	7
CAPITULO I.....	8
ANTECEDENTES .....	8
1.1. Grafeno .....	8
1.1.1. Funcionalización del Grafeno.....	10
1.2. Materiales Compuestos.....	11
1.2.1. Laminados .....	14
1.2.2. Concentración de Esfuerzos en Materiales.....	15
1.2.3. Uniones en Laminados .....	17
1.2.3.1. Tipos de Fallas en Uniones en Materiales Compuestos.....	18
1.2.3.2. Uniones en Materiales Multiescala.....	20
1.1. Principios Básicos de Moiré .....	22
1.1.1. Interferometría de Moiré .....	23
CAPITULO II.....	27
MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
2.1. Materiales.....	27
2.2. Corte de Tejido Unidireccional de Fibra de Carbono.....	28

2.3.	Tratamiento del Tejido Unidireccional de Fibra de Carbono .....	28
2.4.	Funcionalización de las Nanoplaquetas de Grafeno .....	29
2.5.	Depósito del Grafeno en la Fibra de Carbono .....	30
2.6.	Caracterización Físicoquímica.....	30
2.6.1.	Morfología de la Fibra, las Nanoplaquetas y Perfil de Fractura del Material Compuesto después de las Pruebas Mecánicas .....	31
2.6.2.	Espectroscopia FTIR-ATR.....	31
2.6.3.	Observación del Recubrimiento de las Fibras de Carbono.....	31
2.6.4.	Medición de la rugosidad por Microscopia de Fuerza Atómica.....	32
2.7.	Elaboración del Laminado .....	32
2.7.1.	Laminación Húmeda en Bolsa de Vacío (Wet lay-up vacuum bagging) .....	32
2.7.2.	Procedimiento de Bolsa de Vacío.....	33
2.8.	Medición de la fracción del Volumen del Material Multiescala.....	34
2.8.1.	Método de Digestión de la Matriz .....	35
2.8.2.	Cálculo de la fracción de Volumen de la Fibra .....	36
2.8.3.	Determinación del Contenido de Espacio Vacío del Material Compuesto.....	36
2.9.	Caracterización del material compuesto multiescala.....	37
2.9.1.	Obtención de las Probetas para la Caracterización Mecánica y Moiré.....	38
2.9.2.	Preparación de las Probetas para Tensión .....	39
2.9.3.	Preparación de las Probetas para Compresión.....	40
2.9.4.	Preparación de las Probetas para Cortante .....	41
2.9.5.	Preparación de las Probetas para Resistencia en la Unión .....	42
2.9.6.	Colocación y Preparación de Galgas Extensiométricas para Medición del Módulo Elástico y Módulo Cortante.....	43
2.9.7.	Caracterización Mecánica del Laminado .....	44

2.9.8.	Monitoreo por Emisión Acústica de Pruebas de Tensión y Resistencia al Aplastamiento.....	46
2.10.	Distribución de Esfuerzos en el Laminado Multiescala.....	46
2.10.1.	Preparación del Molde para la Rejilla de Moiré.....	47
2.10.2.	Preparación de la Probeta para Moiré.....	48
2.10.3.	Interferometría de Moiré .....	49
10	CAPITULO III .....	51
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	51
3.1.	Caracterización de la Fibra de Carbono y Nanoplaquetas de Grafeno .....	51
3.1.1.	Morfología de la Superficie de la Fibra de Carbono y Nanoplaquetas de Grafeno.....	51
3.1.2.	Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) para la Fibra de Carbono y las Nanoplaquetas de Grafeno .....	53
3.1.3.	Espectros de Transmisión de Infrarrojo de nanoplaquetas de grafeno y fibra de carbono.. .....	55
3.2.	Porcentaje de Volumen de Fibra y Vacío.....	56
3.3.	Imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido y Microscopio de Fuerza Atómica para el Recubrimiento de la Fibra de Carbono.....	57
3.4.	Imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido para Fractura del Laminado en Tensión y en la Unión Mecánica .....	59
3.5.	Propiedades Mecánicas en el Plano y Análisis de Emisión Acústica.....	63
3.5.1.	Propiedades de Tensión.....	63
3.5.2.	Propiedades de Compresión.....	67
3.5.3.	Propiedades de Cortante .....	69
3.5.4.	Prueba de Unión Mecánica .....	70
3.6.	Resultados Experimentales de Interferometría de Moiré en las Proximidades del Orificio en una Unión Mecánica.....	76

CONCLUSIONES.....	88
BIBLIOGRAFÍA.....	90

## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Valores de densidad .....	37
Tabla 3.1. Valores de EDS para los diferentes materiales.....	55
Tabla 3.2. Porcentajes de fracción de volumen y porcentaje de vacío en los laminados de material compuesto fabricados. ....	57
Tabla 3.3. Área superficial y Rugosidad máxima de los tratamientos. ....	58
Tabla 3.4. Valores obtenidos del Ensayo a Tensión con desviación estándar.....	64
Tabla 3.5. Resumen de datos de la prueba mecánica de unión cargada con un pasador. ....	72

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Nanoestructuras de carbono que surgen de una lámina de grafeno [18].....	9
Figura 1.2. Representación esquemática de los materiales compuestos laminados [47]. ....	12
Figura 1.3. Porcentaje en peso de los componentes del caza F/A 18C y F/A 18E.....	13
Figura 1.4. Secuencia de laminación (Lay-ups) lamina y laminado .....	15
Figura 1.5. Concentración de esfuerzos en un material fotoelástico. ....	16
Figura 1.6. Diferentes tipos de fallas en uniones [48].....	20
Figura 1.7. a) Patrón de Moiré formado por carga de compresión en un orificio utilizando un pasador para determinar desplazamientos en la dirección vertical [62], b) esquema del equipo utilizado para realizar la técnica de Moiré (LS=láser, BE= Objetivo, L= Colimador, CL= Lente cámara).....	23
Figura 2.1. Colocación del tejido de carbono en la criba para su oxidación. ....	28
Figura 2.2. Proceso esquemático de a) oxidación de la fibra de carbono, b) funcionalización de nanoplaquetas de grafeno, c) incorporación de solución de nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas y d) disposición del laminado.....	29
Figura 2.3. a) colocación de la película de desmolde en el vidrio de 30 cm X 30 cm, b) bolsa de vacío con la cinta, c) colocación de todas las partes que conforman la técnica, d) formación de la bolsa de vacío alrededor, e) Conexión de la bolsa de vacío hacia la bomba y f) vacío alcanzado.....	34
Figura 2.4. a) Muestra para procedimiento de digestión, b) procedimiento de digestión y c) lavado de las fibras en el vaso de sinterizado.....	36
Figura 2.5. a) Cortes para las diferentes probetas de las pruebas mecánicas con dimensiones especificadas por los estándares de prueba, b) equipo de corte con disco de diamante (con depósito de refrigerante).....	38
Figura 2.6. Probetas de tensión y geometría de los tabs. ....	39
Figura 2.7. Probetas de compresión.....	40
Figura 2.8. Probetas de cortante.....	41
Figura 2.9. Probetas de unión mecánica. ....	42
Figura 2.10. Imagen de a) Galga biaxial para tensión y b) galga de 45° para cortante.....	43

Figura 2.11. Imágenes de a) probeta de tensión y b) probeta de cortante con las galgas extensiométricas. ....	44
Figura 2.12. a) Prueba de tensión con extensómetro, b) Prueba de compresión, cortante y de resistencia en la unión y c) Equipo de medición mediante galgas extensiométricas.....	45
Figura 2.13. Esquema de la técnica Hsu-Nielsen. ....	46
Figura 2.14. a) proceso de replicación de la rejilla, b) imagen del molde maestro de la rejilla de difracción, c) molde que se obtuvo de silicón y d) molde de silicón con la deposición del material reflectivo.....	47
Figura 2.15. Imágenes de a) procedimiento de depositar la rejilla en la probeta y b) probeta con la rejilla colocada para realizar Moiré interferométrico. ....	49
Figura 2.16. (a) Esquema del equipo utilizado para realizar la técnica de Moiré Interferométrico de luz láser; (b) Esquema de los haces de luz láser incidentes y difractados de la rejilla de difracción en el espécimen para determinación de $\epsilon_x$ ; (c) Esquema de los haces de luz láser incidentes y difractados de la rejilla de difracción en el espécimen para determinación de $\epsilon_y$ ; .....	50
Figura 3.1. Imágenes de MEB de las nanoplaquetas de grafeno con el tratamiento de 3-glicidoxipropiltrimetoxi-silano y fibra de carbono con el tratamiento con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> : a) nanoplaquetas de grafeno prístina, b) nanoplaquetas de grafeno silanizadas, c) fibra de carbono prístina, d) fibra oxidada.....	52
Figura 3.2. Relación de porcentaje en masa de O/C entre los materiales prístinos y sus tratamientos a) fibra de carbono y b) nanoplaquetas de grafeno.....	53
Figura 3.3. Espectrogramas de EDS con su respectiva área de muestreo para a) fibra prístina, b) fibra oxidada, c) nanoplaquetas de grafeno prístina y c) nanoplaquetas de grafeno silanizadas. ....	54
Figura 3.4. Espectros de FTIR de a) nanoplaquetas de grafeno y b) fibra de carbono. ....	56
Figura 3.5. Imágenes MEB de a) fibra de carbono oxidada, b) recubrimiento con resina, c)–d) fibra de carbono recubierta con resina-nPG-GPTMS al 0.1% y e)-f) fibra de carbono recubierta con resina-nPG-GPTMS al 0.25%.....	58
Figura 3.6. Topografía de MFA de a) fibra recubierta con resina, b) 0.1% de nPG-GPTMS, c) 0.25% de nPG-GPTMS. ....	59

Figura 3.7. Imágenes de MEB de la fractura del ensayo de tensión a) solo resina, b) con 0.1% de nPG-GPTMS y c) con 0.25% de nPG-GPTMS. ....	60
Figura 3.8. Imágenes de MEB de la fractura en las probetas de unión mecánica del material compuesto después de la prueba a diferentes magnificaciones: a) solo resina, b) con 0.1% de nPG-GTMPS y c) con 0.25% de nPG-GPTMS. ....	62
Figura 3.9. Imágenes de MEB de fractura de las probetas de unión mecánica en el orificio del material compuesto después de la prueba: a) solo resina, b) con 0.1% de nPG-GTMPS y c) con 0.25% de nPG-GPTMS. ....	63
Figura 3.10. Ensayo a tensión del laminado, a) curva de esfuerzo-deformación característica de laminados, b) gráfica de resistencia máxima, c) gráfica del módulo elástico y d) gráfica de deformación todas las gráficas presentan sus barras de desviación estándar.....	65
Figura 3.11. Esfuerzo-deformación en ensayo a tensión asociado a los eventos de emisión acústica a) para el laminado sin nPG-GPTMS, b) laminado con 0.1% de nPG-GPTMS, c) laminado con 0.25% de nPG-GPTMS e d) histograma de la amplitud en relación al número de eventos para cada tipo de laminado de acuerdo a los incisos mostrados.....	66
Figura 3.12. Ensayo a compresión del laminado, a) gráfica de resistencia máxima y b) gráfica de deformación. ....	68
Figura 3.13. Ensayo a cortante del laminado, a) curva de fuerza-desplazamiento característica de laminados de carbono y b) resistencia máxima a cortante.....	70
Figura 3.14. Imágenes de a) resistencia para fallo por tensión neta, b) resistencia para fallo por cortante, c) resistencia de aplastamiento máxima en la unión y d) curva de fuerza-desplazamiento característica para ensayos de aplastamiento en laminados de carbono. ....	71
Figura 3.15. Esfuerzo de aplastamiento-deformación en ensayo a tensión asociado a los eventos de emisión acústica a) para el laminado sin nPG-GPTMS, b) laminado con 0.1% de nPG-GPTMS, c) laminado con 0.25% de nPG-GPTMS e d) histograma de la amplitud en relación al número de eventos para cada tipo de laminado de acuerdo a los incisos. ....	74
Figura 3.16. Fotografías del patrón de Moiré (sin carga a la izquierda y con carga a la derecha) mostrando desplazamientos perpendiculares a la línea de carga para 40 Kgf para los diferentes tratamientos a) solo resina, b) con 0.1% nPG-GPTMS y 0.25% nPG-GPTMS. ....	77

Figura 3.17. Fotografías del patrón de Moiré (sin carga a la izquierda y con carga a la derecha) mostrando desplazamientos paralelos a la línea de carga para 40 Kgf para los diferentes tratamientos a) solo resina, b) con 0.1% nPG-GPTMS y 0.25% nPG-GPTMS. ..	79
Figura 3.18. Deformación perpendicular a la carga al eje ( $\epsilon_x$ ) a lo largo de varias líneas en la zona de aplastamiento en la proximidad del orificio en el cuarto cuadrante de los ejes cartesianos como se muestra en la figura de la unión mecánica para los diferentes tratamientos a) solo resina, b) con 0.1% nPG-GPTMS y 0.25% nPG-GPTMS. ....	81
Figura 3.19. Deformación paralela a la carga al eje ( $\epsilon_x$ ) a lo largo de varias líneas en la zona de aplastamiento en la proximidad del orificio en el cuarto cuadrante de los ejes cartesianos como se muestra en la figura de la unión mecánica para los diferentes tratamientos a) solo resina, b) con 0.1% nPG-GPTMS y 0.25% nPG-GPTMS. ....	83
Figura 3.20. Comparación de las deformaciones entre los tratamientos de solo resina, 0.1% de nPG-GPTMS y 0.25% de nPG-GPTMS en las posiciones indicadas en las gráficas para $\epsilon_x$ a), b) y $\epsilon_y$ c), d).....	85

## RESUMEN

Se investigó el efecto de depositar las nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas con silano en la interface fibra de carbono-matriz epóxica en el comportamiento mecánico y en la distribución de deformación alrededor del orificio de una unión mecánica por medio de pasador en un laminado cuasi-isotrópico. Se realizaron ensayos de caracterización para obtener las propiedades mecánicas a tensión, cortante, compresión y resistencia en la unión con dos diferentes concentraciones de 0.1% y 0.25% de nanoplaquetas de grafeno, además de emisión acústica para comprender el comportamiento del material en la zona elástica. Se utilizó la técnica de Moiré interferométrico para determinar la distribución de las deformaciones alrededor del orificio del laminado en la unión, especialmente en la zona de ligamento sometida a tensión y en la zona de contacto entre pasador y laminado sometida a compresión. Las nanoplaquetas de grafeno ( $< 2 \mu\text{m}$  de ancho) se depositaron en la fibra de carbono mediante una solución. Luego se fabricaron los laminados de nanoplaquetas de grafeno/fibra de carbono/epoxi mediante la técnica de bolsa de vacío. Se estudió la incorporación de nanoplaquetas de grafeno en el compuesto mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA), los resultados mostraron un cambio en la rugosidad de las fibras tratadas. De las imágenes de MEB, se puede apreciar una diferencia sustancial del modo de falla en la interfaz fibra-matriz entre los tratamientos en fallas a tensión y en la prueba de unión mecánica. Los resultados de la caracterización mecánica arrojaron una mejora del 15.26% en la resistencia a la tensión para la concentración de 0.1%, así como del 15.22% para la resistencia a cortante, al igual que 17.3% en la resistencia a la compresión y del 10.83% para la resistencia en la unión mecánica, mientras que las propiedades para la concentración del 0.25% no tuvieron un cambio tan significativo solo en el módulo elástico con un aumento del 10.2% en relación al laminado de solo resina y un aumento del módulo cortante del 29.5% para la concentración de 0.1%. Las pruebas de emisión acústica en la resistencia de aplastamiento mostraron un cambio del modo de inicio de los eventos acústicos en el comportamiento del material con respecto al laminado sin nanoplaquetas de grafeno. Los resultados de Moiré demostraron que la presencia de las nanoplaquetas de grafeno contribuye en una mejora en la distribución de las deformaciones alrededor del orificio.

## ABSTRACT

The effect of the deposition of silane-functionalized graphene nanoplatelets on the carbon fiber-epoxy matrix interface on the mechanical behavior and in the strain distribution around the hole of a mechanical pin-loaded joint in a quasi-isotropic laminate was investigated. Characterization tests were carried out to obtain the mechanical properties in tension, shear, compression and bearing strength with two different concentrations of 0.1% and 0.25% of graphene nanoplatelets, as well as acoustic emission tests to understand the behavior of the material in the elastic zone. The interferometric Moiré technique was used to determine the distribution of the deformations around the hole of the pin-loaded joint, especially in the ligament area, that is, in the area subjected to tension and in the contact area between the pin and the laminate, in others words, the compression zone .Graphene nanoplatelets (<2  $\mu\text{m}$  in wide) were deposited on the carbon fiber by means of a solution. The grapheme nanoplatelets/carbon fiber/epoxy laminates were then fabricated using the vacuum bagging technique. The incorporation of graphene nanoplatelets on the fibers of composite material was studied by means of scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), the results showed a change in the roughness of the treated fibers. From the images of the SEM, a substantial difference can be seen in the failure mode at the fiber-matrix interface between the materials subjected to the different treatments that failed in tension and in the pin-laminate bearing stress test. The results of the mechanical characterization showed an improvement of 15.26% in the tensile strength for the 0.1% concentration, as well as 15.22% for the shear resistance, also 17.3% in the compressive strength and 10.83% for the strength in the mechanical bond, while the properties for the 0.25% concentration did not have such a significant change, only in the elastic modulus with an increase of 10.2% and an increase in shear modulus of 29.5% for the concentration of 0.1% all of the above in relation to the laminate without graphene nanoplatelets. The acoustic emission tests in the bearing strength of the pin-loaded joint showed a change in the mode of initiation of acoustic events in the behavior of the material with respect to the laminate without graphene nanoplatelets. Moiré's results showed that the presence of graphene nanoplatelets contributes to an improvement in the distribution of deformations around the hole.

## INTRODUCCIÓN

El crecimiento en el uso de materiales compuestos reforzados con fibras en diferentes industrias ha llevado a la necesidad de comprender mejor estos tipos de materiales, si bien hay una gran cantidad de conocimientos acerca de la capacidad de carga, tolerancia al daño y la capacidad de reparación de estructuras metálicas, así como información acerca de cómo los compuestos de fibra se comportan bajo las cargas de impacto, todavía falta comprender cómo identificar modos de fallo y qué precauciones de seguridad deben ser tomadas, ya que los materiales compuestos de fibra fallan en diferentes e inusuales maneras que aún no se comprenden totalmente. A pesar de que los materiales compuestos son más adecuados para las técnicas de fabricación integrales, todavía tienen que ser conectados mediante uniones atornilladas o pegadas, esto es uno de los principales impulsores en el mejoramiento del diseño para estructuras de materiales compuestos en términos de resistencia y rigidez de las diferentes partes ya que el bajo grado de cedencia que presentan los materiales compuestos para el alivio de concentración de esfuerzo no se da por deformación plástica, lo cual es importante en las uniones atornilladas y en geometrías complejas. Debido a esto y su correspondiente ventaja por su bajo peso, se requiere el desarrollo de mejoras en los materiales compuestos.

El diseño de estas uniones es más difícil que en las uniones metálicas debido a las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. La distribución de la carga entre los elementos de fijación puede ser más irregular que en las articulaciones metálicas debido a que las concentraciones de esfuerzo alrededor de los orificios no se relajan; por mencionar en las uniones simples que tienen una trayectoria de carga excéntrica en la que se genera una presión de contacto no uniforme debido al tornillo o remache a través del espesor de la lámina se generan tensiones de contacto no uniforme que limita severamente la resistencia de la unión. La parte de la unión en una estructura es crítica ya que una falla en esta puede ocasionar accidentes que pueden ser catastróficos como ejemplo, las uniones presentes en los aviones que cada vez más dependen de materiales compuestos en sus estructuras. Así cualquier mejora, desde el desarrollo de nuevos materiales más eficientes, como un entendimiento más profundo de la distribución de esfuerzos en las geometrías utilizadas, dará lugar a diseños mejorados y un aumento en la eficiencia de la unión.

## JUSTIFICACIÓN

Los materiales compuestos de fibras continuas han tenido un gran desarrollo gracias a su baja densidad y a la alta eficiencia que presenta comparados con otros materiales utilizados normalmente en la industria. Debido a esto han venido ganando un espacio amplio en aplicaciones comerciales, militares y espaciales. Sin embargo, a fin de lograr geometrías y características estructurales específicas, estos elementos estructurales hechos de materiales compuestos generalmente necesitan estar conectados. El diseño de la unión tiene un significado especial en estructuras de materiales compuestos reforzados con fibras por dos razones: (1) las uniones suelen ser los puntos más débiles de una estructura compuesta y (2) los materiales compuestos no poseen la característica de ductilidad como los metales, es decir, su capacidad para redistribuir altos esfuerzos locales por cedencia es muy baja o nula [1]. Dado que las posibles concentraciones de esfuerzos que surgen en las regiones de las uniones, están asociadas con la microestructura del material compuesto, una tarea fundamental está relacionada con el análisis de las características de resistencia para tales sistemas estructurales unidos.

Por ejemplo, los elementos de panel compuesto (laminados) se unen para obtener superficies funcionales específicas en la industria aeroespacial y aplicaciones aeronáuticas; vigas o columnas compuestas están conectadas entre sí para realizar estructuras compuestas en aplicaciones civiles. Los elementos de material compuesto están generalmente unidos por diferentes técnicas de sujeción que distribuyen las cargas de manera más uniforme con el objetivo de reducir la concentración de esfuerzos, resultando en uniones de mayor resistencia a través de uniones atornilladas, unión adhesiva, o por una combinación de ambas [2]. Refiriéndose al caso de laminados unidos mediante uniones atornilladas, la falla bajo cargas de tensión por lo general puede ocurrir en cuatro modos básicos diferentes, por desgarramiento, falla por tensión en la sección neta efectiva, cortante y falla por aplastamiento [3]. Por otra parte, la falla por desgarramiento tiene lugar en laminados que tienen fibras  $0^\circ$  a lo largo de la dirección de la carga [1].

La falla por tensión en la sección neta efectiva, la falla por cortante y el modo de fallo por desgarramiento no son deseables debido a la naturaleza catastrófica de la falla final. En particular, para una distancia final y anchura suficiente en laminados atornillados, se tiene en

general un modo de fallo dominante que consiste en una falla del laminado por compresión local inducida por la tendencia del perno a aplastar el material compuesto, con la ocurrencia local de agrietamientos en la matriz [3]. Por ejemplo, sólo el ala del Airbus 380, se compone de más de 30.000 elementos y alrededor de 750.000 son uniones mecánicas. Las uniones resultan claves dado que representan un punto débil que puede contribuir a la ruptura del elemento, así como incrementar el peso si no se ha realizado un diseño eficiente y, por consiguiente, aumentar el coste de operación de la aeronave [4]. Con todo lo anterior expuesto diversos investigadores reportan metodologías diferentes para mejorar los materiales compuestos en la dirección del espesor; en las que se incluyen los tejidos 3D, puntadas realizadas a través del material compuesto y fijaciones a través de la dirección z (espesor) [5 – 8]. Sin embargo debido a la concentración de esfuerzos que reduce las propiedades mecánicas de los laminados en el plano, daños a las fibras y una elevada pérdida del volumen de la fibra durante la fabricación, el uso de estas metodologías ha decrecido [9].

El uso de materiales compuestos laminados en la industria aeroespacial y la construcción civil es cada vez mayor en las últimas décadas, y dado que una forma común de unión requiere el uso de tornillos, remaches que afectan de manera significativa al material compuesto, se hace imperante encontrar formas de mejorar a los materiales compuestos (laminados). Cuando a un laminado se le realiza una perforación para formar una unión, se induce una concentración de esfuerzos en la vecindad el orificio. Más aún, al realizar la unión mediante un remache, tornillo o pasador se puede ejercer una precarga de compresión en el laminado, así como la inclusión de muescas o filetes en la conformación de las piezas, las cuales también generan concentraciones de esfuerzos, y de aquí la necesidad de mejorar las propiedades mecánicas de los laminados. Ahora, con el empleo de nanorefuerzos en materiales compuestos se ha generado un gran interés por parte de la industria, ya que, por adición de dichos refuerzos, las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas pueden ser mejoradas de diversas maneras.

Los nanorefuerzos exhiben propiedades excelentes como su alta relación de aspecto, módulo de elasticidad superior, área de contacto más alta y bajo costo de fabricación. La incorporación de nanorefuerzos dentro de las formulaciones del sizing ha sido ampliamente utilizada por tres razones; la primera el mejoramiento de la rugosidad de la superficie, la segunda el incremento local del módulo de la interfase, así como la resistencia de la interfase en cortante y la tercera el

uso de los nanorefuerzos como sensores [5]. En el caso de laminados compuestos, el reforzamiento interlaminar ha sido más fácil de lograr que en el interior del laminado y varios estudios han reportado propiedades interfaciales usando nanofibras de carbón y nanotubos de carbono en la interfaz de la lámina de significativos a marginales. Recientes investigaciones muestran que la distribución y transferencia de esfuerzo en la interfase en compuestos de fibra de carbono/resina epóxica fue mejorada por la introducción de una interfase reforzada por óxido de grafeno en la superficie de la fibra por absorción física, durante el procedimiento de mojado de resina.

También encontraron que aquellos compuestos jerárquicos que contiene 0.5 wt% de óxido de grafeno silanizado muestran un incremento del 60% en la resistencia de cortante interfacial y de 19% en la resistencia al cortante interlaminar, 15% en la resistencia a flexión y 16% en el módulo a flexión [6]. Fang et al. [7], mostró que con la adición de 0.6% de nanoplaquetas de grafeno amino-funcionalizadas, el compuesto resultante exhibía una mejora de 93.8% en la tenacidad a la fractura y 91.5% de incremento en la resistencia a la flexión. El uso de grafeno relacionado a materiales para modificar la superficie de los tejidos de fibra de carbono también ha sido reportado en la literatura, [10 – 13]. Los nanotubos de carbono también han sido ampliamente utilizados para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos tales como la resistencia al cortante interlaminar, la tenacidad a la fractura y las propiedades de impacto [8, 14, 15].

Se ha demostrado que la eficiencia de la transferencia del esfuerzo cortante interfacial está altamente influenciado por el tipo de tratamiento superficial utilizado en la fibra para depositar los nanotubos de carbono en la superficie de la fibra de carbono, logrando incrementos mayores al 40% de la resistencia al cortante interfacial cuando las fibras de carbono fueron oxidadas y preimpregnadas con agentes de acoplamiento adecuados [16, 17]. Por lo tanto, los nanorefuerzos de grafeno son más ventajosos que los nanotubos de carbono en la matriz poliméricas y probablemente se utilizaran más ya que estas nanoestructuras ofrecen propiedades mecánicas mejoradas en el material compuesto. Esto se debe a la estructura bidimensional plana y a la relación de aspecto proporcionada en el proceso de carga, lo que permite una mejor transferencia de carga dentro del medio. La mejora de transferencia de carga en la región de la unión se puede realizar mediante la utilización de nanorefuerzos como el grafeno que exhibe en estos tiempos un

gran interés por los investigadores debido a las extraordinarias propiedades que presenta, además son muy escasos los artículos que planteen un estudio con materiales compuestos multiescala con un nanorefuerzo en ensayos entre uniones. De este modo sería interesante estudiar las uniones de estos materiales compuestos multiescala con este nanorefuerzo, así como saber que tanto mejoran las propiedades y como es la distribución de esfuerzos en el material compuesto al ser sometido a esfuerzos normales en el área donde la geometría sufre un cambio brusco y en general en zonas de alta concentración de esfuerzos.

## OBJETIVO

El objetivo general de esta investigación es estudiar la distribución de esfuerzos y deformaciones alrededor del orificio en una unión mecánica de un material compuesto multiescala laminado fabricado a base de resina epóxica y reforzada con fibras de carbón modificada, así como determinar el efecto de la modificación superficial de las fibras de carbono utilizando nanoplaquetas de grafeno en materiales compuestos de matriz epóxica, por medio del método de Moiré interferométrico de luz láser.

### Objetivo Específicos

Los pasos que se llevaron a cabo en esta investigación son los siguientes:

- Modificar las propiedades superficiales de las fibras de carbono mediante oxidación con una solución ácida.
- Modificar las propiedades superficiales de las nanoplaquetas de óxido de grafeno con un agente de acoplamiento del tipo silano.
- Caracterizar física y químicamente a las fibras de carbono y las nanoplaquetas de grafeno.
- Depositar las nanoplaquetas de grafeno tratado en el tejido unidireccional mediante la preparación de una solución.
- Realizar laminados multiescala, con dos diferentes concentraciones de grafeno depositado sobre las fibras de carbón, y determinar sus propiedades mecánicas a tensión, compresión y cortante.
- Realizar pruebas de Emisión Acústica para conocer el comportamiento del material en su zona elástica.
- Preparación de los especímenes para unión mecánica (EUM), con las diferentes concentraciones de grafeno.
- Estudiar la distribución de los esfuerzos y las deformaciones en los EUM sometidos a tensión por medio del método de Moiré interferométrico de luz láser.

## **HIPÓTESIS**

El mejoramiento de las propiedades interfaciales fibra-matriz por medio de la incorporación de nanoplaquetas de grafeno debe contribuir a mejorar la interfase fibra-matriz, lo que llevaría a una mejor transferencia de cargas entre fibra y matriz y a un mejor desempeño de una unión mecánica de un laminado de material compuesto avanzado a base de fibra de carbón y resina epóxica, especialmente a disminuir las componentes de esfuerzos en la dirección fuera del plano y a redistribuir las componentes de esfuerzos de aplastamiento y de cortante en la región cercana al borde del orificio donde hace contacto el laminado con el pasador.

# CAPITULO I

## ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta la información con la cual se sustenta esta investigación y su motivación. Se realizó una revisión bibliográfica relacionada con los materiales compuestos de fibras continuas con nanorefuerzos, como estos ayudan en las propiedades de estos materiales compuestos. Así como la preferencia que está teniendo uno de estos nanorefuerzos gracias a sus sorprendentes propiedades como es el grafeno, los tipos de funcionalizaciones que se le realizan, la forma de depositarse en los materiales compuestos, etc. De igual forma como estos materiales podrían mejorar las propiedades en los materiales compuestos en donde se presentan geometrías más complejas que causan gradientes de esfuerzos elevados, además de técnicas como el interferómetro de Moiré.

### 1.1. Grafeno

El grafeno, se considera la base de todas las formas del grafito [18] como se muestra en la figura 1.1, se ha convertido en uno de los temas más interesantes de la investigación en la última década. Este material de dos dimensiones constituye un nuevo nanocarbono que comprende capas de átomos de carbono dispuestos en anillos de seis átomos. El grafeno es esencialmente una sola capa de grafito en forma de un entrelazado hexagonal de los átomos de carbono unidos en la configuración  $sp^2$ [19]. Todas las distancias interatómicas de carbono-carbono en el grafeno son iguales a 1.42 Å. Las hojuelas de grafito se componen de pilas de láminas de grafeno. También constituye la base de la estructura de los nanotubos de pared simple (SWCNT) y nanotubos de pared múltiple (MWNT). El grafeno fue aislado por primera vez en 2004 por pelado de una capa de grafito en un pedazo de cinta adhesiva y transferida a un sustrato  $SiO_2$  estable. De hecho, en 2010 el premio Nobel de Física fue otorgado Geim y Novoselov por su investigación pionera sobre la estructura y propiedades del grafeno. Es claramente diferente de los nanotubos de carbono (NTC) y los fullerenos, y exponen propiedades únicas que han fascinado a la comunidad científica. Las propiedades importantes del grafeno son: el efecto Hall cuántico a temperatura

ambiente, un efecto ambipolar de campo eléctrico (se puede comportar tanto como semiconductor o semimetal) junto con el transporte de carga, una separación de banda optimizable, y alta elasticidad [18], [20-22].

Aunque se espera que el grafeno sea perfectamente plano, presenta ondulaciones producidas debido a fluctuaciones térmicas. Idealmente el grafeno es un material de una sola capa, pero las muestras de grafeno con dos o más capas están siendo investigadas con el mismo interés. Tres tipos diferentes de grafeno pueden ser definidos: de una sola capa de grafeno (SG), de dos capas de grafeno (BG), y grafeno de pocas-capas (FG, número de capas  $\leq 10$ ) [19].

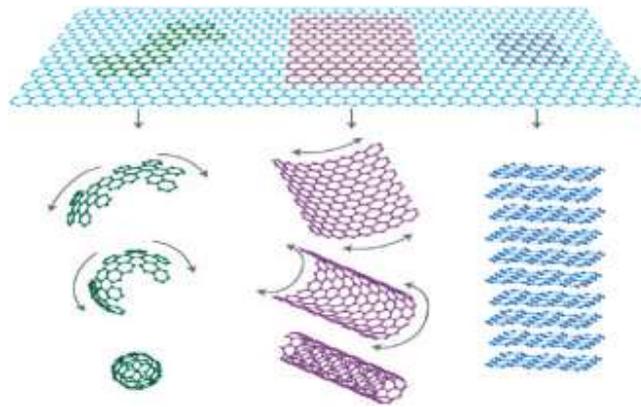


Figura 1.1. Nanoestructuras de carbono que surgen de una lámina de grafeno [18].

A pesar de que el grafeno de una sola capa y de doble capa se obtuvieron por primera vez por exfoliación micro-mecánica, varias estrategias ya han sido desarrolladas para la síntesis de grafeno, como deposición de vapor química, crecimiento epitaxial de grafeno en películas, por apertura de nanotubos de carbono, descarga de arco eléctrico y reducción de óxido de grafeno [23]. Debido a su alta resistencia, buena conductividad y alta estabilidad térmica, el grafeno se incorpora como relleno en materiales compuestos de grafeno-polímero [24].

### 1.1.1. Funcionalización del Grafeno

Los nanotubos de carbono (CNT) se han funcionalizado tanto por tratamientos covalente y no covalente lo que significa que se pueden dispersar o solubilizar en diferentes disolventes. La funcionalización de grafeno se ha llevado a cabo mediante el empleo de estrategias similares [25-30]. El grafeno ha sido incorporado en la matriz utilizando diferentes procesos en su preparación para mejorar la orientación del grafeno en el nanocompuesto, utilizando agentes de acoplamiento para mejorar la interfaz entre el silicón y la matriz epóxica. El grafeno fue anclado en la superficie del silicón obteniendo un incremento del módulo elástico y de flexión [31, 32]. Por ejemplo, Haddon et al han funcionalizado grafeno con grupos con enlaces covalentes. El grafito es tratado con ácidos para obtener óxido de grafeno el cual tiene grupos funcionales OH y COOH en su superficie, luego entonces se deja reaccionar con  $\text{SOCl}_2$  para crear grupos reactivos, con una posterior reacción con una amina alifática de cadena larga dando un derivado de amida, que es soluble en disolventes no polares [33].

Otro método empleado por estos investigadores es el injerto de grupos arilo a través de reacciones de diazotación [34]. Grafeno soluble en capas en THF (tetrahidrofurano) pueden ser generados por la unión covalente de cadenas de alquilo en las capas de grafeno por la reducción de fluoruro de grafito con reactivos de alquil-litio [35]. Tal funcionalización covalente permite la solubilización en disolventes orgánicos, tal como  $\text{CCl}_4$  (cloruro de carbono),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (cloruro de metilo) y THF. Procedimientos similares también han sido empleados por Subrahmanyam [36]. El grafeno puede ser funcionalizado a través de una modificación no covalente sin afectar a su estructura electrónica por envoltura con tenso activos o mediante la interacción de un polímero catiónico [37].

Óxido de grafeno fue preparado por el método de Hummers modificado, el óxido de grafeno obtenido se convierte después en óxido de grafeno carboxilado (GOOH) luego entonces, fue preparado mediante la conjugación de los grupos amino de polietilenamina (PEI) al carboxilo a grupos de GO-COOH utilizando N-etil-N-(3-dimetilaminopropil) carbodiimidacolorhidrato (EDC) como un reactivo de acoplamiento para obtener PEI-GO [38]. El injerto del amino funcionalizado óxido de grafeno directamente sobre la superficie de la fibra de carbono por unión covalente resulto en el incremento de 36.4% de la resistencia interfacial al cortante y de la resistencia al

impacto del 45% [39 – 43]. Todos los intentos puestos en el grafeno y nanotubos de carbono sobre la superficie de las fibras y todos los logros a través de modificaciones fisicoquímicas dieron como resultado el incremento substancial de la resistencia de la interfase fibra–matriz y las propiedades mecánicas elementales tales como tensión, compresión, flexión y tenacidad.

Los nanocompuestos tales como los nanotubos de carbono han sido introducidos en la región de la interfase en la matriz polimérica para reforzar los laminados [44]. Otros informes con nanotubos de carbono y otros nanomateriales se han centrado únicamente en el área interlaminar o en la dispersión de pequeñas cantidades (por volumen) de nanotubos de carbono no alineados dentro de la matriz mediante mezcla u otros métodos de refuerzo intralaminar. Sin embargo, debido a problemas como la aglomeración, la falta de alineación, la mala dispersión y el daño a los CNT durante la mezcla, solo se observaron mejoras marginales en las propiedades mecánicas de los compuestos híbridos cuando los nanotubos se mezclaron en la matriz polimérica [45].

## **1.2. Materiales Compuestos**

Un material compuesto puede ser definido como una combinación de dos o más materiales, los cuales son distintos a una escala física mayor que un  $1\mu\text{m}$  y que están unidos entre sí a nivel atómico o molecular, como resultado tienen mejores propiedades que los materiales individuales [46]. En contraste a las aleaciones metálicas, cada material preserva sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. Los constituyentes principales son un refuerzo y la matriz. Las principales ventajas de los materiales compuestos son su alta resistencia y rigidez, combinada con una baja densidad cuando se comparan con la mayoría de los materiales. La fase dispersa (refuerzo) provee la resistencia y rigidez. En la mayoría de los casos, el refuerzo es más duro, fuerte y rígido que la matriz y es usualmente una fibra o una partícula. Los materiales compuestos de partículas tienden hacer más débiles y menos rígidos que los materiales compuestos de fibras. Una fibra tiene una longitud mucho más grande que su diámetro. El cociente de la longitud entre diámetro de la fibra ( $l/d$ ) es conocido como la relación de aspecto y puede variar considerablemente. Las fibras continuas tienen valores altos de relación de aspecto, mientras las fibras discontinuas tienen pequeños valores de razón de aspecto.

Las fibras continuas presentan una orientación preferencial, mientras que las discontinuas tienen una orientación al azar. Ejemplos de refuerzos continuos incluyen fibra unidireccional, en forma de tela tejida y fibras enrolladas de forma helicoidal, mientras los ejemplos de fibras discontinuas son fibras cortadas y orientadas al azar [47]. La forma más común en que los compuestos con refuerzo de fibras continuas son utilizados en aplicaciones estructurales es llamado laminado el cual está elaborado por un número de láminas delgadas de fibra y matriz apiladas y consolidadas con el espesor deseado [48]. La orientación de la fibra en cada capa, así como la secuencia de apilado de varias capas del laminado del material compuesto pueden ser diseñadas para generar un amplio intervalo de propiedades físicas y mecánicas en los laminados del material compuesto como se muestra en la figura 1.2. Las propiedades del material compuestos están influenciadas por las propiedades de sus constituyentes, de su distribución y la interacción entre ellos. El tamaño, la distribución de tamaños, la forma de la fase del refuerzo y sus propiedades físico-químicas juegan un papel importante en determinar el grado de interacción entre el refuerzo y la matriz [49].



Figura 1.2. Representación esquemática de los materiales compuestos laminados [47].

Las fibras producen compuestos de alta resistencia a causa de sus diámetros pequeños los cuales contienen menos defectos (normalmente defectos en la superficie) comparado con los materiales

producidos en masa. Asimismo, debido a la relación de diámetros pequeños y alta resistencia, las fibras presentan gran flexibilidad por lo que son más utilizados en procesos de fabricación tales como el tejido. La fase continua es la matriz, que es un polímero u otros tipos de materiales. Los polímeros tienen baja resistencia y rigidez, pero la matriz polimérica realiza varias funciones críticas, incluyendo la del mantenimiento de las fibras en la orientación correcta y el espaciamiento al igual que las protege de la abrasión y medio ambiente [50]. En materiales compuestos de matriz polimérica se forma una fuerte unión entre la fibra y la matriz, de modo que la matriz transmite las cargas hacia las fibras a través de esfuerzos de cortante en la interfaz [51, 52]. Por lo tanto, los materiales compuestos de fibras continuas se utilizan donde se requiere una mayor resistencia y rigidez, pero a un peso y costo mayor. Por estas razones, los polímeros reforzados con fibras se han convertido en una clase importante de materiales estructurales y se utilizan como sustitutos para los metales en muchos componentes críticos en el sector aeroespacial, automotriz, y otras industrias. En la figura 1.3 se muestra la importancia de los materiales compuestos para la industria de la aviación [50].

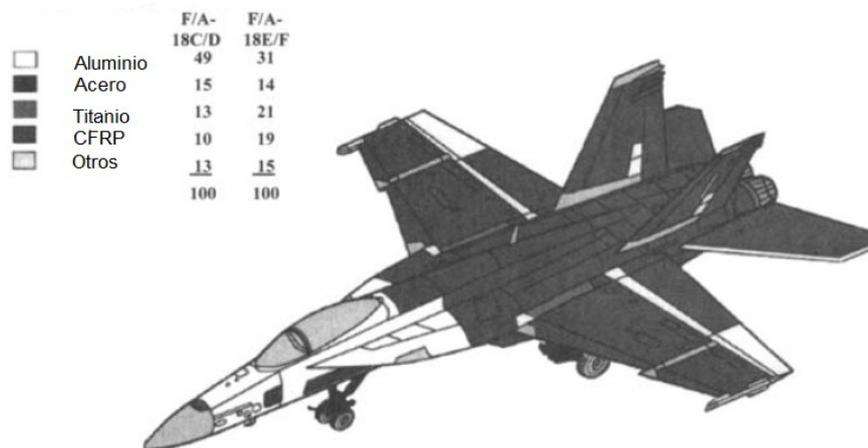


Figura 1.3. Porcentaje en peso de los componentes del caza F/A 18C y F/A 18E.

### 1.2.1. Laminados

Cuando hay una sola capa o un área de descanso en la que todas las capas o capas se apilan en la misma orientación, el lay-up se llama lámina. Cuando las capas se apilan en varios ángulos, el lay-up se llama laminado [48]. Los compuestos de fibra continua son materiales normalmente laminados figura 1.4 en el que las capas individuales, capas o láminas están orientadas en direcciones que mejorará la resistencia en la dirección de la carga primaria. Las láminas unidireccionales ( $0^\circ$ ) son extremadamente fuertes y rígidas en esta dirección. Sin embargo, son muy débiles en la dirección a  $90^\circ$  debido a que la carga debe realizarse por la matriz polimérica que es mucho más débil. Mientras que una fibra de alta resistencia puede tener una resistencia a la tensión de 3500 MPa (500 ksi) o más, una matriz polimérica típica normalmente tiene una resistencia a la tensión de sólo 35 a 70 MPa (5 a 10 ksi) [49]. La tensión longitudinal y compresión son cargas que son soportadas por las fibras, mientras que la matriz distribuye las cargas a través de las fibras y las estabiliza, además les impide el pandeo en compresión. La matriz también es el principal soporte de carga para cortante interlaminar (es decir, el esfuerzo cortante entre las capas) y transversal ( $90^\circ$ ) de tensión. Los papeles relativos de la fibra y la matriz determinan sus propiedades mecánicas.

Debido a que la orientación de las fibras afecta directamente a las propiedades mecánicas, parece lógico orientar la mayoría de las capas como sea posible en la dirección principal de transferencia de carga. Si bien este enfoque puede funcionar para algunas estructuras, por lo general para equilibrar la capacidad de transferencia de carga es necesario un número de direcciones diferentes, tales como las direcciones  $0^\circ$ ,  $+45^\circ$ ,  $-45^\circ$ , y  $90^\circ$ . Un laminado equilibrado que tiene el mismo número de capas en el  $0^\circ$ ,  $+45^\circ$ ,  $-45^\circ$  y  $90^\circ$  grados de dirección se denomina laminado cuasi-isotrópico, ya que lleva cargas iguales en las cuatro direcciones [48].

En los laminados se ha intentado mejorar sus propiedades depositando nanorefuerzos entre la matriz y la fibra (en la interfase) se ha depositado nanoplaquetas de grafeno en laminados de fibra de vidrio los cuales han presentado un aumento del 29% de la resistencia a la flexión y un 25% de resistencia a la fractura [43]. Estas mejoras también se notan en materiales de fibra de carbono al mismo tiempo que presenta una mejora en sus propiedades eléctricas [53].

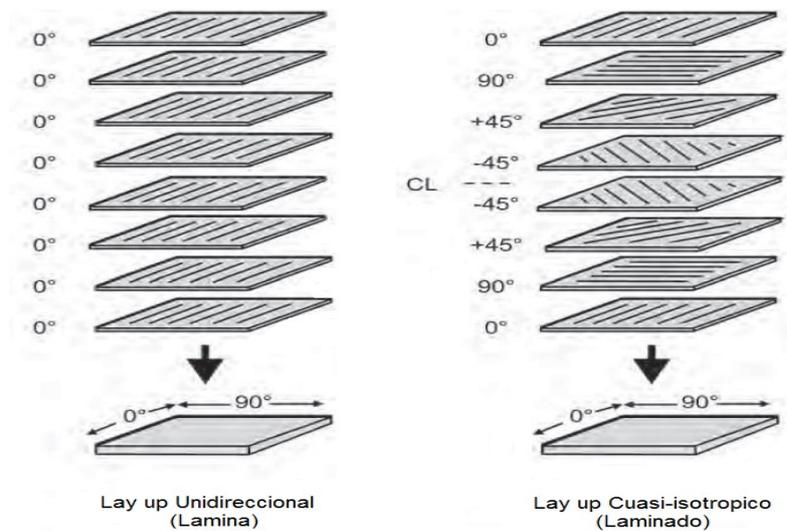


Figura 1.4. Secuencia de laminación (Lay-ups) lamina y laminado

### 1.2.2. Concentración de Esfuerzos en Materiales

Si bien el análisis de los esfuerzos inducidos en los elementos sometidos a tensión, compresión, torsión, flexión en general se supone que los miembros no tienen cambios bruscos en sus secciones transversales. En el caso de un miembro cónico bajo tensión o compresión, la sección transversal cambia de manera uniforme [54]. Estas condiciones, sin embargo, casi nunca se alcanzan en las piezas de máquinas actuales o miembros estructurales ya que hay regiones altamente estresadas. La presencia de cambios en el diámetro de ejes, cuñeros, orificios, ranuras, hilos, y así sucesivamente, da como resultado la modificación de la distribución de esfuerzos simple ocasionando zonas de esfuerzos altas localizadas de tal manera que se producen como se muestra en la figura 1.5. Ecuaciones elementales derivadas de conformidad con el supuesto de no haber cambios abruptos en la geometría de la sección ya no son válidos. Las discontinuidades seccionales son llamados elevadores de esfuerzo, y la distribución del esfuerzo en las cercanías de dichas regiones son más elevadas que en otras regiones. Esta localización de esfuerzo elevado se conoce como la concentración de esfuerzos [55].

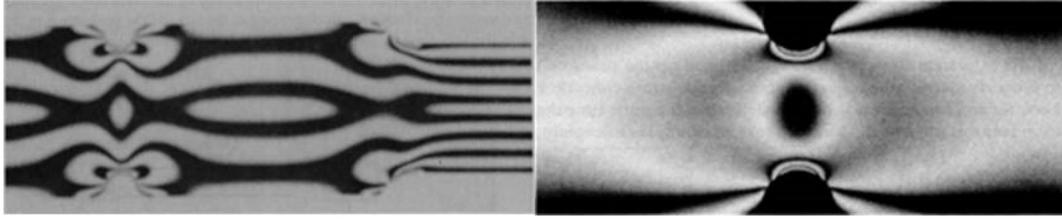


Figura 1.5. Concentración de esfuerzos en un material fotoelástico.<sup>1</sup>

Un estado uniforme de esfuerzo generalmente se ilustra por una barra sometida a carga uniaxial siempre que esta carga se aplica de manera uniforme en los extremos de la barra [56]. Un caso de este tipo rara vez se encuentran en la práctica. En general, el estado de esfuerzo cambia de punto a punto y cualquiera de los componentes de esfuerzo (o las resultantes) que aparecen están representados por un conjunto de puntos que forman una familia de curvas. Por tanto, la tensión se distribuye de una manera no uniforme y el concepto no siempre definido con precisión de la concentración de esfuerzo está asociado con los picos, y los gradientes alrededor de los picos, de los componentes del esfuerzo. Los comentarios anteriores se aplican a una cuestión idealmente continua y se emplean con más razón si el material está hecho de partículas discretas: inclusiones, granos, cristales, átomos, etc. En general, el estado de esfuerzo no será uniforme en la interfase entre partículas discretas.

Estas consideraciones también aplican a la deformación, a las componentes de la deformación y las concentraciones de deformaciones. Si el concepto de concentración de esfuerzos es más popular que el concepto de concentración de deformaciones es debido al hecho de que las leyes de fallo son más comúnmente relacionadas con el esfuerzo, y que, históricamente, los ingenieros encontraron el cálculo de las cargas, y las tensiones derivada de cargas más fáciles de manejar que la medición de desplazamientos, y la determinación de sus derivadas, que son necesarias para obtener deformaciones [57].

---

<sup>1</sup>La fotoelasticidad, implica la observación de patrones de franjas para la determinación del esfuerzo inducido por birrefringencia. Es importante como técnica de medición, un material birrefringente divide una onda en sus dos componentes ortogonales [87].

### 1.2.3. Uniones en Laminados

Dos métodos principales de unión se utilizan para materiales compuestos de matriz polimérica: por sujeción mecánica y unión adhesiva. Desde que los orificios de sujeción cortan a través de las fibras y destruyen el camino de la carga, transferencias de carga mucho más eficientes se pueden obtener con uniones adhesivas [48], así una junta pegada, bien diseñada debería ser más fuerte que el laminado base. Por otro lado, incluso una articulación fijada mecánicamente bien será sólo aproximadamente 40 a 50 por ciento tan fuerte como el laminado base. A pesar de esta ventaja, las uniones adhesivas no son siempre prácticas. Las uniones adhesivas se prefieren si las secciones compuestas delgadas se van a unir a esfuerzos de rodadura en donde las uniones atornilladas serían inaceptablemente altas o cuando la penalización por peso para uniones mecánicas es demasiado alta. En estructuras delgadas generales con transferencias de carga bien definidas son buenos candidatos para la unión adhesiva, mientras que las estructuras más gruesas con rutas de transferencia de carga complejos son buenos candidatos para la fijación mecánica [58].

Las aplicaciones estructurales de laminados compuestos avanzados generalmente usan uniones mecánicas tales como tornillos y juntas remachadas por lo que requieren orificios en la estructura del compuesto. Estos orificios son altamente susceptibles a grandes concentraciones de esfuerzos que reducen la capacidad de carga y son frecuentemente responsables de inesperadas fallas en el material compuesto. Además, la falla mecánica en estructuras de material compuesto es influenciada por diferentes parámetros geométricos como la secuencia de apilamiento, parámetros geométricos, orientación de las láminas, ajustes de interferencias, precargas, propiedades del material, etc.

La baja eficiencia de las uniones mecánicas articuladas en materiales compuestos es una consecuencia directa de su fragilidad inherente. Cuando una estructura metálica es altamente cargada, el metal fluye a nivel local en la proximidad del orificio del perno para reducir la concentración de esfuerzo. Sin embargo, puesto que los materiales compuestos son relativamente frágiles, no lo hacen por lo tanto el rendimiento y la concentración de esfuerzos sigue siendo alta [59]. La concentración de esfuerzos se reduce un poco debido a las delaminaciones localizadas

alrededor del orificio de fijación, pero la reducción es pequeña en comparación con el rendimiento bruto que se produce en las aleaciones metálicas.

Además, los laminados cuasi-isotrópicos con  $0^\circ$ ,  $\pm 45^\circ$ ,  $90^\circ$  requieren orientaciones para desarrollar suficiente resistencia con lo que disminuye la resistencia básica de una lámina más altamente ortotrópica ( $0^\circ$  unidireccional). Una complicación adicional es la interacción entre el esfuerzo de aplastamiento en el elemento de fijación y el esfuerzo de tensión en la sección neta entre los elementos de sujeción asociado con la parte de la carga que comienza a reaccionar con otros elementos de sujeción [60]. Se cree que un diseño óptimo en estructuras de materiales compuestos sólo puede lograrse mediante la comprensión a fondo de los mecanismos de fallo progresivos en materiales compuestos [61]. Se han realizado estudios para disminuir la concentración de esfuerzos en las uniones mecánicas en materiales compuestos mediante la inserción de anillos de materiales más o menor que el laminado en el orificio donde se va a insertar el sujetador de la unión lográndose una disminución significativa de la concentración del esfuerzo [62, 63]. También se han realizado estudios muy completos sobre las uniones mecánicas que tienen como objetivo fundamental el campo de deformación-esfuerzo cerca del sujetador, tipo de pasador los cuales buscan proporcionarles orientación a los diseñadores en la selección y dimensionamiento de los elementos de sujeción [2], [64].

### **1.2.3.1. Tipos de Fallas en Uniones en Materiales Compuestos**

La complejidad del estado de esfuerzo en la vecindad alrededor del orificio cargado, especialmente cerca de la frontera del orificio, donde los componentes del esfuerzo cambian rápidamente, muestra picos de gradientes. Hay esfuerzo de tensión en la zona de unión, localizada a la izquierda y derecha y perpendicular a la horizontal del diámetro del orificio la cual es la región de la falla a tensión; el esfuerzo de compresión se localiza debajo de la línea del orificio y colineal con el diámetro vertical del orificio, que el sitio donde la falla por aplastamiento puede ocurrir; y el esfuerzo de cortante a lo largo de la línea vertical tangente al orificio, que es la localización de la falla por cortante, por lo tanto el material debe ser capaz de

soportar estas componentes de esfuerzo para una unión eficiente cargada con un pasador [1], [65 – 67].

Con lo anterior dicho se derivan los diversos modos de fallo para juntas de material compuesto que se muestran en la figura 1.6. Las causas potenciales incluyen:

- Falla por aplastamiento: Las fallas por aplastamiento se caracterizan por daños localizados, tales como exfoliaciones y grietas alrededor del orificio de la matriz. Se genera una carga de compresión causada por el elemento de sujeción que lleva a pandeo y retorcimiento de las fibras seguido por trituración de la matriz [68].
- Falla por cortante: Las fallas por cortante son el resultado de una distancia del orificio insuficiente del orificio con respecto al borde de la probeta, o por tener muchas capas orientadas en la dirección de la carga, por ejemplo  $0^\circ$ .
- Falla por tensión neta efectiva: Las fallas por tensión son causados por una anchura insuficiente o por tener muy pocas capas orientadas en la dirección de la carga, por ejemplo  $0^\circ$  [69].
- Falla de tensión por cortante más tensión (escisión): Las fallas de tensión por escisión ocurren debido a la insuficiencia de distancia del orificio al borde y anchura o un número insuficiente decapas de láminas, por ejemplo  $\pm 45^\circ$  y  $90^\circ$ .
- Falla debido a que el sujetador atraviesa el laminado: Esta falla puede ocurrir cuando el avellanado es demasiado profundo o cuando se utiliza un sujetador de cabeza de corte [48].
- Falla de tornillo: El tornillo en sí puede fallar si es demasiado pequeño para el espesor del laminado, si hay demasiado espacio entre el orificio y el tornillo, o no se asegura bien en la unión o si no hay suficiente sujeción.

El modo de falla también depende de las proporciones de la distancia al borde con el diámetro del sujetador ( $e/d$ ) y la anchura de la junta al diámetro del orificio de sujeción ( $w/d$ ).

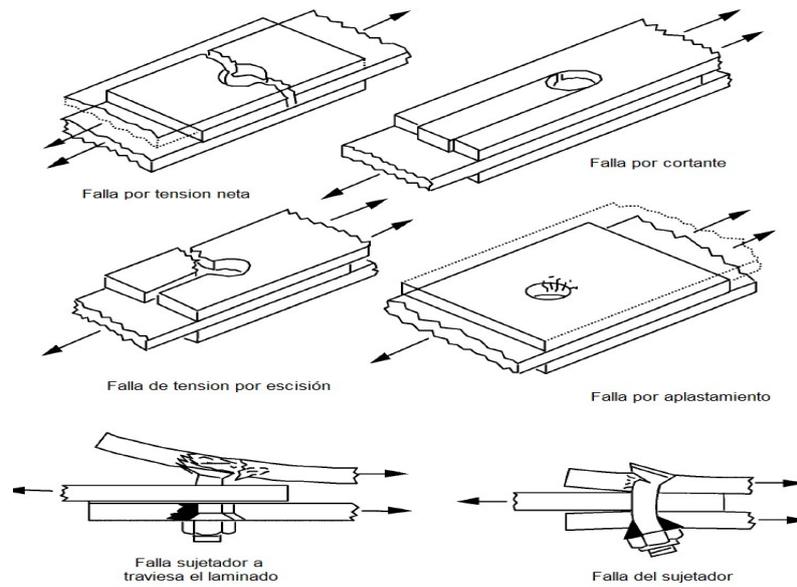


Figura 1.6. Diferentes tipos de fallas en uniones [48].

### 1.2.3.2. Uniones en Materiales Multiescala

Con la aparición de las nanoestructuras hay un afán para que funcionen como refuerzos en materiales compuestos con la promesa de mejoras en las características mecánicas de dichos materiales. Esto se percibe más en las dos últimas décadas, lográndose mejoras significativas en las propiedades de resistencia, impacto, fatiga y la transferencia de carga de las fibras hacia la matriz. Ahora estos nanoreforzos pueden ayudar a los materiales compuestos a tener una mejor distribución de esfuerzos cuando en estos es necesario realizar uniones mecánicas, por ejemplo, se utilizan los nanotubos de carbono dispersos en la matriz polimérica para monitorear el daño que sufren las uniones en un material multiescala [70]. También se han utilizado nanoaditivos para incrementar la resistencia al aplastamiento de uniones con pasadores. Los efectos de nanotubos de pared múltiple contenido en las uniones de pasadores preparados de fibra de carbono en laminados de materiales compuestos fueron estudiados, experimentalmente y numéricamente por Kamar et al [71].

García et al [45] creció nanotubos de carbono en un sustrato de silicio usando deposición química por vapor de  $C_2H_2/H_2$  a presión atmosférica y realizó una transferencia impresa de los nanotubos

al prepreg antes de la fabricación del laminado de material compuesto. Usando el mismo principio de reforzamiento tridimensional, Wicks et al y Guzmán et al [72,73] utilizaron nanotubos de carbono alineados en la dirección z de la interfaz entre las pilas del material compuesto, una región bien conocida como una unión débil en laminados de material compuesto que carece de refuerzo de fibra y falla a través de varios modos; primeramente, delaminación y fractura de matriz. Mostraron que la resistencia de los laminados en el plano se incrementó y los modos de fallo asociados a la delaminación con el fallo principal son suprimidos en el plano de carga del laminado, se incrementó significativamente la capacidad de carga y la resistencia crítica por 30% en las pruebas de aplastamiento a tensión.

En otros trabajos se optó por añadir las nanoestructuras a los adhesivos que se utilizan en las uniones entre materiales compuestos de esta manera se intenta mejorar la unión de los materiales mejorando la unión adhesiva se encontraron mejoras en el adhesivo de hasta un 30% y 26% de aumento de la resistencia a la compresión como en la deformación respectivamente. Asimismo se presentaron aumentos significativos cuando se utilizó el adhesivo modificado en las uniones obteniéndose mejoras del 27%, 20% y 19% en el esfuerzo último con respecto al adhesivo no modificado[74]. También se ha intentado utilizar tejidos de fibra de carbón bidireccional con nanotubos entre laminados de material compuestos que también contienen nanotubos de carbono los cuales se unieron mediante un adhesivo epoxi utilizado en esta clase de uniones obteniéndose una mejora del 16% en el esfuerzo cortante[75]. Otra mejora al añadir estos nanorefuerzos en las uniones mecánicas, es la disminución de los efectos de la delaminación cuando se taladra el material multiescala para realizar el orificio [76]. Otros investigadores han reportado el uso de nanoaditivos tal como  $Al_2O_3$ , nanoarcillas,  $TiO_2$  mejorando la resistencia al aplastamiento de las uniones con pasador y la capacidad de carga de aplastamiento, la falla de carga y los modos de falla utilizando diferentes parámetros [77 – 81].

## 1.1. Principios Básicos de Moiré

Si dos sistemas superpuestos de líneas son lo suficientemente densos y muestran algunas regularidades, forman un patrón de franjas conocido como patrón Moiré. La palabra Moiré deriva del nombre francés de un tejido de seda importada de la China antigua, en la que los hilos forman patrones que dan a la tela su aspecto peculiar [82]. En mecánica experimental, la técnica de Moiré se define como la utilización de los patrones de Moiré para medir desplazamiento de puntos en una superficie. Para poder medir los desplazamientos que permitan determinar el estado de deformación de una superficie se utiliza una rejilla de difracción llamada rejilla modelo. Esta rejilla actúa como un elemento de referencia de los cambios en la superficie del estado inicial o de referencia al estado final o deformado. Estos cambios caracterizan las deformaciones relativas de la superficie estudiada. Para determinar los cambios en la geometría de la rejilla modelo, una segunda rejilla o rejilla patrón es introducida y la superposición de las dos rejillas produce los patrones de Moiré [83].

Los patrones de Moiré se forman sobre el plano de la imagen del sistema de observación. Con el fin de obtener desplazamientos o deformaciones es necesario conocer la relación entre la rejilla modelo, y la rejilla patrón, el sistema de observación y la superficie en estudio. Esta relación depende de la técnica particular utilizada. Las rejillas pueden ser grabadas en la superficie para ser estudiados. Las rejillas grabadas se deforman junto con sus respectivas superficies. Los cambios en la geometría de la rejilla modelo proporcionan la información necesaria para determinar los desplazamientos y deformaciones de la superficie de la muestra.

Otra variante del método de Moiré utiliza rejillas patrón sobre la superficie a estudiar utilizando la rejilla virtual formadas por la interferencia de dos haces de luz. En la superficie se producen los cambios de la distancia entre las líneas de la rejilla y como consecuencia, resultan franjas de Moiré entre la rejilla grabada en la superficie y la rejilla virtual proyectada [82]. La técnica es versátil que se puede utilizar para el estudio de diversos problemas y en cualquier superficie plana (figura 1.7).

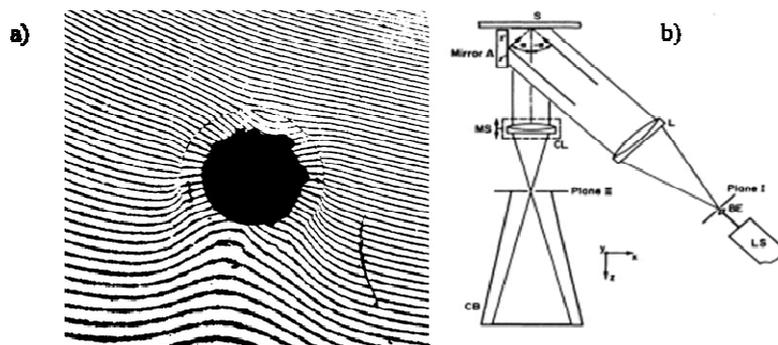


Figura 1.7. a) Patrón de Moiré formado por carga de compresión en un orificio utilizando un pasador para determinar desplazamientos en la dirección vertical [62], b) esquema del equipo utilizado para realizar la técnica de Moiré (LS=láser, BE= Objetivo, L= Colimador, CL= Lente cámara)

### 1.1.1. Interferometría de Moiré

Las franjas de Moiré resultantes de las rejillas de difracción cruzadas, señaladas por Rayleigh en 1874, fueron utilizadas por Merton para determinar errores de sus rejillas; a raíz de estos acontecimientos, se inició la interferometría de Moiré moderna. Una rejilla se distingue de la retícula en que la primera solo tiene líneas paralelas en una dirección y la segunda tiene líneas en dos direcciones perpendiculares entre sí. Este tratamiento del uso de rejillas y retículas de difracción fue descrito por en un texto sobre sistemas de interferencia de retículas de difracción por el Laboratorio Nacional de Física en 1954 [84]. Su tratamiento fue un modelo de elegancia, pero estaba basado en el enfoque del físico matemático y por lo tanto no fue muy accesible para el no especialista. Algunos años más tarde, cuando se habían mejorado la tecnología y los métodos de producción de las rejillas, inició su utilización para el análisis experimental de esfuerzos y que aún se utilizan en la actualidad [85].

La interferometría de Moiré es una técnica óptica bien establecida para medir el desplazamiento y la deformación en una superficie está basada en los principios de interferencia y difracción de la luz [86]. En esta técnica, dos haces de luz inciden sobre la rejilla formada (o impresa) en la superficie de la muestra. Estos dos haces de luz incidentes interfieren y forman una rejilla principal. Esta rejilla se llama a veces rejilla virtual, aunque es una imagen real que puede ser vista en una pantalla o ser utiliza para revelarse en una placa fotográfica. Esta rejilla maestra se superpone ópticamente sobre la rejilla de la muestra para formar el patrón de Moiré [87].

Las franjas resultantes de la interferencia entre dos haces de luz monocromática han sido utilizadas para la medición de distancia muy pequeñas entre dos puntos, y se han establecido relaciones fundamentales entre la longitud medida en función de la longitud de onda de la luz [88].

La interferometría de Moiré también puede ser entendida como una combinación de dos eventos físicos de la luz al llegar a la rejilla que son la difracción y la interferencia de dos haces de luz y que se pueden considerar como rejillas de referencia regulares cuya frecuencia es por lo general más de 1000 líneas/mm [89]. En esta modalidad de la técnica, la muestra de material a estudiar lleva una rejilla de difracción de tipo fase, denotada así porque altera la fase en lugar de la amplitud de la luz incidente de una manera regular, repetitiva. Cuando se deforma la muestra de material, la rejilla en su superficie se deforma con ella y la muestra con la rejilla cambiará en frecuencia y dirección sistemáticamente de punto a punto [87]. Consecuentemente haz de luz (frente de onda plano) que ilumina las rejillas de la muestra será difractado, pero, debido a cambios localizados en frecuencia y dirección de las líneas de la franja, el frente de onda emergente será ligeramente deformado y ya no es considerado plano. Si dos frentes de onda son utilizados simultáneamente y si sus ángulos de incidencia hacia la rejilla son elegidos apropiadamente, entonces los ángulos de emergencia de los haces de luz difractados son tales que son divergentes pero que combinándolos con un lente interfieren el uno con el otro en el plano focal del lente utilizado. El patrón de franjas de interferencia de estos frentes de onda deformados difractados resultan en un mapa de franjas en función de la separación angular de los dos órdenes difractados. Debido a que la desviación angular de la luz difractada es una medida de la frecuencia espacial de la rejilla, el mapa de contorno puede ser visto como el mapa de distorsión de la rejilla de la muestra.

La interferometría de Moiré se caracteriza por una lista de excelentes cualidades, incluyendo los siguientes [90]:

- Técnica de campo completo, es decir, las mediciones cuantitativas se pueden hacer en todo el campo;
- Una alta sensibilidad a los desplazamientos en el plano  $U_x$  en la dirección  $x$  y  $U_y$  en la dirección  $y$ , típicamente  $0.417 \mu\text{m}$  por orden de franja, sino que se extendió a  $17 \text{ nm}$  gracias a la franja de contorno por interferometría de Moiré microscópica;

- Insensible a desplazamientos  $U_z$  fuera del plano (dirección  $z$ );
- Una alta resolución espacial, lo que significa que las mediciones se pueden hacer en pequeñas zonas;
- De alta relación señal-ruido, asegurando que los patrones de franjas tienen un alto contraste y una excelente visibilidad;
- Un rango dinámico grande, proporcionando un método que sea compatible con desplazamientos grandes y pequeños, las deformaciones grandes y pequeñas, gradientes de deformación grandes y pequeños; no hay requisitos de correlación;
- La determinación de las deformaciones de cortante es igualmente fácil como las deformaciones normales;
- Es una técnica de tiempo real donde se pueden ver los campos de desplazamientos cuando se aplican cargas.

La interferometría de Moiré es conocida como interferometría láser de Moiré o Moiré de alta sensibilidad [91]. Se ha utilizado en la determinación de efectos del borde en un material compuesto laminado [92], en problemas de capas onduladas en materiales compuestos [91], en ensayos de cortante [93], esfuerzos térmicos [94], esfuerzo residual [95] y así como para detectar y vigilar el desarrollo de grietas en la matriz y la delaminación en materiales compuestos [96]. Los efectos de estas formas de daño son discontinuidades en los patrones de franjas y cambios en la forma y la densidad de los patrones de franjas medida a medida que se desarrolla el daño, y las cargas son distribuidas en el espécimen [97]. A principios de los 1990, la técnica de interferometría de Moiré se extendió a la superficie curva de un orificio en un material compuesto sin daños por Bowman [98].

Los desplazamientos están relacionados con las dos imágenes (patrón de franjas-x desplazamiento y patrón de franjas y-desplazamiento) por las siguientes expresiones

$$\begin{aligned}
 U_x(x, y) &= \frac{1}{f} N_x(x, y) \\
 U_y(x, y) &= \frac{1}{f} N_y(x, y)
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

donde  $U_x$  y  $U_y$ , son desplazamientos en direcciones X y Y y  $N_x$  y  $N_y$  son órdenes de la franja de los patrones de desplazamiento de X y Y. Las deformaciones pueden expresarse mediante la derivada de la ecuación (1) y las definiciones clásicas de deformación lineal, donde  $\varepsilon_x$  y  $\varepsilon_y$  son las deformaciones normales y  $\gamma_{xy}$  es la deformación de corte, mostradas en la ecuación (2). Para el caso de uniones mecánicas el método de Moiré Interferométrico ayuda a visualizar los mapas de contorno que se presentan en la región del orificio los cuales son indicativos de los desplazamientos provocados por la fuerza aplicada en la unión dando como resultado patrones complejos alrededor del orificio los cuales pueden estar en tensión, compresión y gracias a la alta sensibilidad de este método se puede precisar con absoluta certeza los desplazamientos.

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{\partial U_x}{\partial x} = \frac{1}{f} \left[ \frac{\partial N_x}{\partial x} \right] \\ \varepsilon_y &= \frac{\partial U_y}{\partial y} = \frac{1}{f} \left[ \frac{\partial N_y}{\partial y} \right] \\ \gamma_{xy} &= \frac{\partial U_y}{\partial x} + \frac{\partial U_x}{\partial y} = \frac{1}{f} \left[ \frac{\partial N_y}{\partial x} + \frac{\partial N_x}{\partial y} \right]\end{aligned}\tag{2}$$

# CAPITULO II

## MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales utilizados en la realización del proyecto de investigación, así como los procedimientos experimentales, los métodos y técnicas analíticas realizadas descritas de manera minuciosa durante la realización de este trabajo.

### 2.1. Materiales

La resina que se utilizó es la resina epóxica DER331 formada por bisfenol A/epiclorhidrina de la compañía Dow Chemical Company con un peso equivalente epoxi de 182-192 gr/eq (ASTM D-1652), con una viscosidad de 11000-14000 mPa·s (ASTM D-445, @ 25°C) y una densidad de 1.16 gr/ml (ASTM D-4052, @ 25°C). El agente de entrecruzamiento empleado como catalizador es la etilendiamina incolora de la compañía Sigma-Aldrich Chemical con una densidad de 0.899 ml/gr. El tejido de fibra de carbono que se utilizó es la fibra unidireccional de la compañía Sika de alta resistencia con un módulo de elasticidad a tensión de 230 GPa, un peso de 320 gr/m<sup>2</sup> y un espesor del tejido de 0.166 mm. Las nanoplaquetas de óxido de grafeno que se emplearon son de la compañía XG Sciences Inc. fabricados por métodos no oxidantes con un área superficial de 500 m<sup>2</sup>/gr y con una densidad de 0.10-0.14 gr/cm<sup>3</sup> con un intervalo de espesor de 1 a 20 nanómetros. El agente de acoplamiento de tipo silano que se utilizó es el silano Z6040 (3-glicidoxipropiltrimetoxi-silano) de la compañía Sigma-Aldrich Chemical. Para el tratamiento de la fibra de carbono se utilizó ácido sulfúrico de la compañía J.T: Baker con una pureza del 96 %, ácido nítrico de la compañía Fermont con una pureza del 69.1%. Se utilizó Acetona de 99% de pureza de la compañía Sigma Aldrich.

## 2.2. Corte de Tejido Unidireccional de Fibra de Carbono

La fibra de carbono unidireccional se cortó en rectángulos con las siguientes dimensiones 26 cm x 22 cm en las direcciones  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $\pm 45^\circ$  para realizar un laminado cuasi-isotrópico  $[0^\circ, 90^\circ, \pm 45^\circ]_s$  con un total de 8 capas por laminado para las diferentes pruebas de caracterización mecánica a las que van hacer sometidos (tensión, cortante, compresión, resistencia de la unión y probetas para Interferómetro de Moiré). Para facilitar el manejo del tejido durante la oxidación de las fibras de carbono se procedió a utilizar una criba de acero inoxidable (se eligió el acero inoxidable por su alta resistencia química a los ácidos utilizados durante la oxidación) para colocarlas en el recipiente junto con la solución ácida y de este modo poder retirar de manera fácil de la solución. En la figura 2.1 se muestra la disposición del tejido en la criba. De esta manera es muy fácil la manipulación de las fibras durante todo el proceso de oxidación de estas.



Figura 2.1. Colocación del tejido de carbono en la criba para su oxidación.

## 2.3. Tratamiento del Tejido Unidireccional de Fibra de Carbono

A continuación, se describe a detalle la metodología que se utilizó: el tejido de fibras de carbono fue oxidado empleando una mezcla de concentrado  $H_2SO_4/HNO_3$  en una proporción de 3:1 (v/v) con agitación constante utilizando una sonda de ultrasonido a  $60^\circ C$  (sonicación). El tejido de fibra de carbono unidireccional se sumergió en la solución acida en un recipiente de vidrio de forma rectangular. El recipiente rectangular se colocó en un baño de agua ultrasónico (Branson Emerson Industrial Automation), que opera a 152W y 40 kHz y manteniéndose a una temperatura de  $60^\circ C$ . El recipiente rectangular se colocó en el baño ultrasónico en el cual se dejó durante 15 minutos en sonicación. A continuación, el tejido unidireccional se retiró del baño ultrasónico y se colocó en un recipiente rectangular y se lavó dos veces en agua destilada. Si el pH del agua de

lavado no era neutro, se lavó de nuevo durante 2 min con sonicación; esto se repitió, sin sonicación, hasta que el pH neutro fue alcanzado. Luego se procedió a secar las fibras a 100°C durante 2 horas [99]. Este proceso se muestra de forma esquemática en la figura 2.2a.

## 2.4. Funcionalización de las Nanoplaquetas de Grafeno

Se utilizará la siguiente nomenclatura para referirse a las nanoplaquetas de grafeno nPG, en la descripción de la metodología siguiente utilizada para su funcionalización: 1) se pesan 35 mg de nPG los cuales se dispersan en 100 ml de agua destilada usando la punta ultrasónica a 60W, con una relación de pulsos 30:30. 2) la suspensión obtenida se calienta a 50 °C y se mantiene en agitación constante y se agregan lentamente 1 ml de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (Z6040); 3) una vez agregado el agente de acoplamiento se eleva la temperatura a 70 °C y se deja en agitación durante 12 horas. La mezcla de reacción se filtra para obtener una pasta que pueda ser lavada; 4) la pasta obtenida del filtrado se lava con 10 ml de etanol y se seca a 50 °C durante una hora [100]. Estos pasos se muestran esquemáticamente en la figura 2.2b.

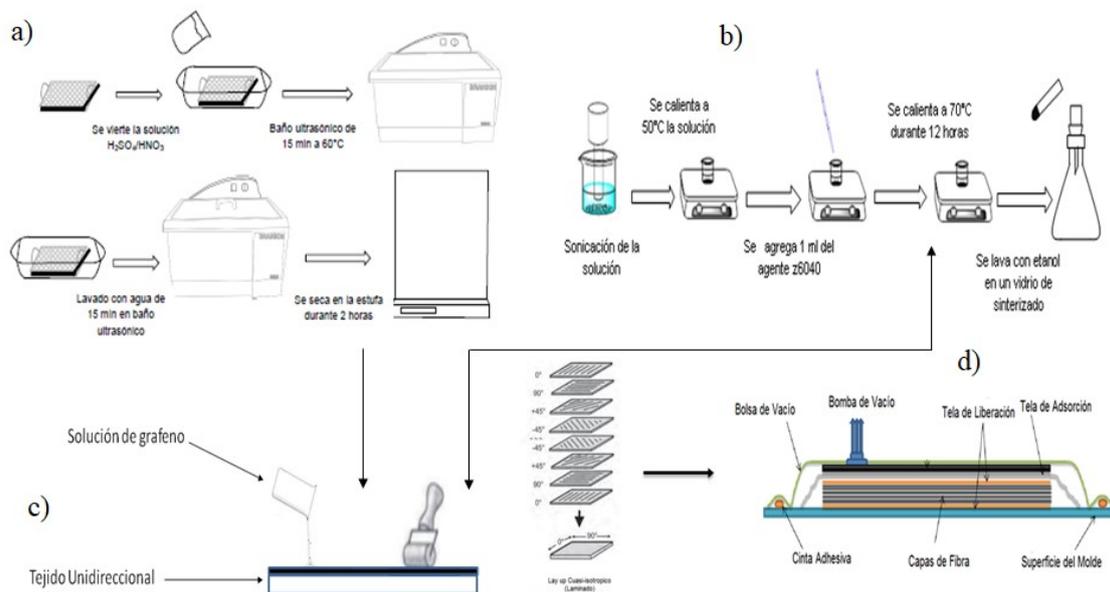


Figura 2.2. Proceso esquemático de a) oxidación de la fibra de carbono, b) funcionalización de nanoplaquetas de grafeno, c) incorporación de solución de nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas y d) disposición del laminado.

## **2.5. Depósito del Grafeno en la Fibra de Carbono**

Para la aplicación de las nanoplaquetas de grafeno funcionalizado con el silano Z6040 en el tejido unidireccional se preparó una solución de acetona, nanoplaquetas de grafeno, resina y agente de entrecruzamiento. En las soluciones que se prepararon se utiliza el siguiente porcentaje en masa del grafeno, mientras que el porcentaje de la resina permaneció constante. De esta forma se tienen soluciones de 0.1%w/w y 0.25%w/w de las nanoplaquetas de grafeno, 4% w/w de la resina y 6.9% w/w del agente entrecruzante con respecto a la resina.

Para la preparación de la solución se sónica el grafeno en acetona con la punta ultrasónica durante 1 hora con la siguiente relación de trabajo 10:5 a una potencia de 30watts. Una vez que se terminó de sonicar, la solución se agrega la resina y se deja en agitación magnética en una placa de calentamiento durante 5 minutos. Ya disuelta la resina se vierte el catalizador que se deja en agitación por 3 minutos. Seguidamente, se procede a aplicar la solución en el tejido unidireccional utilizando una brocha de cerdas suaves para evitar dañar las fibras, la aplicación se realiza con movimientos de la brocha en la dirección del tejido únicamente. Con el fin de maximizar el depósito del nanomaterial en la fibra, la solución se aplica dos veces en ambos lados del tejido de la fibra de carbono. Una vez realizado el procedimiento descrito se procede a secar el tejido unidireccional en una estufa por 150 segundos en el horno a 100°C para evaporar la acetona [101], [53], [43], como se muestra en la figura 2.2.c.

## **2.6. Caracterización Físicoquímica**

Se realizó la caracterización físicoquímica de las nanoplaquetas de grafeno prístino, así como de las nanoplaquetas de grafeno funcionalizado. Del mismo modo a las fibras de carbono oxidadas, al igual que las fibras con el recubrimiento, a continuación, se explican que técnicas se utilizaron para su caracterización físicoquímica.

### **2.6.1. Morfología de la Fibra, las Nanoplaquetas y Perfil de Fractura del Material Compuesto después de las Pruebas Mecánicas**

Los cambios en la morfología resultantes de los tratamientos, así como la composición de los elementos que se encuentran en estos, las fibras de carbono y las nanoplaquetas de grafeno se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía dispersiva de rayos X (EDS). Las muestras de las nanoplaquetas prístinas se colocaron en el porta-muestra del MEB tan y como vienen del fabricante y las nanoplaquetas silanizadas como se recuperaron después del filtrado. De manera similar, los laminados sometidos a tensión y en la unión mecánica se estudiaron por MEB para visualizar la morfología en la superficie de fractura del material. Las micrografías MEB y los estudios de EDS fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido, JSM-6360LV (JEOL EEUU). Las imágenes de las superficies de falla fueron de puntos seleccionados de manera aleatoria, con ángulo perpendicular a la muestra. El potencial de aceleración fue de 20 kV para las imágenes de las nanoplaquetas, las fibras y la fractura del material compuesto.

### **2.6.2. Espectroscopia FTIR-ATR**

Los espectros FTIR de las muestras se registraron con un espectrómetro FT-IR Bruker tensor 37. Las muestras de grafeno y fibra de carbono, se obtuvieron usando reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Para la resolución del espectro se utilizó la resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$  con 32 barridos para ambas muestras. Los espectros de ATR-FTIR fueron sustraídos en el rango de número de onda de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ .

### **2.6.3. Observación del Recubrimiento de las Fibras de Carbono**

Para observar la presencia de las nanoplaquetas de grafeno en la fibra de carbono se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB-EC, JSM-6700F) a 5 kV con

unas magnificaciones de 5000 y 20000. Las muestras fueron fijadas a los porta-muestras utilizando cinta de cobre y no se les aplicó ningún recubrimiento conductivo.

#### **2.6.4. Medición de la rugosidad por Microscopia de Fuerza Atómica**

Los cambios de la rugosidad máxima ( $R_{max}$ ) y el área de la superficie debido a los tratamientos de la superficie de la fibra de carbono fueron obtenidos usando un Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) Bruker modelo INNOVA SPM usando el modo de contacto intermitente (tapping mode). Las imágenes fueron obtenidas en atmósfera de aire a temperatura ambiente usando una punta de silicio comercial en forma de viga en voladizo con una frecuencia en resonancia de 300 KHz. La punta utilizada es la nanosonda Bruker RTEST con una constante de resorte de 40 N/m y un radio de punta de 8 nm. La frecuencia de escaneado utilizada para estudiar áreas de  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ , seleccionadas al azar, fue de 0.5 Hz.

### **2.7. Elaboración del Laminado**

Una vez realizados los tratamientos a las fibras de carbono y el óxido de grafeno se procede a realizar el laminado el cual será apilado de la siguiente forma ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $+45^\circ$ ,  $-45^\circ$ )<sub>s</sub>. A continuación, se describe la metodología que se utilizó para realizarlo. Hay que tener en cuenta que se requiere obtener una razón del volumen de la fibra próxima al 60% de contenido en el material compuesto para tener propiedades adecuadas.

#### **2.7.1. Laminación Húmeda en Bolsa de Vacío (Wet lay-up vacuum bagging)**

La fabricación de un laminado por medio de bolsa de vacío utiliza la presión atmosférica como una abrazadera para unir las capas del material compuesto. El laminado es sellado dentro de una envoltura hermética. Cuando la bolsa es sellada en el molde, la presión en el exterior como dentro

de la bolsa es igual a la presión atmosférica aproximadamente 101.325 kPa (14.7 Psi). Como una bomba extrae el aire dentro del volumen sellado, la presión del aire dentro del volumen sellado se reduce, la presión del exterior se mantiene a 101.325kPa. La presión atmosférica fuerza los lados de la bolsa de vacío y dentro de ella, poniendo una presión igual y uniforme sobre la superficie de la bolsa de vacío. La diferencia de presión entre el interior y el exterior de la bolsa de vacío determina la cantidad de fuerza de sujeción en el laminado. Teóricamente, la presión máxima posible que se puede ejercer sobre el laminado, si fuera posible lograr un vacío perfecto y eliminar todo el aire en la bolsa de vacío, es de una atmósfera, o 14.7 psi [102].

### **2.7.2. Procedimiento de Bolsa de Vacío**

El equipo y materiales para poder llevar a cabo la metodología de bolsa de vacío (vacuum bagging); una bomba de vacío, manguera, válvulas, cinta, molde, película de separación (peel ply), película respiradora (breather), película de desmoldado (release film) como se muestra en la figura 2.2d. Se coloca el molde que se va utilizar, en este caso es una placa de vidrio de 30 cm x 30 cm la cual se cubre con el reléase film para poder desprender de manera sencilla el laminado al final del proceso. Se coloca el molde en el área de trabajo y es conveniente dejar un espacio libre para la resina, las fibras y demás material a utilizar. Primero se coloca la película respiradora en el molde, la película de desmoldado perforada, después la película de separación a la cual se le distribuye resina en la superficie, luego se coloca la primera capa de fibra previamente humectada con la resina sobre la película de separación. Este proceso se repite hasta tener todas las capas que necesitemos.

El proceso final consiste en colocar nuevamente la película de separación, la película de desmoldado perforada para facilitar el paso de la resina a través de ella hacia la película respiradora y a un lado se coloca un fragmento de la película respiradora junto con un imán en forma de anillo para luego colocar la bolsa de vacío que ya tiene adherida la cinta de sellado cubriendo totalmente el molde. Se procede a realizar un corte pequeño a la bolsa de vacío donde se encuentra el imán para proceder a colocar en ese lugar la válvula que se conecta a la manguera hacia la bomba la cual se enciende para que genere el vacío durante 2 horas (ver la figura 2.3).

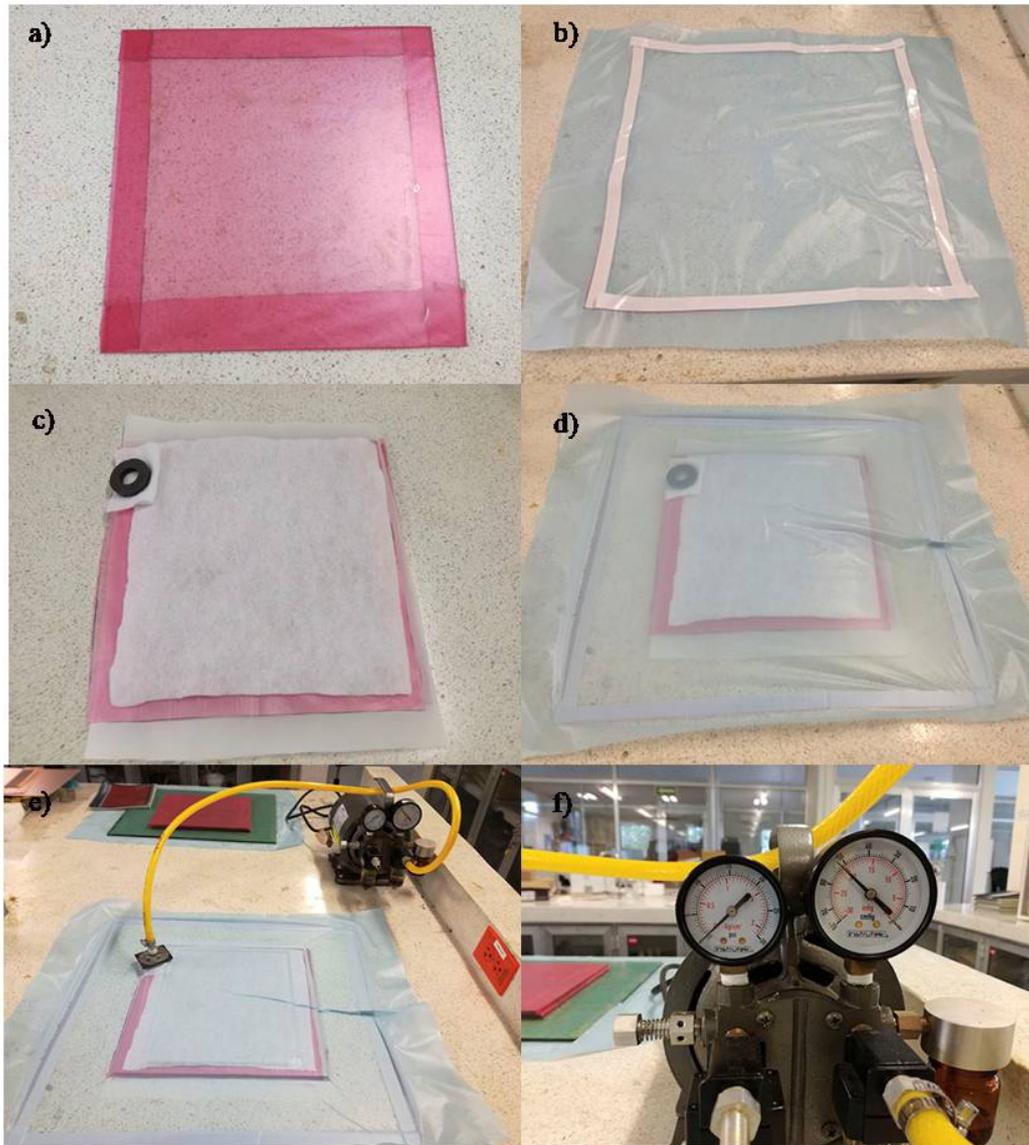


Figura 2.3. a) colocación de la película de desmolde en el vidrio de 30 cm X 30 cm, b) bolsa de vacío con la cinta, c) colocación de todas las partes que conforman la técnica, d) formación de la bolsa de vacío alrededor, e) Conexión de la bolsa de vacío hacia la bomba y f) vacío alcanzado.

## 2.8. Medición de la fracción del Volumen del Material Multiescala

La fracción de volumen de la fibra en un compuesto se determina por digestión química de la matriz. El método de digestión de la matriz esta normalizado, en el estándar ASTM D3171. Consiste en disolver la matriz en un medio caliente de digestión (para matrices epóxicas se utiliza

ácido nítrico concentrado). Se debe de tener cuidado que el medio que ataque a la matriz no dañe las fibras. Después de que la matriz es disuelta la fibra son pesadas. La fracción de volumen es calculada por el peso y las densidades de los constituyentes.

### **2.8.1. Método de Digestión de la Matriz**

El equipo utilizado para este procedimiento incluye: bomba de vacío, un matraz al cual se le pueda colocar el sistema de vacío, un vaso de sinterizado o embudo de Buchner con su respectivo filtro, un vaso de precipitado de 500 ml, ácido nítrico, una barra agitadora de vidrio, una placa de calentamiento, un desecador y todo se realiza en una campana de extracción. Se procede a cortar una muestra de 50 mm x 50 mm del material compuesto y se pesa. También se pesa el vaso de sinterizado seco. Se coloca todo el equipo de protección que se requiera para estos casos y se activan los extractores de la campana. Se coloca la muestra en el vaso de precipitados de 500 ml y se vierte 200 ml de ácido nítrico (se utiliza la barra agitadora para verter el ácido nítrico de forma controlada). Se calienta la placa hasta que el ácido expulse gases, evitando que el ácido alcance su punto de ebullición. Se continúa calentado hasta que la matriz se disuelva y la muestra se desintegre, dejando las fibras expuestas. Se coloca el vaso de sinterizado en el matraz en el cual se une la bomba de vacío, después se procede a verter el ácido y la fibra dentro del vaso de sinterizado. Se enciende la bomba de vacío y se procede a lavar la fibra tres veces con 20 ml de ácido nítrico, seguido con baños de agua destilada como se muestra en la figura 2.4. Luego se remueve el vaso de sinterizado junto con la fibra para secarse en la estufa a 100 °C durante 90 minutos. Romper los congregados de fibra ocasionalmente para facilitar su secado. Remover el vaso de sinterizado junto con la fibra y dejarlo enfriar en el desecador, y pesar el vaso de sinterizado junto con las fibras.



Figura 2.4. a) Muestra para procedimiento de digestión, b) procedimiento de digestión y c) lavado de las fibras en el vaso de sinterizado.

### 2.8.2. Cálculo de la fracción de Volumen de la Fibra

La fracción de volumen de la fibra  $V_f$  es determinada por

$$V_f = \frac{\rho_m W_f}{\rho_f W_m + \rho_m W_f} \quad (3)$$

donde  $W_f$  y  $W_m$ , son los pesos y  $\rho_f$  y  $\rho_m$  las densidades de la fibra y la matriz, respectivamente y se asume que el contenido de vacíos es despreciable. La tabla 1 muestra los valores de la densidad de los materiales utilizados.

### 2.8.3. Determinación del Contenido de Espacio Vacío del Material Compuesto

Se pueden formar vacíos en el material compuesto como resultado de gases y sustancias volátiles que se generan durante el procesamiento quedando atrapados en la matriz. Los vacíos generalmente no son deseados. Por ejemplo, para piezas compuestas producidas en autoclave, comúnmente se desea un contenido vacío de menos del 1%. Teniendo en cuenta que para calcular el contenido de vacío también se necesita realizar la digestión de la matriz. El contenido de vacío requiere de la densidad del compuesto.

$$p_c = \frac{W}{V} \quad (4)$$

donde W y V son el peso y el volumen del compuesto, respectivamente. Para obtener el contenido de vacío, se considera la siguiente condición para las diversas fracciones de volumen.

$$v_f + v_m + v_v = 1 \quad (5)$$

donde los subíndices f, m y v representan fibra, matriz y vacío, respectivamente. De la ecuación anterior, se puede obtener una expresión para el contenido del volumen vacío

$$V_V = 1 - \frac{(W/p_f + W/p_m)p_c}{W} \quad (6)$$

Con los valores mostrados en la tabla 2.1, más la masa de la fibra y la matriz se procedió a calcular el valor del contenido de vacío en el material compuesto. Valores de fracción de fibra menores a 0.6, dan como resultado propiedades mecánicas pobres en el material compuesto unidireccional y debido a esto son recomendables valores mayores o cercanos a 0.6 en un material compuesto.

Tabla 2.1. Valores de densidad

Material	Fibra de Carbono SikaWrap-301	Matriz Epóxica DER 331	Laminado cuasi-isotrópico de 8 capas
Densidad	1.75 gr/cm <sup>3</sup>	1.2 gr/cm <sup>3</sup>	1.4665 gr/cm <sup>3</sup>

## 2.9. Caracterización del material compuesto multiescala

Una vez que se tenga el laminado se procederá a realizar las probetas para su correspondiente caracterización mecánica. Las probetas serán hechas de acuerdo a los lineamientos descritos en las normas ASTM que se utilizaron.

### 2.9.1. Obtención de las Probetas para la Caracterización Mecánica y Moiré

Para obtener las probetas de los laminados (figura 2.5a) fabricados con la técnica de bolsa de vacío, se utilizó un equipo de corte de disco de diamante que cuenta con un espacio para la colocación del refrigerante, en la figura 2.5b se muestra el equipo de corte. El corte en un material compuesto implica una serie de condicionamientos diferentes al corte convencional en metales.

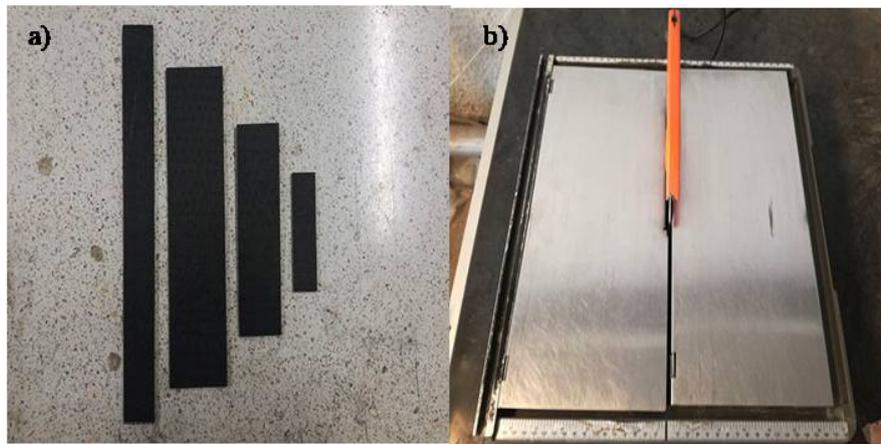


Figura 2.5. a) Cortes para las diferentes probetas de las pruebas mecánicas con dimensiones especificadas por los estándares de prueba, b) equipo de corte con disco de diamante (con depósito de refrigerante).

Se tiene que tener en cuenta las siguientes consideraciones, las temperaturas alcanzadas durante el proceso deben encontrarse dentro de un intervalo permitido por el material polimérico que compone la matriz y a que una temperatura elevada no es conveniente, la baja conductividad térmica de los materiales compuestos hace que la disipación de la mayor parte de la energía calorífica generada durante el corte sea disipada a través de la herramienta utilizada. La energía calorífica no disipada resulta en un aumento de la temperatura en el corte (el uso de líquidos refrigerantes puede modificar las propiedades mecánicas debido a la absorción del líquido) y la diferencia que existe entre los coeficientes de dilatación térmica de las fibras y la matriz favorece la aparición de esfuerzos residuales, siendo éstos mayores cuanto mayor sea el gradiente de temperatura. Por todo lo antes mencionado, el corte para la obtención de las probetas es un paso crítico. Se realizó el corte del material utilizando agua como refrigerante para minimizar la elevación de la temperatura en el material.

## 2.9.2. Preparación de las Probetas para Tensión

Una vez cortado los laminados y obtenido las probetas para tensión se procedió a prepararlas de acuerdo a la norma [103] ASTM D3039, en la cual para laminados cuasi-isotrópicos se utiliza las siguientes medidas para la probeta que son 2.5 cm de ancho por 25 cm de largo. Para este tipo de laminados es recomendable colocar tabs (lengüetas) en los extremos de la probeta para evitar que el material compuesto sufra daños por el agarre al colocar la probeta en la máquina de pruebas universales las dimensiones de los tabs son de 5.6 cm de largo y 1.5 mm de ancho, cuando se utilizan mordazas con formas de cuña es recomendable utilizar tabs que tengan ángulos bajos de bisel y una transición suave hacia la probeta. Los tabs se fabricaron de placas fenólicas y estos se adhirieron a las probetas con un pegamento especial (Loctite) para tener una unión óptima entre el tab y el material compuesto este pegamento alcanza su máxima resistencia dentro de siete días. Es importante colocar una fina capa del pegamento en la superficie de la muestra, para evitar fallas dentro de los tabs. En la figura 2.6 se muestra las probetas que se utilizaron para el ensayo de tensión.

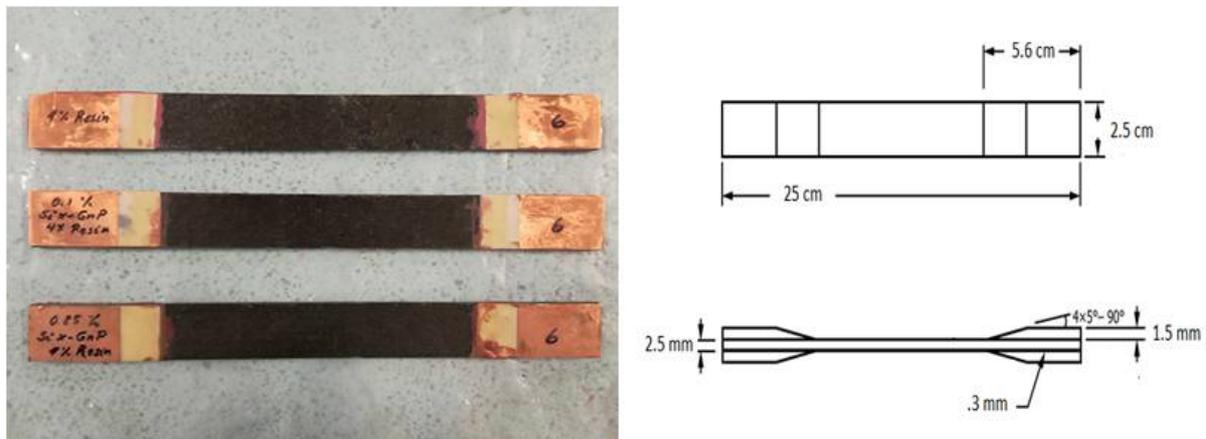


Figura 2.6. Probetas de tensión y geometría de los tabs.

### 2.9.3. Preparación de las Probetas para Compresión

Una vez cortados los laminados y obtenidas las probetas para compresión se procedió a prepararlas de acuerdo a la norma [104] ASTM D3410, en la cual se utilizan las siguientes medidas para la probeta: 1.0 cm de ancho por 15 cm de largo para laminados cuasi-isotrópicos. Para este tipo de laminados es recomendable colocar tabs en los extremos de la probeta para evitar que el material compuesto sufra daños por la compresión y fricción ejercida por las mordazas del accesorio para las pruebas de compresión. Las dimensiones de los tabs son: 6.25 cm de largo y 1.5 mm de espesor. Los tabs se fabricaron de placa fenólica fibroreforzada y estos se adhirieron a las probetas con un pegamento especial de la marca Loctite para tener una unión óptima entre el tab y el material compuesto. Este pegamento alcanza su máxima resistencia aproximadamente en siete días. En la figura 2.7 se muestra las probetas de compresión.

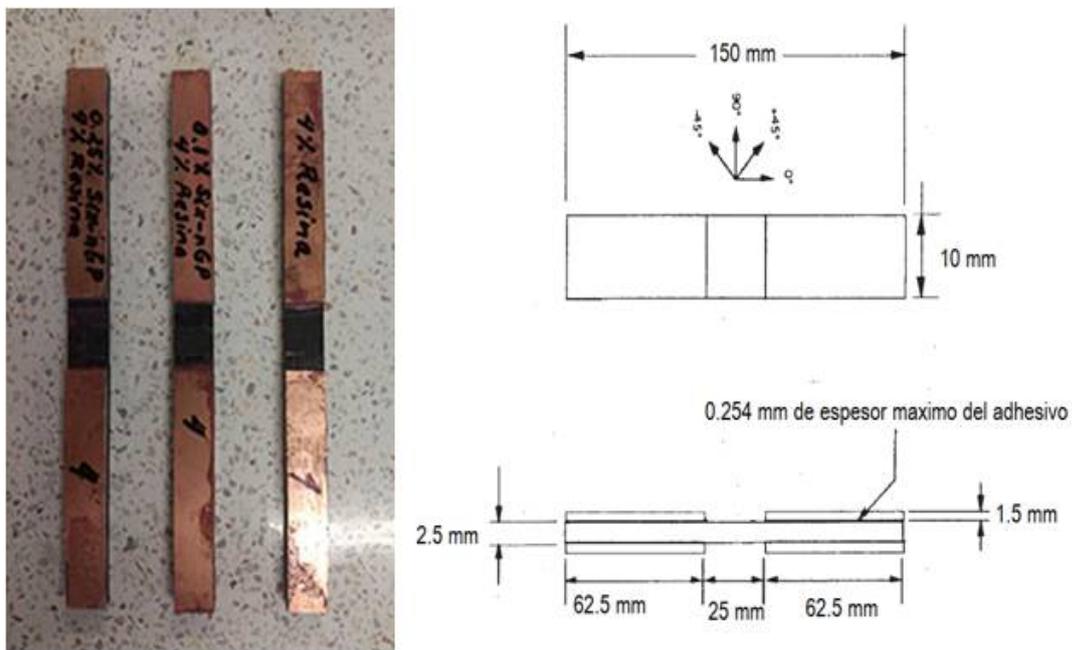


Figura 2.7. Probetas de compresión.

## 2.9.4. Preparación de las Probetas para Cortante

Una vez cortado el laminado para el tamaño que se indica en la norma [105] ASTM D5379 se procedió a realizar la muesca que se indica en la norma cabe aclarar que la muesca tiene un ángulo de  $45^\circ$ , pero se realiza una muesca que no acaba en forma de punta si no en forma de arco catenario. Para realizar la muesca se utilizó una fresa en forma de v de  $45^\circ$ . Es recomendable colocar 3 muestras al mismo tiempo, marcar en la probeta la distancia 3.8 mm en la que se perforará un orificio de 1.5875 mm (1/16 de pulgada) para tener la forma de arco en ambos extremos a lo ancho de la muestra. Habiendo realizado lo anterior se posiciona la fresadora lo más cerca posible a la muestra y se hace avanzar hasta recorrer una distancia de 3.76 mm. Luego se procede a elevar la fresa a 0.56 mm para realizar el siguiente corte y luego se procede a bajar la fresa 1.12 mm para realizar el siguiente corte y así se obtiene la muesca de la muestra del mismo modo se realiza del otro lado de la muestra. Esto para que la muestra no falle de manera inmediata y se tenga una mejor transferencia de la fuerza a lo largo de la muestra.

Es recomendable colocar tabs a las muestras ya que esto reduce las fallas locales debido a aplastamientos por el agarre del accesorio y reduce la posibilidad de retorcer la muestra, al colocar los tabs en las muestras también se utilizó el pegamento Loctite para una buena adherencia a la probeta y los tabs son del mismo material que la de las probetas a tensión. Como se indica en la figura 2.8.

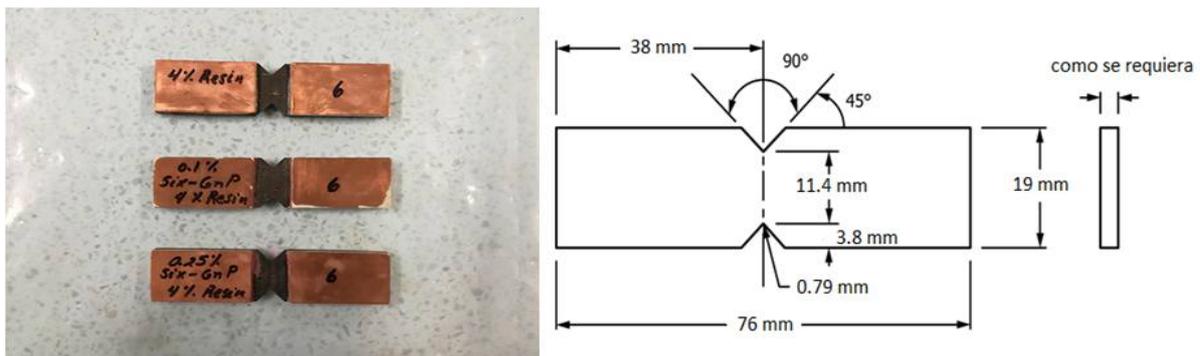


Figura 2.8. Probetas de cortante.

### 2.9.5. Preparación de las Probetas para Resistencia en la Unión

La preparación de las muestras para la unión hay que realizarlas con un minucioso cuidado ya que al perforar las muestras con cualquier tipo de broca se puede ocasionar delaminación al material lo cual no es deseado pues reduce la resistencia del material y además le produce un desgaste considerable a la broca, debido a esto es importante utilizar brocas de punta de diamante por su dureza. Es conveniente tener presente que cuando se realice la perforación hay que utilizar un líquido refrigerante ya que al perforar se realiza mucha fricción al material ya que una temperatura elevada no es conveniente, la baja conductividad térmica de los materiales compuestos hace que la disipación de la mayor parte de la energía calorífica generada durante el corte sea disipada a través de la herramienta utilizada la energía calorífica no disipada revierte en el aumento de la temperatura en el corte y la diferencia que existe entre los coeficientes de dilatación térmica de las fibras y la matriz favorece la aparición de esfuerzos residuales como se mencionó con anterioridad. El tamaño de la perforación es de 6.35 mm (1/4 de pulgada) y las dimensiones de la probeta son las siguientes 3.5 cm de ancho por 13.5 cm de largo se utilizó la norma [106] ASTM D5961 procedimiento A. En la imagen 2.9 se muestra las probetas obtenidas.

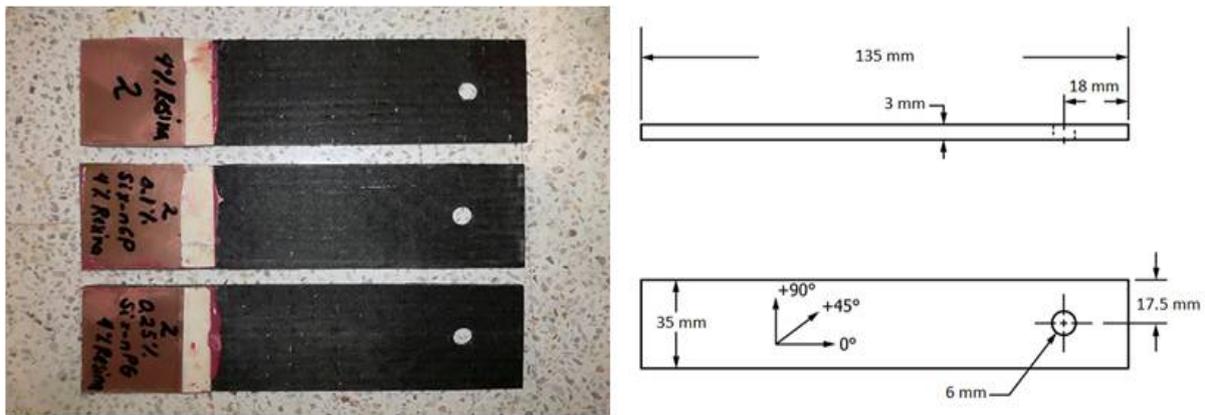


Figura 2.9. Probetas de unión mecánica.

### 2.9.6. Colocación y Preparación de Galgas Extensiométricas para Medición del Módulo Elástico y Módulo Cortante

Una galga extensiométrica es un sensor que mide la deformación y se basa en el efecto piezorresistivo que es la propiedad que tienen ciertos materiales de cambiar el valor nominal de su resistencia eléctrica cuando se somete a esfuerzos y se deforma en dirección de la fuerza aplicada. La aplicación de una fuerza deformará la galga que a su vez hará que varíe su resistencia eléctrica y de este modo se logra una lectura directa de la deformación del material. Las galgas que se emplearon para colocar las en las probetas de tensión y cortante son las que se muestran en la figura 2.10, respectivamente.

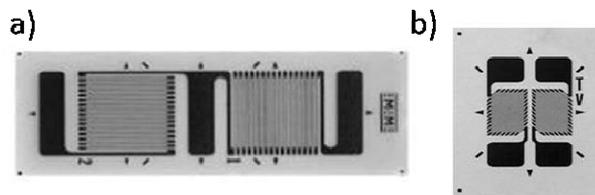


Figura 2.10. Imagen de a) Galga biaxial para tensión y b) galga de 45° para cortante.

La galga biaxial se utiliza para obtener el módulo elástico  $E_1$  mientras que la galga de 45° se utiliza para obtener el módulo de cortante  $G_{12}$ . Para la colocación de la galga en las probetas se utilizó un adhesivo especial y procedimientos de limpieza de la superficie de la probeta para librarla de impurezas que pudieran afectar la adhesión. Primeramente, se utiliza alcohol isopropílico para eliminar grasas y luego se utiliza un líquido acondicionador (solución de ácido fosfórico diluida) para limpiar la superficie, luego se procede a lijar el área para mejorar la rugosidad y se vuelve utilizar líquido acondicionador para limpiar la muestra nuevamente y por último se utiliza un neutralizador para regular el pH de la muestra. Una vez realizado todo el procedimiento se coloca el adhesivo en la galga extensiométrica, así como en el área que se limpió. Para la correcta alineación de ésta, se tienen que trazar unas líneas de referencia en la probeta sin dañar la superficie. Es necesario aplicar una presión pequeña a la galga y para esto se utiliza una goma de silicón junto con una placa pequeña de aluminio los cuales son sostenidos por unas abrazaderas hasta que el adhesivo cure. Para realizar la medición de las deformaciones unitarias con las galgas extensiométricas se requiere realizar conexiones adecuadas para

compensar las variaciones en la temperatura y no afecte en la medición de la deformación. Para soldar los cables se utilizó un equipo con un caudín tipo lápiz de punta delgada y bobina para soldadura 60/40 de 18 awg. Como se muestra en la figura 2.11.

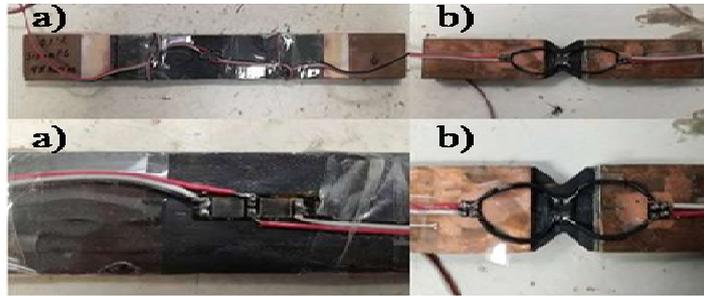


Figura 2.11. Imágenes de a) probeta de tensión y b) probeta de cortante con las galgas extensiométricas.

### 2.9.7. Caracterización Mecánica del Laminado

Medir las propiedades mecánicas es parte fundamental para comprender al material compuesto. Es necesario medirla resistencia a tensión, cortante y resistencia en la unión ya que estas propiedades influyen en el comportamiento del material compuesto. A continuación, se detalla cuáles fueron los parámetros utilizados para realizar los ensayos antes mencionados. Se realiza el ensayo a tensión, compresión, cortante y unión de acuerdo a las normas mencionadas en los apartados anteriores, así como las dimensiones empleadas. Se utilizaron seis probetas para realizar las pruebas de tensión, compresión, de cortante y de resistencia de la unión para las diferentes formulaciones las cuales fueron condicionadas a 25°C y a una humedad relativa de 50% como se indica en la norma durante 48 horas, luego se procedió a realizar el ensayo en la maquina universal Shimadzu Modelo AGS-1 Autograph a 25°C, empleando una celda de carga de 100 kN y 20 kN respectivamente y una velocidad del cabezal de 2 mm/min.

Para la medición del módulo elástico y el de cortante por medio de las galgas extensiométricas se utilizó el equipo Vishay P-3500 indicador de deformación portable que es analógico (con una salida máxima de  $\pm 2.5V$ , ajustable a un intervalo de  $40\mu V/\mu\epsilon$  a  $440\mu V/\mu\epsilon$ ) y digital (con una pantalla LCD con una salida de lectura con un intervalo de  $\pm 19999\mu\epsilon$  a  $1\mu\epsilon$  de resolución) el cual se acompaña del equipo SB-10 que es una unidad de balance e interruptor el cual cuenta con 10

potenciómetros individuales para ajustes de balance finos. Para la medición de las galgas tanto para tensión como para cortante se utilizó una conexión de cuarto de puente y las condiciones para la realización de las pruebas se encuentran en las normas de la ASTM D3039 y D5379. En la figura 2.12 se muestra la colocación en los respectivos equipos para la realización de las pruebas.

Para las pruebas en la unión mecánica que se utilizaron laminados cuasi-isotropicos de acuerdo al procedimiento A de la norma ASTM-D5961. La resistencia de aplastamiento fue calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma_b = \frac{P}{D_h t} \quad (7)$$

donde  $D_h$  es el diametro del orificio,  $t$  es el espesor del especimen y  $P$  es la fuerza aplicada al especimen. De igual forma el esfuerzo en tensión en la área de union  $\sigma_{tl}$  del especimen fue estimada utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma_{tl} = \frac{P}{(W-D_h)t} \quad (8)$$

aquí  $W$  es el ancho del especimen. El esfuerzo cortante fue estimado utilizando la siguiente formula:

$$\tau_{out} = \frac{P}{2et} \quad (9)$$

donde  $e$  es la distancia longitudinal del centro del orificio al final del extremo del especimen.



Figura 2.12. a) Prueba de tensión con extensómetro, b) Prueba de compresión, cortante y de resistencia en la unión y c) Equipo de medición mediante galgas extensiométricas.

### 2.9.8. Monitoreo por Emisión Acústica de Pruebas de Tensión y Resistencia al Aplastamiento.

Para el monitoreo de las señales acústicas se utilizaron dos transductores piezoeléctricos. Los sensores fueron fijados para las pruebas de tensión a una distancia de 70 mm uno del otro, mientras que las pruebas de unión a una distancia de 15 mm alrededor del orificio, usando un adhesivo como acoplante acústico y a su vez sujetadas con una cinta adhesiva [107]. Se fijó un umbral de 30 dB para observar las señales acústicas ya que es utilizado generalmente en la mayoría de los compuestos fibroreforzados [108, 109]. Las señales fueron procesadas por el sistema de emisión acústica Micro 11 PCI-2. La velocidad de onda para cada formulación de material compuesto se obtuvo mediante la técnica Hsu-Nielsen que consiste en romper una puntilla de grafito sobre la muestra, este ensayo calcula indirectamente la velocidad de propagación de onda acústica del espécimen como se indica en la figura 2.13.



Figura 2.13. Esquema de la técnica Hsu-Nielsen.

### 2.10. Distribución de Esfuerzos en el Laminado Multiescala

Los especímenes para unión mecánica simple los cuales son los mismos que se utilizaran en la norma ASTM D5961 para de esta forma estudiar los patrones de distribución en el material multiescala. Con esto se ha de entender que se realizara esto tanto para el material compuesto multiescala, así como al material compuesto que no cuenta con el nanorefuerzo. Hay técnicas que son adecuadas para este tipo de estudios, en el apartado siguiente se describirá una técnica muy

útil, eficaz y de alta sensibilidad. Así como la realización de un modelado del material compuesto por medio de un software comercial.

### 2.10.1. Preparación del Molde para la Rejilla de Moiré

Para la fabricación del molde se utilizó una rejilla de difracción de 1528 ranuras por mm de forma cuadrada de un tamaño de 25mm x 25mm que funciona como molde maestro, y silicón.

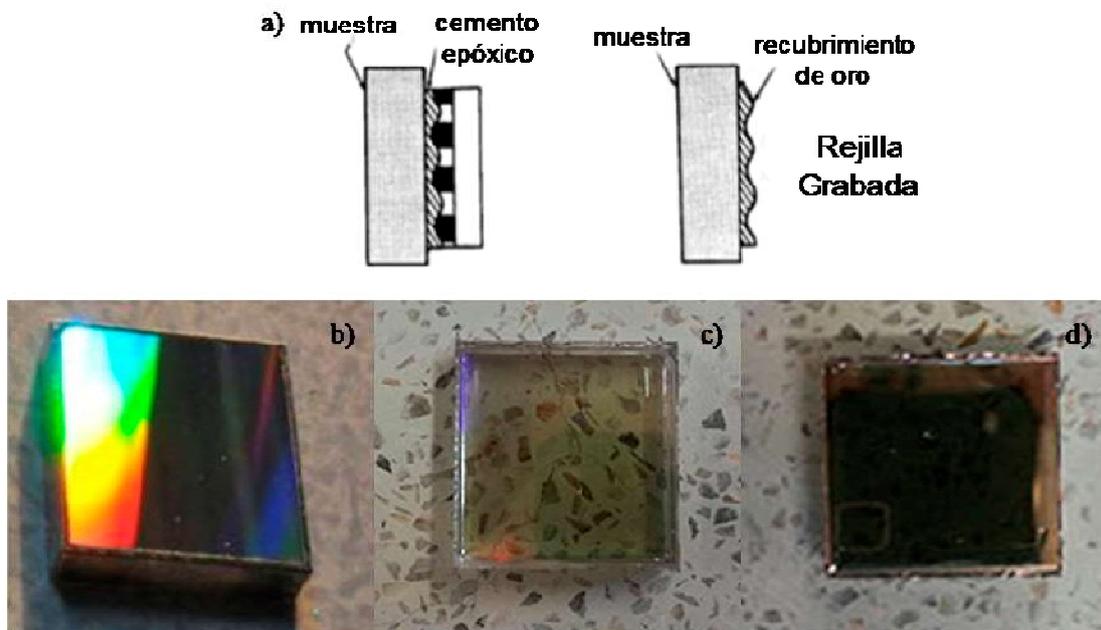


Figura 2.14. a) proceso de replicación de la rejilla, b) imagen del molde maestro de la rejilla de difracción, c) molde que se obtuvo de silicón y d) molde de silicón con la deposición del material reflectivo.

Para evitar problemas al retirar el silicón de la rejilla del molde se prepara una solución de agua destilada y octilfenoxipolietoxietanol en una relación de 200:1 la cual funciona como un agente humectante que protege el molde maestro además de no dejar marcas al momento de secado en el molde, esto permite que el silicón no se adhiera en la superficie de la rejilla de difracción una vez preparada la solución se coloca un poco de la solución en una caja de Petri de vidrio el molde maestro se sumerge en la solución durante 30 segundos, el cual se retira dejándose secar a

temperatura ambiente durante 48 horas teniendo cuidado que no se contamine la superficie. Seguidamente se vierte el silicón de modo que se forme un hilo delgado para facilitar la salida del aire atrapado durante su preparación se deja aproximadamente una 1 hora para dejar escapar el aire que pudiera quedar atrapado en el silicón, y se procede a colocar la rejilla de difracción sobre el silicón realizando un ángulo de 45° bajándola lentamente se procede a colocar un peso de 500 gramos sobre el molde maestro para mejorar el contacto entre las dos superficies, dejándolo durante 24 horas para el curado del silicón. Por último, se retira el molde maestro, en la figura 2.14 se muestra el resultado obtenido.

Usando el molde de silicón se procede a depositar una fina capa de una aleación de oro con un lantánido en su superficie, empleando el equipo de pulverización catódica el cual se programa con 20 segundos de deposición. Luego se retira del equipo el molde (figura 2.14), el cual se depositará en la probeta de la unión mecánica.

### **2.10.2. Preparación de la Probeta para Moiré**

El molde descrito en el punto anterior ya impregnado con la película metálica reflectante de oro evaporado, se adhiere a la muestra de material con un adhesivo líquido, por lo general la misma resina epoxi que se utiliza en la preparación del laminado. Se deposita una capa fina entre la muestra y el molde. La interfaz entre la película metálica y el molde subyacente es más débil, por lo que la película metálica reflectante se transfiere a la muestra junto con las colinas y valles de la rejilla y el molde de silicón se separa fácilmente [110]. El espesor de la rejilla es de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ . Como se muestra en la figura 2.15.

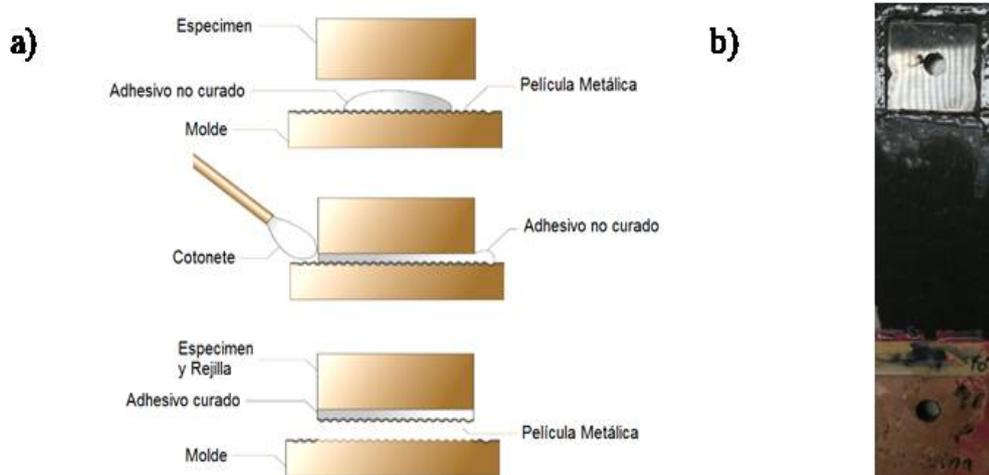


Figura 2.15. Imágenes de a) procedimiento de depositar de la rejilla en la probeta y b) probeta con la rejilla colocada para realizar Moiré interferométrico.

### 2.10.3. Interferometría de Moiré

El montaje del equipo para interferometría de Moiré, y del equipo de cargase describirá a continuación: se utiliza la luz láser de una longitud de onda de 633 nm de infrarrojo cercano que se hace pasar a través del lente de un objetivo. Seguidamente, el haz de luz láser atraviesa un filtro espacial, esto es, un orificio situado exactamente en el punto focal del lente del objetivo. Este orificio mide unas diez micras de diámetro y funciona como una obstrucción mecánica de la luz láser y solo permite el paso de la zona más intensa del haz de luz. El haz de luz láser divergente pasa por un colimador para obtener un haz de luz, ampliado y paralelo y que incide en ambos, la rejilla formada en la probeta y en el espejo de primera superficie que se encuentra situado a un lado de la probeta, a un ángulo de  $90^\circ$  con respecto a la probeta. De esta manera, dos haces de luz inciden sobre la rejilla de difracción, uno directo de la fuente de luz láser y el segundo es el reflejado por el espejo. El ángulo de incidencia  $\alpha$  se calcula utilizando la ecuación elemental de difracción de una rejilla,  $\text{sen } \alpha = \lambda / 2f$  donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz láser,  $f$  es la frecuencia de la rejilla de difracción obteniéndose un valor de  $30.052^\circ$ . Dado que los dos haces de luz láser incidentes sobre la probeta forman un ángulo igual a  $2\alpha$ , se formará una rejilla virtual que resulta en un patrón de interferencia con un número de franjas similar al del número de líneas en la rejilla de difracción del espécimen. La superposición de este patrón de

interferencia formado por los haces de luz incidentes y de las líneas de la rejilla; forman un patrón de líneas de Moiré que se capta a través del objetivo de una cámara fotográfica o de video a través del cual se observa el patrón de interferencia. En la imagen 2.16 se muestra el arreglo descrito con anterioridad para interferometría de Moiré de luz láser.

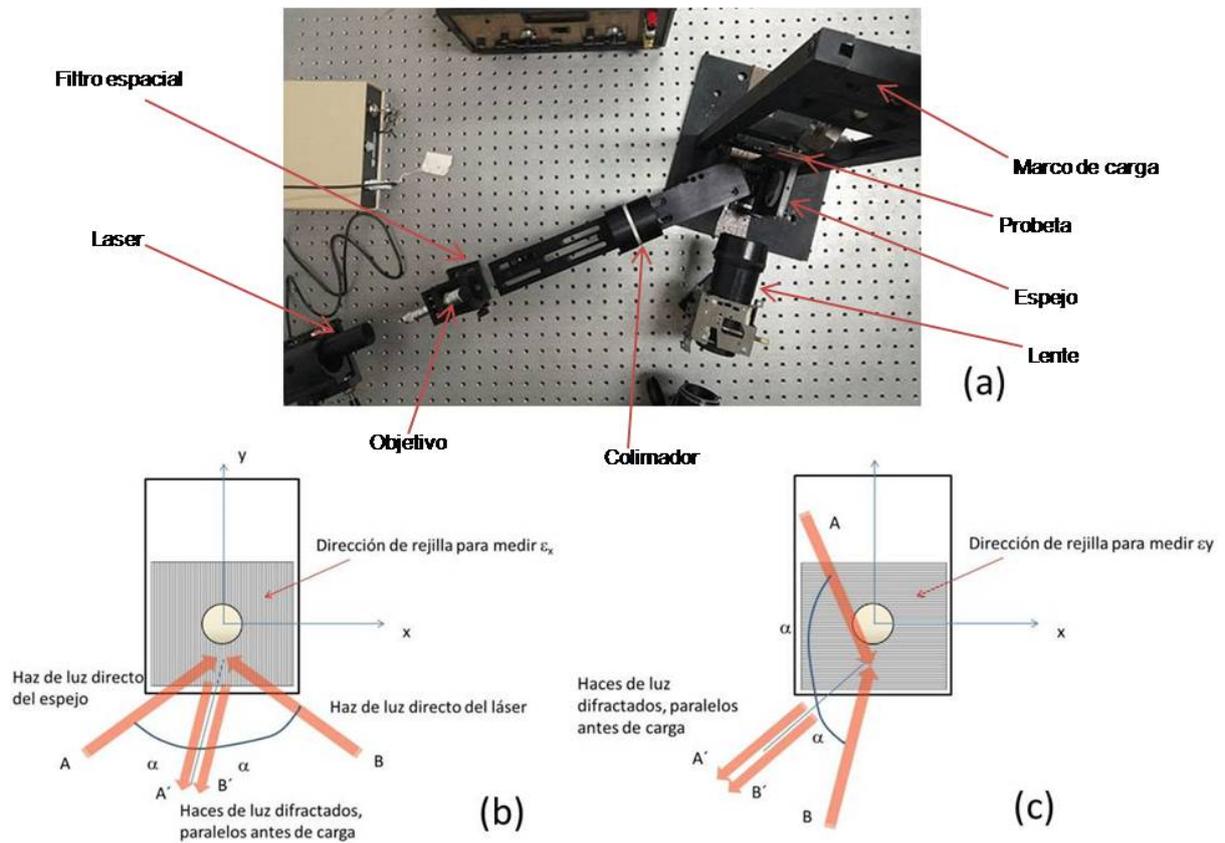


Figura 2.16. (a) Esquema del equipo utilizado para realizar la técnica de Moiré Interferométrico de luz láser; (b) Esquema de los haces de luz láser incidentes y difractados de la rejilla de difracción en el espécimen para determinación de  $\epsilon_x$ ; (c) Esquema de los haces de luz láser incidentes y difractados de la rejilla de difracción en el espécimen para determinación de  $\epsilon_y$ ;

# CAPITULO III

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y su discusión. Los tratamientos a los que fueron sometidos la fibra de carbono y las nanoplaquetas de grafeno; como su caracterización con diferentes técnicas, su depósito en las fibra, así como el reporte de las propiedades mecánicas del laminado de material compuesto cuasi-isotrópico y mediante la técnica de interferometría de Moiré obtener experimentalmente de las deformaciones que ocurren en el material alrededor del orificio y de esta forma comprender si las nanoplaquetas de grafeno mejoran la distribución del esfuerzo.

### **3.1. Caracterización de la Fibra de Carbono y Nanoplaquetas de Grafeno**

Se realizó la caracterización morfológica, así como la composición elemental de la fibra de carbono y las nanoplaquetas de grafeno para los tratamientos con los cuales se modificaron las propiedades superficiales de la fibra y el grafeno.

#### **3.1.1. Morfología de la Superficie de la Fibra de Carbono y Nanoplaquetas de Grafeno**

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) obtenidas se presentan en la figura 3.1 para el tratamiento aplicado a la fibra de carbono, en la figura 3.1c se muestra la fibra de carbono prístina comparada con la fibra de carbono tratada con una solución de ácido sulfúrico + ácido nítrico. Es posible notar visualmente que la fibra presenta pequeños desprendimientos en sus capas externas, este daño es común cuando se utilizan ácidos para la oxidación de las fibras por lo cual este tipo de deterioro puede afectar las propiedades mecánicas dependiendo de la magnitud del daño presente en las fibras [111, 112], Con esto se prueba que las fibras de carbono presentan daños en su estructura por el tratamiento ácido pero no de forma significativa, lo que confirmaría que no afecta las propiedades mecánicas de la fibra.

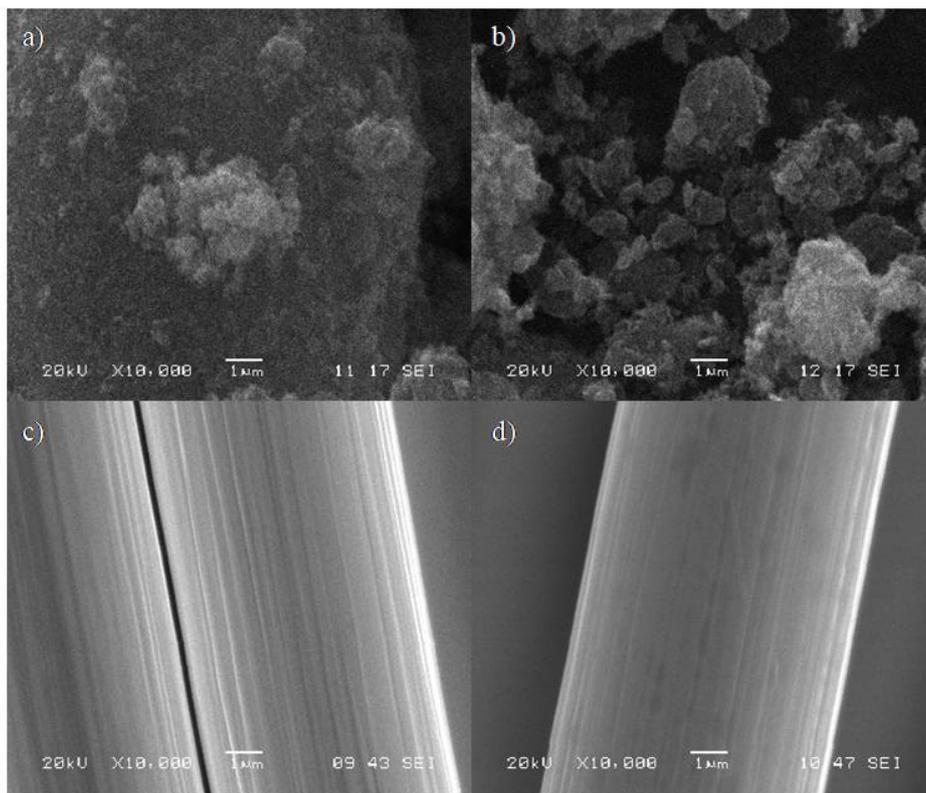


Figura 3.1. Imágenes de MEB de las nanoplaquetas de grafeno con el tratamiento de 3-glicidoxipropiltrimetoxi-silano y fibra de carbono con el tratamiento con  $H_2SO_4/HNO_3$ : a) nanoplaquetas de grafeno prístina, b) nanoplaquetas de grafeno silanizadas, c) fibra de carbono prístina, d) fibra oxidada.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) para las nanoplaquetas obtenidas se presentan en la figura 3.1. La figura 3.1a se muestra a las nanoplaquetas prístinas mientras que en la figura 3.1b son las nanoplaquetas tratadas con el silano 3-glicidoxipropilmetoxisilano. En la figura 3.1a y 3.1b puede observarse que en ambas hay presencia de aglomeraciones de las nanopartículas; debido a su fuerte enlace  $\pi$ - $\pi$  presente en su apilamiento resultado de su gran área superficial [42], aunque las nanoplaquetas de grafeno silanizado se puede notar aglomeraciones formando estructuras más compactas como se muestra en las micrografía esto puede ser debido al tratamiento y puede ayudar a dispersar las nanoplaquetas más fácilmente, mientras que el grafeno prístino se encuentra aglomerado de una forma más masiva.

### 3.1.2. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) para la Fibra de Carbono y las Nanoplaquetas de Grafeno

A continuación, se muestra la figura 3.2a en la cual se presenta los resultados obtenidos por EDS en razón del porcentaje de masa del oxígeno presente en la fibra de carbono entre el porcentaje de masa del carbono en el área de muestreo. Como se puede observar, las fibras de carbono prístino presentan un porcentaje de masa de oxígeno apreciable que corresponde al tratamiento con el cual son fabricadas y no es debido a la absorción de humedad del ambiente. La cantidad de oxígeno presente aumenta por el tratamiento, lo cual indica un mayor porcentaje de oxígeno en la superficie de las fibras de carbono, evidenciado por los resultados obtenidos por EDS en la figura 3.2a, así como en los espectrogramas presentados en la figura 3.3b. Como se esperaba el tratamiento químico con  $H_2SO_4/HNO_3$  genera un aumento adecuado del porcentaje de oxígeno. La cantidad de oxígeno presente en las fibras oxidadas debido al tratamiento está de acuerdo con lo reportado[113]. Se puede ver el porcentaje de oxígeno generado por el tratamiento en la tabla II. En la figura 3.2b se presentan los resultados obtenidos por EDS y se observa el porcentaje de oxígeno presente en las nanoplaquetas de grafeno entre el porcentaje de carbono. Como se puede ver las nanoplaquetas de grafeno presentan un porcentaje de oxígeno que corresponde a la metodología utilizada para su elaboración. El porcentaje de oxígeno presente aumenta debido al tratamiento de funcionalización, significando que hay una mayor cantidad de oxígeno en las nanoplaquetas de grafeno. Esto es evidente en la figura 3.2b donde se puede apreciar claramente.

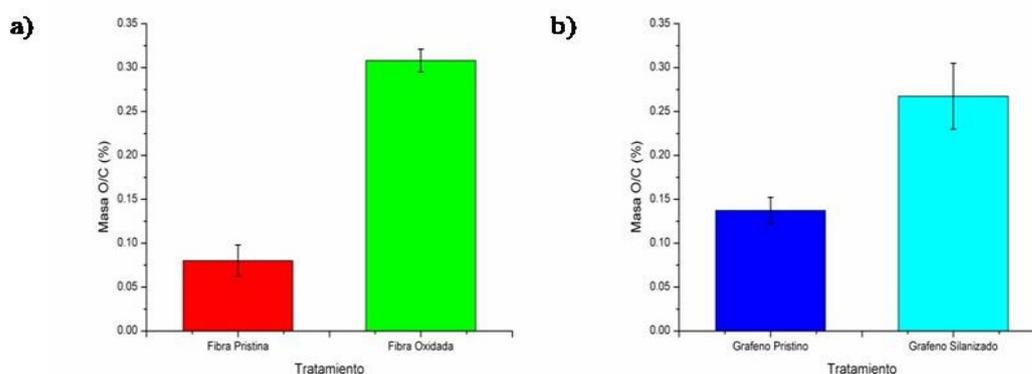


Figura 3.2. Relación de porcentaje en masa de O/C entre los materiales prístinos y sus tratamientos a) fibra de carbono y b) nanoplaquetas de grafeno

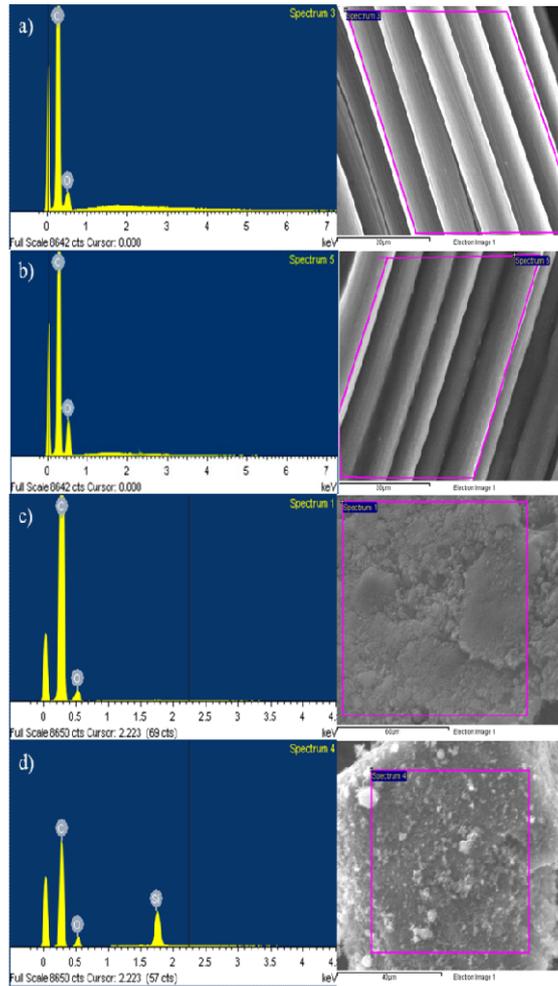


Figura 3.3. Espectrogramas de EDS con su respectiva área de muestreo para a) fibra prístina, b) fibra oxidada, c) nanoplaquetas de grafeno prístina y d) nanoplaquetas de grafeno silanizadas.

Como se esperaba con el tratamiento químico con el silano 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano genera una presencia adecuada del porcentaje de silano como se muestra en el espectrograma de la figura 3.3c, al mismo tiempo que aumenta el porcentaje de oxígeno gracias a que en su estructura cuenta con este elemento químico como se mencionó en el párrafo anterior. En la tabla 3.1 se muestra los valores con su respectiva desviación estándar.

Tabla 3.1. Valores de EDS para los diferentes materiales.

Muestra	Masa % de los elementos			
	C	O	Si	O/C
Fibra Prístina	89.56(±1.51)	10.44(±1.56)	-----	0.08(±0.017)
Fibra oxidada	77.52(±0.76)	22.36(±0.76)	-----	0.31(±0.013)
nPG-C750	87.93(±1.15)	12.15(±1.22)	-----	0.14(±0.015)
nPG-GPTMS	75.14(±1.26)	19.89(±2.72)	4.8(±1.25)	0.27(±0.037)

### 3.1.3. Espectros de Transmisión de Infrarrojo de nanoplaquetas de grafeno y fibra de carbono

En la Figura 3.4a se muestran los espectros de FTIR de las nanoplaquetas de grafeno prístinos y los silanizados con Z6040 en las cuales se puede observar cualitativamente los grupos funcionales. Comparando los espectros de las nanoplaquetas de grafeno y los silanizados se observa la aparición y pérdida de bandas en el espectro de FTIR los cuales se discutirán a continuación. La presencia de la banda  $3483\text{ cm}^{-1}$  denota la aparición del enlace -OH con movimiento de estiramiento, la banda en  $1767\text{ cm}^{-1}$  muestra la existencia del grupo C=O con el movimiento de estiramiento, el pico  $1594\text{ cm}^{-1}$  indica el estiramiento del grupo C=C esta es una señal característica  $\text{sp}^2$  ya que los procesos de manufactura de estas nanoplaquetas son no oxidativos, el pico en  $1240$  denota el movimiento de torsión del grupo -C-OH [23,29]. En el espectro del grafeno silanizado se puede notar la aparición de dos picos en  $2956\text{ cm}^{-1}$  y  $2874\text{ cm}^{-1}$  que son el estiramiento del grupo -CH<sub>2</sub> así también la presencia de la señal en  $775\text{ cm}^{-1}$  es de balanceo de este grupo [32, 33],  $1747\text{ cm}^{-1}$  y  $1594\text{ cm}^{-1}$  señales intensas del grupo carbonilo que indican su presencia con el estiramiento de C=O [29],  $1136\text{ cm}^{-1}$  y  $917\text{ cm}^{-1}$  se muestra la presencia del grupo SiO [32, 33]. En la figura 3.4b se muestra el espectro de las fibras de carbono prístina y la oxidada, la fibra prístina muestra un pico amplio en  $3068\text{ cm}^{-1}$  que representa el estiramiento del grupo C-H de los anillos epóxicos, el pico en  $1531\text{ cm}^{-1}$  y  $1281\text{ cm}^{-1}$  muestran la presencia del grupo C-O respectivamente en flexión y estiramiento, y el pico  $1115\text{ cm}^{-1}$  muestra el doble C=C debido al epóxico [34,35]. Para la fibra oxidada desaparece la banda  $3068\text{ cm}^{-1}$  mientras que se observa la presencia del pico en  $2913\text{ cm}^{-1}$  del grupo C-H, la aparición de picos

en  $1625\text{ cm}^{-1}$ ,  $1427\text{ cm}^{-1}$  y  $1209\text{ cm}^{-1}$  muestran la presencia del grupo C=O cetona con movimientos de estiramiento y torsión en la fibra debido a la oxidación, por último, el pico en  $1012$  es el corrimiento del enlace C=C de aromático [35,36].

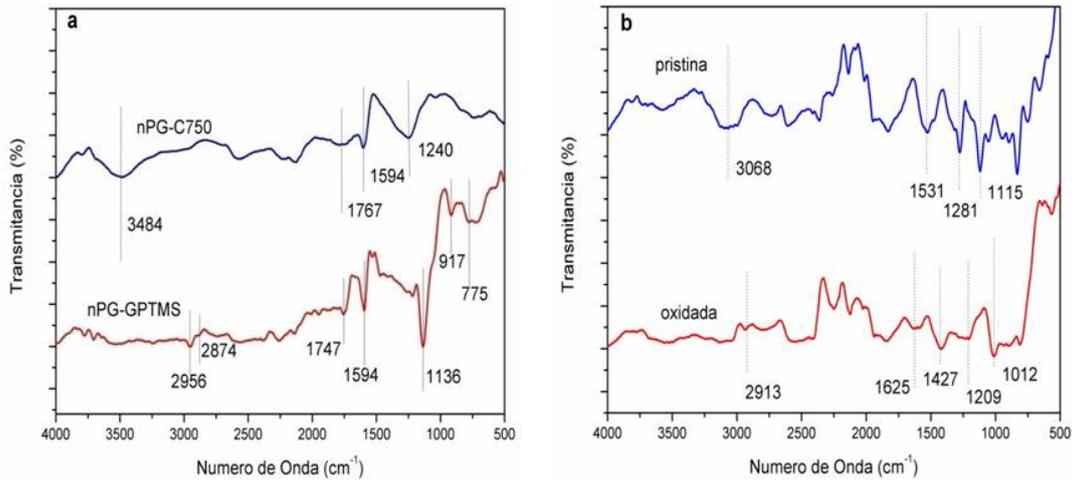


Figura 3.4. Espectros de FTIR de a) nanoplaquetas de grafeno y b) fibra de carbono.

### 3.2. Porcentaje de Volumen de Fibra y Vacío

Los valores de la fracción de volumen de la fibra y el contenido de vacío se encuentran listados en la tabla 3.2 para las diferentes concentraciones de nPG. Como se observa, los valores de fracción de volumen medidos no varían y el contenido de vacío presentan una pequeña variación del laminado con 0.25% de nPG-GPTMS con respecto al laminado que no contiene las nanoplaquetas de grafeno, hay que tener presente que las nanoplaquetas solo se encuentran presentes en el recubrimiento que se aplicó a la fibra y la concentración de las nanoplaquetas no es elevado por lo cual la variación que se presenta es menor ya que no influyen en la viscosidad de la resina al preparar el laminado, aunque si está presente la modificación de la rugosidad de la fibra por el recubrimiento. En general, se considera que los compuestos de fibra formados de resina epoxi mediante aplicación en húmedo y fabricados mediante bolsa de vacío adolecen de un alto volumen vacío inherente, en comparación con los sistemas preimpregnados en autoclave, y, de hecho, pueden alcanzar el 10% o más en algunos casos [37]. Una razón para esto es que la consolidación de la bolsa de vacío comúnmente empleada se lleva a cabo en gran medida sin

tener en cuenta la viscosidad de los sistemas de resina que se usan, luego, se puede decir que el contenido de vacío en los laminados fue aceptable [38].

Tabla 3.2. Porcentajes de fracción de volumen y porcentaje de vacío en los laminados de material compuesto fabricados.

	Control	nPG-GPTMS	
Concentración nPG (wt %)	0	0.1	0.25
Fracción de volumen fibra, $V_f$ (%)	59.12	59.1	59.63
Contenido de vacío (%)	3.84	3.82	4.02

### 3.3. Imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido y Microscopio de Fuerza Atómica para el Recubrimiento de la Fibra de Carbono

La uniformidad del recubrimiento y la dispersión de las nanoplaquetas de grafeno fueron investigadas por MEB-EC. En la figura 3.5a se muestra la imagen de la fibra oxidada sin recubrimiento y en ella se observan surcos y crestas que son generadas por la forma de obtención de las fibras. En la figura 3.5b se muestra la imagen de la fibra con el recubrimiento de resina y se nota que se encuentra recubierta pero la resina, se observa con ciertas aglomeraciones. Esto puede atribuirse a la forma de aplicación el recubrimiento, dejando partes con mayor cantidad de resina en la fibra y del mismo modo, el disolvente que se utilizó para diluir la resina también puede influir. En las imágenes 3.5c y 3.5d de la fibra con 0.1 % de nPG-GPTMS se observa que el recubrimiento cuenta con las nanopartículas en su superficie, sin aglomerados, pero no están distribuidor de manera uniforme alrededor de la fibra; del mismo modo, la resina está presente en mayor proporción en algunas partes, mientras que en las imágenes de la figura 3.5e y 3.5f de la concentración de 0.25% se observa una mayor cantidad de las nanopartículas pero se encuentran más aglomeradas en la superficie notándose una mayor cantidad de resina en la superficie de la fibra. Esto puede atribuirse además de la forma de aplicación del recubrimiento, al aumento de la viscosidad de la resina debido a una mayor concentración del nPG-GPTMS en el recubrimiento.

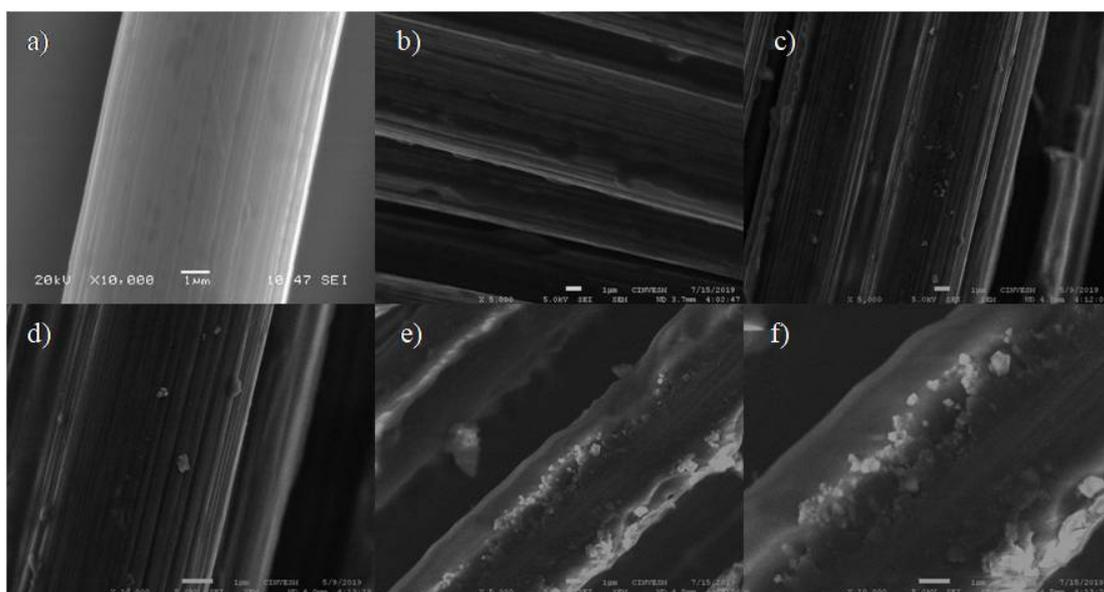


Figura 3.5. Imágenes MEB de a) fibra de carbono oxidada, b) recubrimiento con resina, c)–d) fibra de carbono recubierta con resina-nPG-GPTMS al 0.1% y e)-f) fibra de carbono recubierta con resina-nPG-GPTMS al 0.25%.

En la figura 3.6, se muestran imágenes que corresponden a las fibras de carbono con recubrimiento, con diferencias muy importantes en la superficie observadas por MFA. La figura 3.6a presenta una superficie más suave que corresponde al tratamiento de solo resina, mientras que las imágenes 3.6b y 3.6c presentan una superficie con mayor rugosidad que concuerda con las obtenidas con el MEB. La presencia de aglomeraciones en la superficie de la fibra no contribuye al mejoramiento de las propiedades mecánicas. La rugosidad superficial fue estimada de las imágenes de MFA mediante el software WSxM como se muestra en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Área superficial y Rugosidad máxima de los tratamientos.

Tratamiento de la Fibra	Área Superficial ( $\mu\text{m}$ )	Área Superficial Proyectada ( $\mu\text{m}$ )	Diferencia del Área Superficial (%)	Rugosidad $R_{\text{max}}$ (nm)
Fibra con recubrimiento	0.0938	0.0936	0.277	3.8
0.1% de nPG-GPTMS	0.0965	0.0936	3.09	11.8
0.25% de nPG-GPTMS	0.0944	0.0936	0.939	30.4

Un cambio importante de los valores del área superficial puede ser apreciado debido a los tratamientos y esta diferencia es mayor para el tratamiento de 0.1% de nPG-GPTMS. El

incremento en el área superficial significa que existe más área interfacial, esto significa la existencia de más sitios de interacción fibra-matriz, además de interacciones mecánicas como fricción e interacciones físico-químicas resultando del agente de acoplamiento e interacciones con la resina [5], [44, 45]. Asimismo, la máxima rugosidad  $R_{max}$  observada para 0.25% de nPG-GPTMS, puede ser atribuido a la presencia de grandes aglomeraciones, como se muestra en la figura 3.5f y 3.6c.

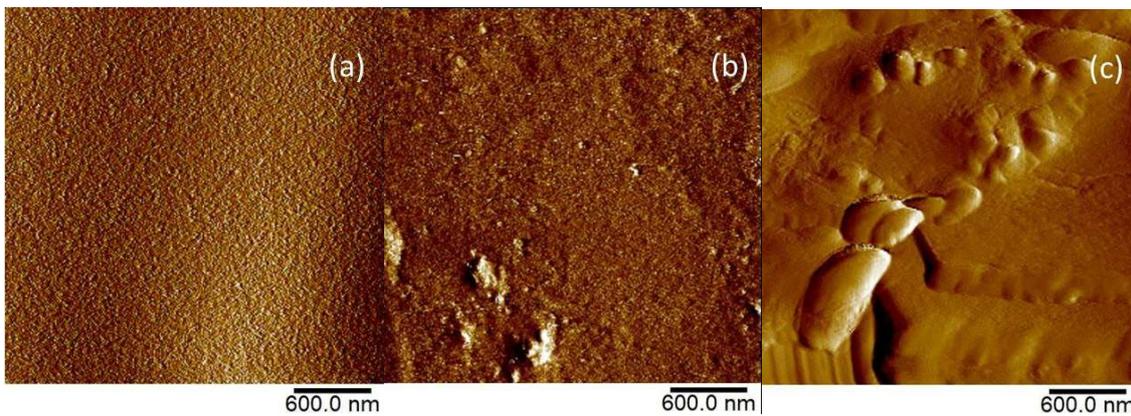


Figura 3.6. Topografía de MFA de a) fibra recubierta con resina, b) 0.1% de nPG-GPTMS, c) 0.25% de nPG-GPTMS.

### 3.4. Imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido para Fractura del Laminado en Tensión y en la Unión Mecánica

Las imágenes del MEB en la figura 3.6 muestran la superficie de fractura ocurrida por tensión en el material compuesto que presentó una falla de tipo explosiva de acuerdo a la norma ASTM D3039 para los diferentes tratamientos. En las figuras 3.7a se observa la fibra solo con el recubrimiento de resina en la cual es evidente que las fibras permanecen casi juntas y en su superficie presentan resina. Esto indica que hay una buena adhesión y se puede inferir que la falla del material es tanto interfacial como cohesiva. Las imágenes 3.7b corresponden al material compuesto con recubrimiento con 0.1% de nPG-GPTMS y se nota una mayor cantidad de resina entre las fibras, lo cual indica una mayor adherencia interfacial por lo que es una falla más cohesiva, más ductil. Las imágenes 3.7c muestran la fractura con el recubrimiento con 0.25% de

nPG-GPTMS y una mayor presencia de resina sobre las fibras, sin embargo, existen áreas en las cuales se observa que las fibras se deslizaron de la matriz, lo que indicaría una falla interfacial de la matriz, además, para las fibras con 0.1% y 0.25% de nanoplaquetas de grafeno se pueden ver mas juntas que las que solo contienen resina.

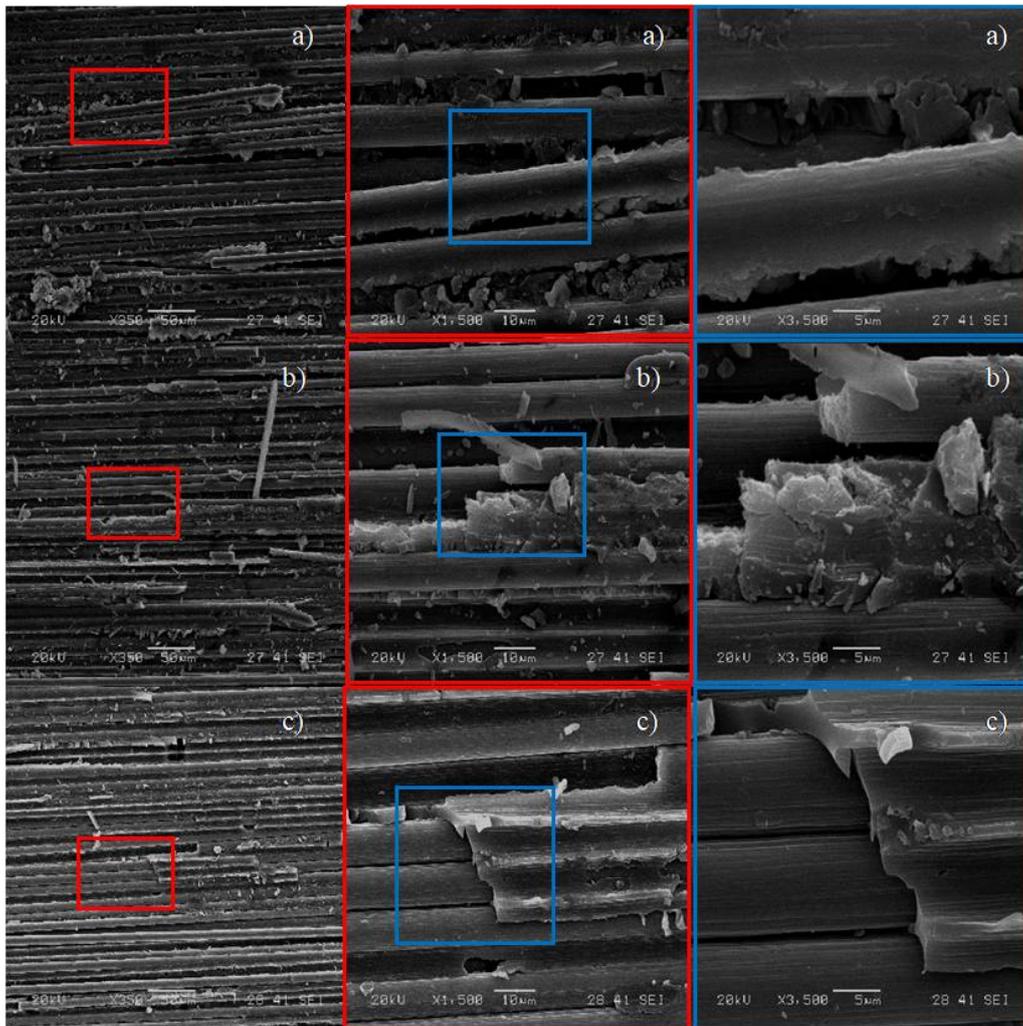


Figura 3.7. Imágenes de MEB de la fractura del ensayo de tensión a) solo resina, b) con 0.1% de nPG-GPTMS y c) con 0.25% de nPG-GPTMS.

Las imágenes MEB de la figura 3.8a muestran que las fibras con solo recubrimiento de resina sufrieron una falla interfacial con el desprendimiento fibra-matriz. Estas imágenes corresponden a puntos en la transición desde el área de contacto entre laminado y pasador donde puede ocurrir una falla por compresión y puntos que soportan esfuerzos de tensión en la unión en la vecindad del

orificio. Se nota una clara diferencia entre el área cargada por esfuerzo de tensión y el área de la impresión residual del pasador en los compuestos de fibra de carbono con resina y los tratados con nPG. Es evidente que la resistencia al cortante interfacial desempeña un papel importante en el modo de falla. En el área de compresión hay una marcada presencia de una deformación permanente en la matriz. Observando de cerca a los fenómenos de falla local en el área cargada por compresión, se puede decir que el grado de plasticidad de la matriz parece variar de acuerdo con el nivel de adhesión interfacial.

En la figura 3.8b para 0.1% de nPG-GPTMS, se observa una mayor cantidad de resina adherida a la fibra lo que indica una falla por parte de la matriz, mientras que para la figura 3.8c para el 0.25% nPG-GPTMS, también se pueden distinguir pequeños mechones de epoxi deformado alrededor de los extremos de la fibra. Los surcos característicos del desprendimiento de la matriz de fibra no se notan, por lo tanto, se puede decir que presentan una mejor transferencia de fuerza. Además, para estas dos figuras, en el área cargada con pasadores solo se notan algunas fallas de fibra por pandeo o cizallamiento en la región de contacto entre laminado y pasador. Se postula que la apariencia de la región desgastada es causada por el pandeo de las fibras como resultado de la geometría del pasador que tiende a arquear los extremos de la fibra. Esto también puede estar relacionado con cualquier fuerza de fricción que esté presente entre la superficie del material compuesto y el pasador. Estos modos característicos de falla se observaron consistentemente para ambos sistemas con nPG. Asimismo, la presencia de nPG en la interfase fibra-matriz, además de aumentar la rigidez en el plano del laminado también proporciona una rigidez adicional en la dirección del espesor del laminado, los cuales son importantes para resistir la falla por los esfuerzos de compresión ejercidos por el pasador. Kamae y Drzal [26] concluyeron que debido a la inclusión de NTC en la superficie de la fibra, una de las propiedades del material compuesto laminado que se espera mejorar es la resistencia a la compresión en la dirección de la fibra debido a que el módulo de corte y la resistencia al corte de la matriz se mejoraría evitando el pandeo de la fibra.

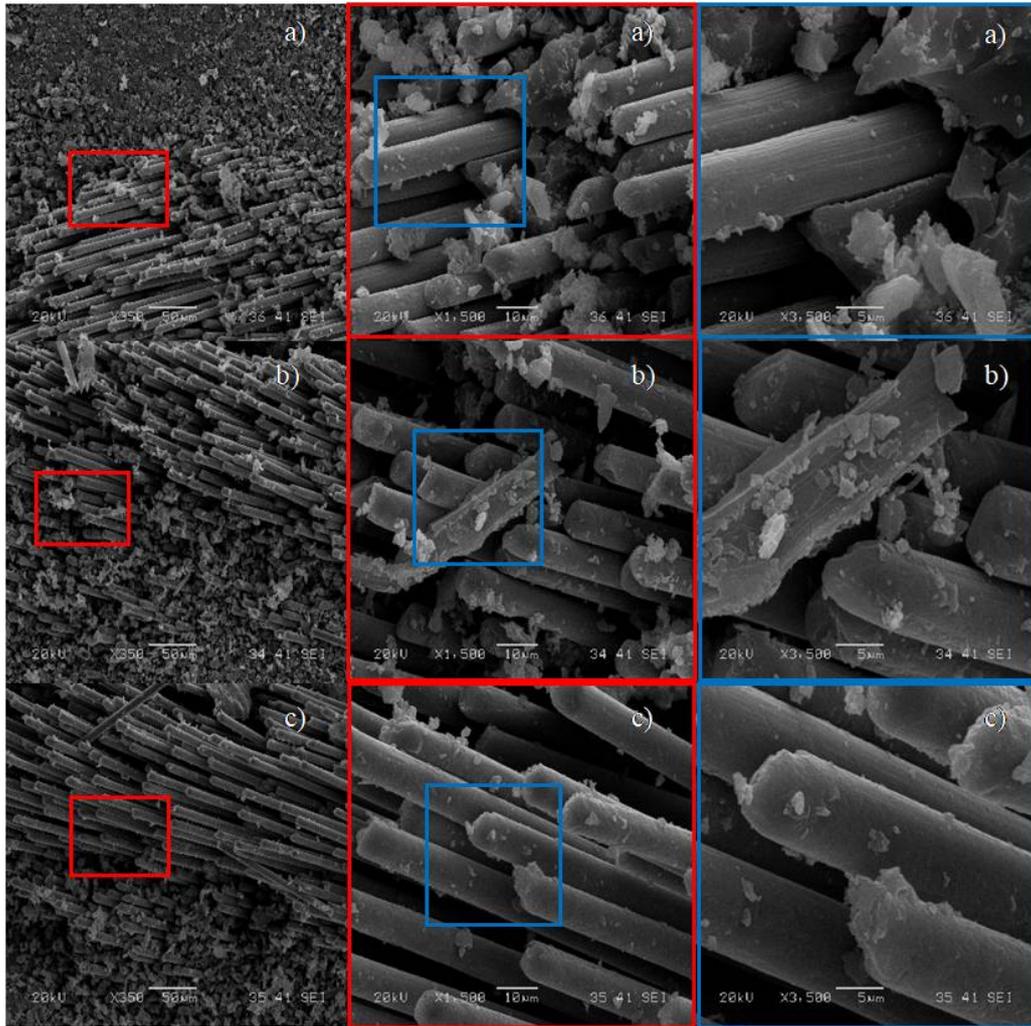


Figura 3.8. Imágenes de MEB de la fractura en las probetas de unión mecánica del material compuesto después de la prueba a diferentes magnificaciones: a) solo resina, b) con 0.1% de nPG-GTMPS y c) con 0.25% de nPG-GPTMS.

Las secciones transversales del laminado después de la falla en la figura 3.9 muestran evidencia visual de la mejora de la rigidez en la dirección z (espesor total). La muestra de solo resina se expande ("abultamiento de la unión del pasador") en la dirección del espesor total cerca del orificio provocando el desprendimiento de las fibras de la matriz y delaminación de las capas en la parte superior e inferior del laminado, en la región de contacto con el pasador. Para el laminado de 0.1% nPG-GPTMS el incremento fue de aproximadamente un 35.6% del espesor inicial y en comparación con un 45% del compuesto solo de resina, mientras que para el laminado de 0.25% nPG-GPTMS fue de 34.95%. La delaminación, especialmente entre las capas de 0°/90° también

fue menos notoria debido a la mejora de la dirección  $z$  de los nPG. Asimismo, en la imagen se pueden apreciar las diferentes capas del laminado  $[0^\circ, 90^\circ, \pm 45^\circ]$  y es evidente que las capas no presentan pandeos en la fibra, ni fibras retorcidas (Kinking). En la imagen 3.9b se aprecia que la integridad de la sección transversal del orificio en comparación con los otros tratamientos es evidente.

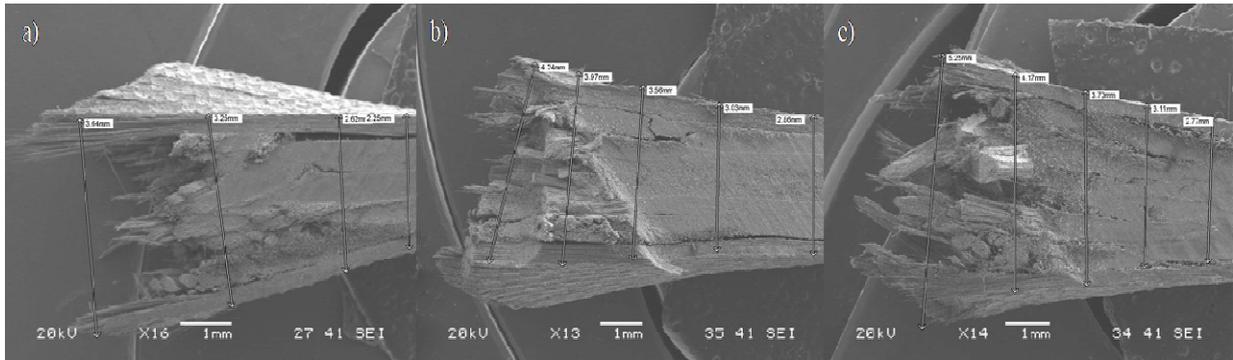


Figura 3.9. Imágenes de MEB de fractura de las probetas de unión mecánica en el orificio del material compuesto después de la prueba: a) solo resina, b) con 0.1% de nPG-GTMPS y c) con 0.25% de nPG-GPTMS.

### 3.5. Propiedades Mecánicas en el Plano y Análisis de Emisión Acústica

#### 3.5.1. Propiedades de Tensión

El ensayo de tensión para los diferentes porcentajes de grafeno silanizado se muestra en la figura 3.10, y se puede ver que los especímenes que contienen 0.1% de grafeno silanizado presentan una mayor resistencia máxima, mientras que los que no contienen grafeno y los que tienen 0.25% de grafeno, presentan una resistencia menor respectivamente. Se puede notar que las que contienen el nanorefuerzo muestran un aumento de la resistencia máxima a tensión significativo del alrededor del 15.26% y 10.86%, en referencia al que no contiene nanorefuerzo. La deformación en el material que contiene 0.1% y 0.25% incrementó poco con respecto al que no contiene el nanorefuerzo 9.34% y 8.87% respectivamente. El módulo elástico se obtuvo utilizando galgas extensiométricas. Las probetas que contiene 0.25% muestran un aumento del 10.2 % mientras que las que contienen el 0.1%, muestran un aumento del 6.2% con respecto a las que solo contienen resina. Se puede apreciar un ligero incremento del módulo elástico por el pequeño

porcentaje de las nanoplaquetas de grafeno presente en el material, sin embargo, se puede decir que los dos laminados que contienen las nanoplaquetas de grafeno son prácticamente similares, considerando el error experimental. Con respecto a la gráfica de esfuerzo-deformación se muestran los valores más altos obtenidos para cada tipo de muestra siguiendo la forma característica para este tipo de materiales. Los valores obtenidos se encuentran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Valores obtenidos del Ensayo a Tensión con desviación estándar.

	Probeta		
	Resina	nPG-GPTMS 0.1%	nPG-GPTMS 0.25%
Resistencia (MPa)	434.59(±21.6)	500.91(±14.68)	481.82(±18.82)
Módulo Elástico (GPa)	41.0 (±0.60)	43.60 (±3.4)	45.3(± 2.4)
Deformación máxima (mm/mm)	0.0421(±0.00274)	0.04598(±0.00234)	0.04578(±0.00172)

El aumento de la resistencia máxima aun cuando las propiedades a tensión son dominadas por la fibra con respecto a la concentración de 0.1%, puede estar originado por una mejor distribución de las nanoplaquetas alrededor de la interface de la fibra logrando de esta forma una mejor transferencia de carga. La concentración de 0.25%, al tener un mayor contenido de grafeno en la región de la interface puede propiciar aglomeraciones que disminuyen la transferencia de esfuerzo a través de la fibra-matriz, además que el contenido de vacío es ligeramente más elevado, y esto puede afectar a la interface y que puede propiciar una abrasión entre las fibras debido a una inadecuada adhesión [42] como se muestra en las imágenes de SEM del recubrimiento de las fibras. El módulo elástico a tensión del material compuesto que contiene 0.25% muestra un aumento del 10.2% con respecto al que no contiene grafeno, mientras que el tratamiento que contiene 0.1% muestra un aumento del 6.2% comparado con el que solo tiene resina. Este comportamiento es esperado ya que el contenido de grafeno tiende a rigidizar el material compuesto aumentando de esta forma el módulo elástico. Sin embargo, del hecho de no mostrar un valor elevado de la resistencia máxima a tensión, el módulo de tenacidad,  $u_t$  del material compuesto con 0.25% de nPG-GPTMS fue aproximadamente 15% más alto que para el 0.1% de nPG-GPTMS o compuesto de solo resina. Resultados similares fueron reportados por Kamar et al [43].

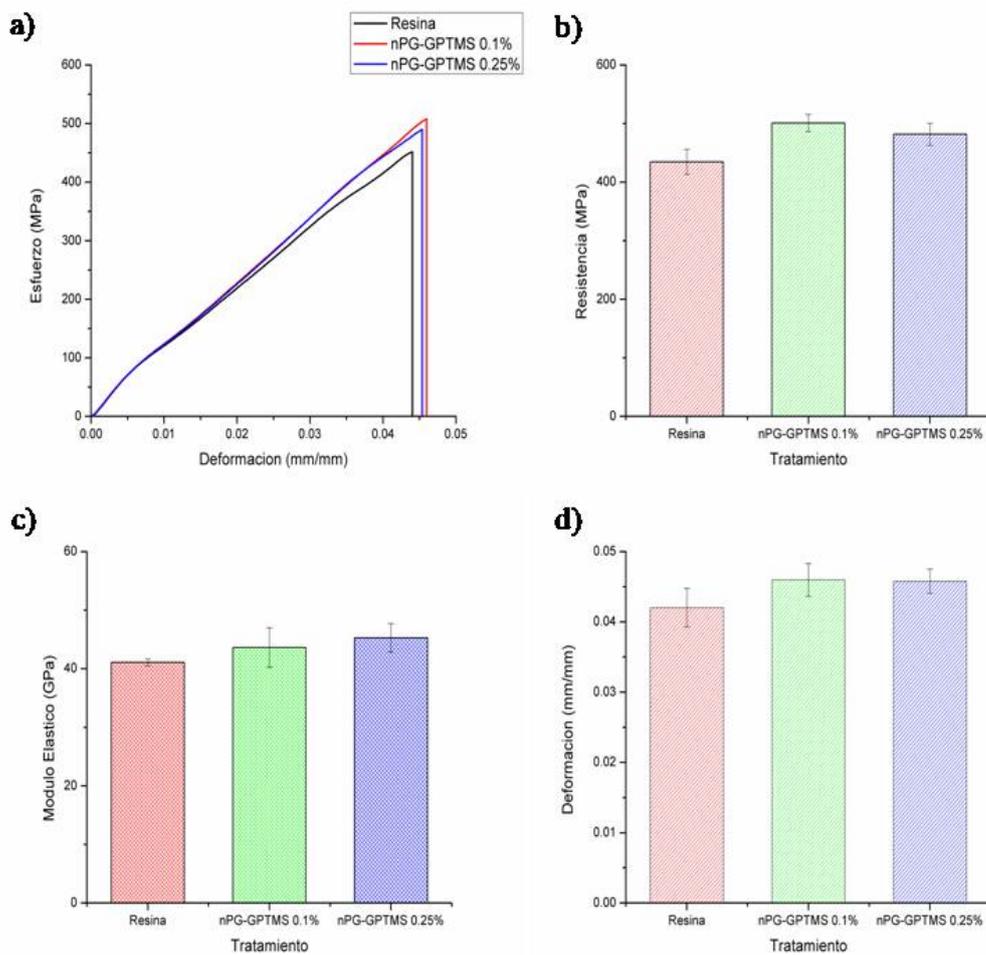


Figura 3.10. Ensayo a tensión del laminado, a) curva de esfuerzo-deformación característica de laminados, b) gráfica de resistencia máxima, c) gráfica del módulo elástico y d) gráfica de deformación todas las gráficas presentan sus barras de desviación estándar.

La emisión acústica se utiliza para detectar el crecimiento de grietas a medida que éstas ocurren. Es decir, a medida que un material experimenta una carga creciente, la energía de deformación almacenada en su interior aumenta y los puntos localizados pueden soportar más allá de su límite elástico y producirse micro grietas, por tanto, las emisiones acústicas ocurren cuando estas microgrietas se desarrollan en la estructura. En la figura 3.11 se muestran las gráficas con los resultados de emisión acústica en tensión. Es pertinente comentar que el material compuesto no fue cargado hasta falla ya que la importancia de este tipo de pruebas es el de no ser destructivas y de esta manera conocer el comportamiento de los materiales cuando son cargados en su zona

elástica o más allá de ésta, así como tener un mejor entendimiento de los modos de falla que ocurren en los materiales compuestos de fibra continua.

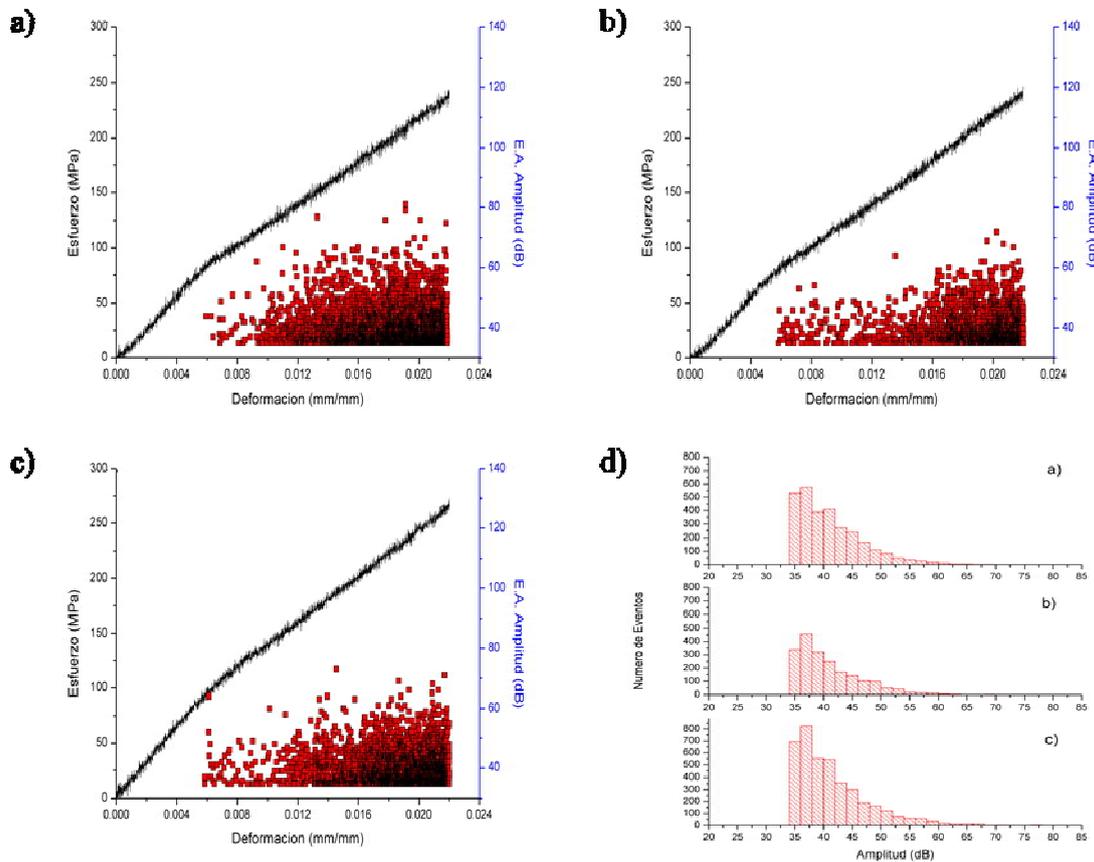


Figura 3.11. Esfuerzo-deformación en ensayo a tensión asociado a los eventos de emisión acústica a) para el laminado sin nPG-GPTMS, b) laminado con 0.1% de nPG-GPTMS, c) laminado con 0.25% de nPG-GPTMS e d) histograma de la amplitud en relación al número de eventos para cada tipo de laminado de acuerdo a los incisos mostrados.

En la gráfica 3.11a se observa que para el laminado con solo resina se producen mayor número de eventos acústicos, los cuales se encuentran en mayor cantidad en el intervalo de emisiones acústicas con amplitud de 35-60 dB [108, 109]. En este espectro se presenta la falla en la matriz con microgrietas, a los 0.009 mm/mm de deformación se puede ver la aparición del primer evento de más 60-85 dB que indica el desprendimiento transversal de la fibra-matriz en la interface así como el rozamiento de la fibra con la matriz como se muestra en las micrografías de la figura 3.7a. Para las probetas a tensión estos eventos son más numerosos en el laminado de 0.1% y

0.25% nPG-GPTMS, los cuales se pueden verificar en el histograma de amplitudes de la figura 3.11d. Es interesante observar que los eventos de este tipo para el laminado de 0.1% nPG-GPTMS, comienzan a partir de 0.014 mm/mm de deformación en el laminado lo cual puede indicar que las nPG intervienen de manera eficaz en la transferencia de fuerza de la matriz a la fibra permitiendo que la falla por desprendimiento tarde en mostrarse y mientras que en el laminado de 0.25% nPG-GPTMS el primer evento de 60 dB o más se presenta a los 0.006 mm/mm de deformación. Esto indica que las nPG que están presentes crean concentraciones de esfuerzos que pueden producir microgrietas al material o deslizamientos entre las mismas nPG que disminuye el esfuerzo cortante interfacial [114, 115]. Además se puede ver con claridad que los eventos acústicos de los tratamientos comienzan alrededor 0.006 mm/mm de deformación para estos laminados en particular, que coincide con un punto de inflexión en la curva esfuerzo-deformación (kneepoint) que indica el comienzo de los diferentes tipos de daños ya explicados.

La energía de deformación bajo la curva de las gráficas de emisión acústica fue calculada dando como resultado los siguientes valores  $2.7 \text{ MJ/m}^3$ ,  $2.7 \text{ MJ/m}^3$  y  $3.1 \text{ MJ/m}^3$  para solo resina, 1% nPG-GPTMS, 0.25% nPG-GPTMS respectivamente, recordando que la energía de deformación es la capacidad de absorber o acumular ésta en un material. Antes de alcanzar la ruptura, la energía de deformación más grande la tiene el tratamiento de 0.25% nPG-GPTMS, mientras que la de 0.1% nPG-GPTMS es de igual valor al de solo resina, indicando que el tratamiento de 0.25% es capaz de absorber más energía hasta la deformación de 0.022 mm/mm. Los resultados son consistentes con los obtenidos en los valores de resistencia máxima y módulo elástico, ya que indican una mejor transferencia del esfuerzo de la matriz hacia la fibra aumentando con ello las propiedades del material compuesto que contiene 0.1% nPG-GPTMS con respecto al de solo resina.

### **3.5.2. Propiedades de Compresión**

El ensayo de compresión para los diferentes porcentajes de grafeno silanizado se muestra, en la figura 3.12 se observa que los especímenes que contienen 0.1% de grafeno silanizado presentan una mayor resistencia máxima que es de  $165.23 \pm 3.82 \text{ MPa}$ , mientras que la que no contiene

grafeno y la que tiene al 0.25% de grafeno presentan una resistencia de  $140.86 \pm 7.8$  MPa y  $151.73 \pm 8.8$  MPa respectivamente. Se puede notar que las que cuentan con el nanorefuerzo a 0.1% muestra un aumento de la resistencia máxima a compresión del alrededor del 17.3%, mientras la que contiene 0.25% tiene un aumento del 7.72% en referencia al que no contiene nanorefuerzo. La deformación en el material que contiene 0.1% y 0.25% sufre un decremento con respecto al que no contiene el nanorefuerzo 29.5% y 34.7%. La resistencia a la compresión longitudinal de un material compuesto depende de muchos factores que incluyen la rigidez y la resistencia de la matriz y la fibra.

Debido a la debilidad de la matriz y la interfase fibra-matriz en comparación con la resistencia de las fibras, los compuestos de fibras unidireccionales se fracturan a lo largo de las fibras incluso cuando se cargan por compresión, mientras que los laminados cuasi-isotrópicos, la falla del laminado es iniciada por el retorcimiento de la fibra en las capas que están  $0^\circ$ ; esto es seguido por delaminación y un subsecuente pandeo de las sub-laminas [116, 117]. Los esfuerzos de tensiones transversales se desarrollan en la matriz debido a las diferencias de relación de Poisson entre matriz y fibra, y las concentraciones de esfuerzos causadas por el porcentaje de vacío que tenga el material debido al tipo de fabricación, lo cual puede iniciar la fractura en la interfaz fibra-matriz de manera catastrófica.

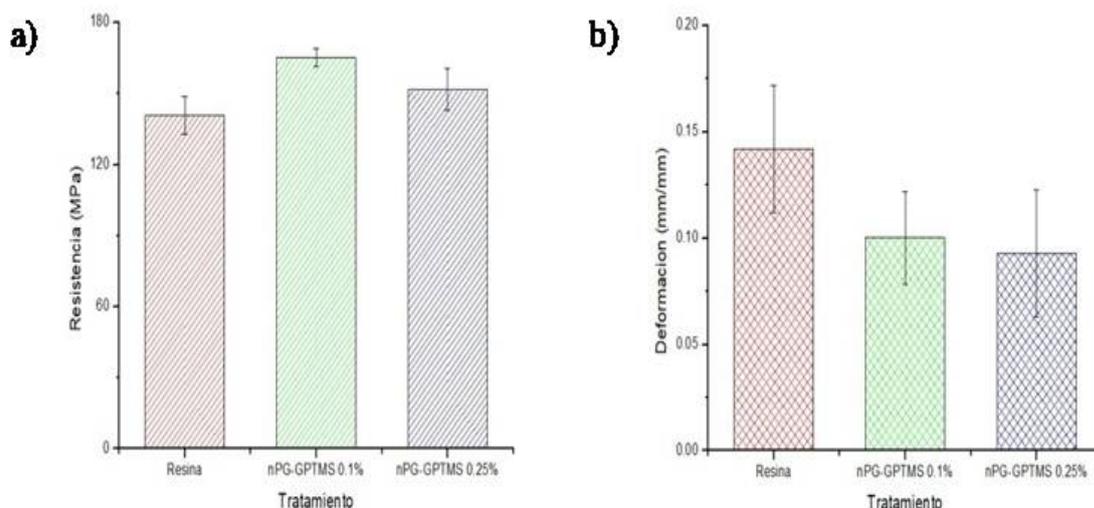


Figura 3.12. Ensayo a compresión del laminado, a) gráfica de resistencia máxima y b) gráfica de deformación.

De acuerdo a lo comentado y con respecto a los resultados obtenidos, el tratamiento con 0.1% nPG-GPTMS mejoró en mayor proporción los resultados de compresión con respecto al de 0.25% nPG-GPTMS al comparar los con los resultados de la resina que no contiene el nanorefuerzo. De manera intuitiva se podría esperar que a mayor concentración de grafeno en el laminado se aumentara la resistencia a la compresión como ya sea reportado por varios autores [118 – 121]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la concentración de nPGs se encuentra en la interfase fibra-matriz, que es la parte más importante en la eficiencia de la transferencia de fuerzas y a la vez la más compleja. Esto puede derivarse que el grafeno presente en la interfase actúa como un soporte alrededor de la fibra permitiendo una mayor carga al ser transferida con mayor eficacia en el tratamiento de 0.1% de nPG-GPTMS, que en la de 0.25% nPG-GPTMS. Aunque ésta última contiene una mayor concentración en la interfase fibra-matriz, estas se encuentran en la fibra con una distribución con aglomerados como se muestran en la figura 3.5e-f y al tener este laminado un mayor porcentaje de vacío como se indica en la tabla 3.2 no permite una transferencia adecuada generando de esta forma concentradores de esfuerzos en el material.

### 3.5.3. Propiedades de Cortante

En la figura 3.13 se muestra la gráfica de fuerza-desplazamiento del ensayo de cortante característico en este tipo de ensayo mostrándose los valores más altos obtenidos para cada uno de los tratamientos. La distribución del esfuerzo en la muesca para un espécimen de cortante de Iosipescu, para un laminado cuasi-isotrópico es dominada por cortante interlaminar [122]. En la gráfica se muestra un menor desplazamiento para la muestra de solo resina. Del mismo modo uno menor para el que contiene 0.25% de nPG, mientras que la que contiene 0.1% presenta un valor mayor en el desplazamiento, evidenciando que el contenido de las nPG influye. Se puede inferir por la forma de la gráfica que los tratamientos muestran un comportamiento lineal y la falla en el tratamiento con recubrimiento de solo resina es abrupta mientras que para los tratamientos con nPG tiende a ser más suave. Esto puede atribuirse a la particularidad del grafeno que posee dos dimensiones y se transfiere mejor la fuerza a través del laminado. El valor de la resistencia máxima a cortante es de  $122.2 \pm 3$  MPa,  $140.8 \pm 4.53$  MPa y  $124.8 \pm 3.8$  MPa respectivamente para solo resina, 0.1% y 0.25% de nPG-GPTMS obteniéndose un aumento del 15.22% del 0.1% de

grafeno con respecto al de solo resina. El módulo de cortante se determinó de las mediciones con las galgas extensiométricas y se obtuvieron los siguientes valores:  $11.5 \pm 0.33$  GPa,  $14.9 \pm 0.7$  y  $14.1 \pm 0.11$  para las formulaciones de solo resina, 0.1% de nPG-GPTMS y 0.25% de nPG-GPTMS, respectivamente. La presencia de las nanoplaquetas de grafeno resulto en incrementos de 29.5% y 22.6% para los tratamientos de 0.1% y 0.25% respecto a la tratada con solo resina respectivamente. Se aprecia un aumento significativo en la resistencia a tensión en el espécimen de 0.1%, aunque hay un mayor aumento en la resistencia máxima a cortante. El espécimen de 0.25% no muestra el mismo aumento, pero si una mayor variación en la desviación estándar que no sobrepasa el 10% de valor admisible con lo cual se puede inferir que la mala distribución y las aglomeraciones están jugando como un factor relevante en la disminución de la resistencia máxima.

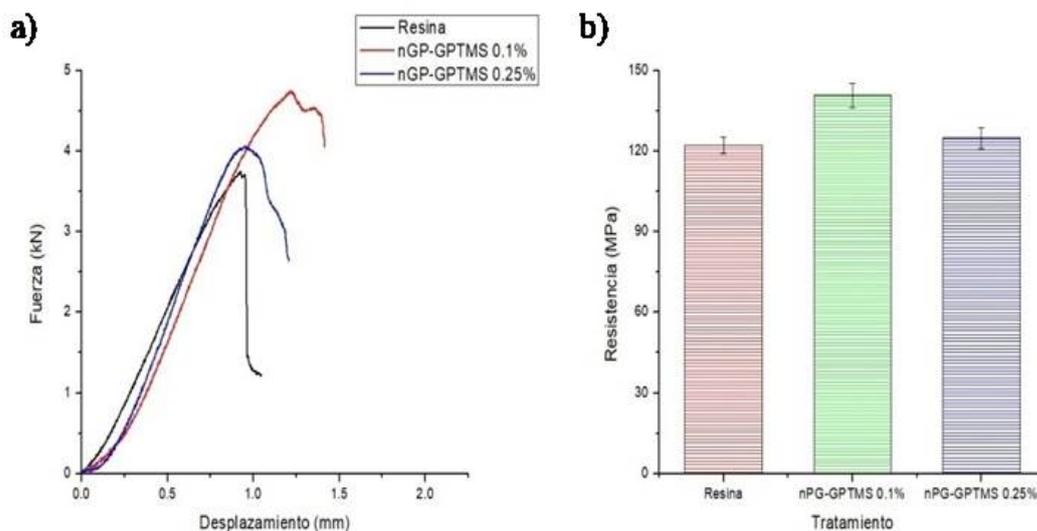


Figura 3.13. Ensayo a cortante del laminado, a) curva de fuerza-desplazamiento característica de laminados de carbono y b) resistencia máxima a cortante.

### 3.5.4. Prueba de Unión Mecánica

La figura 3.14 muestra el esfuerzo de tensión en la sección neta, el esfuerzo cortante en la unión, la resistencia de aplastamiento y la gráfica de fuerza-desplazamiento para el ensayo de unión mecánica con pasador. Puede verse en la figura 3.14a que, la modificación interfacial resultante de

la introducción de nPG dentro la superficie de la fibra de carbono no tienen un efecto perceptible en el comportamiento en tensión en la unión cargada. Puede considerarse que este es un comportamiento dominado por la fibra en el material compuesto, especialmente en capas orientadas a  $0^\circ$ , alineadas hacia la carga. La resistencia al aplastamiento para las diferentes formulaciones, calculadas para los valores más altos de la carga aplicada de las pruebas son mostradas en la figura 3.14b. En este caso debería recordarse que los laminados utilizados son  $[0^\circ, 90^\circ, \pm 45^\circ]_S$  cuasi-isotrópicos y este tipo de laminado tiene una falla típica por aplastamiento en la sección del orificio.

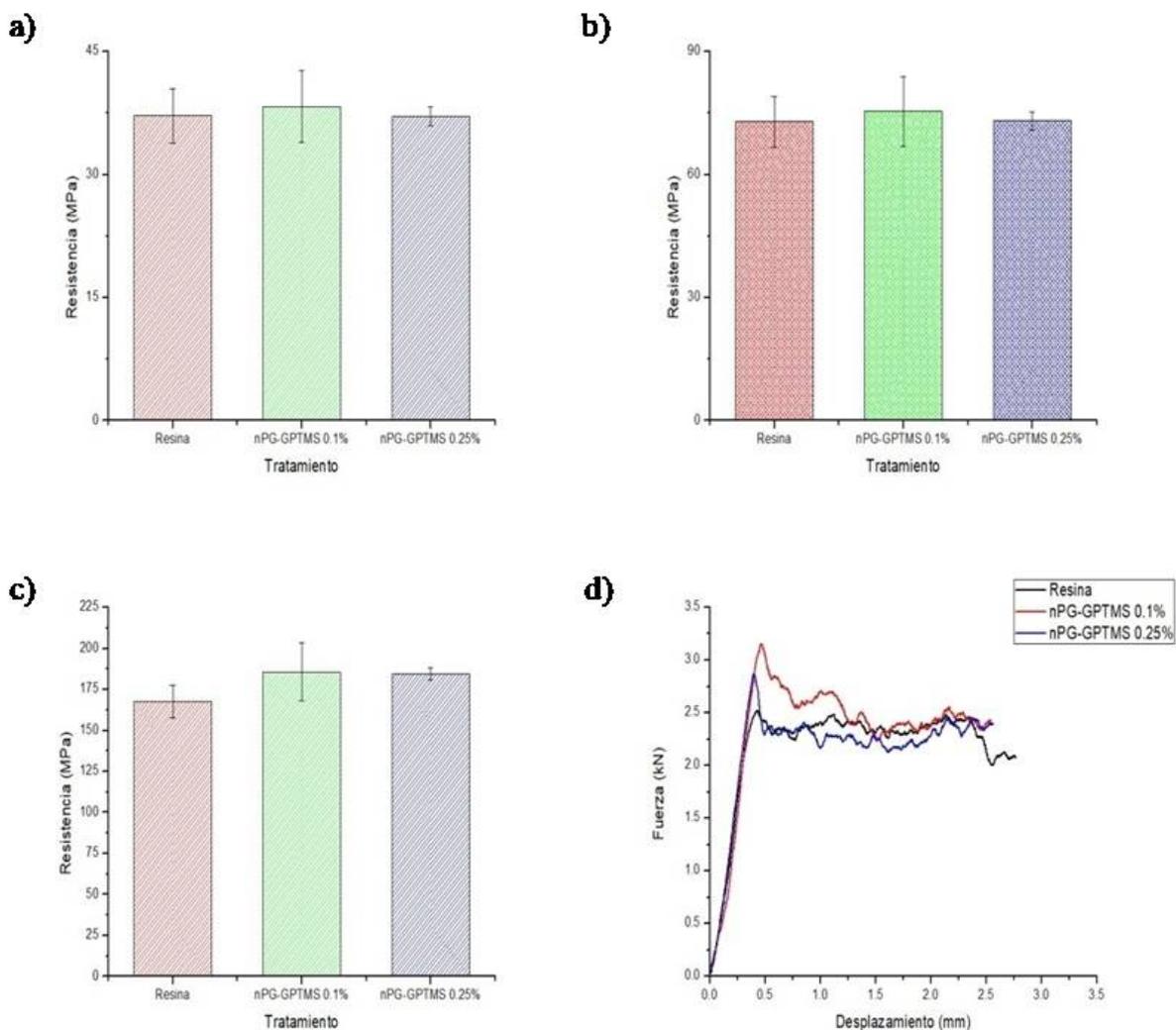


Figura 3.14. Imágenes de a) resistencia para fallo por tensión neta, b) resistencia para fallo por cortante, c) resistencia de aplastamiento máxima en la unión y d) curva de fuerza-desplazamiento característica para ensayos de aplastamiento en laminados de carbono.

Asimismo, debe recordarse que, en este ensayo, las probetas están sujetas a un estado de esfuerzo complejo en la vecindad del orificio. Existe un gradiente del esfuerzo de tensión en la sección de del borde del orificio en ambos extremos del diámetro horizontal, un esfuerzo de compresión en la región de contacto del laminado y el pasador y esfuerzo cortante entre estas dos regiones. También, la falla por aplastamiento es caracterizada por alto valores de esfuerzo de compresión en la zona alrededor de la frontera interna del orificio y es gradual, es un modo de fallo progresivo de naturaleza no catastrófica.

Aunque el tipo de falla dominante en el material es por aplastamiento en la zona del orificio de la unión, es prudente calcular la resistencia alcanzada por tensión neta y cortante para comprender el efecto de la modificación superficial. Como se menciona en el párrafo anterior, la resistencia máxima de compresión alcanzada es mayor de 150 MPa, por consiguiente, para que ocurra una falla por tensión neta o por cortante en el material compuesto la resistencia máxima para este tipo de fallas debería llegar a valores mayores que la falla por aplastamiento con lo cual ya depende más de la geometría para este tipo de ensayos o los requerimientos de ingeniería. En la figura 3.14 se muestran los valores de resistencia por fallo a tensión neta alcanzados por las probetas de unión mecánica fue de 45 MPa mientras que la resistencia máxima alcanzada para cortante no fue mayor de 90 MPa, con lo cual deja claro que para este tipo de probeta el único tipo de fallo presente sería por aplastamiento.

Tabla 3.5. Resumen de datos de la prueba mecánica de unión cargada con un pasador.

Espécimen	$\sigma_0/\sigma_{tl}^1$	$\tau_0/\tau_{out}^2$	$\sigma_c/\sigma^{br3}$	$E^{br4}$
Solo resina	11.68	1.78	0.85	1.472
0.1% nPG-GPTMS	13.07	1.81	0.89	1.918
0.25% nPG-GPTMS	12.97	1.77	0.82	2.699

1. Razón de resistencia a tensión/esfuerzo de tensión en la unión.
2. Razón de resistencia a cortante/ esfuerzo cortante en la unión.
3. Razón de resistencia a la compresión/esfuerzo de aplastamiento.
4. Módulo de aplastamiento en la unión.

El esfuerzo de tensión en el área de la sección transversal neta para cada una de las formulaciones fue: 37.2±3.3 MPa, 38.3±4.4 MPa y 37.12±1.15 MPa, para solo resina, 0.1% y 0.25% de nPG-GPTMS respectivamente. Puede decirse que el comportamiento a tensión es dominado por la fibra y la modificación superficial de la fibra solo permite una deformación ligeramente grande antes de

la falla. Resultados similares fueron observados para la resistencia al cortante en la unión y sus valores fueron:  $72.9 \pm 6.2$  MPa,  $75.48 \pm 8.5$  MPa y  $73.11 \pm 2.25$  MPa, para solo resina, 0.1% y 0.25% de nPG-GPTMS respectivamente y el incremento más grande fue de aproximadamente 3.5% para el tratamiento de 0.1% de nPG-GPTMS.

Los valores obtenidos para la resistencia por aplastamiento son  $167.52 \pm 9.92$ ,  $185.66 \pm 17.68$  y  $184.59 \pm 3.66$  respectivamente para solo resina, 0.1% y 0.25% de nPG-GPTMS, la desviación estándar presenta una variación estable de acuerdo al 10% del valor nominal obtenido para cada formulación mientras que la formulación del 0.1% obtuvo un aumento del 10.83% teniendo como referencia el de solo resina, mientras que el aumento con respecto al de 0.25% nPG-GPTMS es de 10.18% que es muy cercano con respecto al que contiene 0.1% nPG-GPTMS. Es evidente que la presencia de nPG juega un rol muy importante en el comportamiento del material compuesto, especialmente cuando está sujeto a estados de esfuerzo complejos.

El valor del módulo de rigidez en la unión,  $E^{br}$ , fue calculado del esfuerzo de aplastamiento/deformación de aplastamiento de la gráfica de esfuerzo obtenidas por las pruebas de emisión acústica. El módulo de rigidez de la unión es calculado entre dos puntos de la gráfica de esfuerzo-deformación de aplastamiento correspondiente a una porción lineal de la curva usando la siguiente relación:

$$E^{br} = \frac{\Delta\sigma^{br}}{\Delta\varepsilon^{br}} \quad (10)$$

donde  $\Delta\sigma^{br}$  y  $\Delta\varepsilon^{br}$  son los cambios en el esfuerzo de aplastamiento y deformación de aplastamiento fue normalizado para el orificio de diámetro para crear la deformación por aplastamiento. Del mismo modo, la fuerza aplicada fue normalizada para proyectar el área del orificio para crear el esfuerzo efectivo por aplastamiento. Es conveniente mencionar en este punto que el módulo de rigidez de aplastamiento fue registrado junto con las señales de emisión acústica. Es decir, el espécimen no se cargó hasta que se alcanzó claramente una fuerza máxima, después de lo cual se terminó la prueba para evitar el enmascaramiento del modo de falla real por distorsión de orificios a gran escala, con el fin de proporcionar una evaluación del modo de falla más representativa.

En lugar de utilizar un criterio de falla específico para el análisis de daño progresivo de la unión cargada con pasador, se muestran razones de resistencia (RR) simples para cargas de tensión, cortante y compresión frente a los componentes de tensión estimados para la unión que se muestran en la tabla 3.5. De nuevo, se puede ver que la relación de resistencia (RR) a la tensión / esfuerzo de tensión en la unión  $\sigma_0/\sigma_{tl}$  RR es mucho mayor que 1, y nuevamente, esto se atribuye a las fibras unidireccionales alineadas en la dirección de la carga. Entonces, para la secuencia de apilamiento del laminado seleccionada para este experimento, una falla por tracción está lejos de ocurrir.

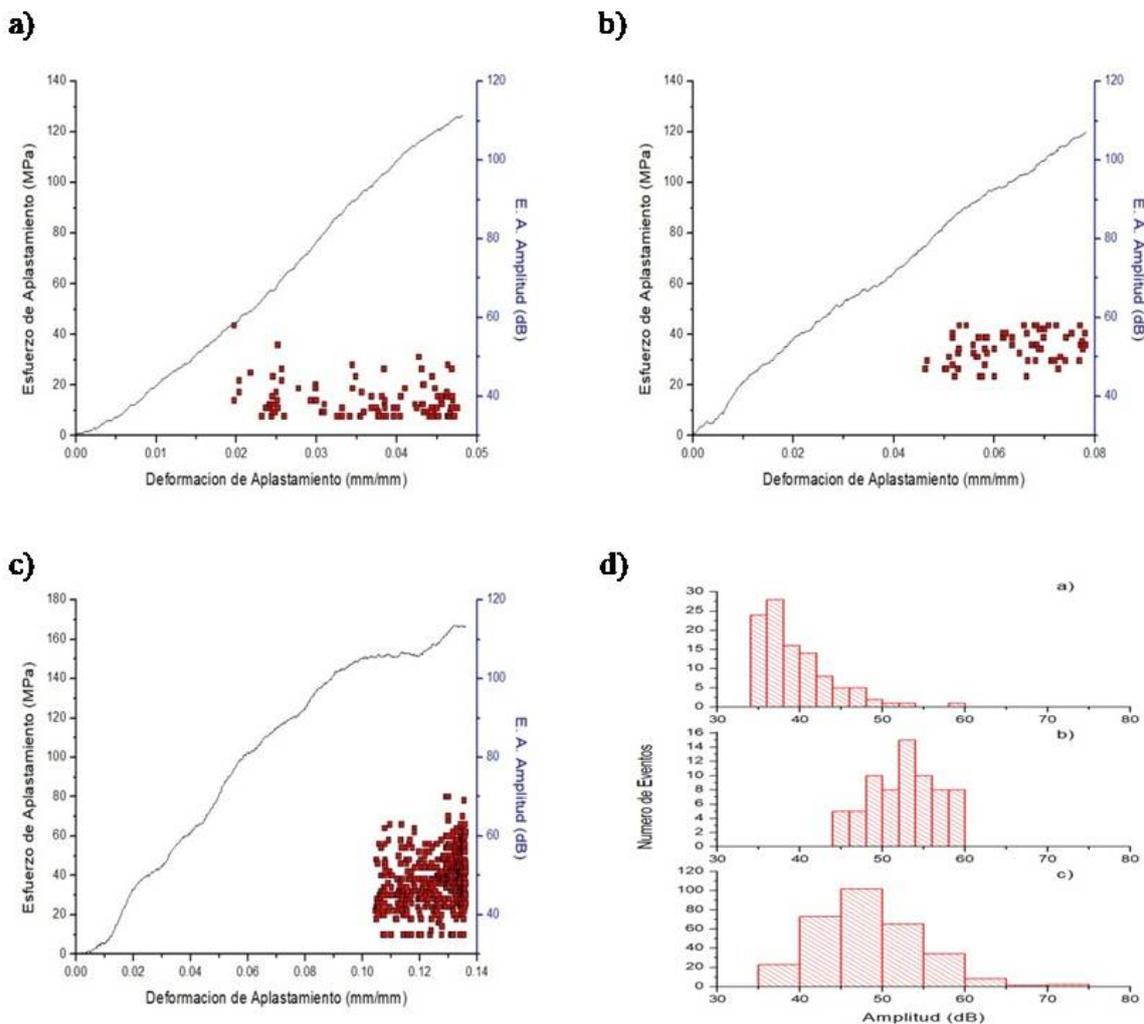


Figura 3.15. Esfuerzo de aplastamiento-deformación en ensayo a tensión asociado a los eventos de emisión acústica a) para el laminado sin nPG-GPTMS, b) laminado con 0.1% de nPG-GPTMS, c) laminado con 0.25% de nPG-GPTMS e d) histograma de la amplitud en relación al número de eventos para cada tipo de laminado de acuerdo a los incisos.

En el caso de la resistencia al cortante (resistencia al cortante por Iosipescu) / esfuerzo cortante en la unión  $\tau_0/\tau_{out}$ , el mayor valor se produce para el tratamiento de superficie de fibra de carbono nPG-GPTMS al 0.1%. La resistencia a la compresión axial y la resistencia al aplastamiento  $\sigma^{br}$ , arroja una relación de 165.23/185.66 igual a 0.89, más cercana a 1.0 a diferencia del tratamiento de resina o el 0.25% GnP-GPTMS. El módulo de rigidez de la unión, se observa que  $E^{br}$  aumenta al aumentar el contenido de nPG. De la figura 3.15, se puede ver que el área bajo la curva es mayor para el 0.25% nPG-GPTMS y que la energía de deformación también fue mayor, sin embargo, la falla final fue menor que la observada para el 0.1% nPG-GPTMS, esto puede atribuirse a una distribución más pobre de los nPGs en fracciones de mayor volumen.

Los resultados de emisión acústica registrados cerca del orificio se muestran en la figura 3.15. La probeta que contiene solo resina tiene un mayor número de eventos acústicos de acuerdo a los histogramas de la figura 3.15d con respecto al que contiene 0.1% de nPG-GPTMS, además del hecho de que la mayoría de los eventos acústicos están en el intervalo de 30-50 dB, lo que indica una falla de la matriz en el laminado cuando se alcanza 120 MPa de esfuerzo de aplastamiento.

También se puede observar que estos eventos acústicos correspondientes a las muestras de resina comienzan con valores de deformación de aplastamiento de 0.02 mm/mm, antes de los eventos acústicos que ocurren en las muestras que contienen 0.1% de nPG-GPTMS que se presenta alrededor 0.04 mm/mm y la mayoría de los eventos acústicos ocurren en el intervalo de 40-60 dB, que proceden de la falla en la matriz del laminado, pero con menos eventos que los presentes de solo resina. Para el 0.25% GnP-GPTMS hay un mayor número de eventos acústicos que los tratamientos anteriormente mencionados, pero con la diferencia de que estos ocurren con un mayor esfuerzo de aplastamiento 160 MPa y con un inicio de los eventos alrededor de 0.10 mm/mm con lo cual la mayoría de los eventos acústicos se encuentran en el intervalo de 30-70 dB los cuales están relacionados tanto para la falla en la matriz y el desprendimiento interfacial de la fibra-matriz. Nuevamente, esto también puede estar relacionado con cualquier fuerza de fricción que esté presente entre la superficie compuesta y el pasador además de la falla de la matriz y la fibra. El inicio tardío de los eventos de emisión acústica en los tratamientos con nPG indica una mejoría de la interfase de la fibra-matriz como también se demuestra en los resultados obtenidos en la resistencia de aplastamiento. A su vez logró una mejoría en la dirección z del laminado como se muestran en las imágenes de MEB de la figura 3.9 además del aumento del

porcentaje del espesor. Los valores de energía de deformación para cada curva son  $1.1 \text{ MJ/m}^3$ ,  $1.5 \text{ MJ/m}^3$  y  $3.6 \text{ MJ/m}^3$  notándose que el valor del laminado de 0.25% nPG-GPTMS es el que presenta mayor incremento.

### **3.6. Resultados Experimentales de Interferometría de Moiré en las Proximidades del Orificio en una Unión Mecánica**

Los resultados que se muestran a continuación, corresponden a especímenes con rejillas de difracción formadas en direcciones paralelas y perpendiculares a la dirección de carga. Las muestras con rejillas de difracción en dirección perpendicular a la carga resultan en franjas paralelas a la carga y las otras en franjas perpendiculares a la carga, como se muestran en las figuras 3.16 y 3.17, esto para cada tratamiento utilizado en esta investigación. Para realizar este proceso se tomó cada fotografía por separado para cada posición de las franjas a la misma carga para obtener valores que se puedan comparar para cada tratamiento.

Las imágenes de la figura 3.16 muestran los resultados de las franjas paralelas a la línea de carga para los diferentes tratamientos. La imagen 3.16a corresponde al tratamiento que solo contiene resina en la primera imagen antes de carga. En esta imagen se puede notar la presencia de líneas y estas se pueden atribuir a las imperfecciones de la superficie de la muestra (rugosidad y líneas de pulido) que afectan al haz de luz procedente de la fuente de luz láser que llega a través del espejo de primera superficie y es difractada por la rejilla formada en la muestra. Aunque esto se trata de compensar con el movimiento que tiene el espejo, pero este solo tiene desplazamiento en el orden de micrómetros. Este tipo de imperfecciones no influye en los cálculos de los desplazamientos producidos por las cargas ya que se debe realizar una sustracción entre las franjas formadas a partir de la muestra cargada y cuando no se encuentra cargada [87].

También se puede notar una ligera rotación de las franjas en el patrón que puede ser ocasionada por pequeñas desviaciones angulares en la orientación de la rejilla sobre la superficie de la muestra. En la figura 3.16 a cargada con una fuerza de 392.4N se puede observar la formación de más franjas en la muestra con su respectiva rotación además que estas se pueden notar más claramente en la imagen. En las imágenes 3.16b que corresponden al tratamiento de 0.1% de nPG-GPTMS antes de carga, se observa una mejor alineación de las franjas, aunque en la parte

inferior se muestra con rotación y la imagen con aplicación de la fuerza se aprecia una mayor rotación de las franjas.

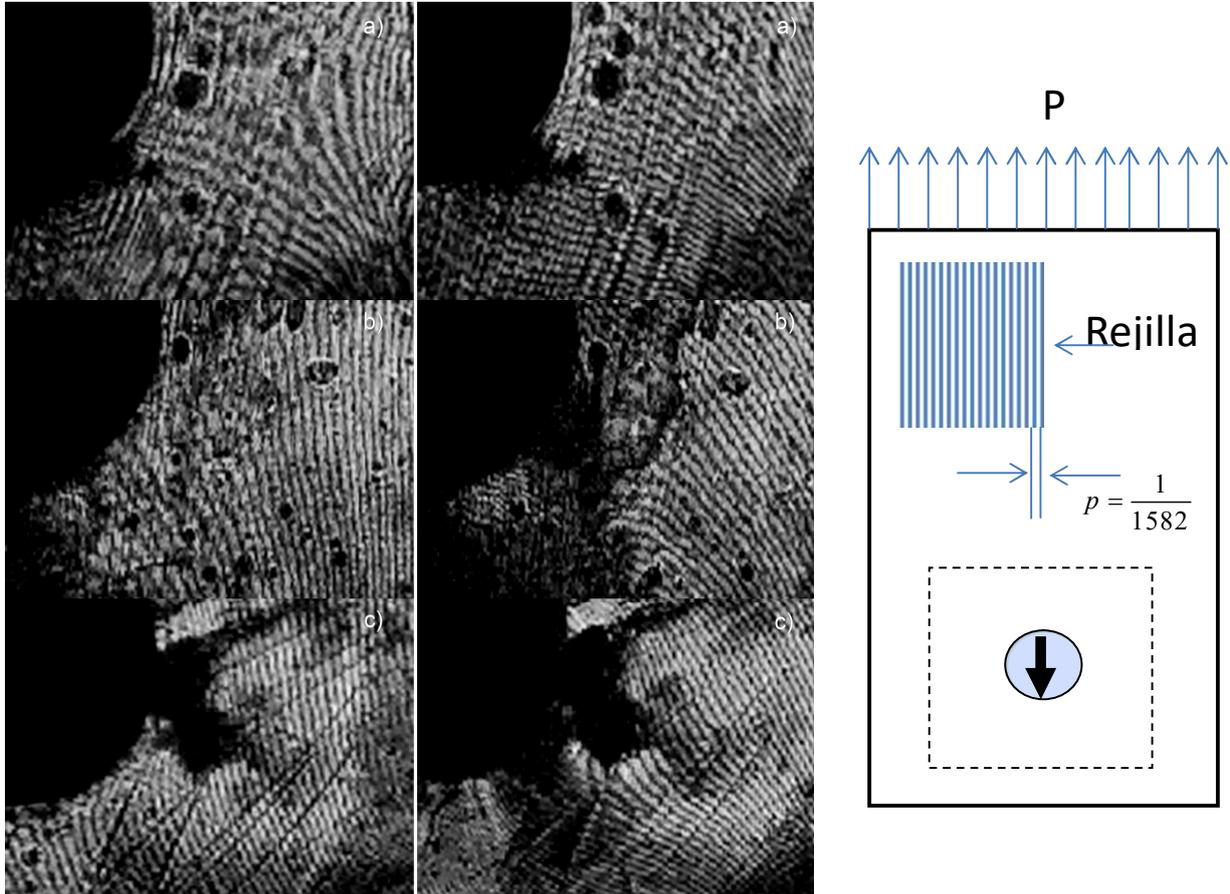


Figura 3.16. Fotografías del patrón de Moiré (sin carga a la izquierda y con carga a la derecha) mostrando desplazamientos perpendiculares a la línea de carga para 40 Kgf para los diferentes tratamientos a) solo resina, b) con 0.1% nPG-GPTMS y 0.25% nPG-GPTMS.

La figura 3.16c corresponde a las imágenes para el tratamiento de 0.25% de nPG-GPTMS. en ellas se puede inferir que la imagen cuando no se encuentra cargada la muestra tiene una mejor alineación con una ligera rotación hacia la izquierda, mientras que la imagen con carga se muestra una mayor rotación. En esta imagen se nota una zona oscura que puede deberse a una desviación de la superficie del plano de la superficie ya que en una inspección visual de toda la superficie se presenta totalmente recubierta por el patrón. Estas imágenes se utilizaron para calcular la deformación  $\epsilon_x$  para los diferentes tratamientos.

La figura 3.17 se muestra el patrón de franjas de las rejillas orientadas en dirección perpendicular en la dirección de la carga de 392.4N. La figura 3.17a muestra las imágenes del tratamiento de solo resina en la cual se puede observar que para la muestra no cargada las líneas del patrón se muestran horizontales con una muy ligera rotación de las líneas del patrón mostrándose un mayor número de líneas mientras que la imagen cuando la muestra está cargada las líneas del patrón presentan una mayor rotación mientras que en la parte inferior tienden a rotarse más ya que esto puede ser ocasionado por estar en esa zona donde existe una fuerza de contacto entre el pasador y el espécimen.

En las imágenes 3.17b los especímenes del tratamiento de 0.1% de nPG-GPTMS para la imagen no cargada se muestra el patrón de líneas horizontales con una ligera rotación y la imagen cuando es cargada el espécimen se presenta una rotación de las líneas del patrón, volviéndose a presentar en la parte inferior una mayor rotación de las líneas del patrón. Las imágenes en 3.17c corresponden al tratamiento de 0.25% de nPG-GPTMS. En la imagen del espécimen antes de carga se puede observar que a la derecha del orificio que las líneas del patrón se encuentran horizontales con una ligera rotación entre tanto las líneas del patrón que aparecen abajo del orificio se encuentran casi verticales, en tanto la imagen con carga aplicada las líneas del patrón se muestran con rotación en lado derecho del orificio y en la parte de abajo del orificio al igual que la imagen no cargada exhibe el patrón de línea casi vertical. La aparición de las líneas verticales en la zona debajo del orificio puede ser ocasionada por el contacto de fricción provocado por el pasador con la superficie del material compuesto [64]. Las imágenes para este patrón nos dan el valor de la deformación en  $\varepsilon_y$ .

Las figuras 3.18 y 3.19, muestran las medidas de la deformación en  $\varepsilon_x$  y  $\varepsilon_y$  para diferentes líneas en los especímenes. La naturaleza del método de Moiré interferométrico aporta una gran cantidad de datos sobre lo que está ocurriendo en el material que se pretenda estudiar. Las graficadas presentadas exhiben información tanto completa como relevante de lo que ocurre en el material alrededor del orificio, así como su comportamiento.

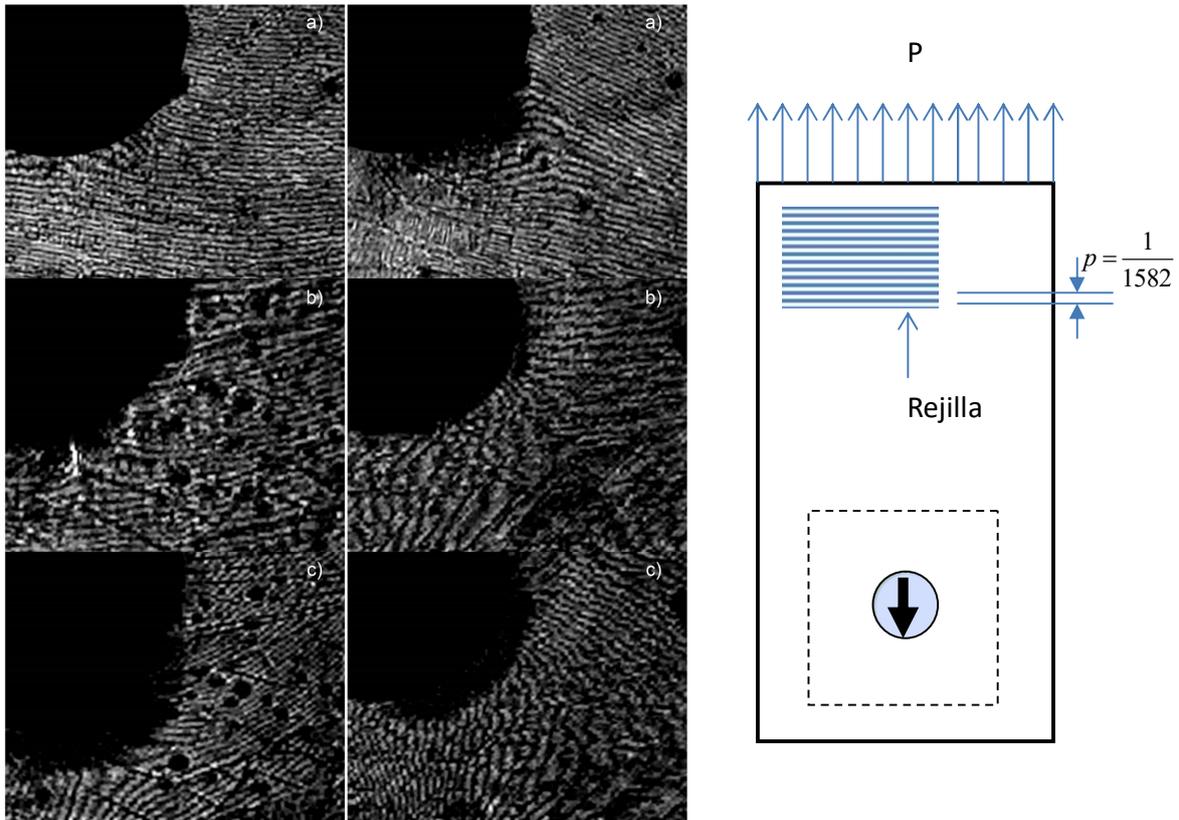


Figura 3.17. Fotografías del patrón de Moiré (sin carga a la izquierda y con carga a la derecha) mostrando desplazamientos paralelos a la línea de carga para 40 Kgf para los diferentes tratamientos a) solo resina, b) con 0.1% nPG-GPTMS y 0.25% nPG-GPTMS.

En la figura 3.18 se muestran las deformaciones  $\epsilon_x$  obtenidas de las imágenes para los diferentes tratamientos del material compuesto de las figuras 3.16 las cuales permitieron obtener los resultados que aquí se presentan. Las gráficas mostradas en la figura 3.18 muestran diferentes curvas que se obtuvieron a lo largo de líneas a las distancias indicadas en el gráfico con respecto a y en los ejes cartesianos de la figura de la unión mecánica. Además, para cada gráfico se dibujó una línea central que representa el punto medio del orificio del material compuesto como guía para una mejor comprensión de los datos obtenidos. La línea de y en el gráfico representa la deformación obtenida a lo largo de esa distancia.

En la figura 3.18a se muestra que la línea  $y=0$  la deformación es menor a lo largo de la línea en comparación a la misma distancia con las demás por lo que se infiere que hay una menor

aplicación de la fuerza en esa zona del orificio, se puede observar que la parte más cercana de la línea al orificio tiene un valor aproximado de  $-320 \mu\text{m}$ , mientras que la curva que forma de la línea  $y=-1.62\text{mm}$  que se encuentra un poco más alejada del centro del orificio presenta un valor cercano  $-750 \mu\text{m}$  en esa zona del orificio por lo que se puede notar un aumento en valor de la deformación que va disminuyendo conforme se va alejando del orificio, en tanto la curva generada por la línea  $y=-3.175 \text{ mm}$  tiene una tendencia a pasar a un valor positivo de deformación mientras que a la distancia de la línea central en comparación con  $y=-1.62 \text{ mm}$ , es menor la deformación con respecto al final de la curva presenta una caída pronunciada lo cual aumenta el valor de la deformación esto es debido que a veces al calcular la derivada de la curva de desplazamientos tiene una pendiente un poco pronunciada que ocasiona que se presente este tipo final. Para la curva de la línea  $y=-4.73 \text{ mm}$  esta presenta una tendencia a pasar a una deformación positiva, la cual inicia con un valor menor deformación al inicio que va aumentando poco a poco y disminuye a una distancia  $x=5.7 \text{ mm}$  presentando también en el final de la curva un aumento de la deformación.

Para la figura 3.18b que corresponde al tratamiento de 0.1% de nPG-GPTMS se puede observar simplemente que hay una disminución de la deformación en la curva  $y=-1.62 \text{ mm}$  en comparación con las del tratamiento de solo resina, mientras que para la curva en  $y=0$  tienen un valor de deformación casi igual, para las curvas de las líneas  $y=-3.175\text{mm}$  y  $y=-4.73 \text{ mm}$  comienzan con un valor de deformación mayor pero conforme se va desplazando a lo largo de la dirección  $x$  esta va disminuyendo de una forma más suave con respecto al del tratamiento de solo resina. En la figura 3.18c se nota un comportamiento menos uniforme de las curvas de deformación, pero a la vez interesante, el valor de la curva de deformación en  $y=0$  es relativamente menor en comparación con los otros tratamientos.

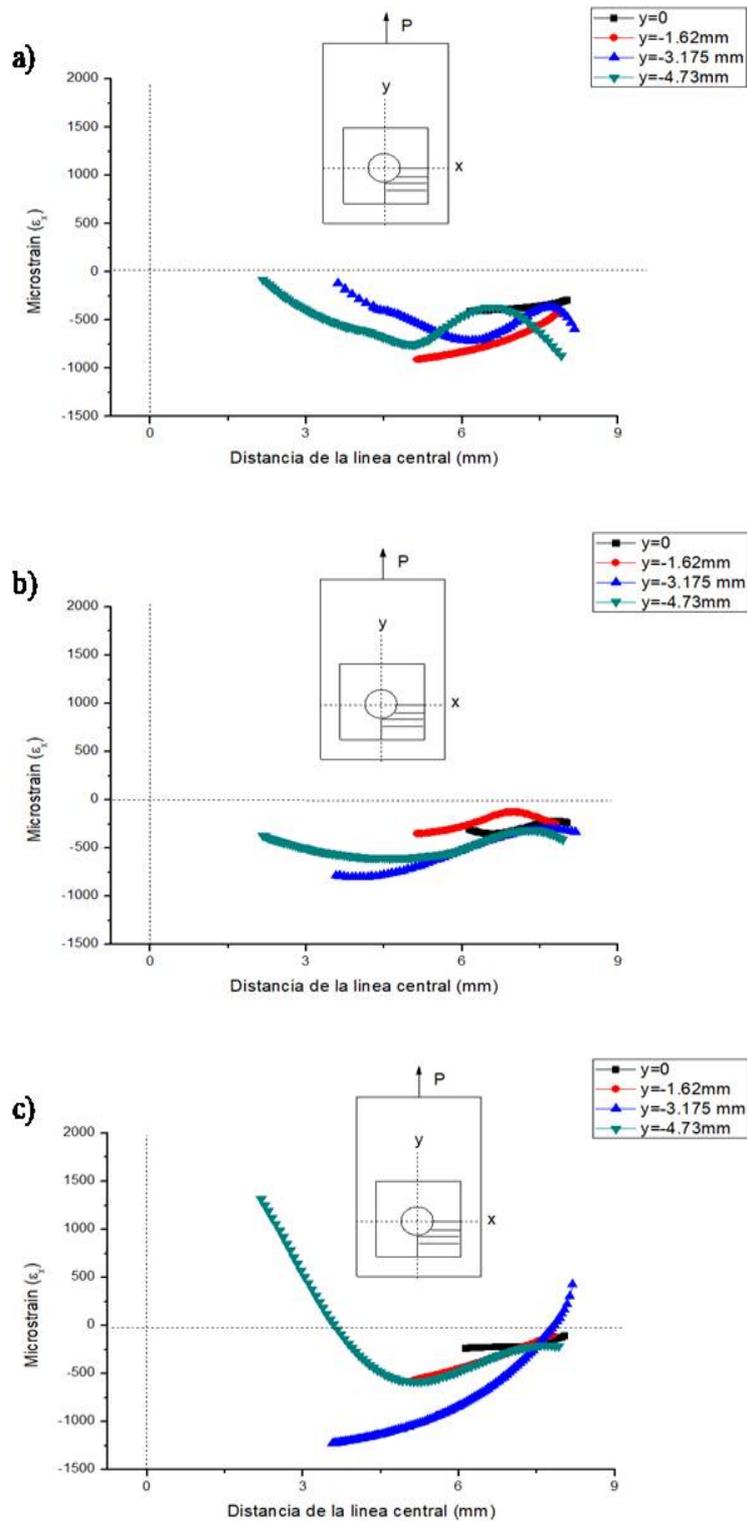


Figura 3.18. Deformación perpendicular a la carga al eje ( $\epsilon_x$ ) a lo largo de varias líneas en la zona de aplastamiento en la proximidad del orificio en el cuarto cuadrante de ejes cartesianos como se muestra en la figura de la unión mecánica para los diferentes tratamientos a) solo resina, b) con 0.1% nPG-GPTMS y 0.25% nPG-GPTMS.

Los valores para  $y=-1.62$  mm muestran unos valores menores de deformación en comparación con el que solo contiene resina y mayor que el tratamiento con 0.1% de nPG-GPTMS pero con una disminución de forma más constante mientras que las curvas en  $y=-3.175$  mm hay un aumento en la deformación con respecto a los otros tratamientos pero su disminución a lo largo del eje x es constante terminando con una deformación positiva. Para la curva de  $y=-4.73$  mm tiene un inicio positivo de la deformación cambiando a negativo a una distancia de 3.75 mm siendo igual a partir de esta distancia a los valores menores del tratamiento de 0.1% de nPG-GPTMS y menor que los de solo resina. Como indican los datos la zona estudiada en cuestión se encuentra en compresión con los resultados obtenidos en por Moiré.

La figura 3.19 representa los valores de deformación de  $\epsilon_y$  en la zona indicada en la figura de la unión mecánica, la línea central en el eje de las x en la imagen de la unión mecánica representa las distancias tomadas por las que pasan las curvas de deformación y el eje x en la gráfica de la curva que lleva por título distancia de la línea central es la distancia y que recorre las curvas por debajo del orificio y aun lado de este. La figura 3.19a muestra los datos obtenidos para el tratamiento de solo resina para la curva de deformación de la línea  $x=0$  se muestra un valor de deformación cercano a  $-1500 \mu\text{m}$  que es de entenderse, ya que en esa zona la transmisión de la fuerza entre el pasador y el material compuesto. Debe recordarse que la distribución de la presión ejercida por el pasador en el borde del orificio en el laminado. Se considera que la distribución de esta presión tiene una sinusoidal, incrementando de un valor igual a cero hasta un valor máximo en un punto situado en el extremo de un arco de  $90^\circ$  que coincide con la línea de aplicación de la carga. La curva de la línea en  $x=0.76$  mm presenta una menor deformación al igual que la curva de la línea  $x=1.5$  mm. Las curvas antes mencionadas muestran claramente una zona de compresión a esa distancia del material compuesto, mientras que las curvas de las líneas en  $x=3$  mm y  $x=4.5$  mm se encuentran en tensión en esa zona de material compuesto disminuyendo la deformación en razón de la distancia mayor del orificio [123]. La figura 3.19b correspondiente al tratamiento con 0.1% de nPG-GPTMS, en las líneas de las curvas  $x=0$  mm se puede notar una reducción significativa de la deformación con respecto al de solo resina al igual que comparada con la curva de la línea  $x=0.76$  mm tienen el mismo comportamiento en la distribución.

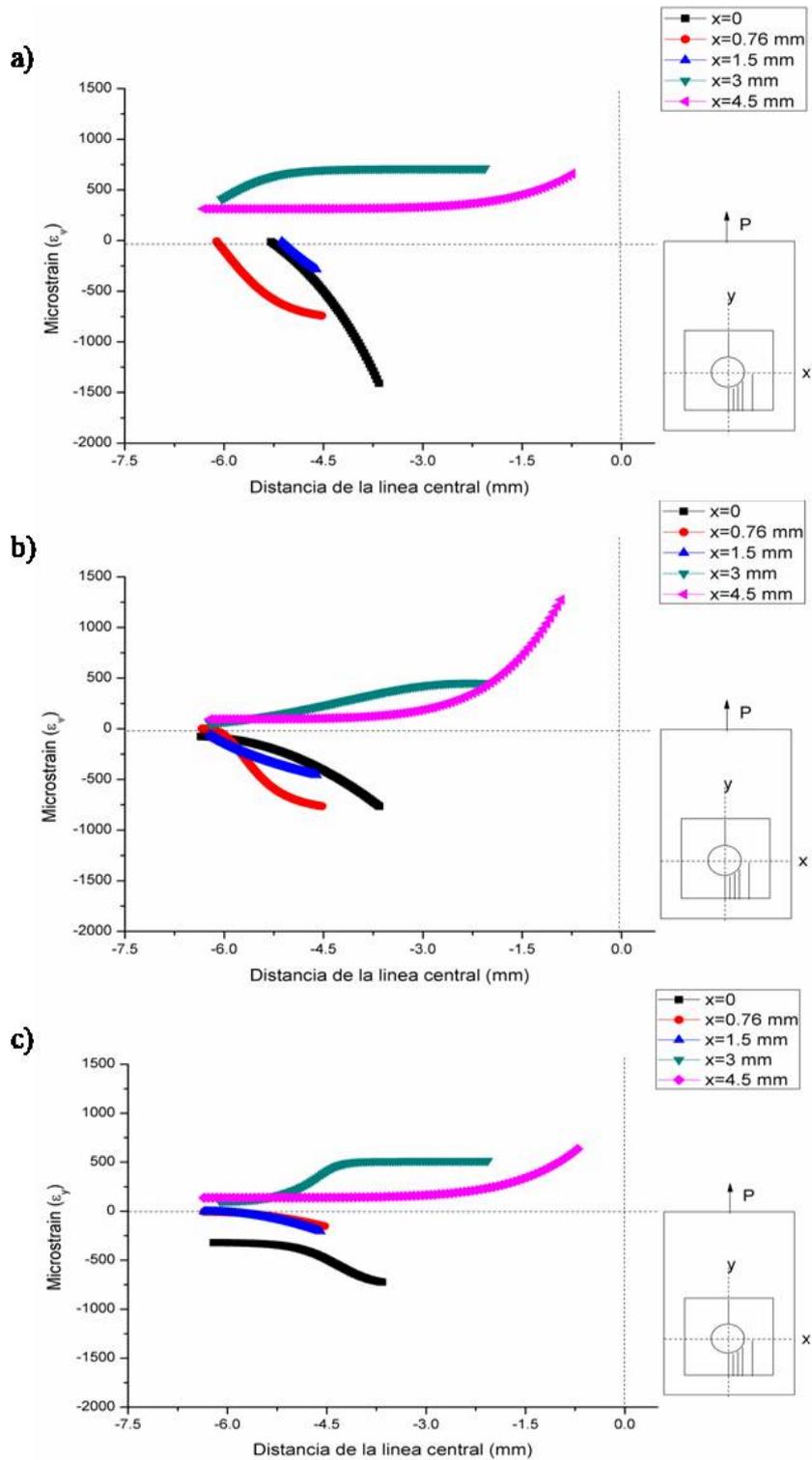


Figura 3.19. Deformación paralela a la carga al eje ( $\epsilon_x$ ) a lo largo de varias líneas en la zona de aplastamiento en la proximidad del orificio en el cuarto cuadrante de los ejes cartesianos como se muestra en la figura de la unión mecánica para los diferentes tratamientos a) solo resina, b) con 0.1% nPG-GPTMS y 0.25% nPG-GPTMS.

Esto es, el tratamiento de las fibras de carbono con las hojuelas de grafeno resulta en una distribución de la deformación más lenta que la mostrada por el tratamiento de solo resina, pero más homogénea, para la curva en la posición de  $x=1.5$  mm presenta una mayor deformación con respecto a la del tratamiento de solo resina. Es notorio que la deformación unitaria en la dirección de la carga en la vecindad del orificio presenta gradientes positivos en la zona del ligamento (a la derecha e izquierda del orificio) y en negativo en la zona cercana al contacto entre pasador y el borde del orificio. El comportamiento de la deformación como efecto de la presencia de las hojuelas de grafeno resulta en una mejor distribuida del campo de deformación que la que se presenta en la zona del tratamiento de solo resina. Para las curvas de la línea de  $x=3$  mm y  $x=4.5$  mm en general la deformación es positiva mostrando una zona de tensión en el material compuesto con menor deformación en comparación a la de solo resina, se puede notar un aumento en la deformación en la curva de  $x=4.5$  mm como se había comentado en párrafos anteriores, esto puede ser al esquema del cálculo de la derivada de desplazamiento para obtener la deformación unitaria.

Para el tratamiento de 0.25% de nPG-GPTMS se puede notar una disminución tanto para la línea de  $x=0$  mm,  $x=0.76$  mm y  $x=1.5$  mm bastante significativa en relación con los valores obtenidos para el tratamiento de solo resina. De la misma forma, también se nota que con respecto al tratamiento que contiene 0.1% de nPG-GPTMS la deformación es un poco mayor, aunque en este caso, no es muy grande la diferencia con el valor de  $x=0$  ya que en este permanece más constante el valor de la deformación en el material que puede indicar una transferencia de la fuerza un poco más lenta en esa zona o una disminución del gradiente de deformación, en cambio en  $x=0.76$  el valor es menor con respecto a 0.1% de grafeno. Para los valores de deformación en las posiciones  $x=3$  mm y  $x=4.5$  mm presenta una deformación a tensión pequeña en comparación con el de solo resina, mientras que respecto al de 0.1% de nPG-GPTMS muestra una deformación similar.

Las imágenes mostradas en la figura 3.20 se observa con claridad las diferencias presentes entre los tratamientos en la distribución de las deformaciones tanto para  $x$  y  $y$ . En la discusión de los párrafos anteriores se menciona la comparación entre cada curva.

Todos los datos mostrados en esta parte verifican los resultados obtenidos por las pruebas mecánicas realizadas al material compuesto sobre su comportamiento, como se mencionó en el apartado de pruebas mecánicas en la unión. Es evidente que los materiales con nanoplaquetas de

grafeno presentaron los mejores resultados en la resistencia de aplastamiento y de los resultados obtenidos por medio de la técnica de Moiré interferométrico, se puede entender mejor este comportamiento. Primeramente, se observa una mejor distribución del esfuerzo alrededor del orificio con lo cual se puede decir que el grafeno si tiene un impacto muy significativo en las propiedades del material y en la redistribución del esfuerzo.

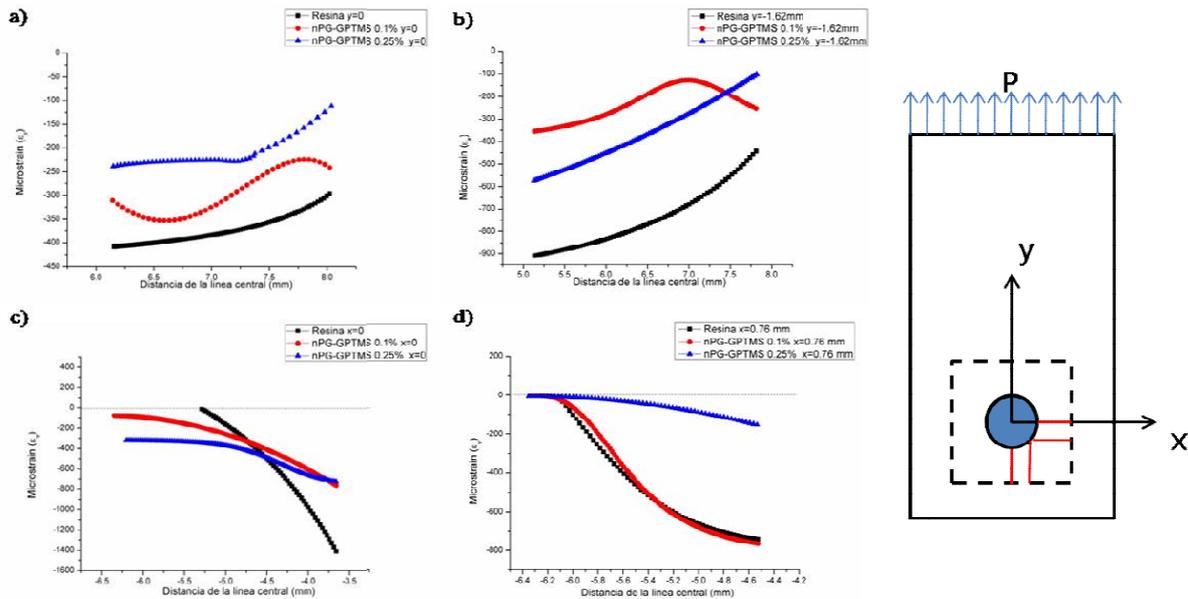


Figura 3.20. Comparación de las deformaciones entre los tratamientos de solo resina, 0.1% de nPG-GPTMS y 0.25% de nPG-GPTMS en las posiciones indicadas en las gráficas para  $\epsilon_x$  a), b) y  $\epsilon_y$  c), d).

Es conocido que existen gradientes de las componentes de esfuerzo, tanto en las componentes de tensión, como en las componentes de compresión. De los resultados obtenidos, se aprecia que la deformación y la distribución esfuerzos en la vecindad del orificio no tienen gradientes tan elevados. También se aprecia un aumento en las propiedades mecánicas y el comportamiento en la zona elástica del material con fibras de carbono modificadas con tratamientos. Estos cambios debidos a la incorporación de nanoplaquetas de grafeno en la superficie de las fibras de carbono se pueden atribuir a una compleja interacción entre las distintas interacciones de los componentes en la zona de la interfase fibra-matriz.

Primeramente, se tiene la integración de las nanoplaquetas de grafeno que fueron funcionalizadas con un agente de acoplamiento de tipo silano que es ampliamente utilizado para mejorar las

propiedades de adherencia con la resina epóxica, dando lugar a una interfase fibra-matriz que puede ser considerada como un material nano-compuesto. Los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y la espectroscopía de dispersión de rayos X se demostraron la presencia del silano en las nanoplaquetas de grafeno. Asimismo, el agente de acoplamiento de tipo silano ha demostrado ser óptimo cuando el grupo órgano-funcional puede participar en el mecanismo de curado o tiene alguna forma de fijación a la de estructura en el material compuesto final como es el caso del recubrimiento de la fibra realizado. Además de ser muy compatible con las resinas epoxi el agente de acoplamiento contribuye a la transferencia de fuerzas de la matriz hacia a la fibra. Igualmente, las nanoplaquetas de grafeno funcionan como un distribuidor de fuerzas en la interface que es provocado por una dispersión aleatoria en la región lo que da un mecanismo de oposición a las fisuras que se generen cuando los materiales son expuestos a fuerzas que rebasan su límite elástico y a una disipación de energía en interior de las nanoplaquetas de grafeno por fricciones internas. Un indicador de la disminución en la formación de nano- o micro-fisuras es la disminución en el número de eventos acústicos que se registraron para los materiales compuestos con fibras de carbono tratadas con las nanoplaquetas de grafeno.

Asimismo, los resultados del microscopio de fuerza atómica mostraron un aumento en la rugosidad en los tratamientos que contiene las nanoplaquetas de grafeno ampliando de así el área de contacto para una mejor adherencia de la fibra con la matriz debido a una mayor penetración de la resina en las nano- o micro-cavidades. Un aumento del enclavamiento o ligadura mecánica pueden mejorar otros mecanismos de uniones en la interface al ampliar la superficie de contacto.

Con respecto al tratamiento 0.25% de nPG-GPTMS, aunque tiene un mayor porcentaje de nanoplaquetas de grafeno sus propiedades mecánicas no fueron superiores a las de 0.1% de nPG-GPTMS. Los posibles factores de esto se mencionaron en el apartado 3.5.2 de esta tesis, con el aumento de la rugosidad de este tratamiento con respecto al de 0.1%, puede significar que no necesariamente es un factor muy importante en la contribución de la mejora en el material compuesto. Sin embargo, la contribución de cada uno de los distintos mecanismos mencionados, interacción resina-nanoplaquetas de grafeno, interacción de resina-fibras de carbono y el posible enclavamiento mecánico es incierto, pero es evidente de que existe una sinergia entre ellas que resultan en el incremento observado de las propiedades.

Otras interacciones existentes en el laminado de material compuesto multiescala se pueden comentar son igualmente complejas y estas son las interacciones intra- e inter-laminares. Las primeras son las ya mencionadas, a escalas, nano- y micro-métricas y las segundas son las resultantes entre las distintas láminas que conforman al material compuesto. Estas regiones inter-laminares son ricas en resina, sometidas a estados de esfuerzo de naturaleza tridimensional. El laminado puede ser considerado como un material no-homogéneo en la dirección del espesor. Debido a diferencias de los módulos elásticos y el ángulo entre las capas de un compuesto laminado, se desarrollan esfuerzos inter-laminares entre las capas. Estos esfuerzos normales y de cortante, pueden ser lo suficientemente altos como para causar una delaminación, especialmente en el borde entre las capas. La delaminación eventualmente limita la vida útil de la estructura laminada. La delaminación puede deberse además a un curado no óptimo y a la introducción de cuerpos extraños en la estructura.

Esta situación se vuelve particularmente relevante cerca de los bordes del material cuando las cargas se aplican directamente en un borde del material como en el caso del contacto entre pasador y borde del orificio en el laminado. De la teoría de laminación, se sabe que en el plano el esfuerzo cortante normal  $\tau_{xy}$  disminuye a cero y el esfuerzo cortante fuera del plano  $\tau_{xz}$  se vuelve infinito. Esta situación es mucho más compleja en el borde del orificio donde debido a la aplicación de una presión en el plano, por efectos de la relación de Poisson, existe una expansión en la dirección del espesor que puede inducir una delaminación en dicho borde. Como se ha podido constatar de los resultados obtenidos, la presencia de las nanoplaquetas de grafeno tiende a disminuir las expansiones en la dirección del espesor del laminado. Asimismo, es evidente que el nivel de adherencia entre las distintas fases del material compuesto multiescala juega un papel importantísimo en la mejora de las propiedades del mismo.

## CONCLUSIONES

El potencial de las uniones mecánicas de materiales compuestos de fibras continuas modificadas con nanopartículas como el grafeno se ve incrementado de manera significativa y es evidente que la inclusión de estas partículas en el material compuesto modifica en un grado significativo su comportamiento. El objetivo de esta investigación fue comprobar que tan eficientemente se comporta una unión mecánica de un laminado de material compuesto con la incorporación de nanoplaquetas de grafeno y la redistribución del esfuerzo alrededor del orificio.

Durante la investigación se incorporaron las nanoplaquetas de grafeno mediante un depósito directo en la superficie de la fibra de carbono unidireccionales por aplicación directa de la mezcla sobre la superficie. Las nanoplaquetas se funcionalizaron con un agente de acoplamiento tipo silano, utilizando las técnicas de FTIR y EDS se comprobó la eficiencia de la metodología de funcionalización de las nanoplaquetas. Con estas técnicas de espectroscopía se demostró la presencia del grupo silano en la superficie de la nanoplaquetas de grafeno y el aumento del porcentaje de oxígeno del 56.88% con respecto a las nanoplaquetas de grafeno prístina. Las fibras recubiertas con dos diferentes porcentajes de nanoplaquetas al 0.1% y 0.25%, así como solo la de recubrimiento de resina se observaron en el MEB para comprobar la presencia de estas nanopartículas en la superficie de la fibra de carbono, notándose éstas en su superficie con algunas aglomeraciones, principalmente para las fibras tratadas con el 0.25% de grafeno. En el caso de las superficies tratadas solo el recubrimiento de resina se observó una superficie más lisa. Igualmente se realizó la medición de la rugosidad de las fibras para los diferentes tratamientos obteniéndose mediciones mayores para el tratamiento de 0.25% de nPG-GPTMS de 30.4 nm de rugosidad máxima. Esto era probable al ser el tratamiento que más nanoplaquetas de grafeno contiene, siguiéndole la de 0.1% de nPG-GPTMS y por último la de solo resina. La fabricación del material compuesto se realizó utilizando la técnica de bolsa de vacío. El laminado que consistió de 8 capas dispuestas simétricamente y balanceadas dando como resultado un material compuesto cuasi-isotrópico con una conformación adecuada para estudiar el comportamiento de una unión mecánica por medio de pasador. Para valorar la microestructura del material compuesto resultante, se realizó la digestión del compuesto para todos los tratamientos dando como resultado una fracción de volumen de fibras adecuada, así como la fracción en volumen del vacío de los laminados para cada tratamiento siendo mayor el de 0.25% de nPG-GPTMS con

4.02%. Esto permitió verificar que el proceso de fabricación del material compuesto por medio de esta técnica fue adecuado. Se realizaron pruebas mecánicas al material compuesto para comprobar sus propiedades mostrando que el tratamiento de 0.1% de grafeno presenta mejores resultados que el de 0.25% de grafeno y el que solo contiene resina con valores 15.26% a tensión en su resistencia, 17.3% en resistencia a compresión, 15.22% en resistencia a cortante, aunque no se presentó mucha diferencia en la prueba de aplastamiento de una unión mecánica con el de 0.25% de grafeno. Al observarse las superficies de fractura en tensión y en las pruebas de aplastamiento (compresión) en la región del orificio para todos los tratamientos en el MEB, se concluyó que las fracturas en los tratamientos de 0.1% y 0.25% de grafeno no presentaban falla interfacial ni desprendimientos de fibra como la de solo resina en las fracturas a tensión. En el caso de las fracturas en la unión mecánica se mostró una mejora en la rigidez en la dirección del espesor del material (dirección z) para los tratamientos con el grafeno, presentándose una mejora sustancial para el 0.1% de grafeno de 35.6% del espesor inicial. Esto es indicativo de que los efectos de borde de los esfuerzos inter-laminares se modifican por la presencia de las nanoplaquetas de grafeno que tiende a resistir la expansión producida por los esfuerzos en la dirección fuera del plano y los efectos de expansiones en la dirección del espesor por el esfuerzo tan intenso en la región del espesor.

Se realizaron pruebas de emisión acústica en las probetas para verificar el comportamiento del material para los diferentes tratamientos en la zona elástica del material en ensayos de tensión y aplastamiento en la unión mecánica. Se observó que se presenta un número menor de eventos acústicos en el tratamiento de 0.1% de grafeno tanto para tensión y aplastamiento. En el caso del tratamiento de 0.25% de grafeno se presentaron eventos de emisión acústica para deformaciones del material mayores en el caso de aplastamiento. Las pruebas realizadas por medio de Moiré para medir las deformaciones dieron como resultado que el tratamiento de 0.1% y 0.25% de grafeno presenta una mejor distribución de la deformación con respecto al tratamiento que solo contiene resina alrededor del orificio presentando una disminución de la deformación en  $y=-1.62$  mm de 61% y 33% respectivamente, mientras que en  $x=0$  una disminución del 57% tanto para 0.1% y 0.25%. Con lo cual se puede concluir que depositar las nanoplaquetas de grafeno en el material compuesto fibroreforzado mejoró las propiedades de una manera significativa en la zona alrededor del orificio notándose una mejor redistribución de los gradientes.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] UA Khashaba, TA Sebaey, FF Mahmoud, AI Selmy and RM Hamouda, "Experimental and Numerical Analysis of Pinned-Joints Composite Laminates: Effects of Stacking Sequences," *Journal of Composite Materials*, vol. 47, no. 27, pp. 3353-3366, 2013.
- [2] Gary Cloud, David Sikarskie, Enayat Mahajerin, Pedro Herrera, "Theoretical and Experimental Investigation of Mechanically Fastened Composites," Michigan State University, Michigan, Technical Report, 1984.  
<https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a150961.pdf>
- [3] Faruk Sen, Murat Pakdil, Onur Sayman, Semih Benli, "Experimental Failure Analysis of Mechanically Fastened Joints with Clearance in Composite Laminates Under Preload," *Materials and Design*, vol. 29, no. 6, pp. 1159–1169, 2008.
- [4] Sam Zhang, Dongliang Zhao, *Aerospace Materials Handbook.*: CRC Press, F. A. Mirza and D. L. Chen, Taylor and Francis Group, Florida, 2013, pp. 647-698.
- [5] József Karger-Kocsisa, Haroon Mahmood, Alessandro Pegorettic, "Recent Advances in Fiber/Matrix Interphase Engineering for Polymer Composites," *Progress in Materials Science*, vol. 73, pp. 1-14, 2015.
- [6] Hao Jin, Zhiwei Xu, Mingjing Shan, Xu Tian, Caiyun Yang, Zhen Wang, Bowen Cheng Lei Chen, "A Design of Gradient Interphase Reinforced by Silanized Graphene Oxide and Its Effect on Carbon Fiber/Epoxy Interface," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 145, no. 1-2, pp. 186-196, 2014.
- [7] Ming Fang, Zhen Zhang, Jianfeng Li, Hongdong Zhang, Hongbin Lu and Yuliang Yang, "Constructing Hierarchically Structured Interphases for Strong and Tough Epoxy Nanocomposites by Amine-Rich Graphene Surfaces," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 43, pp. 9635-9643, 2010.
- [8] E. T. Thostenson, A. Yu, H. Kim, J. Gao, J. Tang, H. T. Hahn, T.-W. Chou, M. E. Itkis, and R. C. Haddon E. Bekyarova, "Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites," *Langmuir*, vol. 23, no. 7, pp. 3970-3974, 2007.
- [9] L. Tong, A.P. Mouritz and M.K. Bannister, *3D Fibre Reinforced Polymer Composites*. Elsevier, Oxford, Sydney, 2002, pp. 13-45.
- [10] Pui-yan Hung, Kin-tak Lau, Bronwyn Fox, Nishar Hameed, Joong Hee Lee, David Hui, "Surface Modification of Carbon Fibre Using Graphene-Related Materials for Multifunctional Composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 133, pp. 240-257,

2017.

- [11] Pingge He, Boyun Huang, Lei Liu, Qun Huang, Tengfei Chen, "Preparation of Multiscale Graphene Oxide-Carbon Fabric and its Effect on Mechanical Properties of Hierarchical Epoxy Resin Composite," *Polymer Composite*, vol. 37, no. 5, pp. 1515-1522, 2016.
- [12] Abhishek K. Pathak, Munu Borah, Ashish Gupta, T. Yokozeki, Sanjay R. Dhakate, "Improved Mechanical Properties of Carbon Fiber/Graphene Oxide-Epoxy Hybrid Composites," *Composite Science and Technology*, no. 135, pp. 28-38, 2016.
- [13] Ankita Hazarika, Kyungil Kong, DoYoung Kim, Young-Bin Park, Hyung Wook Park Biplab K. Deka, "Interfacial Resistive Heating and Mechanical Properties of Graphene Oxide Assisted CuO Nanoparticles in Woven Carbon Fiber/Polyester Composite," *Composite Part:A Applied Science and Manufacturing*, vol. 80, pp. 159-170, 2016.
- [14] L. Mezzo, F. Luizi, A. Warriier, S.V. Lomov, A.W. van Vuure, L. Gorbatikh, P. Moldenaers, I. Verpoest, A. Godaraa, "Influence of Carbon Nanotube Reinforcement on The Processing and The Mechanical Behavior of Carbon Fiber/Epoxy Composites," *Carbon*, vol. 47, no. 12, pp. 2914-2923, 2009.
- [15] Jingwen Guan, Vahid Mirjalili, Yunfa Zhang, Li Chun, Pascal Hubert, Benoit Simard, Christopher T. Kingston, Orson Bourne, Andrew Johnston, Behnam Ashrafi, "Enhancement of Mechanical Performance of Epoxy/Carbon Fiber Laminate Composites Using Single-Walled Carbon Nanotubes," *Composite Science and Technology*, vol. 71, no. 13, pp. 1569-1578, 2011.
- [16] MF Muñoz-Vélez, A Valadez-González, PJ Herrera-Franco, "Effect of Fiber Surface Treatment on The Incorporation of Carbon Nanotubes and on the Micromechanical Properties of a Single-carbon Fiber-Epoxy Matrix Composite," *Express Polymer Letters*, vol. 11, no. 9, pp. 704-718, 2017.
- [17] ML Herrera-Sosa, A Valadez-González, H Vázquez-Torres, PG Mani-González and PJ Herrera-Franco, "Effect of The Surface Modification Using MWCNTs with Different L/D by Two Different Methods of Deposition on the IFSS of Single Carbon Fiber-Epoxy Resin Composite," *Carbon Letters*, vol. 24, pp. 18-27, 2017.
- [18] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The Rise of Graphene," *Nature Materials*, vol. 6, no. 3, pp. 183-191, 2007.
- [19] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial," *Nonomaterials Reviews*, vol. 48, no. 42 pp. 7752-7777, 2009.
- [20] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V.

- Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Film," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [21] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L. Stormer, & Philip Kim, "Experimental Observation of The Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene," *Nature letters*, vol. 438, pp. 201-204, 2005.
- [22] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, James Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385-388, 2008.
- [23] Rakesh K. Gupta, Prithu Mukhopadhyay, *Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites*. New York: CRC, John W. Zondlo, Taylor and Francis Group, Florida, 2013, pp. 1-58.
- [24] Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Geoffrey H. B. Dommett, Kevin M. Kohlhaas, Eric J. Zimney, Eric A. Stach, Richard D. Piner, SonBinh T. Nguyen & Rodney S. Ruoff, "Graphene-Based Composite Materials," *Nature Letters*, vol. 442, pp. 282-286, 2006.
- [25] C.N.R. Rao, A. Müller and A.K. Cheetham, *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*, Vivekchand, A. Govindaraj and C.N.R. Rao, Weinheim: Wiley S.R.C., Germany, 2007, pp. 45-116.
- [26] Toshiya Kamae, Lawrence T. Drzal, "Carbon Fiber/Epoxy Composite Property Enhancement Through Incorporation of Carbon Nanotubes at The Fiber/Matrix Interphase- Part I: The development of Carbon Nanotube Coated Carbon Fibers and The Evaluation of Their Adhesion," *Composite: Part A*, vol. 43, no. 9, pp. 1569-1577, 2012.
- [27] Fumio Watari, Motohiro Uo, Tsukasa Akasaka, Iosif Daniel Rosca, "Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Nitric Acid," *Carbon*, vol. 43, no. 15, pp. 3124-3131, 2005.
- [28] G. Caoa, A.M. Raob, T.M. Trittb, S. Nayak M. Grujicica, "UV-light Enhanced Oxidation of Carbon Nanotubes," *Applied Surface Science*, vol. 214, no. 1-4, pp. 289-303, 2003.
- [29] Jang-Kyo Kim, Man-Lung Sham, "Surface Functionalities of Multi-wall Carbon Nanotubes after UV/Ozone and TETA Treatments," *Carbon*, vol. 44, no. 4, pp. 768-777, 2006.
- [30] C. N. R. Rao, Kanishka Biswas, K. S. Subrahmanyama and A. Govindarajab, "Graphene, The New Nanocarbon," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 17, pp. 2457-2469, 2009.
- [31] Huang Wu, Lawrence T. Drzal, "Graphene Nanoplatelet-Polyetherimide Composites: Revealed Morphology and Relation to Properties," *Applied Polymer Science*, vol. 130, no.

6, pp. 4081-4089, 2013.

- [32] Li Chen, Songgang Chai, Kai Liu, Nanying Ning, Jian Gao, Qianfa Liu, Feng Chen, and Qiang Fu, "Enhanced Epoxy/Silica Composites Mechanical Properties by Introducing Graphene Oxide to the Interface," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 4398-4404, 2012.
- [33] Elena Bekyarova, Mikhail E. Itkis, Jared L. McWilliams, Mark A. Hamon, and Robert C. Haddon, "Solution Properties of Graphite and Graphene," *Journal American Chemical Society*, vol. 128, no. 24, pp. 7720-7721, 2006.
- [34] Elena Bekyarova, Mikhail E. Itkis, Palanisamy Ramesh, Claire Berger, Michael Sprinkle, Walt A. de Heer, and Robert C. Haddon, "Chemical Modification of Epitaxial Graphene: Spontaneous Grafting of Aryl Groups," *Journal American Chemical Society*, vol. 131, no. 4, pp. 1336-1337, 2009.
- [35] Palanisamy Ramesh, Swadhin K. Mandal, Sandip Niyogi, Mikhail E. Itkis, Robert C. Haddon, Kimberly A. Worsley, "Soluble Graphene Derived from Graphite Fluoride," *Chemical Physics Letters*, vol. 445, no. 1-3, pp. 51-56, 2007.
- [36] K. S. Subrahmanyam, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj and C. N. R. Rao, "A Study of Graphenes Prepared by Different Methods: Characterization, Properties and Solubilization," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 13, pp. 1517-1523, 2008.
- [37] Jay R. Lomeda, Condell D. Doyle, Dmitry V. Kosynkin, Wen-Fang Hwang, and James M. Tour, "Diazonium Functionalization of Surfactant-Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets," *Journal American Chemical Society*, vol. 130, no. 48, pp. 16201-16206, 2008.
- [38] Biao Chen, Min Liu, Liming Zhang, Jie Huang, Jianlin Yao and Zhijun Zhang, "Polyethylenimine-Functionalized Graphene Oxide as an Efficient Gene Delivery Vector," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 21, pp. 7736-7741, 2011.
- [39] B. Gao, Q.H. Ma, J. Zhang, H.Z. Cui, L. Liu, R.L. Zhang, "Directly Grafting Graphene Oxide onto Carbon Fiber and The Effect on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Composites," *Materials and Design*, vol. 93, pp. 364-369, 2016.
- [40] Jinhua Li, Ning Hu, Cheng Yan, Yaolu Liu, Liangke Wu, Feng Liu, Jianyu Zhang, Huiming Ning, "Interlaminar Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Plastic Laminates Modified with Graphene Oxide Interleaf," *Carbon*, vol. 91, pp. 224-233, 2015.
- [41] Li Liu, Guangshun Wu, Qingbo Zhang, Jun Long, Zijian Wu, Fei Xie, Yudong Huang, Dawei Jiang, "Mechanical Properties of Carbon Fiber Composites Modified With Graphene Oxide in the Interphase," *Polymer Composite*, vol. 34, no. 11, pp. 2425-2432, 2017.

- [42] Lawrence T. Drzal, Yan Qin, Zhixiong Huang, Fuzhong Wang, "Size Effect of Graphene Nanoplatelets on The Morphology and Mechanical Behavior of Glass Fiber/Epoxy Composites," *Journal of Materials Science*, vol. 51, pp. 3337-3348, 2016.
- [43] Mohammad Mynul Hossain, Anton Khomenko, Mahmood Haq, Lawrence T. Drzal, Alfred Loos, Nicholas T. Kamar, "Interlaminar Reinforcement of Glass Fiber/Epoxy Composites with Graphene Nanoplatelets," *Composites: Part A*, vol. 70, pp. 82-92, 2015.
- [44] Lei Mei, Yibin Li, Rongguo Wang, Chao Wang, Qingyu Peng, and Xiaodong He, "Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites with High Interfacial strength," *Polymers & Polymer Composites*, vol. 19, no. 2 & 3, pp. 107-112, 2011.
- [45] Enrique J. Garcia, Brian L. Wardle, A. John Hart, "Joining Prepreg Composite Interfaces with Aligned Carbon Nanotubes," *Composites: Part A*, vol. 39, no. 6, pp. 1065-1070, 2008.
- [46] M.E. Tuttle, *Structural Analysis of Polymeric Composite Materials.*: Marcel Dekker, Inc, New York, 2004, pp 6-15.
- [47] P. K. Mallick, *Fiber Reinforced Composite.*: CRC: Taylor and Francis Group, Florida, 2007, pp 15-80.
- [48] F. C. Campbell, *Structural Composite Materials.* ASM International, Ohio, 2010, pp 1-18.
- [49] Deborah D. L. Chung, *Carbon Fiber Composites.* Butterworth-Heinemann, Massachusetts, Washington, 1994, pp. 85-116.
- [50] Joseph A. Schetz, *Composite Materials for Aircraft Structures.* Alan Baker, American Institute Aeronautics and Astronautics, Virginia, 2004, pp. 1-21.
- [51] María Verónica Moreno Chulim, *Caracterización Fisicoquímica de la Interface Fibra de Carbón-Resina Epóxica.* Mérida, Yucatán, México: Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2006.
- [52] Javier Iván Cauich Cupul, *Estudio de la Degradación de la Interface de un Material Compuesto Fibra de Carbón-Resina por Efectos Higrotérmicos.* Mérida, Yucatán, México: Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2004.
- [53] Wenzhen Qin, Frederic Vautard, Lawrence T. Drzal, Junrong Yu, "Mechanical and Electrical Properties of Carbon Fiber Composites with Incorporation of Graphene Nanoplatelets at The Fiber–Matrix Interphase," *Composites: Part B*, vol. 69, pp. 335-341, 2015.
- [54] L. S. Srinath, *Advanced Mechanics of Solid*, Mc Graw Hill, New Delhi, 2009, pp 1-45.

- [55] Deborah F. Pilkey, Walter D. Pilkey, *Stress Concentration Factors*, John Wiley and Sons, New Jersey, 2007, pp. 1-54.
- [56] Egor P. Popov, *Mecánica de Sólidos*, Pearson, Estado de México, México, 2000, pp. 1-37.
- [57] A. J. Durelli, "Stress Concentrations," in *Mechanics of fracture: Experimental Evaluation of Stress Concentration and Intensity Factors*, George C. Sih, Ed. Boston: Martinus Nuhoff Publishers, Netherlands, vol. 7, 1981, pp. 1-146.
- [58] F. C. Campbell, *Manufacturing Processes for Advanced Composites.*: Elsevier, Oxford, 2004, pp. 440-469.
- [59] C. Poon, "Behavior and Analysis of Mechanically Fastened Joints in Composite Structures," AGARD Conference Proceedings No.427, 1988.
- <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a199171.pdf>
- [60] Edward M. Lenoe, Donald W. Oplinger, and John J. Burke, *Fibrous Composites in Structural Design*, Plenum Press, L. J. Hart Smith, New York, 1980, pp. 543-574.
- [61] Kuo-Yen Chang, Fu-Kuo Chang, "A Progressive Damage Model for Laminated Composites Containing Stress Concentrations," *Journal of Composite Materials*, vol. 21, no. 9, pp. 834-855, 1987.
- [62] Pedro J. Herrera Franco and Gary L. Cloud, "Strain-Relief Inserts for Composite Fasteners," in *Advanced Composite Conference*, Dearborn, Michigan, 1985, pp. 49-55.
- [63] Sören Nilsson, "Increasing Strength of Graphite/Epoxy Bolted Joints by Introducing an Adhesively Bonded Metallic Insert," *Journal of Composite Materials*, vol. 23, no. 7, pp. 642-650, 1989.
- [64] M. Y. Tsai and J. Morton, "Stress and Failure Analysis of a Pin-Loaded Composite Plate: An Experimental Study," *Journal of Composite Materials*, vol. 24, no. 10, pp. 1101-1120, 1990.
- [65] Pedro J. Herrera-Franco and Gary L. Cloud, "Strain-Relief Inserts for Composite Fasteners -An Experimental Study," *Journal of Composite Materials*, vol. 26, no. 5, pp. 751-768, 1994.
- [66] P. Fuschi, A.A. Pisano, "Mechanically fastened joints in composite laminates: Evaluation of Load Bearing Capacity," *Composite: Part B*, vol. 42, no. 4, pp. 949-961, 2011.
- [67] Joana Finegan, Ronald F. Gibson, Srinivasa D. Thoppul, "Mechanics of Mechanically Fastened Joints in Polymer–Matrix Composite Structures – A review," *Composite Science and Technology*, vol. 69, no. 3-4, pp. 301-329, 2009.

- [68] J. Toby Mottram, Ana M. Girão Coelho, "A Review of The Behavior and Analysis of Bolted Connections and Joints in Pultruded Fibre Reinforced Polymers," *Materials and Desing*, vol. 74, pp. 86-107, 2015.
- [69] J. Toby Mottram and Geoff J. Turvey (Eds), *State-of-the-Art Review on Design, Testing, Analysis and Applications of Polymeric Composite Connections*. Luxembourg: European Commission, 1998, pp. 1-13.
- <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/d91f64c8-5093-4b30-a18a-c6cc9f3bfaa4>
- [70] Tsu-Wei Chou, Erik T. Thostenson, "Carbon Nanotube-based Health Monitoring of Mechanically Fastened Composite Joints," *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 12, pp. 2557-2561, 2008.
- [71] Mohit Kumar, J. S. Saini and H. Bhunia, "Investigations on the Strength of Mechanical Joints Prepared from Carbon fiber Laminates with Addition of Carbon Nanotubes," *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 34, no. 3, pp. 1059-1070, 2020.
- [72] Sunny S. Wicks, Roberto Guzman de Villoria, Brian L. Wardle, "Interlaminar and Intralaminar Reinforcement of Composite Laminates with Aligned Carbon Nanotubes," *Composites Science and Technology*, vol. 70, no.1, pp. 20-28, 2010.
- [73] R. Guzmán de Villoria, P. Hallander, L. Ydrefors, P. Nordin and B. L. Wardle, "In-Plane Strength Enhancement of Laminated Composites Via Aligned Carbon Nanotube Interlaminar Reinforcement," *Composites Science and Technology*, vol. 133, pp. 33-39, 2016.
- [74] Gholamreza Marami Mohammad, Ali Saeimi Sadigh, "Investigating The Effects of Reduced Graphene Oxide Additive on The Tensile Strength of Adhesively Bonded Joints at Different Extension Rates," *Materials and Design*, vol. 92, pp. 36-43, 2016.
- [75] Ghasemi-Nejhad, Davood Askari and Mehrdad N, "Effects of Vertically Aligned Carbon Nanotubes on Shear Performance of Laminated Nanocomposite Bonded Joints," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 13, no. 4, pp. 1-10, 2012.
- [76] T. Raja, N. Muthukrishnan, V. Sridharan, "Study of the Effect of Matrix, Fibre Treatment and Graphene on Delamination by Drilling Jute/Epoxy Nanohybrid Composite," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 41, pp. 1883-1894, 2016.
- [77] Osman Asi, "An Experimental Study on The Bearing Strength Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particle Filled Glass Fiber Reinforced Epoxy Composites Pinned Joints," *Composite Structures*, vol. 92, no. 2, pp. 354-363, 2010.
- [78] Mohammadmahdi Attar, S. Mahdi Ahmadpour, S. Shahin Banisadr, Arash Mohammadi, S. Zahra Mirmoradi and Zohreh Shirazi, "The Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano Additions on Failure of

- GFRP Plate with two Parallel Pin Loaded Holes," *Mechanical Science and Technology*, vol. 33, no. 6, pp. 2769-2776, 2019.
- [79] M. Singh, J. S. Saini and H. Bhunia, "Investigation on Failure Modes for Pin Joints Made from Unidirectional Glass–Epoxy Nanoclay Laminates," *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & structures*, vol. 39, no. 3, pp. 320-334, 2016.
- [80] Manjeet Sekhon, JS Saini, Gaurav Singla and H Bhunia, "Influence of Nanoparticle Fillers Content on The Bearing Strength Behavior of Glass Fiber-Reinforced Epoxy Composites Pin Joints," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, vol. 231, no. 8, pp. 641-656, 2017.
- [81] Kulwinder Singh, JS Saini, H Bhunia and Jaspreet Singh, "Investigations to Increase The Failure Load for Joints in Glass Epoxy Composites," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, vol. 23, no. 6, pp. 2074-2090, 2019.
- [82] Cesar A. Sciammarella, "The Moire Method--A Review," *Experimental Mechanics*, vol. 22, no. 11, pp. 418-433, 1982.
- [83] Federico M. Sciammarella, Cesar A. Sciammarella, *Experimental Mechanics of Solids*.: Wiley, New Delhi, 2012, pp. 387-486.
- [84] R.V. Jones, "The Interference Systems of Crossed Diffraction Gratings," *Optica Acta: International Journal of Optics*, vol. 4, no. 1, pp. 43-44, 1957.
- [85] Colin A. Walker, "A Historical Review of Moiré Interferometry," *Experimental Mechanics*, vol. 34, no. 4, pp. 281-299, 1993.
- [86] K. Kadooka, K. Kunoo, N. Uda, K. Ono and T. Nagayasu, "Strain Analysis for Moiré Interferometry Using the Two-dimensional Continuous Wavelet Transform," *Experimental Mechanics*, vol. 43, no. 1, pp. 45-51, 2003.
- [87] Gary Cloud, *Optical Methods Of Engineering Analysis*, Cambridge: Cambridge University Press, New York, 1995, pp. 269-331.
- [88] Pericles S. Theocaris, *Moire Fringes in Strain Analysis*, Pergamon Press, Oxford, London, 1969, pp. 1-18.
- [89] Michel Grédiac, "The Use of Full-Field Measurement Methods in Composite Material Characterization: Interest and Limitations," *Composites: Part A*, vol. 35, no. 7, pp. 751-761, 2004.
- [90] B Han, D Post and P Ifju, "Moiré Interferometry for Engineering Mechanics: Current Practices and Future Developments," *Journal of Strain Analysis*, vol. 36, no. 1, pp. 1-17,

2001.

- [91] Daniel Post, "Moiré Interferometry: Advances and Applications," *Experimental Mechanics*, vol. 31, no. 3, pp. 276-280, 1991.
- [92] Daniel Post, Carl Herakovich, Robert Czarnek, "Edge Effects in Composites by Moire Interferometry," *Experimental Techniques*, vol. 7, no. 1, pp. 18-21, 1983.
- [93] H. Ho, M.Y. Tsai, J. Morton and G.L. Farley, "An Experimental Investigation of Iosipescu Specimen for Composite Materials," *Experimental Mechanics*, vol. 31, no. 4, pp. 328-336, 1991.
- [94] D. Post and J.D. Wood, "Determination of Thermal Strains by Moire Interferometry," *Experimental Mechanics*, vol. 29, no. 3, pp. 318-322, 1989.
- [95] Peter G. Ifju, Brian C. Kildan, Xiaokai Niu and Shao-Chun Liu, "A Novel Method to Measure Residual Stress In Laminated Composites," *Journal Of Composite Materials*, vol. 33, no. 16, pp. 1511-1524, 1999.
- [96] Peter G. Ifju, John E. Masters and Wade C. Jackson, "The Use of Moiré Interferometry as an Aid to Standard Test-Method Development for Textile Composite Materials," *Composites Science and Technology*, vol. 53, no. 2, pp. 155-163, 1995.
- [97] J. Morton, W. J. Cantwell, "The Significance of Damage And Defects And Their Detection in Composite Materials: A Review," *Journal of Strain Analysis*, vol. 27, no. 1, pp. 29-42, 1992.
- [98] D. Mollenhauer, E.V. Iarve, R. Kim, B. Langley, "Examination of Ply Cracking in Composite Laminates with Open Holes: A Moire' Interferometric and Numerical Study," *Composites: Part A*, vol. 37, no. 2, pp. 282-294, 2006.
- [99] Gaixia Zhang, Shuhui Sun, Dequan Yang, Jean-Pol Dodelet, Edward Sacher, "The Surface Analytical Characterization of Carbon Fibers Functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> Treatment," *Carbon*, vol. 46, no. 2, pp. 196-205, 2008.
- [100] Claudia G. Espinoza González, "Informe de Postdoctorado," Materiales, CICY, Merida, 2016.
- [101] H. Fukushima, R. Jurek, and L. T. Drzal, "Carbon Fiber / Graphite Nano Platelet Hybrid Composites," Edinburgh, UK, 2009.
- <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM17proceedings/Themes/Nanocomposites/POLYMER%20NANOCOMP%20FOR%20STRUC%20APPL/E6.4%20Fukushima.pdf>
- [102] B. Sc. R. G. Weatherhead, *FRP Technology Fibre Reinforced Resin Systems*, Applied Science Publishers, London, 1980, pp. 33-83.

- [103] "Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials," no. ASTM-D3039/3039M, 2014.
- [104] "Standard Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials with Unsupported Gage Section by Shear Loading," no. D 3410/D 3410M – 03, 2003.
- [105] "Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by the V-Notched Beam Method," no. D5379/D5379M, 2012.
- [106] "Standard Test Method for Bearing Response of Polymer Matrix Composite Laminates," no. D5961/D5961M, 2013.
- [107] Vafa Soltangharaei, Rafal Anay, Juan M. Caicedo, Paul Ziehl, Ramin Madarshahian, "Hsu-Nielsen Source Acoustic Emission Data on a Concrete Block," *Journal Data in Brief*, vol. 23, pp. 103813 <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.103813>., 2019.
- [108] A. Marec, J.-H. Thomasa, R. El Guerjouma, "Damage Characterization of Polymer-Based Composite Materials: Multivariable Analysis and Wavelet Transform for Clustering Acoustic Emission Data," *Mechanical Systems and Signal Processing*, vol. 22, no. 6, pp. 1441-1464, 2008.
- [109] S. Barre & M. L. Benzeggagh, "On the use of Acoustic Emission to Investigate Damage Mechanisms in Glass-Fibre-Reinforced Polypropylene," *Composite Science and Technology*, vol. 52, no. 3, pp. 369-376, 1994.
- [110] Bongtae Han, Daniel Post, *Handbook of Experimental Solid Mechanics*, William N. Sharpe, Springer, New York, 2008, pp. 627-652.
- [111] E. Fitzer, K.-H. Geigl, W. Hüttner and R. Weiss, "Chemical Interactions between The Carbon Fibre Surface and Epoxy Resins," *Carbon*, vol. 18, no. 6, pp. 389-393, 1980.
- [112] O. P. Bahl, R. B. Mathur and T. L. Dhimi, "Effects of Surface Treatment on the Mechanical Properties of Carbon Fibers," *Polymer Engineering and Science*, vol. 24, no. 7, pp. 455-459, 1984.
- [113] Yu-Chun Chiang, Wei-Hsiang Lin, Yung-Chia Chang, "The Influence of Treatment Duration on Multi-Walled Carbon Nanotubes Functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> Oxidation," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 6, pp. 2401–2410, 2011.
- [114] Xiang-Ying Ji, Yan-Ping Cao and Xi-Qiao Feng, "Micromechanics Prediction of The Effective Elastic Moduli of Graphene Sheet-Reinforced Polymer Nanocomposites," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, no. 4, pp. 1-16, 2010.

- [115] Long-Cheng Tang, Yan-Jun Wan, Dong Yan, Yong-Bing Pei, Li Zhao, Yi-Bao Li, Lian-Bin Wu, Jian-Xiong Jiang, Guo-Qiao Lai, "The Effect of Graphene Dispersion on The Mechanical Properties of Graphene/Epoxy Composites," *Carbon*, vol. 60, pp. 16-27, 2013.
- [116] H. Thomas Hahn and Jerry G. Williams, "Compression Failure Mechanisms in Unidirectional Composite," NASA, Virginia, Technical Memorandum, 1984.  
<https://core.ac.uk/reader/42847840>
- [117] Mohsen M. Sohi, H. Thomas Hahn and Jerry G. Williams, "The Effect of Resin Toughness and Modulus on Compressive Failure Modes of Quasi-Isotropic Graphite/Epoxy Laminates," NASA, Virginia, Technical Memorandum, 1986.  
<https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a304671.pdf>
- [118] R. Asmatulu, S. A. Soltani, L. N. Le, S. S. A. Kumar, B. Zhang, "Mechanical and Thermal Properties of Hierarchical Composites Enhanced by Pristine Graphene and Graphene Oxide Nano-inclusions," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, no. 19, pp. 1-8, 2014.
- [119] P.J. Callus, M.K. Bannister, J. Wang, "Experimental and Numerical Investigation of The Tension and Compression Strength of Un-notched and Notched Quasi-isotropic Laminates," *Composite Structures*, vol. 64, no. 3-4, pp. 297-306, 2004.
- [120] Hamed Khosravi, Alireza Rezvani, and Esmacil Tohidlou, Nahid Jamali, "Mechanical Properties of Multiscale Graphene Oxide/Basalt Fiber/Epoxy Composites," *Fiber and Polymers*, vol. 20, no. 1, pp. 138-146, 2019.
- [121] Jianjun Jiang, Xuming Yao, Chumeng Xu, Yang Su, Linchao Zhou, Chao Deng, "Influence of Electrochemical Oxidation of Carbon Fiber on The Mechanical Properties of Carbon Fiber/Graphene Oxide/Epoxy Composites," *Composite: Part A*, vol. 95, pp. 248-256, 2017.
- [122] David E. Walrath and Donald F. Adams, "Iosipescu Shear Properties of Graphite Fabric/Epoxy Composite Laminate," NASA, Virginia, Technical Memorandum, 1985.  
<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19860002791/downloads/19860002791.pdf?attachment=true>
- [123] Pedro J. Herrera Franco and Gary L. Cloud, "Strain-Relief Inserts for Composite Fasteners- An Experimental Study," *Journal of Composite Materials*, vol. 26, no. 5, pp. 751-768, 1992.