



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA MODIFICACIÓN
SUPERFICIAL EN UN MATERIAL COMPUESTO CON
REFUERZO LIGNOCELULÓSICO SOMETIDO A
CARGAS CÍCLICAS”

Tesis que presenta

ROBERTO CARLOS ANAYA RAMÍREZ

En opción al título de
DOCTOR EN CIENCIAS EN MATERIALES
POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, México

2022

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo 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 del Derecho de Autor y la Ley 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 de 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 registrarán en todo caso por lo 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.



Firma: _____

Nombre: Roberto Carlos Anaya Ramírez

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Roberto Carlos Anaya Ramírez titulado **ESTUDIO DEL EFECTO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL EN UN MATERIAL COMPUESTO CON REFUERZO LIGNOCELULÓSICO SOMETIDO A CARGAS CÍCLICAS**, fue realizado en la, Unidad de Materiales, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del(a) Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis y codirector Dr. Pedro Jesús Herrera Franco, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 14 de noviembre de 2022.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada para la realización de esta investigación (número de becario 488034).

A mis asesores de tesis Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis y Dr. Pedro Jesús Herrera Franco por su invaluable apoyo académico, profesional y personal durante la realización de éste proyecto y mi estadía en el Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.

A los miembros del comité revisor: Dr. Alex Valdadez Gonzalez, Dr José Manuel Cervantes Uc, Dr. Emilio Pérez Pacheco, Dr. Mario Adrian de Atocha Dzul Cervantes, por sus aportes que enriquecieron éste trabajo de Investigación.

Agradezco el apoyo técnico durante la realización del proyecto al M.C. Javier Cauich Cupul, Dr. Hugo Joel Carrillo Escalante, Q.I. Santiago Duarte, M.C. Carlos Vidal Cupul Manzano. Por su valiosa ayuda técnica para la realización de los experimentos.

Agradecimiento especial a mis padres Manuel Anaya Alvarez, Teresa Ramírez Márquez, así como a mi hermano César Manuel Anaya Ramírez y a mi tía Guadalupe Ramírez Márquez quienes con su apoyo paciencia y amor incondicional motivaron a continuar con mi desarrollo profesional.

Finalmente agradezco a Janeth Cruz Valencia y a mi hijo Leonel por su amor, apoyo y optimismo se volvieron pieza fundamental de la motivación para la realización y conclusión de éste proyecto profesional.

CONTENIDO

| | |
|---|-----------|
| Agradecimientos | i |
| Índice de tablas | iv |
| Índice de figuras | v |
| Resumen | 1 |
| Abstract | 2 |
| Introducción | 3 |
| CAPÍTULO I ANTECEDENTES | 7 |
| 1.1 Materiales Compuestos | 8 |
| 1.1.1 Materiales Compuestos Fibro-Reforzados con fibras naturales | 10 |
| 1.1.2 Materiales compuestos reforzados con fibras de henequén. | 12 |
| 1.2 La interface Fibra-Matriz..... | 14 |
| 1.3 Tratamientos superficiales en fibras naturales..... | 17 |
| 1.3.1. Agentes de acoplamiento. | 18 |
| 1.3.1.1. Silanos. | 19 |
| 1.3.1.2. Mecanismos de interacción entre silanos y fibras naturales.. | 20 |
| 1.4 Mecánica de la Fractura | 21 |
| 1.4.1 Mecanismos de la fractura en polímeros | 22 |
| 1.5 Fatiga en los materiales | 25 |
| 1.5.1 Fatiga en Materiales Compuestos de matriz polimérica fibro-reforzados..... | 27 |
| 1.5.2. Efecto de las características interfaciales sobre la respuesta en cargas de fatiga en materiales compuestos..... | 28 |
| 1.5.2.1. Efecto de la carga de fatiga en la interfase..... | 29 |
| 1.6 Técnica de Emisión Acústica..... | 30 |
| 1.6.1 Parámetros de una señal acústica..... | 33 |
| 1.6.2 Fuente Hsu-Nielsen: Fuentes de Emisión Acústica..... | 34 |
| 1.6.3 Emisión Acústica en Materiales Compuestos. | 35 |
| Hipótesis | 37 |
| Objetivos | 37 |
| Objetivo General | 37 |
| Objetivos Específicos | 38 |

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS | 39 |
| 2.1 Matriz: Polietileno de alta densidad | 39 |
| 2.2 Fibra de henequén..... | 40 |
| 2.3 Tratamientos superficiales | 42 |
| 2.3.1 Proceso de corte de fibras | 43 |
| 2.3.2 Tratamiento alcalino (NaOH) | 43 |
| 2.3.3 Tratamiento con silano..... | 45 |
| 2.4 Procesamiento del material compuesto | 46 |
| 2.4.1 Preparación de muestras: HDPE-SFIB | 49 |
| 2.5 Propiedades mecánicas | 50 |
| 2.5.1 Pruebas de tensión cuasiestática. | 50 |
| 2.5.2 Ensayos de tensión dinámica | 52 |
| 2.5.2.1 Caracterización mecánica a tensión postfatiga de los compuestos | 53 |
| 2.6 Caracterización por Emisión Acústica | 53 |
| 2.6.1 Determinación de la velocidad de propagación: Técnica Hsu-Nielsen | 55 |
| 2.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | 56 |
| CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIONES | 57 |
| 3.1 Análisis de varianza | 57 |
| 3.2 Ensayo Hsu Nielsen | 59 |
| 3.2.1 Comparativa: Fragmentación HDPE-SFIB-L y SFIB-T. | 61 |
| 3.3 Propiedades mecánicas de los materiales compuestos de nivel cuasi-estático ... | 64 |
| 3.4 Mecanismos de falla obtenidos por Emisión Acústica | 67 |
| 3.5 Evaluación de las propiedades mecánicas de los tres niveles de adhesión interfacial bajo condiciones de carga cíclicas | 70 |
| 3.6 Propiedades mecánicas de los compuestos: Fatiga mecánica..... | 71 |
| 3.6.1 Comportamiento de los compuestos bajo cargas cíclicas..... | 71 |
| 3.6.2 Análisis de daños: fatiga mecánica de los compuestos.. | 75 |
| 3.7 Imágenes de microscopía de la superficie de fractura..... | 77 |
| 3.7.1 Superficies de fractura bajo cargas de tensión cuasiestática..... | 77 |
| 3.7.2 Superficies de fractura bajo cargas de tensión cíclica. | 78 |
| 3.7.3 Imágenes S.E.M. Superficies de fractura (Falla por tensión y falla por fatiga).. | 79 |
| CAPÍTULO IV CONCLUSIONES | 82 |
| Referencias bibliográficas..... | 85 |

Índice de tablas

CAPÍTULO I

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1 Aplicación de materiales compuestos | 9 |
| Tabla 1.2 Tipos de Silanos utilizados para funcionalizar fibra naturales con diversas matrices poliméricas. | 20 |

CAPÍTULO II

| | |
|--|----|
| Tabla 2.1 Composición química de la fibra de henequén | 40 |
| Tabla 2.2 Propiedades mecánicas de las fibras de henequén..... | 42 |
| Tabla 2.3. Nomenclatura de los diferentes tipos de tratamientos a las fibras | 42 |

CAPÍTULO III

| | |
|--|----|
| Tabla 3.1. ANOVA prueba tensión estática para 3 tratamientos superficiales en las fibras de henequén..... | 57 |
| Tabla 3.2. ANOVA Información del factor: 3 tratamientos superficiales en las fibras de henequén | 58 |
| Tabla 3.3 Información de pares de medias para los tratamientos superficiales en las fibras de henequén. | 58 |
| Tabla 3.4 Valores de velocidades de onda del material matriz y algunos compuestos con fibras modificadas | 59 |
| Tabla 3.5 Propiedades mecánicas de los compuestos HDPE/Fibra de Henequén..... | 66 |
| Tabla 3.6 Correlación de las propiedades mecánicas de los materiales de HDPE, HDPE-SF y el compuesto FIB | 68 |
| Tabla 3.7 Resumen experimento preliminar de fatiga de los compuestos | 71 |
| Tabla 3.8 Propiedades mecánicas de los compuestos de fibra corta de HDPE/henequén post-fatiga. | 75 |

Índice de figuras

CAPITULO I. Antecedentes

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Representación esquemática de un material compuesto fibro-reforzado | 8 |
| Figura 1.2 Esquema de la región interfacial y componentes de un compuesto | 14 |
| Figura 1.3 Ilustración esquemática del anclaje mecánico matriz-fibra | 15 |
| Figura 1.4 Ilustración esquemática del anclaje electrostático matriz-fibra | 15 |
| Figura. 1.5 Ilustración esquemática del anclaje químico matriz-fibra, enlaces covalentes presente | 16 |
| Figura 1.6 Ilustración esquemática del anclaje por interdifusión matriz-fibra | 16 |
| Figura 1.7 Desarrollo de una grieta debido a la respuesta de una carga aplicada | 23 |
| Figura 1.8 Representación esquemática de la fatiga mecánica | 26 |
| Figura 1.9. Degradación de la resistencia y rigidez de un compuesto durante la aplicación de cargas dinámicas | 28 |
| Figura 1.10. Principio de función de la técnica de EA | 31 |
| Figura 1.11 Diagrama esquemático de un dispositivo para medir E.A. | 32 |
| Figura 1.12 Parámetros de una señal acústica | 33 |
| Figura 1.13 Representación de la técnica Hsu-Nielsen | 34 |
| Figura 1.14 Representación de los mecanismos de falla en los compuestos fibro-reforzados | 35 |

CAPITULO II. Materiales y Métodos

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Agave fourcroydes, fibra de henequén | 40 |
| Figura. 2.2 (a) Morfología de FIB | 43 |
| Figura 2.2 (b) Morfología FIBNA | 43 |
| Figura. 2.3 Reactor de tanque para tratamiento de fibras..... | 44 |
| Figura 2.4 Secado de fibras | 44 |
| Figura 2.5 Procedimiento para silanización | 45 |
| Figura 2.6 (a) Morfología de FIB | 46 |
| Figura 2.6 (b) Morfología FIBNASIL | 46 |
| Figura. 2.7 Mezclador Brabender Plasticorder PLE330 utilizado para cada mezcla .. | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.8 Prensa Carver Manual | 48 |
| Figura 2.9 Láminas de los compuestos | 48 |
| Figura 2.10 Diagrama de flujo para la elaboración del material compuesto | 48 |
| Figura 2.11(a) Muestra tipo IV con fibra orientada longitudinal a la carga | 49 |
| Figura 2.11(b) Muestra tipo IV con fibra orientada transversal a la carga | 49 |
| Figura 2.12(a) Laminados HDPE- una fibra natural de henequén | 50 |
| Figura 2.12(b) Muestras tipo IV HDPE/SFIB. | 50 |
| Figura 2.13 Máquina de pruebas Universales SHIMADZU AG I | 51 |
| Figura 2.14 Equipo de E.A. acoplado a SHIMADZU AG I. | 51 |
| Figura 2.15 Ensayos de tensión cíclica | 52 |
| Figura 2.16 Esquema del ensayo mecánico a tensión asistido con E.A. .. | 54 |
| Figura 2.17 Montaje de sensores de E.A. en las muestras | 54 |
| Figura 2.18 Ilustración esquemática de la técnica Hsu-Nielsen. | 55 |
| Figura 2.19 Equipo de EA Micro II. | 56 |
| Figura 2.20 Esquema de un microscopio electrónico de barrido | 56 |

CAPITULO III. Resultados y discusiones

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 Comparación de pares de medias para cada tratamiento superficial de las fibras..... | 58 |
| Figura. 3.2 Procedimiento del ensayo Hsu Nielsen en las muestras. | 60 |
| Figura 3.3. Gráfica de la señal en una prueba Hsu-Nielsen de las muestras analizadas | 60 |
| Figura 3.4. Curva esfuerzo-deformación muestras fibra única orientada longitudinal a la carga | 62 |
| Figura 3.5. Micrografías de muestras fibra única orientada longitudinal a la carga | 62 |
| Figura 3.6. Curva esfuerzo-deformación muestras fibra única orientada transversal a la carga. | 63 |
| Figura 3.7. Zona de fractura en muestra fibra única orientada transversal a la carga | 63 |
| Figura 3.8. Curva esfuerzo-deformación-amplitud-energía del compuesto FIB | 65 |
| Figura 3.9. Curva esfuerzo-deformación-amplitud-energía del compuesto FIBNA | 65 |
| Figura 3.10. Curva esfuerzo-deformación-amplitud-energía del compuesto FIBNASIL | 66 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 3.11(a) Curvas esfuerzo-deformación de los ensayos de tensión cuasiestática asistidos por E.A. para determinar los mecanismos de falla HDPE..... | 69 |
| Figura 3.11(b) Curvas esfuerzo-deformación de los ensayos de tensión cuasiestática asistidos por E.A. para determinar los mecanismos de falla HDPE-SF. | 69 |
| Figura 3.11(c) Curvas esfuerzo-deformación de los ensayos de tensión cuasiestática asistidos por E.A. para determinar los mecanismos de falla FIB. | 69 |
| Figura 3.12 (a). Micrografías de la superficie de fractura FIB | 70 |
| Figura 3.12 (b). Micrografías de la superficie de fractura FIB | 70 |
| Figura 3.13 (a). Degradación de la resistencia y rigidez de los compuestos durante la aplicación de cargas cíclicas: FIB | 74 |
| Figura 3.13 (b). Degradación de la resistencia y rigidez de los compuestos durante la aplicación de cargas cíclicas: FIBNA | 74 |
| Figura 3.13 (c). Degradación de la resistencia y rigidez de los compuestos durante la aplicación de cargas cíclicas: FIBNASIL | 74 |
| Figura 3.14. Curvas esfuerzo-deformación de compuestos sometidos previamente a carga cíclica: FIB, FIBNA, FIBNASIL..... | 76 |
| Figura 3.15 (a) Micrografías superficies de fractura de muestras sometidas a tensión: FIB | 77 |
| Figura 3.15 (b) Micrografías superficies de fractura de muestras sometidas a tensión: FIBNA | 77 |
| Figura 3.15 (c) Micrografías superficies de fractura de muestras sometidas a tensión: FIBNASIL | 77 |
| Figura 3.16 (a) Micrografías superficies de fractura de muestras sometidas a tensión cíclica: FIB 4Hz | 78 |
| Figura 3.16 (b) Micrografías superficies de fractura de muestras sometidas a tensión cíclica: FIBNA 4Hz | 78 |
| Figura 3.16 (c) Micrografías superficies de fractura de muestras sometidas a tensión cíclica: FIBNASIL 4Hz | 78 |
| Figura 3.17 (a) Micrografías SEM de la superficie de fractura del compuesto sometido a esfuerzo de tensión: FIB | 80 |
| Figura 3.17 (b) Micrografías SEM de la superficie de fractura del compuesto sometido a esfuerzo de tensión: FIBNA | 80 |
| Figura 3.17 (c) Micrografías SEM de la superficie de fractura del compuesto sometido a esfuerzo de tensión: FIBNASIL | 80 |
| Figura 3.18 (a) Micrografías SEM de la superficie de fractura del compuesto sometido a fatiga: FIB | 81 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 3.18 (b) Micrografías SEM de la superficie de fractura del compuesto sometido a fatiga: FIBNA | 81 |
| Figura 3.18 (c) Micrografías SEM de la superficie de fractura del compuesto sometido a fatiga: FIBNASIL | 81 |

RESUMEN

Actualmente, las fibras lignocelulósicas se han utilizado como materiales de refuerzo para diferentes compuestos a base de polímeros debido a sus atractivas propiedades físicas y mecánicas que, a diferencia de las fibras sintéticas, pueden otorgar ciertos beneficios como baja densidad, menor desgaste de la máquina, ausencia de riesgos para la salud y un alto grado de flexibilidad del material. Las propiedades mecánicas y el comportamiento a la fractura de un compuesto polimérico reforzado con fibra natural dependen no solo de las propiedades de los componentes sino también de las propiedades de la región que rodea la fibra, conocida como interfaz, donde se transfiere la tensión. La mejora de la región interfacial mediante tratamientos superficiales se traduce en un mejor comportamiento de los composites reforzados con fibras naturales bajo cualquier régimen de estrés mecánico. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de las propiedades de interfase, como resultado de un tratamiento superficial controlado de las fibras naturales, sobre el comportamiento de un compuesto de matriz polimérica dúctil bajo carga cuasiestática y carga dinámica. Luego, se estudió el comportamiento de fatiga a la tracción mediante la evaluación de la degradación de la rigidez del material, que se utiliza regularmente para identificar los mecanismos de falla por fatiga. Adicionalmente, para evaluar los mecanismos de fractura, producidos como consecuencia de un proceso de daño, se utilizó la técnica de Emisión Acústica. Con base a la respuesta acústica (amplitud, magnitud de la energía liberada y tiempo de llegada) se analizaron las señales estableciendo un algoritmo para cada evento acústico y la contribución de cada señal desde los diferentes niveles de adhesión fibra/matriz interfacial.

ABSTRACT

Currently, lignocellulosic fibers have been used as reinforcement materials for different polymer-based composites due to their attractive physical and mechanical properties that, unlike synthetic fibers, they can impart certain benefits such as low density, less machine wear, absence of health hazards and a high degree of flexibility to the material. Mechanical properties and the fracture behavior of a polymer composite reinforced with natural fiber depend not only on the properties of the components but also on the properties of the region surrounding the fiber, known as the interface, where the stress is transferred. The improvement of the interfacial region by surface treatments translates into a better performance of the composites reinforced with natural fibers under any regime of mechanical stress. The objective of this work is to study the effect of the interface properties, as a result of a controlled surface treatment of natural fibers, on the behavior of a ductile polymeric matrix compound under quasi-static load and dynamic load. Then, fatigue tensile behavior was studied by evaluating the material stiffness degradation, which is regularly used to identify fatigue failure mechanisms. Additionally, in order to assess the fracture mechanisms, produced as a result of a damage process, the Acoustic Emission technique was used. Based on the acoustic response (amplitude, magnitude of energy released, and time of arrival) signals were analyzed establishing an algorithm for each acoustic event and the contribution of each signal from the different levels of interfacial fiber/matrix adhesion.

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos fibroreforzados de matriz polimérica se han empleado en la industria aeroespacial, naval, automotriz y en la fabricación de artículos deportivos, esto es porque son materiales con excelentes propiedades como una alta resistencia a la tensión, rigidez, resistencia a la fatiga, además de ofrecer un bajo peso y densidad. Los compuestos más comunes son los materiales fibroreforzados, de matriz polimérica (ya sea un termoplástico, un termofijo), y utilizando como refuerzo fibras sintéticas (fibras de vidrio, carbono, kevlar, entre otras) [1-4].

Las fibras tradicionales utilizadas en ingeniería tales como fibra de vidrio, fibra de carbono, mica, etc. han sido utilizadas extensivamente en materiales compuestos de matriz termoplástica para mejorar la rigidez y la resistencia [2-4]. Sin embargo, el uso de materiales celulósicos para el reforzamiento de polímeros termoplásticos ha sido limitado. En años recientes, ha nacido un gran interés en la utilización de las fibras naturales para reforzar polímeros termoplásticos, ya que imparten al compuesto alta rigidez y bajo peso, tal como los materiales reforzados con fibras inorgánicas [18].

Comparadas con las cargas inorgánicas, las fibras cortas naturales usadas en el reforzamiento de termoplásticos ofrecen considerables ventajas tales como [63]:

- Menor costo por unidad de volumen.
- Flexibilidad durante el proceso.
- No produce desgaste del equipo de procesamiento.
- No daña la salud.
- Es posible la modificación de las propiedades superficiales.
- Uso de fuentes renovables y abundantes.

Por otro lado, las principales desventajas en el uso de fibras naturales en termoplásticos son [34].:

- Es difícil realizar la mezcla entre el polímero y la fibra en comparación con las cargas minerales.
- Existen problemas en la obtención de una compatibilización satisfactoria entre las fibras hidrofílicas y los polímeros generalmente hidrofóbicos.

El problema de compatibilidad de fibras celulósicas con polímeros termoplásticos se ha solucionado mediante un tratamiento adecuado de la superficie del refuerzo (fibra) con agentes promotores de adhesión. Los agentes de acoplamiento tales como los silanos y los titanatos han sido usados para mejorar la eficiencia en el reforzamiento con fibras celulósicas [1-5].

Las fibras de henequén (*Agave fourcroydes*) se utilizan generalmente en la manufactura de productos textiles como empaques, alfombras, productos artesanales entre otros. Durante el proceso de obtención de las fibras a partir de las hojas de la planta (proceso de desfibrado) y durante la elaboración de hilos y cordeles se produce como subproducto un 10% w/w de fibras cortas [2]. A estas fibras cortas que se consideran como un desperdicio, se les puede realizar un tratamiento adicional que les impartirá un valor comercial y de esta manera aprovechar de una forma más integral este cultivo. Las fibras de henequén se han empleado como materia prima para obtener celulosa, y también pueden ser empleadas para la elaboración de materiales compuestos, de matriz termoplástica o termofija, en forma de refuerzo de fibras cortas.

En el mecanismo de fractura para materiales compuestos fibro-reforzados resulta bastante complejo establecer las características de las superficies de fractura y las trayectorias de las fisuras. Además, para un material compuesto las características de la fractura varían en función de la naturaleza de la interface matriz-refuerzo [7]. Cuando falla un material fibro-reforzado, la energía liberada durante la fractura es absorbida en parte, por la matriz, parte es utilizada por la fractura de las fibras, otra parte en la ruptura de la unión de la interfaz fibra-matriz y otra es disipada en forma de calor [12]. Por otra parte, la fatiga mecánica, la cual es generada por la aplicación repetitiva de cargas mecánicas, se ve potencializada por el desprendimiento interfacial fibra-matriz [14].

La técnica de Emisión Acústica (E.A.), ha demostrado obtener excelentes resultados en la detección e identificación de sitios de iniciación, propagación, desarrollo de fallas y mecanismos de fractura de materiales compuestos, de matriz polimérica, asimismo, ofrece la posibilidad de relacionar los modos de fractura con la geometría del refuerzo [38]. En los últimos años la demanda del empleo de la tecnología de Emisión Acústica ha aumentado en materiales compuestos estructurales fibroreforzados debido a la gran ventaja que implica el estudio directo en línea de un material sometido a diversos esfuerzos externos. Sin embargo, debido a la heterogeneidad de los materiales compuestos, los procesos de fractura son extremadamente complejos.

El comportamiento mecánico en régimen cuasiestático de materiales compuestos a base de fibras de henequén incrustadas en matrices termoplásticas ha sido reportado en la literatura. *Gassan* [5] estudió el comportamiento de fatiga tensión-tensión en compuestos de matriz de epoxi, poliéster y polipropileno y fibras tejidas de yute y lino como refuerzo. Argumentó que muchos parámetros podrían afectar la vida útil de los compuestos como la arquitectura del textil, la adherencia fibra-matriz, la cantidad de fibra, etc. En el caso del refuerzo tejido, el daño se propagó más rápido y la carga a la falla es menor que en los compuestos donde el refuerzo es unidireccional. *Silva et al.* [6] han estudiado el comportamiento a la fatiga de las fibras de sisal. Descubrieron que, para la mayoría de las fibras, la vida de fatiga excedía un millón de ciclos a una tasa de carga por debajo del 50% de la tensión de tracción máxima. *Czigany et al.* [9-10] demostraron que es posible correlacionar los parámetros de AE, como el número de eventos, la amplitud y la energía, con las propiedades mecánicas junto con otros factores estructurales (orientación de las fibras y contenido de fibras). *Monty et al.* [11] propusieron una correlación entre los eventos de emisión acústica (intervalos de frecuencia) y los mecanismos de fallo observados (en diferentes configuraciones de materiales compuestos de lino/Elium sometidos a cargas estáticas y dinámicas).

El análisis microscópico y el procesamiento AE mostraron que el agrietamiento de la matriz y el desprendimiento de la matriz de fibra son los primeros defectos registrados.

Luego, la fibra se desprende y la rotura de la fibra se acumula para causar la falla final. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de una adhesión interfacial modificada sobre la tenacidad a la fractura de un compuesto de matriz polimérica termoplástica a base de polietileno de alta densidad (HDPE) reforzado con fibras cortas de henequén, bajo cargas cuasiestáticas y dinámicas (fatiga). Además, mediante la técnica de Emisión Acústica (AE), identificar los mecanismos de fractura mediante el seguimiento de las pruebas mecánicas en tiempo real. Un punto clave de este esfuerzo fue la capacidad de adaptar la interfaz fibra natural-matriz dúctil a través de tratamientos superficiales caracterizados para controlar el grado de refuerzo mecánico.

El conocimiento existe sobre la evolución del daño por fatiga en materiales compuestos con fibras naturales es aún limitado. Trabajos como en el De *Vasconcellos et al.* se analizó el comportamiento de fatiga en modo tensión-deformación de un compuesto epoxi con fibra de cáñamo tejida en diferentes orientaciones, analizando los mecanismos de daño causados por fatiga utilizando diferentes técnicas como microscopía óptica, microtomografía de rayos X y Emisión Acústica [13].

Haggui et al. investigaron el comportamiento mecánico bajo cargas estáticas y de fatiga en compuestos termoplásticos reforzados con fibras de lino, realizaron pruebas a nivel cuasiestático para determinar las propiedades mecánicas y los mecanismos de daño de los compuestos, y pruebas de estrés cíclico para determinar el daño a nivel macroscópico, evaluando la rigidez del material [20]. *Mahboob y Bougherara*, examinaron la respuesta de los compuestos de fibra natural (NFC) bajo carga cíclica para evaluar su resistencia mecánica, concluyeron que los mecanismos de fatiga relacionados degradación son los mismos en los compuestos de fibra vegetal celulósica, y sus mecanismos son similares a los identificados en las pruebas cuasiestáticas y la variación de los parámetros de prueba de fatiga (frecuencia, relación de carga) y variables estructurales (capas fuera del eje, humedad el contenido, el rizado de la fibra, los tejidos "fuera del plano" en la tela) influyen en la longevidad de las muestras [69].

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

El interés que las industrias automotriz, aeroespacial, construcción, entre otras por desarrollar materiales compuestos poliméricos, continúa en ascenso debido principalmente a la variedad de propiedades con la que estos se pueden fabricar y al alto costo de los materiales tradicionales. Es en los países más desarrollados donde la demanda está más acentuada, ya que hasta un 50% de los polímeros producidos se emplean para la fabricación de materiales compuestos [63].

En los últimos años ha habido un rápido crecimiento de los materiales compuestos, los cuales han ido reemplazando a otros materiales en especial los metales. Las ventajas de los materiales compuestos aparecen cuando se consideran el módulo de elasticidad por unidad de peso (módulo específico) y la resistencia por unidad de peso (resistencia específica) [31]. En los materiales compuestos, dicho módulo es muy alto, es decir se reduce mucho el peso, lo cual es muy importante en la industria de transporte pues al reducir el peso en las partes móviles, se incrementa el desempeño y un ahorro de energía.

Es importante conocer la predicción del comportamiento mecánico de un material compuesto, por lo que es fundamental monitorear el inicio y propagación de las fisuras y los efectos producidos por los distintos medios de degradación, entre otros factores [9]. Estas razones han motivado el empleo de técnicas no destructivas, tales como la Emisión Acústica (E.A.) para el análisis intrínseco de las propiedades mecánicas de un material [28]. La emisión acústica ha probado ser un excelente método de caracterización no destructiva (pasiva) para el control del daño y la inspección periódica de materiales compuestos fibro-reforzados basados en matrices plásticas que se encuentren en servicio [9, 33].

1.1. Materiales Compuestos.

La mayoría de los materiales que aparecen en la naturaleza obtienen sus magníficas propiedades de una combinación de dos o más componentes que pueden distinguirse prontamente cuando se observan con microscopios ópticos o electrónicos. Así por ejemplo muchos tejidos del cuerpo, que tienen una alta resistencia combinada con una enorme flexibilidad, están hechos de fibras resistentes de colágeno, embebidas en una matriz de menor rigidez. Las fibras se alinean de tal manera que proporcionan una rigidez máxima en la dirección de mayores cargas y son capaces también de deslizarse unas sobre otras para que el tejido sea muy flexible.

Un material compuesto está formado por dos o más componentes y se caracteriza porque las propiedades del material final son superiores a las que tienen los materiales constituyentes por separado. Los materiales compuestos están formados por dos fases: una continua denominada matriz y otra dispersa denominada refuerzo. El refuerzo proporciona las propiedades mecánicas al material compuesto y la matriz la resistencia térmica y ambiental. En estos materiales la matriz y el refuerzo se encuentran separados por la interface (Figura 1.1) [1,2]. Las propiedades mecánicas de los compuestos dependen de las propiedades y características de cada uno de sus constituyentes, orientación de fibras, la calidad interfacial fibra-matriz; ésta última depende de la interacción y la estructura molecular presente en la región interfacial [32].

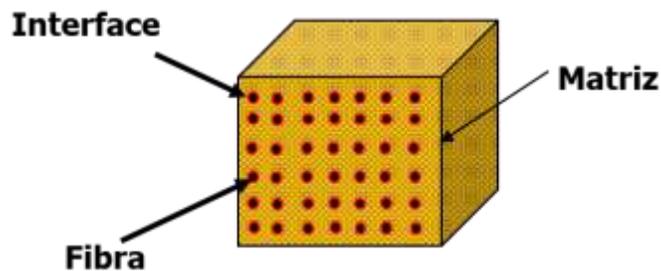


Figura 1.1. Representación esquemática de un material compuesto fibro-reforzado

Las propiedades de los materiales compuestos dependen de una serie de factores:

- Propiedades de la matriz y el refuerzo.
- Contenido de refuerzo.
- Orientación de refuerzo
- Método de producción del material compuesto.

El principal impulso para el desarrollo de materiales compuestos es material con propiedades superiores, y posiblemente únicas en algún aspecto específico, a las propiedades de los componentes por separado, y los cuales tienen una amplia diversidad de aplicaciones en diferentes sectores de la industria. En la Tabla 1.1 se muestran algunos ejemplos de aplicación de los materiales compuestos [34].

Tabla 1.1 Aplicación de materiales compuestos.

| Industria | Ejemplos |
|---------------------------|--|
| Aeronáutica | Alas, fuselajes, tren de aterrizaje, palas de helicóptero. |
| Automotriz | Piezas de la carrocería, alojamiento de los faros, parrillas, parachoques, bastidores de los asientos. |
| Náutica | Cascos, cubiertas, mástiles |
| Mobiliario y equipamiento | Estanterías, armazones, sillas, mesas, escaleras. |
| Eléctrica | Páneles, aislantes, caja de interruptores |
| Deportes | Cañas de pescar, palos de golf, canoas |

1.1.1 Materiales Compuestos Fibro-Reforzados con fibras naturales.

Los compuestos son una categoría importante en los materiales para aplicaciones ingenieriles. Forman parte esencial en el proceso de diseño en muchos sectores de la industria: marina, automotriz, aviación, etc. Durante las últimas décadas, se ha producido un aumento en la demanda de compuestos reforzados con fibras naturales. Han sido utilizadas extensivamente en materiales compuestos de matriz termoplástica, para mejorar la rigidez y la resistencia [3-5]. El reforzar polímeros termoplásticos con fibras naturales se ha hecho muy atractivo debido a que se obtienen compuestos con buenas propiedades mecánicas y a bajo costo. Las fibras naturales les imparten a los materiales compuestos termoplásticos ciertos beneficios como: menor densidad, un cierto grado de biodegradabilidad, son menos abrasivas durante su procesamiento, la posibilidad de ser reciclados, entre otras [30].

Los materiales compuestos poliméricos tienen principalmente dos componentes, una matriz polimérica (fase continua) y una inclusión en forma de partícula o bien de fibra (fase discontinua); presentan características únicas y pueden ser utilizados eficientemente en aplicaciones estructurales. Las propiedades presentadas por los materiales compuestos son determinadas por los materiales constituyentes; es decir, la fibra y la matriz, y, en muchos casos por la interface fibra-matriz. La palabra "interface" será usada como un término general para categorizar la región polimérica que rodea a la fibra. Actualmente es más aceptado el concepto de que las propiedades de la interface no son similares a las de la matriz polimérica, ni a las de la fibra. La interface consiste de un material polimérico formado por la interacción química del tratamiento superficial o recubrimiento sobre la fibra y el de la matriz adyacente a ésta durante el proceso de fabricación del compuesto [1-4].

Las fibras tradicionales utilizadas en ingeniería tales como fibra de vidrio, fibra de carbono, etc., han sido utilizadas extensivamente en materiales compuestos de matriz termoplástica para mejorar la rigidez y la resistencia. Pero hasta la presente fecha, el uso de materiales celulósicos para el reforzamiento de polímeros termoplásticos ha sido limitado. En años recientes, ha nacido un gran interés en la utilización de las fibras naturales. El refuerzo de polímeros termoplásticos con fibras naturales se ha hecho muy atractivo debido a las buenas propiedades mecánicas y el bajo costo de los materiales que se obtienen. La idea de utilizar fibras naturales para la elaboración de materiales compuestos poliméricos no es reciente; sin embargo, en los últimos años el interés de incorporar fibras celulósicas, como el henequén, sisal, jute, etc., ha venido incrementándose, y debido a que éstas han demostrado tener propiedades aceptables para actuar como refuerzo mecánico en matrices poliméricas termoplásticas.

Las fibras naturales les imparten a los materiales compuestos termoplásticos ciertos beneficios como: menor densidad, un cierto grado de biodegradabilidad, menos abrasivas durante su procesamiento, la posibilidad de ser reciclados, entre otras.

A pesar de estos beneficios, las fibras naturales no han desarrollado todo su potencial como elementos de refuerzo mecánico debido a que su alto contenido de celulosa les confiere propiedades hidrofílicas, mientras que la mayoría de las matrices poliméricas termoplásticas existentes, como el polietileno, polipropileno, poliestireno, etc., son hidrofóbicas. Esta diferencia de propiedades fisicoquímicas da como resultado una pobre compatibilidad entre la fibra y la matriz, reflejándose esto en una deficiente transferencia de esfuerzos de la matriz a la fibra, por lo que las propiedades mecánicas efectivas del material compuesto son deficientes. Por lo tanto, es de primordial importancia el asegurar que exista una buena interacción entre las fibras naturales y la matriz polimérica para aprovechar la capacidad de reforzamiento de las fibras naturales. Para esto se han realizado muchos trabajos para mejorar la compatibilidad e interacción entre la fibra y la matriz utilizando agentes de acoplamiento tipo silano [1-4,24,25].

Las fibras naturales se han utilizado en forma de refuerzos discontinuos (fibras cortas) de modo que los materiales compuestos que se obtienen, poseen una microestructura compleja, como consecuencia de la distribución y orientación de la longitud de las fibras, la existencia de una interfase y de las concentraciones de esfuerzos que existen en los extremos de las fibras. Estas concentraciones, en buena medida afectan las propiedades mecánicas del material compuesto, por lo que la interpretación de la resistencia, la tenacidad y módulo de estos compuestos no está bien establecida. Por lo tanto, en el diseño de un material compuesto reforzado con fibras naturales y en el proceso de selección del refuerzo, son parte fundamental debido a que la condición de la interfase que controla el modo de propagación de las microgrietas en los extremos de las fibras, actúa como concentradores de esfuerzos [3].

Por lo tanto, cuando existe una buena adherencia entre las fibras y la matriz, la falla no se propaga a lo largo de la longitud de la fibra y permanece la efectividad del reforzamiento de la fibra.

1.1.2 Materiales compuestos reforzados con fibras de henequén.

En contraste, las fibras naturales de alta resistencia, como el sisal, ixtle, henequén y coco, están siendo utilizadas cada vez en mayor proporción como reforzamiento en polímeros termoplásticos. El henequén (*Agave Fourcroydes*) pertenece al género de los agaves que comprende 274 especies conocidas, siendo las más importantes, desde el punto de vista económico, el henequén, el sisal, y el agave americano [30]. El henequén es originario de México y las regiones más importantes de cultivo se localizan en los estados de Yucatán, Campeche, y Tamaulipas. Durante décadas se ha utilizado para la fabricación de diversos productos de la industria cordelera o manufacturera de hilos, sacos, jarcias, etc. Sin embargo, la entrada de fibras sintéticas al mercado, ocasionaron que estas fibras se fueran desplazando. En años recientes el henequén, así como otros agaves, ha recobrado su posición en el mercado de fibras debido a que es un recurso natural renovable y amigable al medio ambiente.

Durante el proceso de obtención de las fibras, a partir del desfibrado de las hojas de la planta y durante la elaboración de los hilos se produce como un subproducto un 10% en peso de fibras cortas. Estas fibras cortas se consideran desperdicio, sin prácticamente valor agregado alguno y bien pudieran recibir un tratamiento adicional que les imparta un valor comercial y aprovechar este producto. Las fibras cortas de henequén se pueden utilizar para obtener celulosa o bien pueden ser utilizadas en la elaboración de materiales compuestos, termofijos, termoplásticos, reforzados con fibras cortas.

Las fibras de henequén tienen una composición en peso aproximada de 60% de celulosa, 25% hemicelulosas, 8% lignina, y un 2% de ceras [2]. *Cazaurang et al.* [47] reportan que estas fibras duras poseen propiedades mecánicas que las hacen excelentes candidatos para reforzar resinas termoplásticas. *Joseph et al.* [48] reportan que las fibras duras han sido incorporadas exitosamente en matrices termoplásticas. *Herrera Franco et al.* [1,2] modificaron las propiedades superficiales de las fibras cortas de henequén, en primera instancia con un tratamiento alcalino y posteriormente con un agente de acoplamiento tipo silano y señalan que el grado de adherencia entre fibras naturales y la matriz termoplástica juega un papel importante en las propiedades mecánicas finales del material compuesto. Estos autores reportan también que las fibras como el sisal y el henequén poseen ciertas características topográficas, como la rugosidad de la superficie y la presencia de cavidades que en principio pueden ser aprovechadas para mejorar la interacción fibra- matriz promoviendo el anclaje mecánico de las cadenas poliméricas sobre las fibras, es decir propiciar la adhesión fibra-matriz aumentando la adsorción del polímero sobre la superficie de la fibra.

1.2 La interface fibra – matriz.

Como se mencionó anteriormente, los materiales compuestos poliméricos están constituidos por dos fases, una continua llamada matriz polimérica y una discontinua denominada refuerzo, relleno, y una región que se genera entre éstas que es conocida con el nombre de región interfacial. La inclusión en un material compuesto es por lo general en forma de fibra y se selecciona con el fin de reforzar a la matriz polimérica, que puede ser un termofijo o un termoplástico [34].

Las propiedades y el volumen de la región interfacial dependen en gran medida de las propiedades de los constituyentes del material, su fracción volumétrica y el procesamiento de dicho material compuesto. Las propiedades de los materiales compuestos son determinadas por el tipo y la cantidad proporcional de los materiales constituyentes, así como el grado de adhesión entre ellos [34].

Las propiedades de la región interfacial son diferentes a la de la matriz y del refuerzo, y ésta aparece como resultado de las interacciones de los rellenos o refuerzos con la matriz (Figura 1.2). La naturaleza de las interacciones matriz – refuerzo juega un papel muy importante en la resistencia del material compuesto [45].

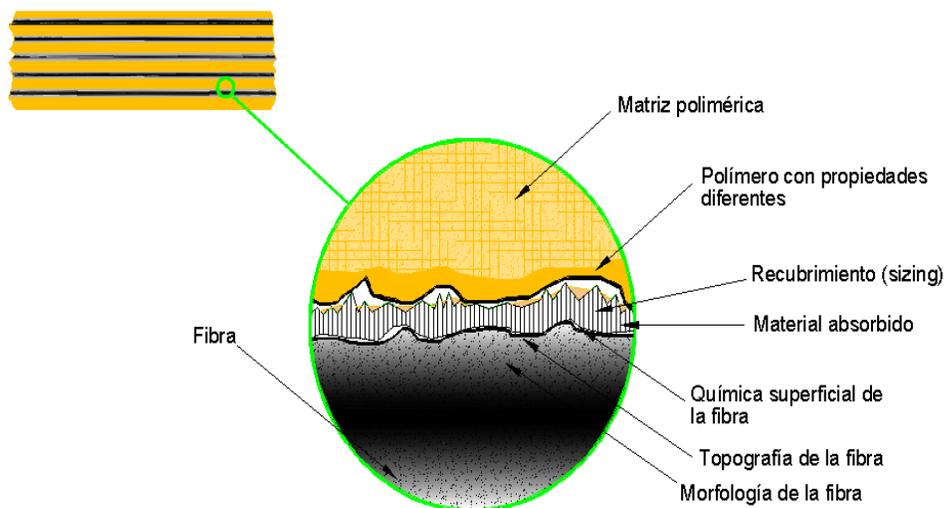


Figura. 1.2. Esquema de la región interfacial y componentes de un compuesto.

Entre las interacciones que pueden darse entre la matriz polimérica y el refuerzo, la cual brindan al material compuesto un buen grado de adherencia, se encuentran las siguientes:

- Interacción mecánica. En el mecanismo de adhesión mecánica (Figura 1.3), la interacción se produce por el anclaje mecánico de dos superficies. La resistencia a la tensión y cortante dependerá del grado de rugosidad de la superficie de la fibra. [34,45].

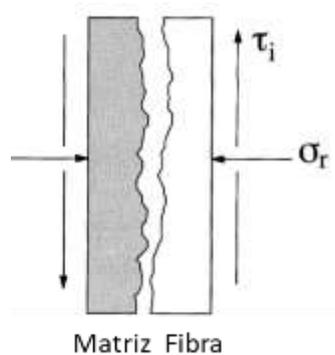


Figura. 1.3 Ilustración esquemática del anclaje mecánico matriz-fibra.

- Interacción electrostática. El mecanismo de atracción electrostática (Figura 1.4) consiste en que las diferentes fases quedan unidas por la diferente polaridad de éstas. La calidad de la interfase dependerá de la densidad de la carga [45].

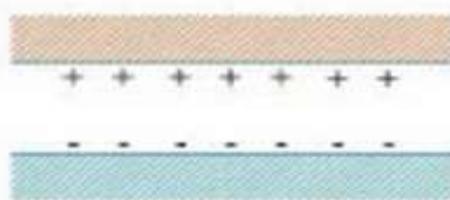


Figura. 1.4 Ilustración esquemática del anclaje electrostático matriz-fibra.

- Interacción química. En los mecanismos de adhesión por enlace químico (Figura 1.5) se forma un enlace entre grupos químicos de la matriz y la superficie del refuerzo, la fuerza de unión dependerá del número y tipos de enlaces [34,45].

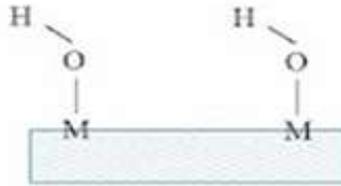


Figura. 1.5 Ilustración esquemática del anclaje químico matriz-fibra, enlaces covalentes presente.

- Interacción por interdifusión. En el mecanismo de interdifusión (Figura 1.6) la fuerza de unión dependerá del grado de entramado molecular y del número de moléculas implicadas. La interdifusión puede ser promovida por la presencia de agentes plastificantes y disolventes, y su efectividad dependerá del grado de difusión de la conformación molecular [34].

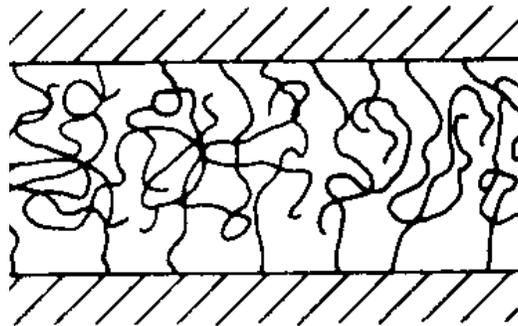


Figura. 1.6 Ilustración esquemática del anclaje por interdifusión matriz-fibra.

Además de las interacciones que intervienen en las características de la región interfacial, existen otros factores que le afectan, entre ellos la morfología de la matriz y de la fibra, especies sin reaccionar (en resinas termofijas) impurezas, burbujas, y topografía de la fibra. Una de las razones de la importancia de la región interfacial es que en ella se realiza la transferencia de esfuerzos de la matriz a la fibra, del material compuesto [18]. La importancia de la región interfacial aumenta en los materiales a medida que el porcentaje de carga o refuerzo se incrementa, ya que mientras mayor el refuerzo mayor será el volumen

de la región interfacial que se forma alrededor del refuerzo. Una buena adhesión en la región interfacial da como resultado una resistencia interfacial alta y por consiguiente una eficiente transferencia de cargas [32]. Esto se logra si las fibras son cuidadosamente distribuidas y bien dispersadas en la matriz del polímero con lo cual existirá una buena adhesión entre la fibra natural y la matriz [49].

1.3 Tratamientos superficiales en fibras naturales.

Algunos autores reportan que las fibras naturales no han desarrollado todo su potencial como elementos de refuerzo mecánico ya que su alto contenido de celulosa les confiere propiedades hidrofílicas, mientras que la gran mayoría de las matrices poliméricas termoplásticas existentes en el mercado, tal como, el polietileno, el polipropileno, el poliestireno, etc., son hidrofóbicas [33]. Por tanto, esta diferencia en sus propiedades físico-químicas tiene como consecuencia una incompatibilidad entre la fibra natural y la matriz termoplástica, y esto se refleja en una ineficiente transferencia de esfuerzos entre la matriz y la fibra, en deterioro de las propiedades mecánicas del material compuesto. Por lo tanto, es importante asegurar que exista una buena interacción entre las fibras naturales y la matriz polimérica, si se quiere aprovechar al máximo la capacidad de reforzamiento de las fibras. Así, de esta necesidad, se han generado diversas investigaciones destinadas a estudiar técnicas de como “compatibilizar” las fibras celulósicas con las resinas termoplásticas [19,25].

Una de estas técnicas consiste en la modificación de las propiedades físico-químicas de la superficie de la fibra, por medio de tratamientos alcalinos, y de agentes de acoplamiento, también por medio de una copolimerización química por injerto de monómeros compatibles con la matriz. Estos tratamientos ayudan a incrementar la interacción de la fibra con la matriz polimérica; modifican la interfase fibra/matriz y ello se refleja en una mejora en las propiedades mecánicas del material compuesto.

La incorporación de agentes de acoplamiento modifica la naturaleza de interfase y se ve reflejada en un cambio en las propiedades mecánicas, fisicoquímicas y reológicas del material compuesto.

Actualmente existe una gran variedad de agentes de acoplamiento disponibles comercialmente: silanos, titanatos, fosfatos, etc.; y la elección del mismo depende en gran medida de los constituyentes del material compuesto [1-5, 19,25,59].

Los silanos son los agentes de acoplamiento que se han empleado con mayor éxito en la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras tradicionales, como vidrio, Kevlar, carbono, etc.; así como con fibras no convencionales, entre ellas las fibras celulósicas [24,25].

El efecto de los tratamientos superficiales, se han estudiado aplicando varias técnicas experimentales, como Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (conocida mejor como XPS), Cromatografía de gases (GC), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Espectroscopía Ultravioleta y Cromatografía de Gas Inversa (IGC). Estos estudios se han enfocado al desarrollo de nuevos materiales y por tanto en el conocimiento básico sobre algunos aspectos [25]:

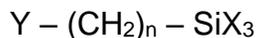
- Cómo se depositan los agentes de acoplamiento sobre la superficie de las fibras naturales.
- Tipo de interacción entre las fibras y el agente de acoplamiento.
- Cómo se modifican las propiedades superficiales, y cómo influyen sobre la naturaleza de la región interfacial fibra – matriz y como se reflejan estos cambios en las propiedades efectivas del material compuesto [25].

1.3.1. Agentes de acoplamiento.

Los agentes de acoplamiento son compuestos organometálicos que contienen grupos orgánicos e inorgánicos que son capaces de unir dos superficies diferentes formando enlaces químicos. La incorporación de estos aditivos modifica las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de la región interfacial fibra-matriz, puesto que incrementa el grado de adhesión entre ambos constituyentes, lo que se traduce en mejoras en las propiedades mecánicas del compuesto.

1.3.1.1. Silanos.

Es un agente de acoplamiento en cuya estructura química en su unidad central tiene un átomo de silicio combinado con grupos funcionales diferentes:



El grupo organofuncional Y está fuertemente ligado al silicio por medio de una cadena de carbono no reactivo; la organofuncionalidad del silano actúa con las matrices poliméricas, estos modos de interacción dependen de la funcionalidad y compatibilidad con el polímero. Un grupo alquilo no reactivo del silano puede aumentar la compatibilidad de la matriz no polar, debido a la similitud de polaridades; sin embargo, la organofuncionalidad reactiva puede unirse de manera física y covalente con una matriz polimérica. En las últimas décadas, se han probado varias estructuras de silano, para el acoplamiento de refuerzos inorgánicos como la fibra de vidrio y las matrices de polímeros orgánicos. Las estructuras utilizadas para acoplar las fibras naturales y las matrices de polímeros son relativamente limitadas [24].

La mayoría de los silanos establecidos utilizados para NFPC son trialcoxisilanos. La organofuncionalidad del silano interactúa con las matrices de polímeros con sus modos de interacción dependiendo de la reactividad o compatibilidad de la funcionalidad con el polímero. Un grupo alquilo no reactivo del silano puede aumentar la compatibilidad con la matriz no polar debido a sus polaridades similares; sin embargo, la organofuncionalidad reactiva puede unirse covalentemente y ser físicamente compatible con las matrices de polímeros. Las organofuncionalidades de los silanos son típicamente grupos amino, vinilo, metacriloxi. Los silanos utilizados para compuestos de fibras naturales y de matriz termoplástica, se muestran en la Tabla 1.2 [25].

Se ha reportado ampliamente en la literatura como agentes de acoplamiento entre fibras naturales y polímeros termoplásticos o termoestables. Los vinil y acrisilanos son agentes de acoplamiento que pueden establecer enlaces covalentes con matrices poliméricas en presencia de iniciadores de peróxido [24].

Tabla 1.2. Tipos de Silanos utilizados para funcionalizar fibra naturales con diversas matrices poliméricas.

| Estructura | Grupo Funcional | Matriz |
|---|-----------------|---|
| $(RO)_3Si - (CH_2)_3 - NH_2$ | Amino | Epoxi, Polietileno, Caucho de Butilio, PVC. |
| $(RO)_3Si - CH = CH_2$ | Vinil | Polietileno, Polipropileno, Poliácrlato. |
| $(RO)_3Si - (CH_2)_3 - OOC(CH_3)C = CH_2$ | Metacrilo | Polietileno, Poliéster. |
| $(RO)_3Si - (CH_2)_3 - SH$ | Mercapto | Caucho natural, PVC. |
| $(RO)_3Si - (CH_2)_3 - O - CH_2CH CH_2O$ | Glucidoxi | Epoxi, caucho de butilio, Polisulfido |
| $R_2 - Si - Cl_2$ | Cloro | Polietileno, PVC |
| VTS polímero injertado | Vinil | Polipropileno, Polietileno. |
| $(RO)_3 - Si - R'' - N_3^b$ | Azida | Polipropileno, polietileno, poliestireno. |
| $(RO)_3Si - (CH_2)_{15} - CH_3$ | Alquilo | Polietileno, caucho natural. |

1.3.1.2. Mecanismos de interacción entre silanos y fibras naturales.

En general, la interacción de los agentes de acoplamiento de silano con fibras naturales puede proceder principalmente a través de los siguientes pasos:

1. **Hidrólisis:** los monómeros de silano se hidrolizan en presencia de agua y catalizador (normalmente ácido o base) liberando alcohol y produciendo grupos reactivos de silanol.
2. **Autocondensación:** durante el proceso de hidrólisis, también se produce la condensación concomitante de silanoles (envejecimiento). La condensación se debe minimizar en esta etapa para dejar los silanoles libres para ser adsorbidos a los grupos hidroxilo en las fibras naturales. Para el tratamiento de aumento de volumen de las fibras, la condensación también debe controlarse para retener un pequeño tamaño molecular de monómeros u oligómeros para difundirse en las paredes celulares. La velocidad de condensación de los

silanoles es controlable ajustando el pH del sistema de hidrólisis. Por lo general, un entorno de pH ácido acelera la velocidad de hidrólisis de los silanos, pero es necesario disminuir la velocidad de condensación de los silanoles.

3. **Adsorción:** los monómeros u oligómeros de silanol reactivos se adsorben físicamente a grupos hidroxilo de fibras naturales mediante enlaces de hidrógeno en las superficies de las fibras, depende del tamaño molecular de los monómeros / oligómeros de silanol formados. Los silanoles libres también se adsorben y reaccionan entre sí formando estructuras rígidas de polisiloxano unidas con un enlace $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ estable.
4. **Injerto:** en condiciones de calentamiento, los enlaces de hidrógeno entre los silanoles y los grupos hidroxilo de las fibras se pueden convertir en los enlaces covalentes $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ y liberar agua. Los grupos residuales de silanol en las fibras se condensarán entre sí. Los enlaces de $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ pueden no ser estables al proceso de hidrólisis; sin embargo, este enlace es reversible cuando el agua se elimina a una temperatura elevada [66].

1.4 Mecánica de la Fractura.

La mecánica de la fractura, particularmente la mecánica de la fractura lineal elástica ("*Linear elastic fracture mechanic LEFM*") es una ciencia que estudia los mecanismos y propagación de grietas en sólidos, así como la distribución de tensiones y deformaciones que ocurren en un material agrietado. Esta ciencia surgió con los trabajos fundamentales de Griffith (1921, 1924) sobre criterios de propagación de grietas en sólidos, basados en conceptos de transformación de energía elástica en energía de superficie y por esta razón se conoce como una formulación energética de la mecánica de la fractura [48].

1.4.1 Mecanismos de la fractura en polímeros.

Como se definió en el apartado anterior, la fractura se define como la desintegración parcial de un material por esfuerzo debido a la formación de una nueva superficie dentro del mismo, si bien no implica la falla de una pieza. Es por ello que para que exista una fractura, se necesita que la muestra esté sujeta a cargas mecánicas, ya sea de índole interno o externo, que propicien la deformación y permitan el desarrollo de algún daño que conduzca a la desintegración del material [67].

Podemos identificar claramente dos etapas en el proceso de fractura. Una primera de iniciación o activación de defectos, aunque no se presenta un crecimiento de la grieta. El comienzo de esta etapa de deformación irreversible después de la deformación mecánica reversible de una muestra no está claramente identificado [68].

En la segunda etapa se presenta el crecimiento de la zona deformada y de la grieta, incrementándose la velocidad de propagación de la misma de forma considerable, pudiendo llegar a finalizar con la propagación rápida de forma inestable que conllevará la falla de la muestra [68].

El comportamiento de la grieta dependerá en gran parte de las propiedades del material y de las condiciones geométricas y cargas de la pieza. De tal forma, podemos observar la existencia de 2 tipos de propagación de la grieta; forma frágil y de forma dúctil. En el primer caso, la grieta se propagará con muy poca deformación plástica en su vértice, por lo cual una cantidad importante de la energía del proceso será utilizada en dicha deformación. No obstante que los comportamientos extremos son claramente diferenciados, no se puede apreciar un límite claro para cada uno de ellos.

Otra forma de clasificar la fractura es por su velocidad de propagación. En una fractura rápida, existirán propagaciones inestables de la grieta dentro de la estructura. Esto se debe a que cuando la grieta comienza a crecer, llega a un estado tal del campo de esfuerzos, que se acelera la propagación de la misma.

Este tipo de propagación puede o no ser precedida por una propagación lenta de la fisura. En el caso de una fractura lenta, se tiene una propagación estable de la grieta, que requiere un incremento continuo y gradual de las cargas aplicadas [48].

En el caso de los polímeros se presentan diversos comportamientos. A bajas temperaturas en general se presentan incrementos lineales de esfuerzo con deformaciones poco perceptibles, por lo que la fractura se presenta a pequeños porcentajes de deformación, sin prácticamente deformación plástica, dando lugar a superficies lisas desde el punto de vista macroscópico. En contraste, las redes elastoméricas requieren de grandes relaciones de deformación antes de llegar a la energía de deformación suficiente para provocar una fractura rápida e inestable, aunque por sus características también se clasifican como frágil, dado que no se presentará deformación adicional perceptible a partir del momento que se propague la grieta [48].

En general en los polímeros, los mismos mecanismos básicos de deformación y falla guardan una amplia similitud con los que se presentan en los sólidos metálicos y cerámicos. Puede afirmarse que la irreversibilidad cinemática de la deformación microscópica es una razón importante para que se presente el inicio y crecimiento efectivo de una grieta, y esta deformación está presente en los polímeros por medio de la formación de fisuras, bandas de corte, rotación o cambio de orientación de cadenas moleculares, los cuales pueden presentarse de forma combinada. En la Figura 1.7 se representa en forma esquemática el desarrollo de una grieta dentro de un material [68].

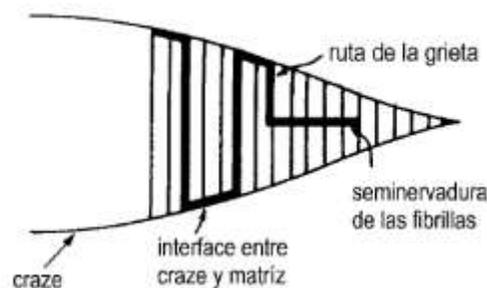


Figura. 1.7 Esquema del posible desarrollo de una grieta debido a la respuesta de una carga aplicada.

A niveles de esfuerzos inferiores a la resistencia a tensión del material en determinados polímeros amorfos, la deformación no elástica puede iniciarse con la formación de bandas de cizalladura, asociándose la fluencia con este mecanismo en polímeros susceptibles de sufrirlo, estas bandas de cizalla se encuentran siempre orientadas a lo largo de la dirección del máximo esfuerzo cortante. Este mecanismo, provoca una deformación sin variación volumétrica del material; el cual predomina en polímeros de alta tenacidad [68].

En lo que refiere a los termoplásticos semicristalinos, los deslizamientos relativos de las macromoléculas en la dirección de la tensión cortante máxima son los causantes de la deformación plástica en forma localizada. Dicha deformación se presentará dependiendo de las restricciones impuestas por el material en la zona circunvecina de la parte deformada. De esta forma, si no se tienen impedimentos en ninguna dirección, tendrá lugar la formación de cuellos de estrangulación. En contraste a lo anterior, en materiales amorfos, estos presentan un proceso de cedencia menos localizado, lo que conlleva la formación de zonas difusas con un comportamiento primordialmente visco-elástico y con un nivel de deformación bajo.

Por otro lado, cuando una grieta se propaga, la capacidad del material para formar una zona de cortante en la punta de este y por consiguiente su correspondiente zona de deformación plástica determinará el que se presente una fractura frágil o dúctil, ya que mientras mayor sea la deformación plástica, la disipación de energía será mayor y el material tenderá a comportarse de manera menos frágil [67-68].

1.5 Fatiga en los materiales.

El fenómeno de fatiga se refiere a la degradación de un material causada por la aplicación de un esfuerzo dinámico, que comúnmente es encontrado en estructuras sometidas a cargas en las partes móviles de máquinas, debido a que cada ciclo de movimiento corresponderá a un ciclo de esfuerzos. Aunque el esfuerzo generado en el material sea menor que el límite de fluencia del mismo, la falla por fatiga podría ocurrir después de un cierto número de ciclos de cargas.

La fatiga es un fenómeno que empieza en una imperfección del material y a partir del punto de iniciación se propaga de un ciclo de carga a otro. Esta propagación progresa con el número de ciclos hasta que el área restante es tan pequeña para soportar la carga que produce la fractura catastrófica del material sobre el área restante, causando falla por fatiga. La propagación de la grieta por fatiga, tiende a iniciar desde una imperfección, tal como una microgrieta interna, un poro, un sitio de delaminación o un sitio de desprendimiento fibra-matriz del compuesto. La fractura por fatiga normalmente se presenta a esfuerzos cíclicos inferiores al esfuerzo de cedencia del material, obtenido de las pruebas de esfuerzo – deformación [37,50].

Dentro del fenómeno de fatiga, se presentan dos tipos de fatiga: fatiga de alto ciclaje y fatiga de bajo ciclaje, cuando se habla de fatiga de alto ciclaje, se refiere a fatiga con una vida por encima de 10^4 ciclos, mientras que fatiga de bajo ciclaje implica una vida a fatiga igual o menor a 10^3 ciclos. Una fatiga de alto ciclaje involucra deformaciones bajas, las cuales se presentan principalmente en la zona elástica; por su parte, la fatiga de bajo ciclaje implica altas deformaciones en la zona elástica de los materiales. Debido a las altas deformaciones obtenidas en ensayos de fatiga de bajo ciclaje obtenidas en ensayos de fatiga de bajo ciclaje, es preferible llevarlos a cabo controlando las deformaciones y no los esfuerzos aplicados. Para que los ensayos de fatiga de alto ciclaje se ejecuten en tiempos razonables, la frecuencia de la carga aplicada debe ser alta (20-50 Hz), mientras que en fatiga de bajo ciclaje la frecuencia aplicada debe estar alrededor de 1-5 Hz [55].

Este fenómeno es afectado principalmente por esfuerzos alternantes, repetidos y aleatorios. Los esfuerzos alternantes se presentan cuando el material es sometido a esfuerzos de tensión (positivos) y esfuerzos de compresión (negativos), los esfuerzos repetidos son generados cuando se aplican únicamente esfuerzos de tensión, es decir que la variación de esfuerzos se realiza exclusivamente dentro de valores positivos, y los esfuerzos aleatorios corresponden a variaciones de esfuerzos de tensión y compresión sin ningún comportamiento predecible. De acuerdo a esto, el caso esfuerzos repetidos es el más crítico, debido a que los esfuerzos de tensión son los responsables de la propagación de grietas, promoviendo la fractura por fatiga. En la Figura 1.8 se muestra un esquema de fatiga con esfuerzos alternantes y repetidos, donde σ_a es el esfuerzo alternante o amplitud, σ_r es el rango o intervalo de esfuerzos, σ_{max} y σ_{min} son el máximo y mínimo esfuerzo respectivamente [55,57].

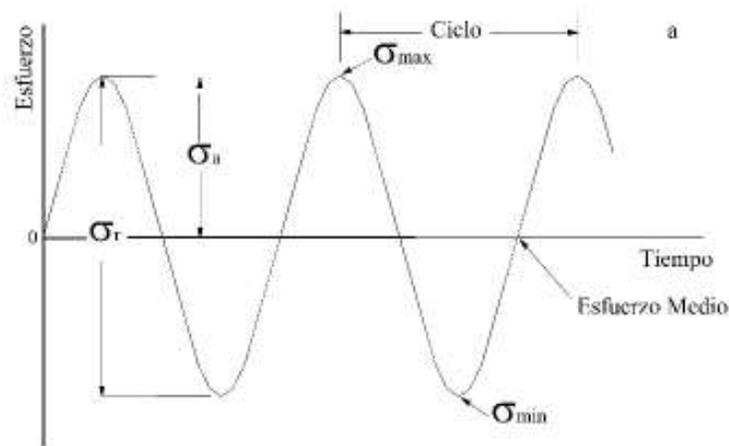


Figura 1.8. Representación esquemática de la fatiga mecánica.

Si se requiere realizar una investigación más a detalle del comportamiento a la fatiga de un material, se debe variar sistemáticamente la amplitud de esfuerzo y la frecuencia aplicada en el ensayo, con el fin de conocer el efecto de éstos parámetros sobre la vida a fatiga del mismo. El efecto de la amplitud de esfuerzos sobre la vida a fatiga (es decir, número de ciclos a fatiga) es típicamente graficando como amplitud de esfuerzos versus el número de ciclos (en escala logarítmica).

Este gráfico es normalmente conocido como curva S-N o la curva de Wöhler. Cuando mayor es la amplitud de esfuerzos, la resistencia a la fatiga es menor (Número de ciclos hasta que ocurre la fractura). La amplitud de esfuerzos para un ciclo corresponde a la resistencia última a tensión del material. Al valor constante de amplitud de esfuerzos obtenido durante cierto número de ciclos, en el gráfico S-N se le conoce como límite de endurecimiento, el cual es considerado como el valor de amplitud de esfuerzos que se puede alcanzar sin que se presente fallo del material por fatiga [57].

1.5.1 Fatiga en Materiales Compuestos de matriz polimérica fibro-reforzados.

El comportamiento mecánico de los compuestos se encuentra influenciado por diferentes parámetros: la homogeneidad, defectos intrínsecos en el material como alguna discontinuidad superficial, intersticios que puedan fungir como concentrador de esfuerzos, interfase débil, algún otro defecto en el proceso de fabricación del compuesto, éstos defectos pueden ser considerados como puntos potenciales de iniciación de daño, punto de inicio de mecanismos de falla, tales como agrietamiento de la matriz, fractura de fibra, desprendimiento interfacial, etc. Los mecanismos de falla mencionados anteriormente pueden presentarse tanto de forma individual y son los responsables de las micro grietas, que a su vez conlleva al crecimiento de la grieta, que podrían producir una falla catastrófica [57].

El grado de daño en un material compuesto de matriz polimérica puede ser obtenido, midiendo la disminución de la resistencia residual en función del número de ciclos aplicados. Una teoría basada en la disminución de la resistencia residual asume que el daño es acumulado en el compuesto y que la fractura sucederá cuando la resistencia residual disminuya hasta el máximo nivel de esfuerzos cíclicos aplicados [31]. Figura 1.9.

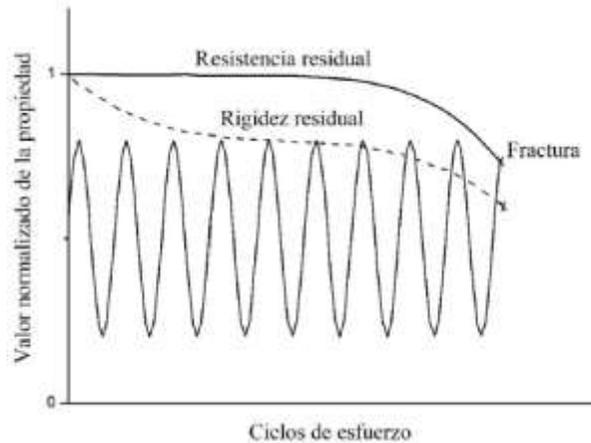


Figura 1.9. Degradación de la resistencia y rigidez de un compuesto durante la aplicación de cargas dinámicas.

1.5.2. Efecto de las características interfaciales sobre la respuesta en cargas de fatiga en materiales compuestos.

Cuando un compuesto se encuentra sometido a cargas cíclicas, alguno de los factores que afectan las características interfaciales son: el tratamiento superficial de la fibra, el sizing de la fibra y la presencia de agentes de modificación superficial [51]. En forma general, es posible decir que cualquier aumento en la adherencia interfacial fibra-matriz provocado por la modificación de uno o más de los parámetros mencionados anteriormente, daría como resultado un incremento en el rendimiento del material compuesto con respecto a la respuesta a fatiga. No obstante, el incremento de las propiedades interfaciales no ha sido adecuadamente cuantificado y los modelos analíticos que existen para relacionar algunas características interfaciales con uno o más parámetros de fatiga, son escasos. Por otra parte, el deterioro de los materiales que conforman al compuesto y de su interfase, causado por condiciones ambientales, es otro de los efectos que resultan perjudiciales el desempeño a fatiga del material [51].

Dzral et al., estudiaron el efecto de la adherencia interfacial fibra-matriz sobre la tenacidad de fractura en modo II ($G_{II}C$) y los modos de fractura. Los autores demostraron un fallo prematuro, pasando de fractura interfacial al fallo de la matriz. Cuando la resistencia interfacial es similar a la resistencia de la matriz, se

aprecia un incremento en la resistencia a cortante en la zona interfacial, por tanto, no se presenta un aumento significativo en la tenacidad a la fractura del compuesto. Como ejemplo ilustrativo, otros autores analizaron los efectos de los tratamientos superficiales efectuados en fibras de carbono, en un compuesto de matriz epoxi, sobre su respuesta mecánica a nivel estático y dinámico, concluyeron que los tratamientos superficiales realizados a la fibra, incrementa levemente la vida del material bajo cargas dinámicas alternantes (tensión-compresión) [33].

1.5.2.1. Efecto de la carga de fatiga en la interfase.

La información acerca del efecto de las cargas dinámicas sobre la integridad de la región interfacial antes de que ocurra la fractura de los especímenes, es escasa. De hecho, ésta es un área donde se requiere más investigación, debido a que como se ha reportado “la evolución de la transferencia de esfuerzos durante la propagación del desprendimiento fibra-matriz por fatiga y la fractura sucesiva de fibras, son mecanismos clave en materiales compuestos de matriz polimérica que son propensos al desprendimiento fibra-matriz [31,60].

Las cargas cíclicas o fatiga involucran un número de parámetros que pueden afectar la vida a fatiga del compuesto, tales como, control de carga-desplazamiento, efectos de la frecuencia, efectos de la amplitud y los esfuerzos medios, dirección de carga (tensión-compresión) y geometría de la muestra (compuestos de fibra larga o corta). Además, algunos autores han observado un ligero aumento de la rigidez durante los primeros ciclos. Un estudio publicado en 2014 por *Shahzad e Isaac* [65] mostró que los compuestos de fibra de cáñamo cortas orientadas de forma aleatoria eran menos sensibles a la fatiga que la contraparte de los materiales de fibra de vidrio cortada en forma de hebra, bajo cargas de fatiga de tensión-tensión; lo que podría estar relacionado con la menor degradación de la rigidez. *Silva et al.* [8] han estudiado el comportamiento a la fatiga de las fibras de sisal, observaron que, para la mayoría de las fibras, la vida de fatiga excedía un millón de ciclos a una tasa de amplitud de carga por debajo del 50 % de la tensión de tracción máxima.

De Vasconcellos et.al. analizó el comportamiento de fatiga en modo tensión-deformación de un compuesto epoxi con fibra de cáñamo tejida en diferentes orientaciones ($0^{\circ}/90^{\circ}/45^{\circ}$), analizando los mecanismos de daño causados por fatiga utilizando diferentes técnicas como microscopía óptica, microtomografía de rayos X y AE monitoreo de la señal demostrando que la configuración de las fibras naturales a 45° mostró una mejor resistencia a la fatiga [13]. *Shah* estudió la evolución de la rigidez de los compuestos de fibra vegetal, el desarrollo del daño de los compuestos bajo un régimen de carga monotónica, cargas progresivas repetitivas y cargas de fatiga [14].

Mostafa realizó un estudio de resistencia a la carga de tracción y fatiga de composites de resina epoxi con refuerzo híbrido de fibra de vidrio y yute, los parámetros del ensayo de fatiga fueron de 5 Hz y la relación de tensiones de 0.1. Determinaron que la incorporación de fibras de yute en el compuesto híbrido redujo la degradación de la rigidez bajo cargas de fatiga [14-15]. *Haggui et al* investigaron el comportamiento mecánico bajo cargas estáticas y de fatiga en compuestos termoplásticos reforzados con fibras de lino, realizaron pruebas de estrés estático para determinar las propiedades mecánicas y los mecanismos de daño de los compuestos, y pruebas de estrés cíclico para determinar el daño a nivel macroscópico, evaluando la rigidez del material. Los ensayos mecánicos se combinaron con la técnica de emisión acústica para identificar los principales mecanismos que contribuyen al daño, desde su aparición y propagación [20].

1.6. Técnica de Emisión Acústica.

La Emisión Acústica se genera por la propagación de ondas elásticas transitorias por la liberación rápida de energía a partir de fuentes localizadas, o las ondas transitorias generadas de este modo [47]. Las fuentes clásicas de EA son los procesos de deformación relacionados con defectos tales como la generación y propagación de fisuras, deformaciones del material, desprendimientos del refuerzo de la matriz, contracciones o dilataciones por fraguado o variaciones de temperatura, etc.

El origen de la EA es el campo de esfuerzos creado dentro de material. De manera que, de no existir variaciones en dicho campo de esfuerzos no se producen las EA's. Todos los materiales producen EA durante la creación y propagación de fisuras y durante la deformación. Las ondas elásticas se mueven a través del sólido hacia la superficie, donde son detectadas por sensores. Estos sensores son transductores que convierten las ondas mecánicas en ondas eléctricas. De este modo se obtiene la información acerca de la existencia y ubicación de posibles fuentes. Como se puede apreciar en la Figura 1.10 [47].

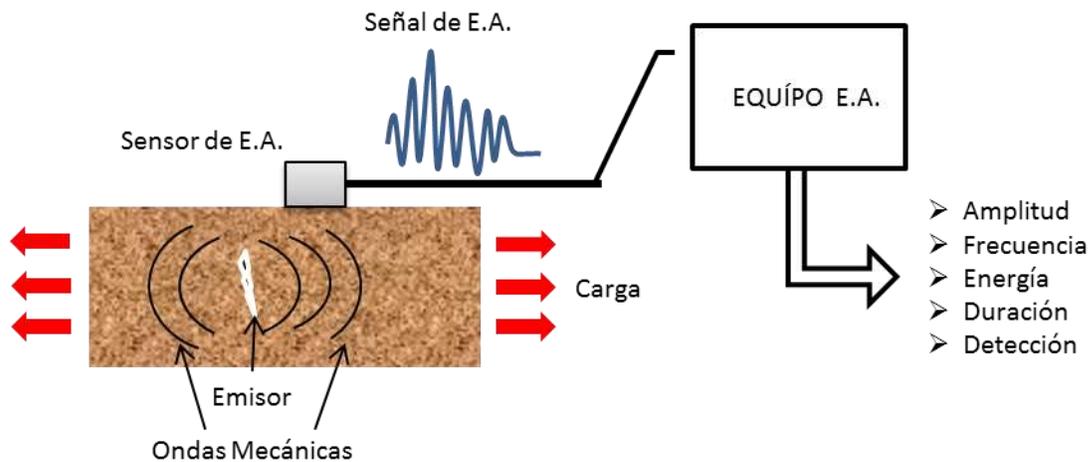


Figura. 1.10 Principio de función de la técnica de EA.

La EA tiene la ventaja respecto a otras técnicas, que la información sobre la existencia de un posible defecto se recoge en tiempo real. La técnica de EA se basa en la detección de las ondas elásticas producidas por la aparición o crecimiento de un defecto en un material y conversión de ondas elásticas a señales eléctricas. Los sensores son conectados a la estructura; la salida de cada sensor piezoeléctrico es amplificada por un preamplificador de ruido bajo, filtrado para quitar cualquier ruido extraño [38].

La instrumentación de la EA debe proporcionar alguna medida de la cantidad total de la emisión descubierta para la correlación con tiempo y/o carga. [9]. La técnica AE tiene por objeto detectar y analizar las ondas sonoras que emergen en el material con el fin de localizar su origen la mayor precisión posible. Para este propósito, se fija en el material un par de sensores piezo-eléctricos que detectan las señales generadas por ondas mecánicas producidas durante la aplicación de la carga. Las señales acústicas grabadas se amplifican y se procesan con los sistemas electrónicos capaces de convertir las ondas mecánicas en un impulso eléctrico, y a continuación, se analizan con el software adecuado en un equipo de cómputo. Los detalles del diagrama esquemático del dispositivo de AE se muestran en la Figura 1.11 [27].

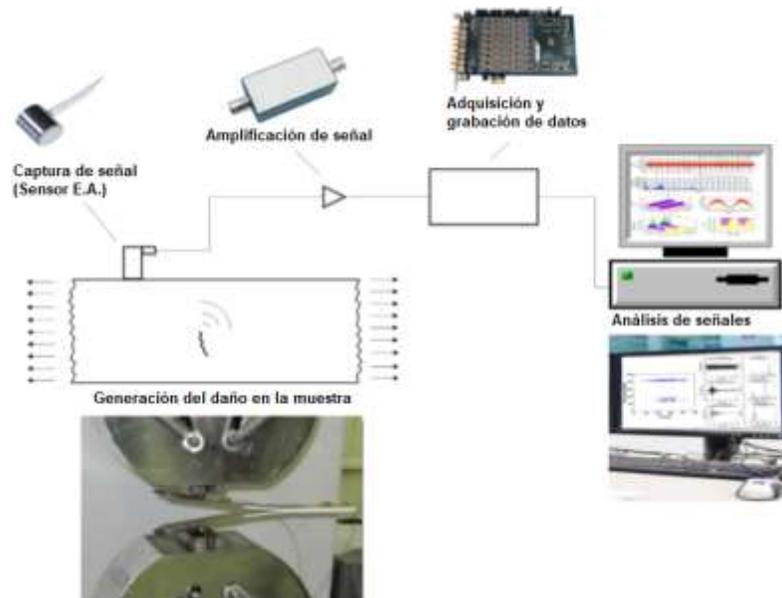


Figura 1.11 Diagrama esquemático de un dispositivo para medir E.A.

Cuando un material se somete a un proceso de carga hasta rotura, ocurren en su interior una serie de dislocaciones de su micro estructura que pueden detectarse acústicamente. Estas dislocaciones van acompañadas de una liberación de energía potencial que, en parte, se transforma en calor, quedando una pequeña fracción que, al radiarse en forma de energía vibratoria, puede ser recogida en la superficie del sólido [26].

1.6.1 Parámetros de una señal acústica.

Los datos acerca de la forma de onda, pueden ser usados para obtener información sobre la fuente, tal como, su actividad e intensidad. Una señal típica es represente en la Figura 1.12 [21-23].

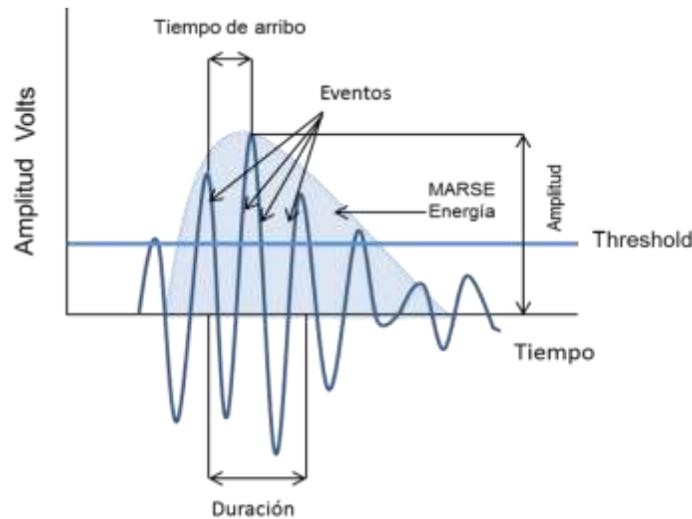


Figura 1.12 Parámetros de una señal acústica

- Tiempo de arribo (*RISETIME*): tiempo, aparece la primera señal del defecto, captado por los sensores.
- HITS: Emisiones por encima del umbral
- Eventos (*Counts/events*): veces que la señal pasa por el nivel del umbral.
- Área de medición de rectificación de señal (*MARSE, Measured Area of Rectified Signal Envelope*)- área de desarrollo de la señal (energía involucrada)
- Amplitud (*AMPLITUDE PEAK*). Valor máximo de una señal.
- Umbral (Threshold): Solo las señales AE con una intensidad superior al umbral, son registrados por el sistema AE. Se informa en unidades de dB.

1.6.2 Fuente Hsu-Nielsen: Fuentes de Emisión Acústica.

La fuente Hsu-Nielsen, que también se conoce como rotura de mina de lápiz (siglas en inglés PLB), es un método artificial para generar señales de emisión acústica (AE), que puede representar aproximadamente una fuente de daño por emisión acústica (Figura 1.13). Las ondas de tensión resultantes son capturadas por sensores piezoeléctricos de emisión acústica y adquiridas como señales eléctricas. Las señales se digitalizan de acuerdo con una tasa de muestreo especificada y se presentaron como amplitudes de voltaje. Cada PLB es registrado por varios sensores (canales de adquisición de datos). Los datos se presentan para cada PLB y canal. Además, se informa la geometría y el diseño de la mezcla del bloque de hormigón, los tipos de sensores, las ubicaciones de los sensores y las ubicaciones de los PLB. Los datos se pueden utilizar para la validación de algoritmos de ubicación de fuentes, procesamiento de señales y calibración de sensores [28,29].



Figura 1.13. Representación de la técnica Hsu-Nielsen

1.6.3 Emisión Acústica en Materiales Compuestos.

Uno de los aspectos importantes de la técnica de Emisión Acústica es la habilidad de emplear los tiempos reales de llegada de una señal hacia dos o más sensores para calcular la localización de la fuente del daño ensayado. La emisión acústica provee una fuente única de información capaz de cuantificar e identificar todos los eventos del proceso de fractura en un material compuesto. En el caso de los materiales compuestos sobre todo en el caso de los fibro-reforzados los procesos de fractura son extremadamente complejos. Los procesos y mecanismos de falla pueden ser monitoreados al analizar los tiempos de llegada, amplitud, energía y duración de los eventos [9].

La emisión acústica se puede generar de diversas formas durante la deformación de un material compuesto. Éstos incluyen: (1) deformación plástica o fractura del material de la matriz, (2) deformación plástica o fractura de la segunda fase (generalmente más dura que la matriz) y (3) falla o extracción en la interfaz entre la matriz y el segundo fase (4) fractura de fibras de refuerzo; ver Figura 1.14 [9-10].

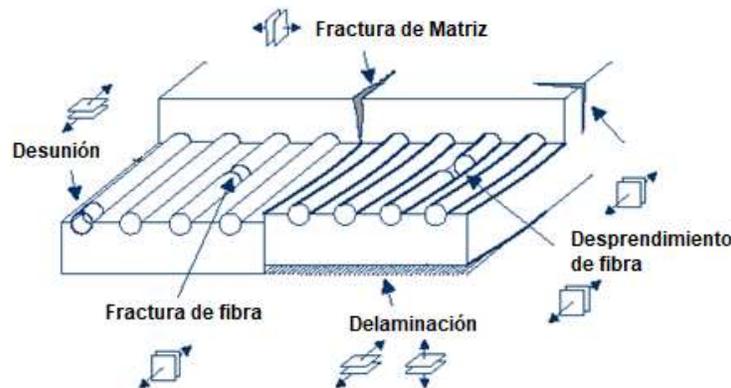


Figura 1.14. Representación de los mecanismos de falla en los compuestos fibro-reforzados.

Las estructuras técnicas de los materiales compuestos poseen efectos de propagación de onda tales como la atenuación determinada por la geometría, interacciones tipo onda, reflexiones, etc. Los cuales causan un marcado cambio en la onda en tiempo y frecuencia en el camino desde la localización de la fuente hasta la posición del transductor. Así mismo, materiales compuestos con matrices poliméricas viscoelásticas poseen una atenuación del material comparativamente mayor la cual es dependiente de la frecuencia, temperatura y modos de onda.

Czigany et al. [9] demostraron que es posible correlacionar los parámetros de AE, como el número de eventos, la amplitud y la energía, con las propiedades mecánicas junto con otros factores como la orientación de las fibras y contenido de las mismas, emplearon la técnica de Emisión Acústica para caracterizar la evolución del daño durante diferentes tipos de carga: inicio de deformación en la matriz (21-35 dB), delaminación (35-45 dB) y pull-out de la fibra (45-60 dB), y, en última instancia, rotura de fibra y fallo del compuesto (superior a 60 dB).

Monty et al. [11] estudió los mecanismos de daño para diferentes configuraciones de compuestos de lino/Elium sometidos a pruebas estáticas y dinámicas. El análisis microscópico y el procesamiento de las señales de Emisión Acústica mostraron que el agrietamiento de la matriz y el desprendimiento de la matriz de fibra son los primeros defectos registrados y finalmente, la fibra se desprende y la rotura de la fibra se acumula para causar la falla final.

HIPÓTESIS

La modificación superficial en las fibras naturales de henequén, en un material compuesto de matriz termoplástica de polietileno de alta densidad, permitirá aumentar la eficiencia de la transferencia de esfuerzo interfaciales ante la aplicación de cargas estáticas y cíclicas.

OBJETIVOS

Objetivo general.

Estudiar el efecto de la modificación superficial de las fibras de henequén en las propiedades mecánicas, y en conjunto los mecanismos de fractura, mediante la técnica de Emisión Acústica, a un material compuesto matriz termoplástica de polietileno de alta densidad reforzado con fibras cortas de henequén, sometido a cargas estáticas y cíclicas.

Objetivos particulares.

- Obtener compuestos con la composición (80/20) matriz termoplástica de polietileno de alta densidad reforzado con fibras cortas de henequén: sin tratamiento superficial, fibras con tratamiento en solución alcalina NaOH, y tratamiento de fibras funcionalizadas con silano.
- Evaluar la resistencia del material compuesto reforzado con fibra de henequén, con los diferentes tipos de tratamientos superficiales en las fibras, bajo carga de tensión estática.
- Caracterizar mediante pruebas de Emisión Acústica, para identificar la naturaleza de los micro-mecanismos de falla, su distribución y las características de estos eventos durante los ensayos de tensión estática, para determinar en tiempo real el momento de la aparición y propagación de la grieta en el compuesto, para cada nivel de adherencia fibra-matriz, de acuerdo a su respuesta acústica.
- Evaluar la relación esfuerzo – número de ciclos en tensión cíclica, antes de presentar daño a nivel macro-estructural, de los compuestos de cada formulación.
- Realizar un análisis en la superficie de fractura de los especímenes ensayados a tensión estática y tensión cíclica mediante microscopia electrónica de barrido (SEM).

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Matriz: Polietileno de alta densidad.

El material termoplástico usado como matriz fue polietileno de alta densidad (HDPE) de la Quantum Chemical Co. con una densidad de 0.9435 g/cm^3 (ASTM D-792-86), un índice de fluidez de 0.33 g/10 min (ASTM D-1238, a 190°C , 2160 g.) y un punto de fusión de 135°C , es un material de muy alta cristalinidad (85-95%). A su vez, la alta cristalinidad de este tipo de polietileno se debe a que sus cadenas tienen muy pocas ramificaciones, por lo que pueden acomodarse fácilmente en la red cristalina [1-4].

Cabe hacer énfasis que entre los principales motivos por los cuales se seleccionó al HDPE es que es un material abundante y de bajo costo. Asimismo, las propiedades mecánicas que ofrece este polímero comparados con otros, lo hacen un material conveniente para ser utilizado como matriz en un compuesto que tenga aplicaciones estructurales. Las propiedades mecánicas del polietileno de alta densidad, son módulo de elasticidad 0.66 GPa y resistencia a la tensión de 24.3 MPa [33].

El polietileno de alta densidad (HDPE) se produce normalmente con un peso molecular que se encuentra entre 200.000 y 500.000 . Es más duro, fuerte y un poco más pesado que el de baja densidad, pero es menos dúctil [32, 33].

2.2 Fibra de henequén.

La fibra empleada como refuerzo fue la fibra de henequén (*Agave fourcroydes*) mostrada en la Figura 2.1. En este caso, se utilizó esta fibra porque es un recurso abundante en la región y presenta buenas propiedades físicas y mecánicas para ser utilizado como refuerzo [1-4,25,66]. Es importante mencionar que aun cuando la disponibilidad de esta fibra se ha visto reducida en años recientes, existen grandes esfuerzos para reactivar su cultivo y alcanzar niveles de producción similares a los que tenían entonces.



Figura. 2.1. *Agave fourcroydes*, fibra de henequén
(<https://www.gob.mx/siap/es/articulos/henequen-el-oro-verde-yucateco>)

La composición química de las fibras de henequén se encuentra descrita en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Composición química de la fibra de henequén

| Componente | Porcentaje (w/w) |
|---------------------|-------------------------|
| Celulosa | 60 |
| Hemicelulosa | 28 |
| Lignina | 8 |
| Extractivos | 4 |

TAPPIa Standard, T9 m-5 [31]

Los tres componentes principales de la fibra de henequén son:

Celulosa

La celulosa es un polisacárido cuya fórmula condensada es $(C_6H_{10}O_5)_n$ en donde n es el grado de polimerización, que normalmente se encuentra entre 700 y 11000. Esto resulta en un peso molecular elevado que oscila entre 1 y 2 millones, en estado nativo, y cuyo valor disminuye al ser extraída, dependiendo de la manera en que es aislada y purificada. La celulosa está constituida por cadenas lineales de moléculas de un monosacárido (glucosa) unidas entre sí por enlaces beta 1-4 glucosídicos [2,8,25, 30].

Hemicelulosa

Carbohidrato complejo y heterogéneo ya que su estructura posee diferentes monómeros como pentosas (como xilosa y arabinosa), hexosas (como manosa, glucosa, galactosa), azúcar y ácidos entrelazados entre si glucosidicamente. La hemicelulosa sirve de conexión entre la lignina y las fibras de celulosa y da toda la rigidez a la red de celulosa, hemicelulosa y lignina [2,8,25, 30].

Lignina

Es un polímero de alto peso molecular de origen netamente natural, está constituido por unidades de fenil-propano y similares interconectados para formar una estructura tridimensional. No existe una fórmula definida genérica para la lignina, pues el arreglo y tipo de estructura varían dependiendo de la fuente. Están entretejidas y/o combinadas químicamente con hemicelulosas u otros componentes diferentes a la lignina, sin embargo, si puede establecerse que su principal función, a la vez que imparte rigidez es la del adhesivo para aglutinar las fibras celulósicas microscópicas que componen a la fibra entera [2,8,25, 30].

Las propiedades geométricas y mecánicas de la fibra de henequén se muestran en la Tabla 2.2. Es conveniente destacar que los valores mostrados representan valores promedio. Se ha determinado que estas propiedades cambian a lo largo de la fibra [2,25, 30].

Tabla 2.2 Propiedades mecánicas de las fibras de henequén [30].

| | |
|---------------------------------------|------------|
| Resistencia a la tensión (MPa) | 500 ± 70 |
| Deformación (%) | 4.8 ± 1.1 |
| Módulo elástico (GPa) | 13.2 ± 3.1 |

2.3 Tratamientos superficiales.

La incompatibilidad entre la fibra natural y la matriz termoplástica, se refleja en una ineficiente transferencia de esfuerzos entre la matriz y la fibra por que las propiedades mecánicas que le brinda al material compuesto son deficientes. Así, es importante asegurar que exista una buena interacción entre las fibras naturales y la matriz polimérica, si se quiere aprovechar al máximo su capacidad de reforzamiento.

Se efectuaron modificaciones de las propiedades físico-químicas de la superficie de la fibra, por medio de tratamientos alcalinos, y de agentes de acoplamiento, también por medio de una copolimerización química por injerto de monómeros compatibles con la matriz. Estas formas ayudan a incrementar la interacción de la fibra con la matriz polimérica; modifica la interfase fibra/matriz y ello se refleja una mejora en las propiedades mecánicas del material compuesto [1-4,19,25,30].

En la Tabla 2.3 se presenta la nomenclatura utilizada para describir los tipos de fibras utilizadas en este trabajo.

Tabla 2.3. Nomenclatura de los diferentes tipos de tratamientos a las fibras [1-4].

| PALABRA CLAVE | DESCRIPCIÓN DEL TRATAMIENTO |
|----------------------|---|
| FIB | Fibra sin tratamiento |
| FIBNA | Fibra tratada con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) |
| FIBNASIL | Fibra tratada con NaOH, silano. |

2.3.1 Proceso de corte de fibras.

Previo al tratamiento de compatibilización; se cortaron las fibras de henequén, en segmentos de 10 milímetros de longitud, recolectando 1 kilogramo de fibras, de los cuales 750 g., se destinaron para ser tratadas, y el resto para obtener el material compuesto reforzado con fibras sin tratar (FIB).

2.3.2 Tratamiento alcalino (NaOH).

El tratamiento en solución alcalina de las fibras con hidróxido de sodio, promueve la eliminación parcial de la hemicelulosa, ceras y lignina, presentes en la superficie de la fibra, y conduce a unos cambios en su morfología y composición química [1-4].

En la Figura 2.2 muestra los cambios en la morfología de la superficie de las fibras tratadas con NaOH. La Figura 2.2(a) corresponde a FIB, es decir fibra sin tratamiento y (b) corresponde a FIBNA, fibra tratada con tratamiento alcalino de Hidróxido de sodio [19].

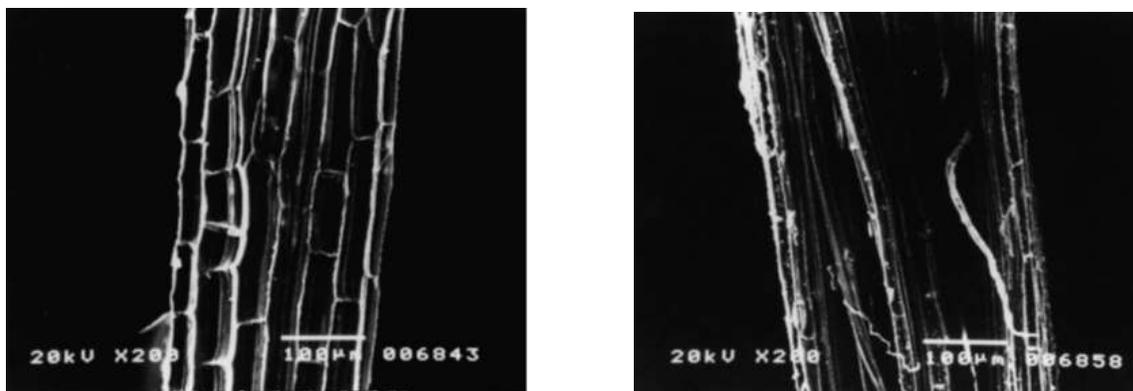


Figura 2.2 (a) Morfología de FIB, (b) Morfología FIBNA

Las fibras se tratan en solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 2% p/v, durante una hora a 25°C, en un proceso realizado en un reactor de tanque vertical (Figura 2.3) con agitación, por medio de un agitador en forma de hélices. Posteriormente se lavan las fibras con agua destilada para eliminar el reactivo excedente. Este lavado se realiza hasta que el agua de lavado de las fibras no dé propiedades alcalinas (pH igual a 7).



Figura 2.3 Reactor para tratamiento de fibras

Posteriormente las fibras se secan a 60°C (Figura 2.4) durante 24 horas en una estufa de convección, cabe destacar que las fibras durante este tratamiento sufren una disminución de aproximadamente un 20% de su resistencia a la tensión [19].



Figura 2.4 Secado de fibras

En reportes previos, se observa que la superficie de FIBNA tiene más grietas e imperfecciones, que la superficie de FIB. El tratamiento alcalino elimina la hemicelulosa, y otros compuestos como ceras y parcialmente la lignina, presente en la fibra de henequén [1-4, 19].

2.3.3 Tratamiento con silano.

Varios autores han señalado que la silanización de las fibras naturales modifica las propiedades de la superficie lo que aumenta la interacción de fibra con la matriz [1,4,24,25]. El silano tiene dos grupos funcionales: un grupo alcoxi hidrolizable capaz de condensar con los hidroxilos de la superficie de la fibra y un grupo organofuncional (vinilo) capaz de interactuar con el termoplástico. Los alcoxi silanos hidrolizados pueden experimentar reacciones de condensación, catalizadas por medios ácidos o básicos, para formar enlaces covalentes y promover una mejor adherencia fibra-matriz. Además de estas reacciones del silanol y los grupos hidroxilicos superficiales, puede ocurrir la formación de estructuras de polisiloxanos oligoméricos [24,25].

Para la silanización A-172 de las fibras de henequén se utiliza una solución acuosa al 0.033% w/w de silano, equivalentes a un 1% w/w de silano con respecto a la fibra de henequén y 0.5% de peróxido de dicumilo, también con respecto a las fibras. El silano se disuelve para su hidrólisis en una mezcla de metanol-agua (90/10 w/w) a 25°C. Se le ajustó el pH a 3.5 con ácido acético al 50% (v/v). Después de transcurrido ese tiempo, se agrega la fibra y se dejó en agitación durante 1 hora. Posteriormente se decantó y se someten las fibras a un proceso de secado durante 24 horas a 60°C en una estufa de convección (Figura 2.5).



Figura. 2.5 Procedimiento para silanización

Las fibras se someten posteriormente a una temperatura de curado a 120°C durante 2 horas para promover la reacción de condensación silano-fibra de henequén [1, 4, 25].

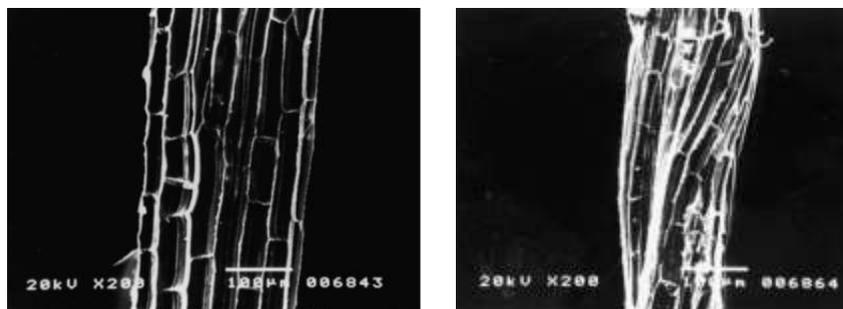


Figura. 2.6 (a) Morfología de FIB, (b) Morfología FIBNASIL

La incorporación de los silanos modifica las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de la región interfacial (ver Figura 2.6 a y b) entre la fibra y la matriz, pues incrementa el grado de adherencia entre ambos constituyentes y esto se traduce en una mejora en las propiedades mecánicas del compuesto [25].

2.4 Procesamiento del material compuesto.

Procesamiento de compuestos de FIB, FIBNA, FIBNASIL

Para la incorporación de las fibras (fibras cortas de henequén, 10 mm de longitud, a una concentración de 20% en volumen) a la matriz polimérica se utilizó el mezclador BRABENDER PLASTICORDER PLE 330 (Figura 2.7), en las instalaciones del Centro de Innovación Tecnológica del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CIT-CICY) en el Parque Científico de Yucatán, para realizar el proceso de mezcla se utilizó una cámara de mezclado de 3 zonas cuya capacidad es de 45 cm³ de material; dicho proceso se realizó a una temperatura de 180°C [1-4].



Figura 2.7. Mezclador Brabender Plasticorder PLE330 utilizado para cada mezcla.

El procedimiento de mezclado Fibras-HDPE es el siguiente:

- Precalear la cámara de mezclado a 180°C.
- Verter 15 gr de HDPE, se hizo a 30 RPM. Esta velocidad se mantiene durante 1 minuto.
- Se añaden 14 gr de fibras hasta llegar a 4:30 minutos.
- Se incrementa la velocidad de los álabes a 60 RPM.
- Verter otros 15 gr de HDPE
- Dejar mezclar hasta completar los 10 minutos que dura el proceso.
- El material mezclado se almacena en bolsas de polietileno perfectamente selladas.

Después de obtener el material mezclado se efectuó la elaboración de placas por medio de moldeo por compresión en fundido, para dicho proceso se utilizó una prensa CARVER MANUAL (Figura 2.8), operando a 180°C, con una carga de 1 tonelada durante 10 minutos; cuyo procedimiento es:

1. Calentar el equipo con los moldes a 180°C
2. En un molde previamente forrado con papel de aluminio, y precalentado, se depositan 45 gr del material.
3. Se introduce en el gabinete y se va ajustando conforme el material se va ablandando, este proceso dura aproximadamente 3 minutos, y se le aplica una carga de ½ tonelada.

4. A los 6 minutos del proceso, se le aplica la otra ½ tonelada, de ahí hasta llegar a 10 minutos.
5. Se apaga el equipo y se deja enfriar a temperatura ambiente, este proceso dura aproximadamente 2 horas.



Figura 2.8 Prensa Carver manual

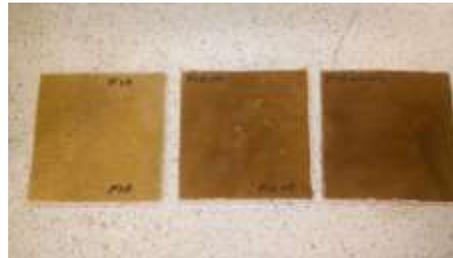


Figura 2.9 Láminas de los Compuestos

En resumen, el proceso se puede ejemplificar en el siguiente diagrama de flujo:

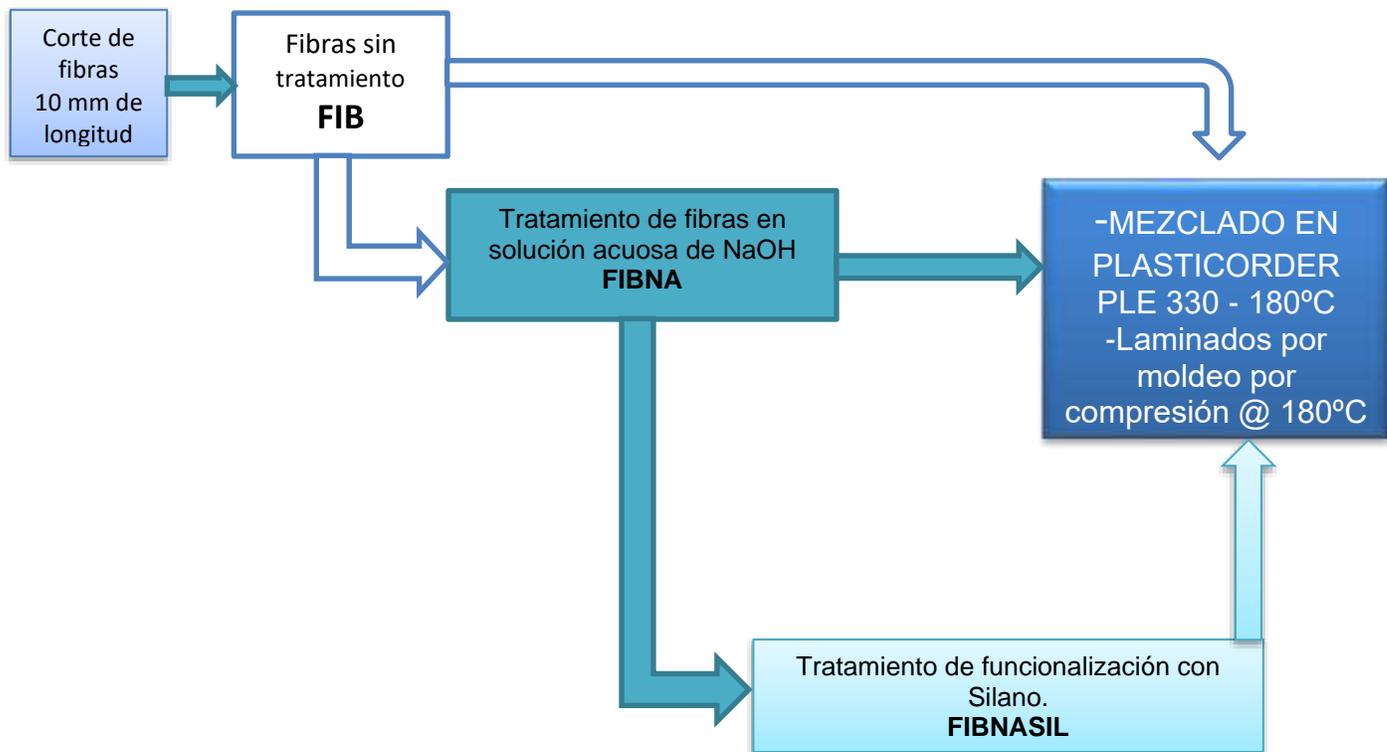


Figura 2.10 Diagrama de flujo para la elaboración del material compuesto

2.4.1. Preparación de muestras: HDPE-SFIB.

Con el objetivo de establecer los mecanismos de fractura, durante el ensayo mecánico a tensión asistido por medio de emisión acústica, se propuso la elaboración de muestras tipo IV de HDPE con una sola fibra de henequén orientada longitudinal (Figura 2.11a) y transversal (Figura 2.11b) a la carga. Los laminados, se realizaron utilizando el siguiente procedimiento: Las fibras de henequén fueron cortadas en fragmentos de 15 cm de longitud para las orientadas longitudinalmente y transversalmente, unidos a un marco utilizando cinta adhesiva de alta temperatura, luego se vertieron los pellets de HDPE en el molde. El molde fue sometido a una presión constante de 1 tonelada durante 10 minutos a 180°C en la prensa Carver y luego se enfrió a temperatura ambiente.

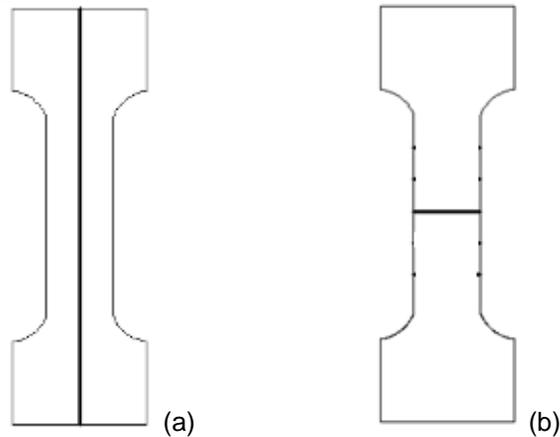


Figura 2.11. Muestra tipo IV con fibra orientada longitudinal a la carga (a) y transversal a la carga (b).

Los laminados obtenidos (Figura 2.12a), se cortaron y obtuvieron las muestras tipo IV (Figura 2.12b) por medio de un molde para probetas tipo IV y un cortador de diamante Router.

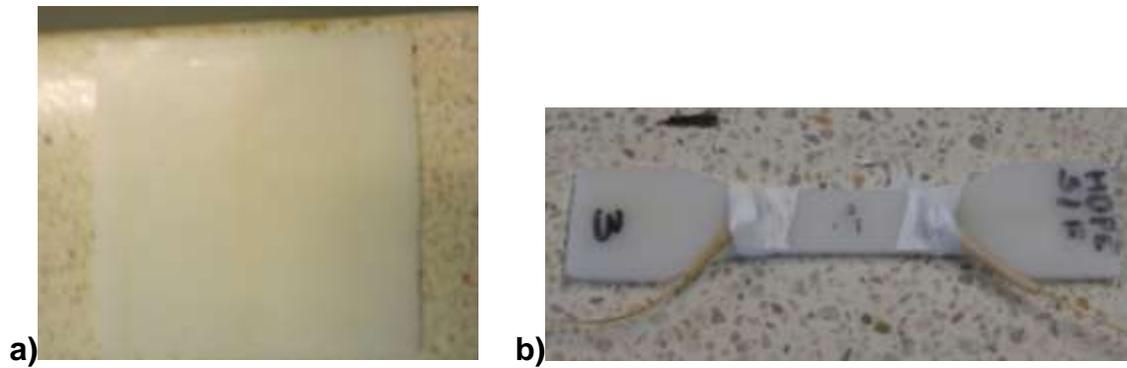


Figura 2.12. a) Laminados HDPE- una fibra natural de henequén, b) Muestras tipo IV HDPE/SFIB.

Se destinó un lote de fibras sin tratamiento, para evaluar en tensión y establecer si hay alguna diferencia incluso en las características de los eventos acústicos al modificar la superficie de una fibra. La orientación transversal se propuso para establecer las características acústicas de eventos de pullout de fibras.

2.5 Propiedades mecánicas.

2.5.1 Pruebas de tensión cuasiestática.

Las propiedades de tracción cuasiestáticas se determinaron usando una máquina de ensayo universal Shimadzu modelo AG-I 100kN, equipada con una celda de carga de 5 kN. Antes de la prueba, las muestras se acondicionaron a temperatura ambiente de 25°C y 46% de humedad relativa. Los ensayos se realizaron siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D-638 [52] utilizando una velocidad de desplazamiento del cabezal de 3.5 mm/min, asistidos con equipo de Emisión Acústica (Figura 2.14).



Figura. 2.13 Máquina de pruebas Universales SHIMADZU AG I



Figura. 2.14 Equipo de E.A. acoplado a SHIMADZU AG I.

2.5.2 Ensayos de tensión dinámica.

La prueba de esfuerzo cíclico se realizó utilizando una máquina servohidráulica MTS-Landmark bajo cargas de tensión-tensión repetidas según el estándar ASTM 3479 [53]. La tensión pico máxima fue el 50% de la tensión de tracción máxima determinada a partir de los ensayos de tracción cuasiestáticos. Las muestras se sometieron a dos niveles de carga cíclica para evaluar el daño por fatiga acumulado, primero de 5×10^4 y luego aumentó a 10×10^4 ciclos. La deformación media resultante de la carga aplicada fue del 3%. La amplitud de las pruebas fue un valor máximo de 0.5 mm y un mínimo de 0.3 mm y una frecuencia de 6 Hz. Posteriormente, se determinaron los mecanismos de daños provocados por los ciclos de carga en las muestras.



Figura 2.15. Ensayos de tensión cíclica.

2.5.2.1 Caracterización mecánica a tensión postfatiga de los compuestos.

Con el fin de conocer la capacidad de transferencia de carga presente en la interfase, las muestras previamente fatigadas a 5×10^4 ciclos se sometieron a tensión cuasi-estática para fracturarlas por completo. Las pruebas de tensión se realizaron utilizando una máquina de pruebas universal Shimadzu modelo AG-I 100 KN, equipada con una celda de carga de 5 KN; las muestras acondicionadas a 25°C, en un desecador libre de humedad ambiental. Las pruebas de tensión se realizaron siguiendo la norma ASTM D-638 en las muestras fatigadas, para los ensayos se utilizó una velocidad de desplazamiento de cabezal de 3 mm / min.

2.6 Caracterización por Emisión Acústica.

Para la detección de señales acústicas se utilizaron dos transductores piezoeléctricos pequeños (sensores 1 y 2). Los sensores fueron fijados a aproximadamente 15 mm uno del otro, usando un adhesivo termoplástico como acoplante acústico, y a su vez sujetadas a la superficie de la probeta con una cinta adhesiva de tela. Después de varias evaluaciones en el material, instalaciones, ruidos exteriores, se fijó el umbral (*threshold*) de 30 dB, con la intención de observar las señales acústicas derivadas de los mecanismos de falla del material compuesto. Las señales de EA fueron procesadas por el sistema de emisión acústica MICRO 11 PCI-2 (Figura. 2.16).

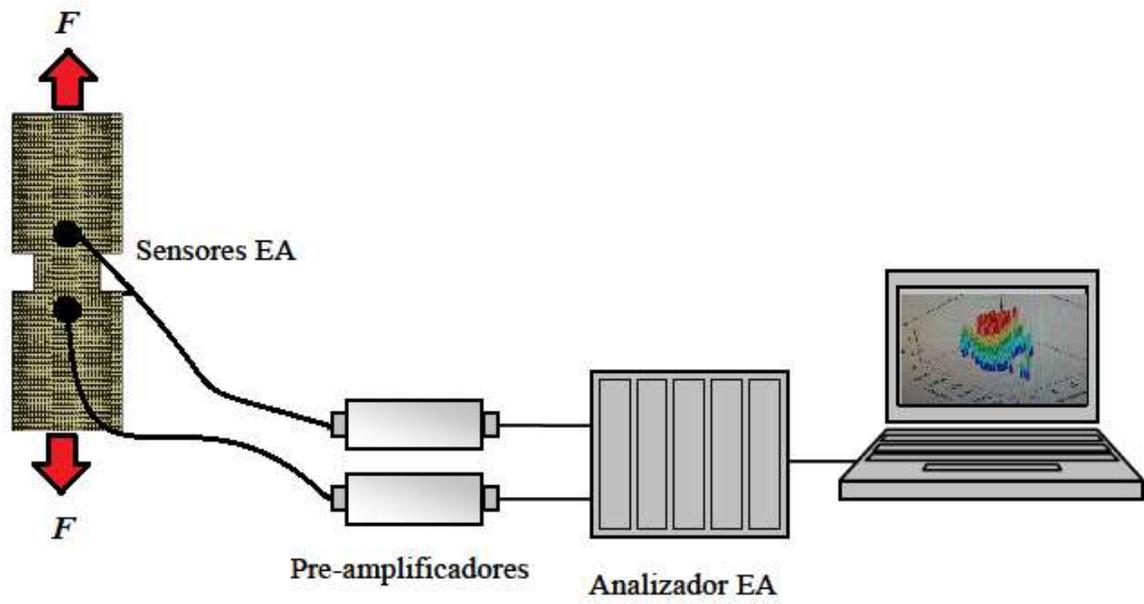


Figura 2.16 Esquema del ensayo mecánico a tensión asistido con E.A.



Figura 2.17 Montaje de sensores de E.A. en las muestras.

2.6.1 Determinación de la velocidad de propagación: Técnica Hsu-Nielsen.

Esta técnica también conocido como fuente **Hsu-Nielsen** [28,29], consiste en romper una puntilla de grafito sobre la muestra (Figura 2.18), creando un impulso localizado de muy corta duración, el cual se puede asemejar a una fuente de emisión acústica natural, como una grieta; en general la fractura de las puntillas deben registrar amplitudes de al menos 80dB para un voltaje de referencia de 1mV, este ensayo determina indirectamente el valor real de la velocidad de propagación de onda acústica del espécimen, por lo tanto, para efectuar el cálculo de velocidad de propagación de onda, se utilizó la fórmula:

$$v = \frac{\Delta d}{\Delta t}$$

Donde:

Δd es la distancia entre sensores y Δt es la diferencial de los tiempos de llegada de una señal entre sensores.

Para determinar la velocidad de propagación de la señal en el material; se utilizó el equipo para análisis de Emisión acústica Micro II (Figura 2.19), se acoplaron 2 sensores a las muestras a una distancia de 40 mm, el threshold que se utilizó en la prueba fue de 30dB.

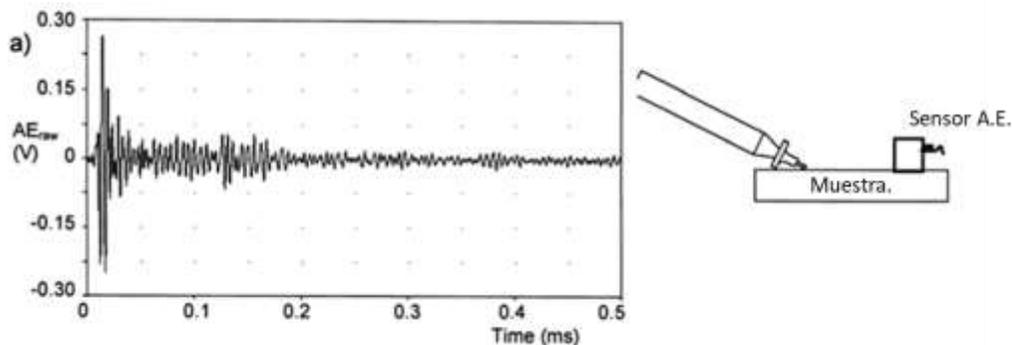


Figura 2.18. Ilustración esquemática de la técnica Hsu-Nielsen.



Figura 2.19. Equipo de EA Micro II.

2.7 Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*).

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope, SEM*), utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo el equipo cuenta con un dispositivo que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas, superficies (Figura. 2.20). Los microscopios SEM trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (*Field Emission Gun, FEG*) que proporciona haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre el espécimen a observar.

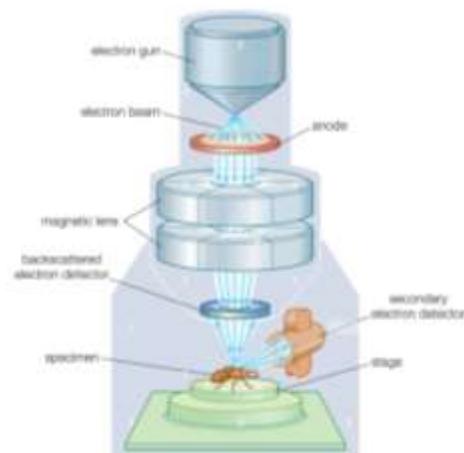


Figura. 2.20 Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Análisis de varianza.

En las Tablas 3.1 y 3.2 se muestra un análisis de varianza con base a las variables de respuesta de una serie de pruebas de tensión estática. Al tener un valor P menor al nivel de significancia específico $\alpha = 0.05$, se tiene el efecto de los factores de tratamientos superficiales en las fibras cortas de henequén sobre las propiedades mecánicas a tensión en los compuestos de matriz de polietileno de alta densidad (esfuerzo máximo), siendo mayor el efecto de las fibras funcionalizadas con silano que las de NaOH y sin tratamiento. En la Figura 3.1 se observa las comparaciones de medias del esfuerzo máximo para los tratamientos superficiales en las fibras de henequén incorporadas en la matriz polimérica (manteniendo la mezcla 80/20 matriz/fibra) utilizando la prueba de Tukey. La comparativa entre fibra-matriz en interacción mecánica versus interacción química (fibras silanizadas) representa una diferencia significativa entre las medias.

Tabla 3.1 ANOVA prueba tensión estática para 3 tratamientos superficiales en las fibras de henequén.

| <i>Fuente de variación</i> | <i>Grados de libertad</i> | <i>Suma de cuadrados</i> | <i>Cuadrado medio</i> | <i>Valor F</i> | <i>Valor P</i> |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------|----------------|
| <i>Factor</i> | 3 | 518755 | 172918 | 45.51 | 0.000 |
| <i>Error</i> | 12 | 45590 | 3799 | | |
| <i>Total</i> | 15 | 564345 | | | |

Tabla 3.2 ANOVA Información del factor: 3 tratamientos superficiales en las fibras de henequén.

| <i>Factor</i> | <i>Niveles</i> | <i>Valores</i> |
|-----------------------------------|----------------|------------------------------------|
| <i>Tratamientos superficiales</i> | 4 | FIB, FIBNA, FIBNASIL, FIBNASIL-PRE |

Valor de determinación $R^2 = 91.92\%$ de fiabilidad.

Agrupación de información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Tabla 3.3 Información de pares de medias para los tratamientos superficiales en las fibras de henequén.

| <i>Factor</i> | <i>N</i> | <i>Media</i> | <i>Agrupación</i> |
|---------------------|----------|--------------|-------------------|
| <i>FIBNASIL-PRE</i> | 4 | 1238.3 | A |
| <i>FIBNASIL</i> | 4 | 1213.3 | A |
| <i>FIBNA</i> | 4 | 877.0 | B |
| <i>FIB</i> | 4 | 855.8 | B |

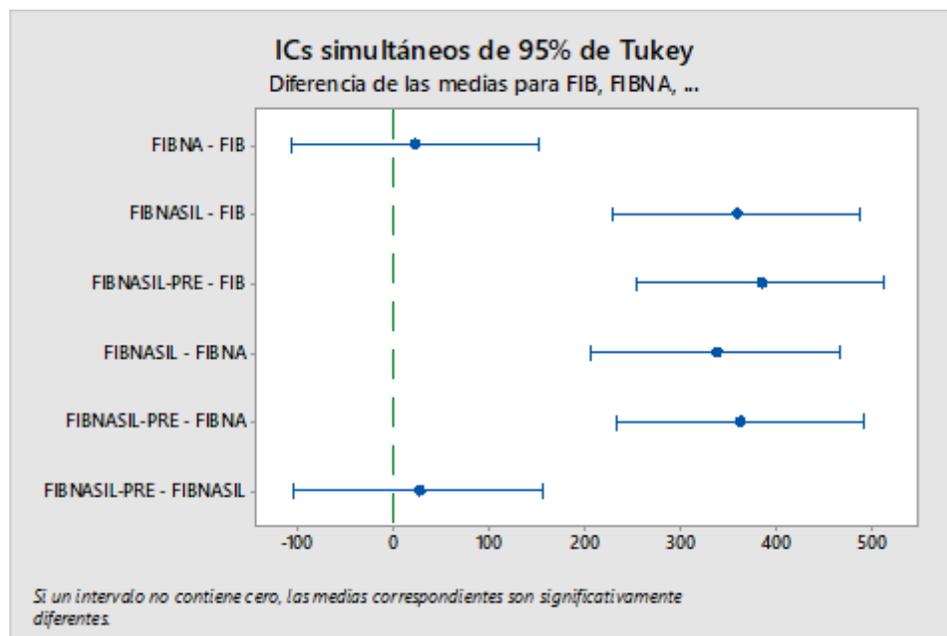


Figura 3.1 Comparación de pares de medias para cada tratamiento superficial de las fibras.

3.2 Ensayo Hsu Nielsen.

Para efectuar el ensayo, se tomó el promedio de 5 repeticiones para cada uno de los materiales procesados en la gráfica de la Figura 3.2 se muestra la diferencia en los tiempos de llegada de una señal entre dos sensores que se colocaron en muestras de las mismas dimensiones y la misma distancia entre sensores, nótese que se van incrementando la diferencia en los tiempos de llegada de la señal (ΔT) al incorporar la fibra única, y la diferencia es mayormente notoria en los compuestos (80/20 matriz/fibra), y ésta lleva a una tendencia de retardo en la señal al modificar la superficie de la fibra, se debe a la mejora en la unión interfacial y el efecto de amortiguación molecular, en la Tabla 3.4 se muestran los valores de velocidades de onda obtenidos en la prueba Hsu-Nielsen de los materiales que son objeto de estudio en éste trabajo.

Tabla 3.4 Valores de velocidades de onda del material matriz y algunos compuestos con fibras modificadas.

| Material | Velocidad de onda entre sensores (m/s) |
|------------------|---|
| HDPE | 3955.6 \pm 60.54 |
| HDPE-SFIB | 2809.32 \pm 142.6 |
| FIB | 2606.4 \pm 102.1 |
| FIBNA | 2733.8 \pm 267.1 |
| FIBNASIL | 3247.83 \pm 148.03 |

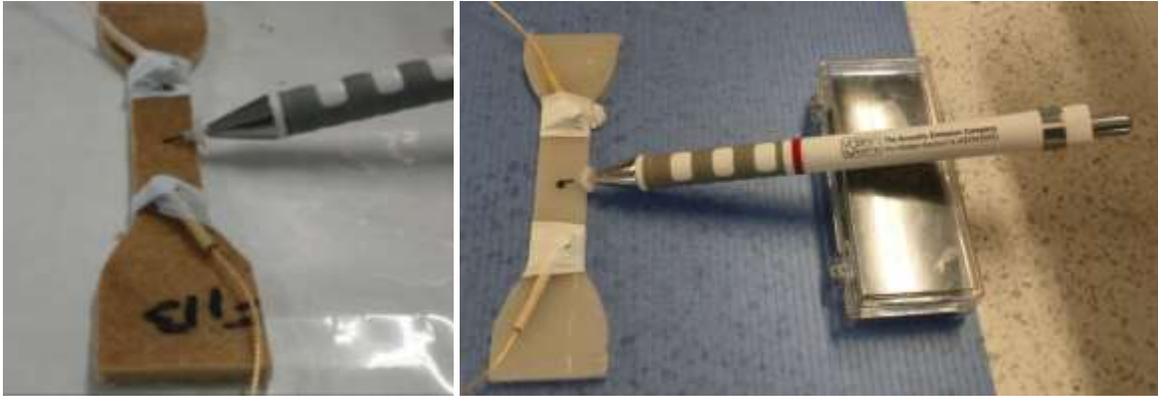


Figura 3.2 Procedimiento del ensayo Hsu Nielsen en las muestras.

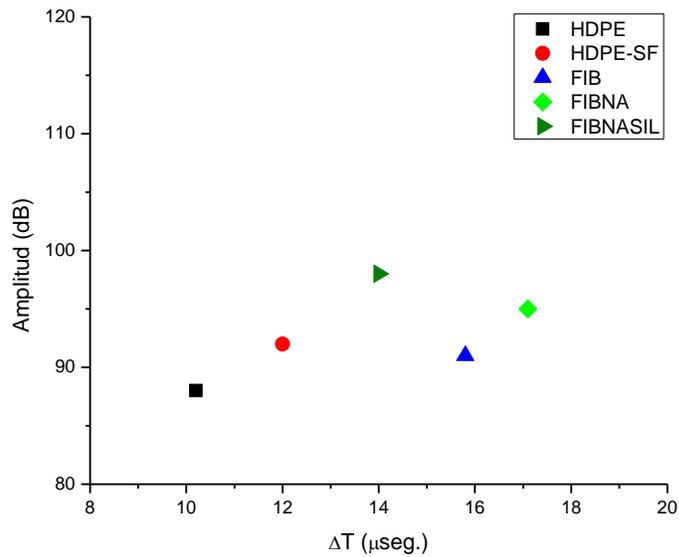


Figura 3.3. Gráfica de la señal en una prueba Hsu-Nielsen de las muestras analizadas.

La velocidad de propagación de una señal acústica a través de un medio, depende en gran medida, de las características físico-químicas de dicho medio (Figura 3.3). Cuando el comportamiento del material cambia de dúctil a material quebradizo, causado por la incorporación de fibras, la variación en esta velocidad de propagación puede atribuirse al endurecimiento molecular que surge del aumento de la rigidez del material y las interacciones interfaciales fibra-matriz.

El efecto de mejorar la adherencia fibra-matriz mediante el tratamiento con un agente de acoplamiento de silano (FIBNASIL) mostró un aumento considerable en la velocidad de propagación de la señal de un sensor a otro. La transmisión física del sonido se ve afectada por el enlace químico atómico entre la superficie de las fibras y la matriz polimérica. Por lo tanto, el tratamiento de enlace químico de las muestras de FIBNASIL favorece las interacciones atómicas al potenciar la difusión de las ondas elásticas sobre el material.

3.2.1 Comparativa: Fragmentación HDPE-SFIB-L y SFIB-T.

Para establecer las características acústicas de los mecanismos de falla presentes en los compuestos (fractura de matriz, deformación, pull-out, fractura de fibras), se emplearon dos orientaciones diferentes de la fibra: longitudinal a la dirección de la carga (SFIB-L) y transversal a la carga (SFIB-T), en las muestras SFIB-L se muestra mayor cantidad de eventos en la transición de la región elástica a la región plástica, se observan señales de magnitud superior a 80 decibeles las cuales se atribuyen a fracturas de fibras (Figura 3.4) se puede apreciar en las micrografías de la Figura 3.5 que la fibra única se fracturó en varios fragmentos y comparando la cantidad de eventos de E.A. observados en la gráfica esfuerzo-deformación-eventos E.A. la fibra se fragmentó en el punto de transición de la zona elástica a la zona de deformación plástica. En las muestras SFIB-T los eventos de E.A. disminuyeron considerablemente en cantidad y en magnitud, se observó por medio de micrografías mecanismos de falla de pull-out, y deformación de matriz, y esto se pudo observar en los eventos de E.A. menores a 70 decibeles. Czigany T, et.al. [9,10], en varios de sus trabajos demostraron los eventos acústicos entre 45-60 dB lo atribuyen al pull out, fractura de fibras indican eventos mayores a 60 dB, lo cual se pudo confirmar en dichas pruebas.

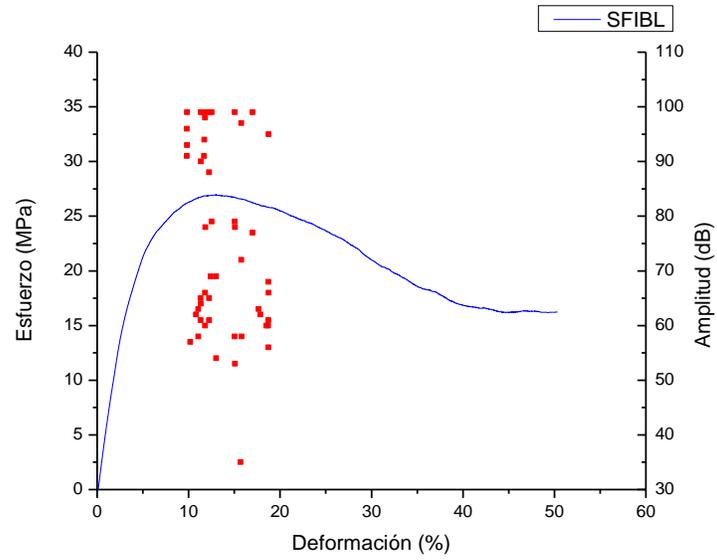


Figura 3.4. Curva esfuerzo-deformación muestras fibra única orientada longitudinal a la carga.

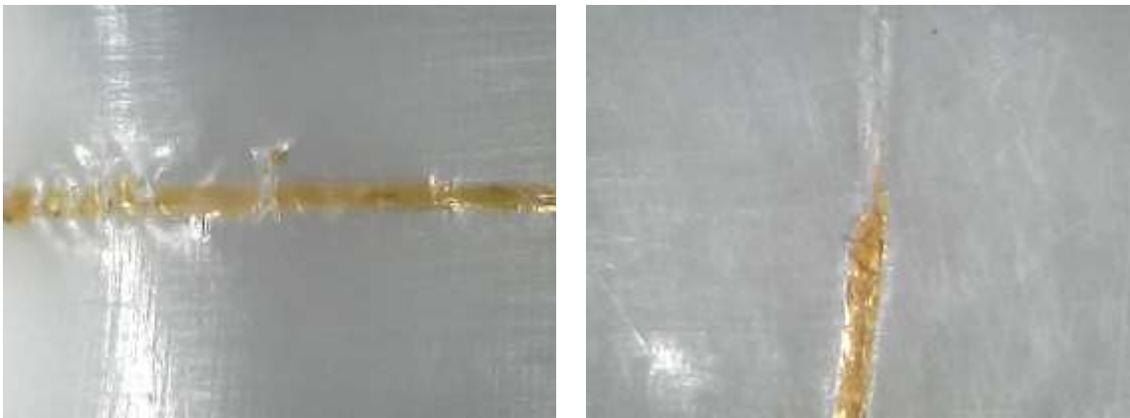


Figura 3.5. Micrografías de muestras fibra única orientada longitudinal a la carga

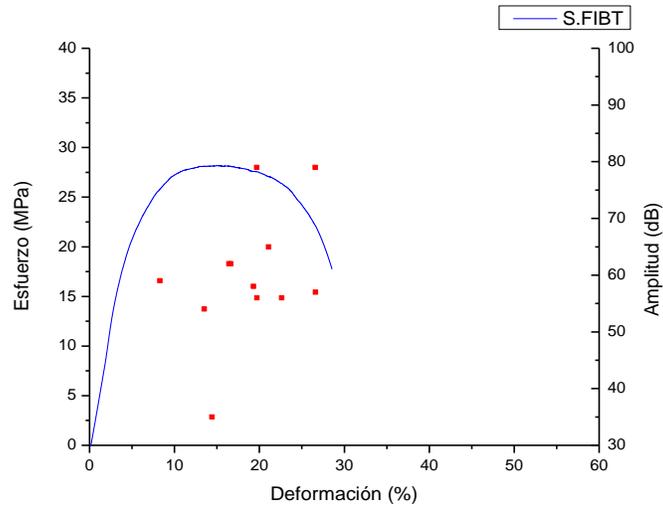


Figura 3.6. Curva esfuerzo-deformación muestras fibra única orientada transversal a la carga.

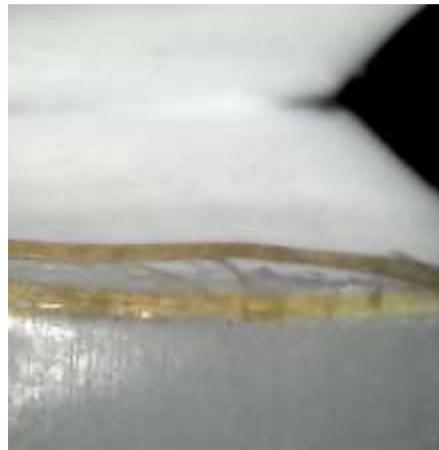


Figura 3.7. Zona de fractura en muestra fibra única orientada transversal a la carga.

Cabe destacar que, en los ensayos, no se llegó a la fractura total de la muestra, puesto que en ensayos anteriores ya se había realizado la prueba de fractura de la matriz y ya se identificaron sus características acústicas. En las micrografías (Figuras 3.5 y 3.7) se puede apreciar los mecanismos de fractura que presentaron las muestras, en la Figura 3.5 corresponde a la muestra con la fibra orientada longitudinal a la carga, se aprecia la deformación de la matriz (cambio de color del HDPE) y la fibra fragmentada y el desprendimiento de fibra en la matriz; en contraparte, la Figura 3.7 muestra la micrografía de las muestras.

3.3 Propiedades mecánicas de los materiales compuestos de nivel cuasi-estático.

La resistencia a la tracción de los compuestos reforzados con HDPE-fibras cortas de henequén se muestra en la Tabla 3.5. Los valores de resistencia indican alguna mejora con el aumento de la adhesión fibra-matriz. La resistencia longitudinal aumenta de 1008.2 ± 21.5 MPa para las fibras sin tratar, FIB (Figura 3.8) a 1044.4 ± 35.7 MPa para el tratamiento con solución alcalina, FIBNA (Figura 3.9), es decir presenta un incremento del 5 %. El efecto combinado de la solución acuosa de hidróxido de sodio y los tratamientos con silano (FIBNASIL) aumentó la resistencia a la tracción a 1241.4 ± 10.8 MPa, (Figura 3.10) es decir, aproximadamente 30 %. Todo indica que las interacciones químicas en la interfaz juegan un papel importante en el comportamiento mecánico del compuesto. Como era de esperar, ninguno de los tratamientos de interacción mecánica en la interfaz tuvo un efecto significativo en el módulo de los compuestos de HDPE/fibras cortas de henequén. El HDPE registró un módulo de elasticidad de 727.1 ± 26.7 MPa, y se evidencia que la adición de las fibras naturales aumenta el módulo en aproximadamente un 45 %. Sin embargo, el tratamiento de la superficie de la fibra con el agente de acoplamiento de silano tuvo un efecto más significativo en el módulo de elasticidad de los materiales compuestos, pero la deformación máxima se vio comprometida por la adhesión fibra-matriz.

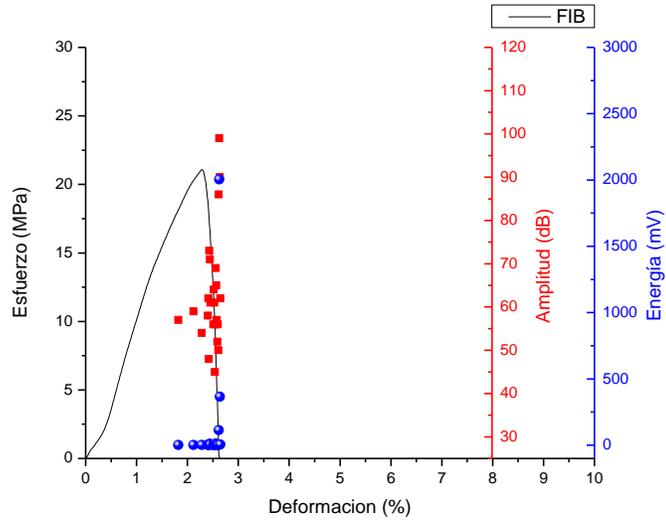


Figura 3.8. Curva esfuerzo-deformación-amplitud-energía del compuesto FIB

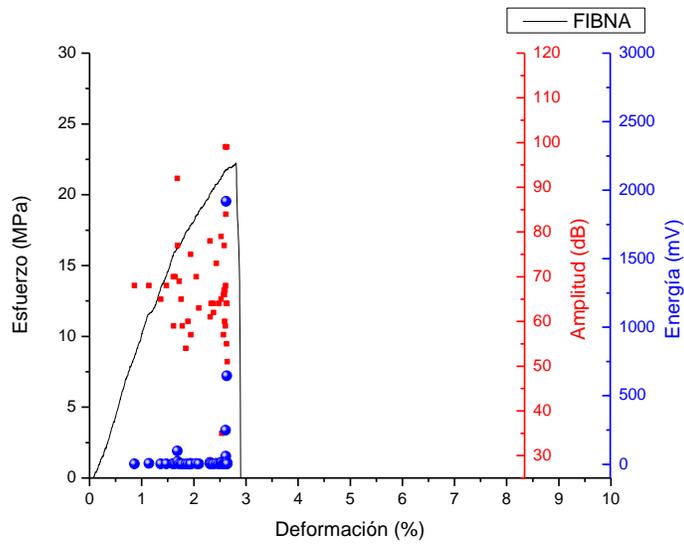


Figura 3.9. Curva esfuerzo-deformación-amplitud-energía del compuesto FIBNA

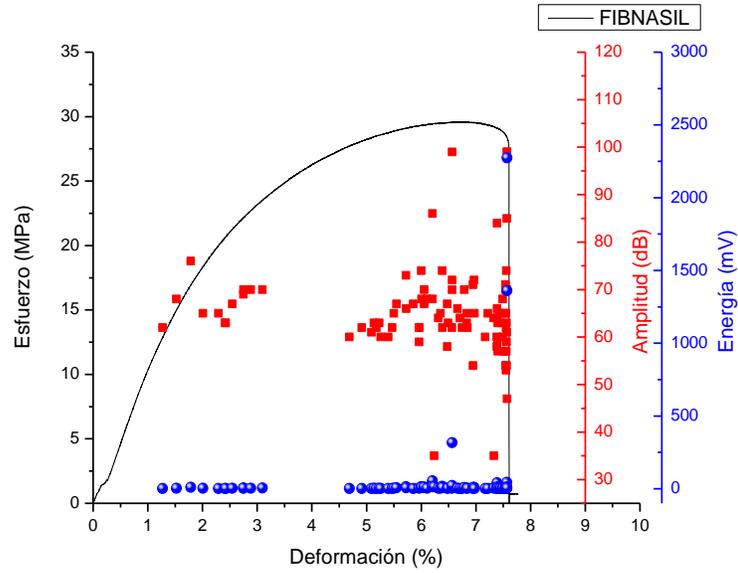


Figura 3.10. Curva esfuerzo-deformación-amplitud-energía del compuesto FIBNASIL.

Tabla 3.5. Propiedades mecánicas de los compuestos HDPE/Fibra de Henequén.

| Material | Módulo Elástico MPa | Esfuerzo Max. MPa | Deformación Max. % | Carga Max. N |
|----------|---------------------|-------------------|--------------------|--------------|
| HDPE | 727.1±26.7 | 30.5±1.9 | 10.7±2.2 | 1191.1±10.3 |
| HDPE-SF | 738.4±12.2 | 30.8±1.5 | 16.20±1.2 | 1202.7±6.9 |
| FIB | 1059.4±22.6 | 22.2±8.7 | 2.6±0.4 | 1008.2±21.5 |
| FIBNA | 1191.0±18.7 | 27.0±2.4 | 3.0±0.3 | 1044.4±35.7 |
| FIBNASIL | 1339.5±64.2 | 34.6±3.6 | 5.7±0.3 | 1241.4±10.8 |

3.4 Mecanismos de falla obtenidos por Emisión Acústica.

Muestras de polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de alta densidad con una sola fibra de henequén incrustada (HDPE-SF) fueron sometidas a ensayos mecánicos de tensión cuasi estática con el fin de identificar los mecanismos de falla. Las muestras de HDPE-SF, al ser una sola fibra incrustada en una muestra de tracción de la matriz polimérica, se utilizaron principalmente para el análisis y clasificación de las señales de E.A. correspondientes a mecanismos de falla como fractura de fibra (señales > 80 dB), pull out fibra-matriz (señales 60-80 dB) y deformación de matriz (< 40 dB). Los mecanismos de falla de la muestra se dividieron en 4 etapas (Figura 3.11) debido al comportamiento completamente dúctil de estos materiales. Por otro lado, se asignaron tres zonas a los compuestos FIB debido a su comportamiento frágil. Los datos de E.A. mostraron pocos eventos mecánicos de baja energía relacionados con el inicio de la deformación. En las zonas II y III se nota un aumento en el número de señales de mayor energía (superior a 50 decibelios, 40 microvoltios) asociado a deformación completamente plástica e iniciación de microfisuras. Finalmente, las señales de la zona IV registradas con mayor intensidad correspondieron a la fractura total. En el caso de HDPE-SF, el aumento en el número de señales detectadas entre 45 - 100 dB se produjo en las zonas II y III.

Además, en la zona IV se observaron señales de mayor energía relacionadas con la fractura de la fibra durante la fragmentación. En este punto, se documentó la señal de falla del material. La zona I registró señales menores a 50 decibeles donde se detectó el inicio de deformación, delaminación y pull out de las fibras entre 60 - 80 dB, y finalmente, la falla total del material entre 90 y 100 dB. La Tabla 4 resume una clasificación de los diferentes eventos mecánicos según su amplitud y número de eventos y la energía liberada.

Tabla 3.6. Correlación de las propiedades mecánicas de los materiales de HDPE, HDPE-SF y el compuesto FIB.

| Muestra | Fase | Eventos | Esfuerzo | Intervalo de Amplitudes(dB) | | | | |
|---------|------|---------|----------|-----------------------------|-------|-------|--------|--------------|
| | | | | 30-40 | 41-60 | 61-80 | 81-120 | |
| HDPE | | | MPa | | | | | Energía (mV) |
| | I | 8 | 6.95 | 1 | | | | |
| | II | 36 | 28.15 | 2 | 49 | 13 | | |
| | III | 41 | 11.76 | | 2 | | | |
| | IV | 123 | 0.33 | | | 9 | 142 | |
| HDPE-SF | I | 22 | 10.64 | 1 | | | | Energía (mV) |
| | II | 196 | 25.56 | | 51 | 305 | 583 | |
| | III | 577 | 26.35 | | 28 | 44 | 420 | |
| | IV | 137 | 2.12 | 3 | 5 | | 200 | |
| FIB | I | 58 | 9.38 | 1 | 3 | | | Energía (mV) |
| | II | 607 | 27.87 | | 12 | 41 | | |
| | III | 2038 | 0.92 | | | 104 | 1687 | |

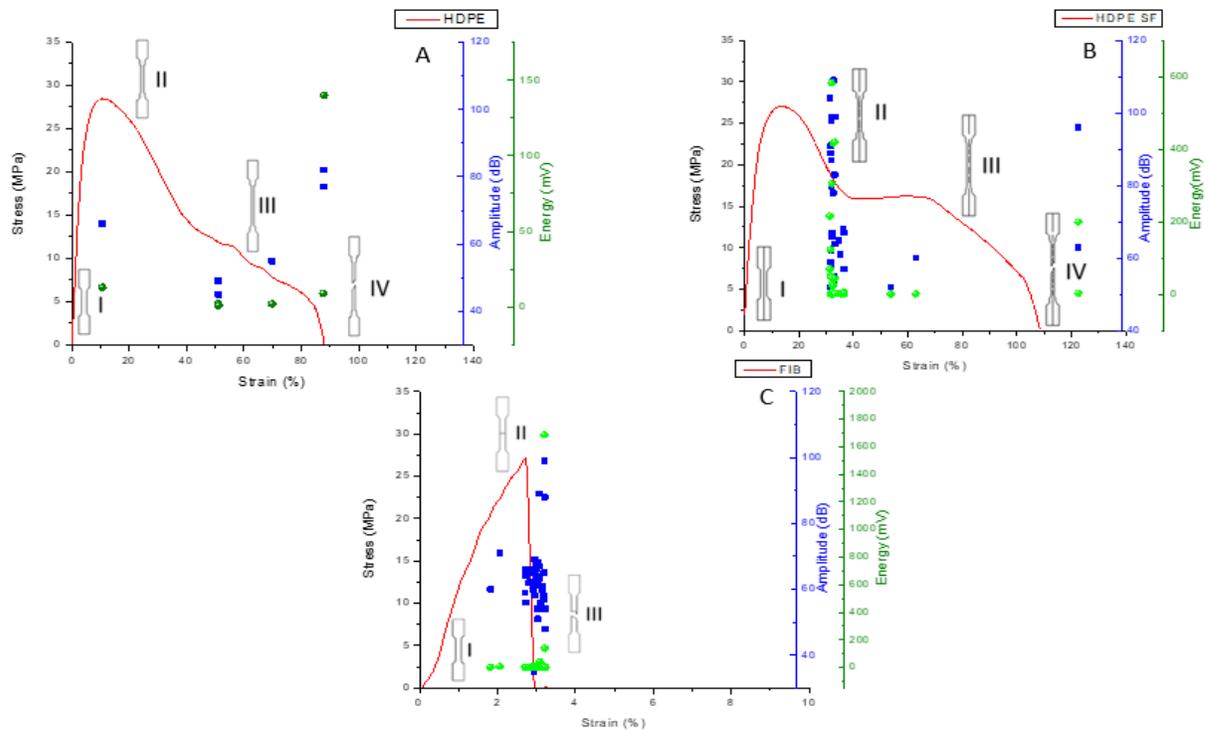


Figura 3.11. Curvas esfuerzo-deformación de los ensayos de tensión cuasiestática asistidos por E.A. para determinar los mecanismos de falla: a) HDPE, b) HDPE-SF, c) FIB.

La Figura 3.12 muestra las micrografías representativas de las superficies de fractura de las muestras de compuestos FIB y HDPE-SF sometidas a tensión cuasiestática. Las fibras desprovistas de material de matriz se observan en las muestras de superficie de fibra sin tratamiento o FIB (Figura 3.12A). Esta es una clara indicación de la falla interfacial fibra-matriz seguida de un extenso desprendimiento de fibra de la matriz que muestra una fractura considerable. En la Figura 3.12B, cada evento de E.A., como el mecanismo de falla de fractura de matriz, desprendimiento de fibra y fractura de fibra, se clasificó según el algoritmo para filtrar datos.



Figura 3.12. Micrografías de la superficie de fractura: a) FIB, b) HDPE-SF.

3.5 Evaluación de las propiedades mecánicas de los tres niveles de adhesión interfacial bajo condiciones de carga cíclicas.

Los mecanismos de falla principales presentes en los compuestos sometidos a cargas cíclicas son: agrietamiento de matriz, desprendimiento interfacial fibra-matriz, fractura de fibra [16,17]. Se evaluaron muestras bajo una frecuencia de 4 y 6 Hz., con una deformación media de 5%, en el caso de las muestras fatigadas a 6 Hz. En los casos de FIB y FIBNA a 6 Hz presentaron falla total por fatiga a un número de ciclos menor a 1×10^4 . Los compuestos FIBNASIL como es de esperarse mostraron un mejor comportamiento a fatiga, para 6 Hz, la falla se presentó a 5.609×10^4 ciclos y a 4 Hz el fallo por fatiga se presentó a 9.6134×10^4 ciclos. La fuerza axial promedio durante el ensayo fue de 0.8 kN.

A continuación, en la Tabla 3.7 se muestra el número de ciclos, intervalo de frecuencias, durante la aplicación de cargas cíclicas para las muestras de compuestos con fibras sin tratamiento (FIB), fibras tratadas en solución alcalina de hidróxido de sodio (FIBNA) y fibras tratadas con solución alcalina y silano (FIBNASIL).

Tabla 3.7 Resumen experimento preliminar de fatiga de los compuestos.

| Material | Frecuencia | Deformación media | Ciclos |
|-----------------|-------------------|------------------------------|---------------------|
| | Hz | % | (x10 ⁴) |
| FIB | | | 0.3058 |
| FIBNA | 6 | 5.0 | 0.1320 |
| FIBNASIL | | | 5.6090 |
| FIB | | | 0.3361 |
| FIBNA | 4 | 5.0 | 0.5057 |
| FIBNASIL | | | 9.6134 |

3.6 Propiedades mecánicas de los compuestos: Fatiga mecánica.

3.6.1 Comportamiento de los compuestos bajo cargas cíclicas.

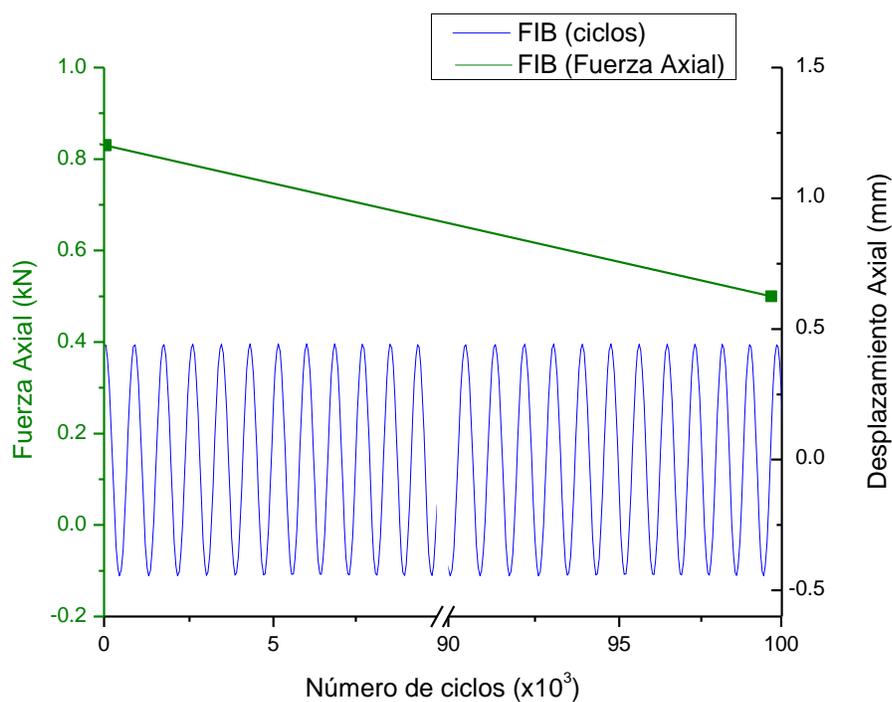
Bajo carga cíclica, generalmente se observa una disminución en la resistencia mecánica del compuesto que generalmente se debe a la aparición y el crecimiento del daño en la matriz y la región interfacial (fibra-matriz). Los materiales termoplásticos exhiben propiedades que dependen del tiempo y tienen temperaturas de fusión relativamente bajas. Para evaluar las propiedades mecánicas en condiciones de cargas cíclicas y el efecto inducido sobre las mismas por la modificación superficial de las fibras y la magnitud de la deformación media aplicada, se realizó un ensayo en una máquina servohidráulica MTS Landmark, bajo cargas repetidas (tensión-tensión).

Las muestras de material compuesto se sometieron a fatiga mecánica en ciclos de 5×10^4 y 10×10^4 para determinar el efecto de los tratamientos superficiales y la aplicación de cargas cíclicas en cada nivel de adhesión interfacial. De esta forma, las pruebas se realizaron utilizando un nivel de deformación promedio de 3 %. La amplitud de las pruebas fue de 0,5 mm y 0,3 mm con una frecuencia de 6 Hz para ambos. Posteriormente se determinaron los mecanismos de daño causados por los ciclos de carga en las muestras. Para investigar el comportamiento tensión-deformación fatiga de los compuestos, los ensayos se realizaron bajo carga controlada y con una relación de carga R, según la ecuación:

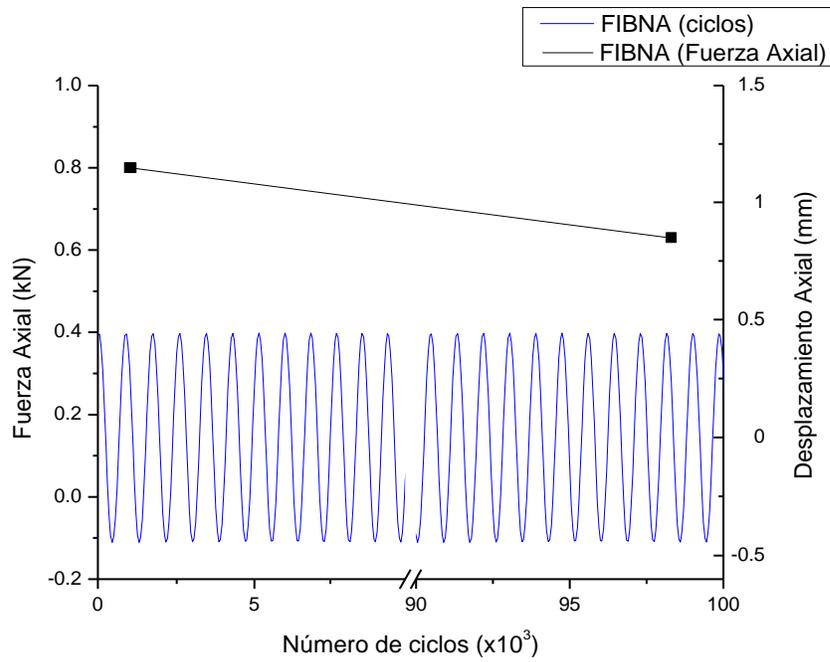
$$R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} = 0.5 \quad (2)$$

Donde σ_{min} y σ_{max} se obtuvieron previamente en ensayos de esfuerzo cuasi-estático. La evaluación de la degradación de la rigidez compuesta causada por cargas cíclicas se considera un método efectivo para investigar la progresión del daño. A través de los ensayos experimentales de módulo elástico (E_{FIB} , E_{FIBNA} , $E_{FIBNASIL}$), y esfuerzos máximos (σ_{FIB} , σ_{FIBNA} , $\sigma_{FIBNASIL}$), se representa la degradación en porcentaje para las muestras antes del primer ciclo y las muestras después de ser sometidas a fatiga. Luego, las muestras previamente fatigadas fueron sometidas a estrés cuasiestático para evaluar cada formulación para continuar transfiriendo los esfuerzos interfaciales después de haber sido sometidas a fatiga mecánica. Los principales mecanismos de daño presentes en los materiales compuestos sometidos a cargas de fatiga se identifican como el agrietamiento de la matriz, la delaminación, el desprendimiento interfacial y la fractura de fibras. En el caso de las muestras fatigadas con una amplitud de 0.5 mm, se observaron daños como fractura de fibra, despegue interfacial y daño a la matriz para las tres formulaciones. Por otro lado, no se notó evidencia de ninguno de los mecanismos de daño mencionados anteriormente para muestras fatigadas con una amplitud de 0.3 mm; solo se observó deformación de la matriz y posible daño interno.

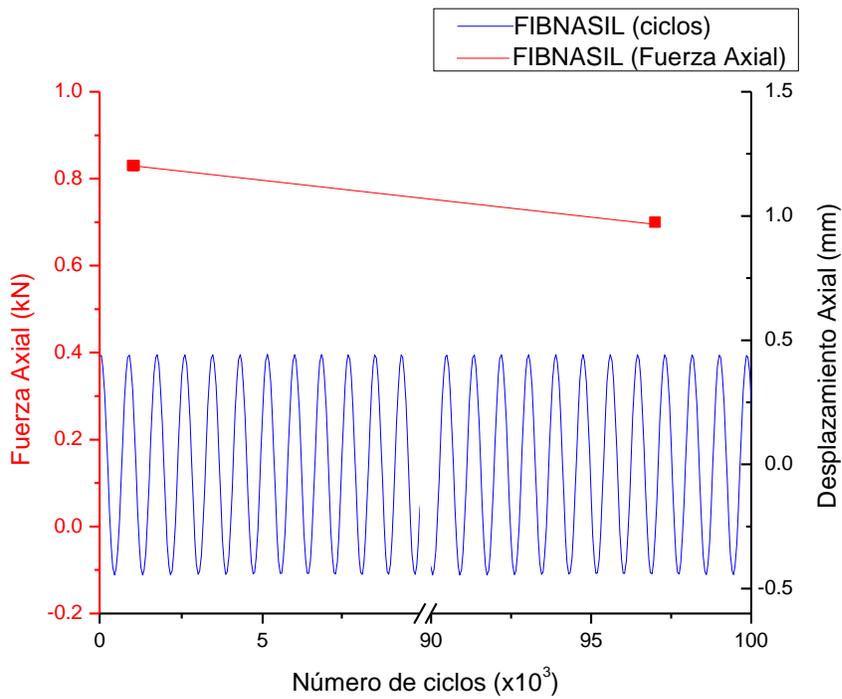
Las muestras compuestas FIB y FIBNA fatigadas a 6 Hz y 0.5 mm de amplitud, presentaron falla por fatiga total en un número de ciclos inferior a 1×10^4 . Los compuestos FIBNASIL, como se esperaba, mostraron un comportamiento de fatiga mejorado para 6 Hz, la falla ocurrió a los 5.6×10^4 ciclos. La fuerza axial inicial para cada ensayo fue de 0.8 kN, este parámetro se observó alcanzando 1.4×10^4 ciclos. En este punto, la fuerza axial en las muestras de FIB comenzó a disminuir; en FIBNA, el decremento se presentó en 1.8×10^4 ciclos, mientras que en las muestras de FIBNASIL, la fuerza axial disminuyó alrededor de 3.8×10^4 ciclos. Al final de los 10×10^4 ciclos, la fuerza axial registrada fue de 0.5 kN y 0.6 kN para las muestras FIB y FIBNA respectivamente y para las muestras FIBNASIL se mantuvo en 0.7 kN. La Figura 3.13 muestra la degradación de la rigidez en función del número de ciclos de los compuestos: FIB (a), FIBNA (b), FIBNASIL (c).



(a)



(b)



(c)

Figura. 3.13 Degradación de la resistencia y rigidez de los compuestos durante la aplicación de cargas cíclicas: (a) FIB, (b) FIBNA, (c) FIBNASIL.

3.6.2 Análisis de daños: fatiga mecánica de los compuestos.

Para conocer la capacidad de transferencia de carga presente en la interfase, las muestras previamente fatigadas (5×10^4 ciclos) fueron sometidas a esfuerzos cuasiestáticos para fracturarlas por completo. La degradación de las muestras sometidas a cargas cíclicas corresponde a una caída de sus propiedades mecánicas del orden del 20 %, incluso se refleja en las muestras sometidas a 5×10^4 ciclos (Tabla 3.8).

Tabla 3.8. Propiedades mecánicas de los compuestos de fibra corta de HDPE/henequén post-fatiga.

| Material | Módulo Elástico | Esfuerzo Max. | Deformación Max. | Carga Max. |
|-----------------|------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------|
| | MPa | MPa | % | N |
| FIB | 815.9±6.9 | 19.9±1.3 | 3.5±0.7 | 771.19±57.8 |
| FIBNA | 931.8±16.4 | 22.4±0.5 | 4.7±0.5 | 944.6±38.4 |
| FIBNASIL | 941.6±15.3 | 32.1±2.0 | 6.8±0.50 | 1207.1±41.3 |

Las probetas cuasiestáticas (sin fatiga) correspondientes a FIB, registraron un esfuerzo máximo (σ_{FIB}) de 22.2 ± 8.7 MPa y un Módulo Elástico (E_{FIB}) de 1059.4 ± 22.6 MPa frente a las probetas FIB similares sometidas a 5×10^4 ciclos que registraron un σ_{FIB} de 19.9 ± 1.3 MPa y E_{FIB} de 815.9 ± 6.9 MPa. Se nota una disminución de sus propiedades mecánicas entre un 20 y un 25% respectivamente. Por otro lado, FIBNA exhibió σ_{FIBNA} y E_{FIBNA} de 27.0 ± 2.4 MPa y 1191.0 ± 18.7 MPa respectivamente en modo cuasiestático mientras que en modo fatiga fue de 22.4 ± 0.4 MPa y 931.8 ± 16.4 MPa respectivamente. En esta formulación, la disminución fue del 15% en promedio. Finalmente, las muestras con tratamiento FIBNASIL, presentaron $\sigma_{FIBNASIL}$ de 34.6 ± 3.6 MPa, y $E_{FIBNASIL}$ de 1339.5 ± 64.2 MPa respectivamente antes de la fatiga; los valores después de la fatiga fueron 32.1 ± 2.0 MPa y 941.6 ± 15.3 MPa respectivamente. En esta formulación, la disminución fue del 15% en promedio.

Finalmente, las muestras con el tratamiento superficial FIBNASIL, presentaron un valor de σ_{FIBNASIL} de 34.63 ± 0.71 MPa, y E_{FIBNASIL} de 1130.2 ± 79.23 MPa respectivamente antes de la fatiga; los valores después de la fatiga fueron 32.15 ± 2.04 MPa y 941.55 ± 15.32 MPa respectivamente. En esta formulación, la disminución promedio fue del 16 % entre muestras con 0 ciclos versus muestras con 5×10^4 ciclos.

Esta comparación revela la influencia de la arquitectura de los compuestos, así como de los tratamientos superficiales y un comportamiento viscoelástico del material, lo que indica que, la aplicación de cargas cíclicas previas, induce daños estructurales en los sistemas fibra-matriz que disminuyen la calidad de la región interfacial del compuesto. Estos daños están relacionados con la pérdida de rigidez en la matriz y el daño interfacial, debido a la generación de esfuerzos por encima del punto de fluencia de la matriz. La Figura 3.14 muestra las curvas esfuerzo-deformación de las muestras para cada uno de los compuestos evaluados a 5×10^4 ciclos, las cuales no presentaron evidencia visual a nivel macroscópico de daño por fatiga mecánica, fractura de matriz o daño interfacial.

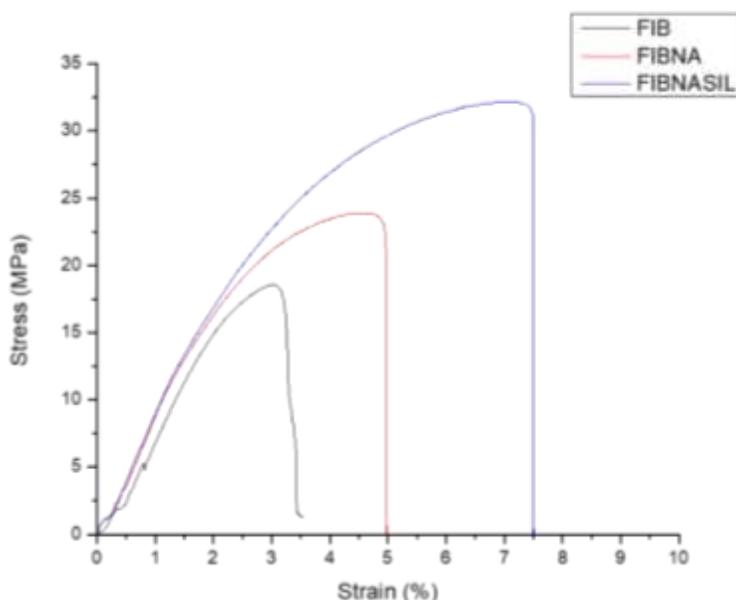


Figura 3.14. Curvas esfuerzo-deformación de compuestos sometidos previamente a carga cíclica: FIB, FIBNA, FIBNASIL.

3.7 Imágenes de microscopía de la superficie de fractura.

3.7.1 Superficies de fractura bajo cargas de tensión cuasiestática.

Las micrografías mostradas en la Figura 3.15 de las superficies de fractura de las muestras que fueron sometidas a esfuerzos de tensión axial, fueron tomadas con un microscopio óptico digital de 1600X modelo LSMX47003. En las imágenes se puede apreciar los mecanismos de fractura, en el caso de FIB y FIBNA se nota que predominó el desprendimiento interfacial fibra-matriz, y en el caso de FIBNASIL se aprecia la mejora en la adhesión fibra-matriz puesto que el mecanismo de falla predominante es desgarre de matriz y fractura de fibras.

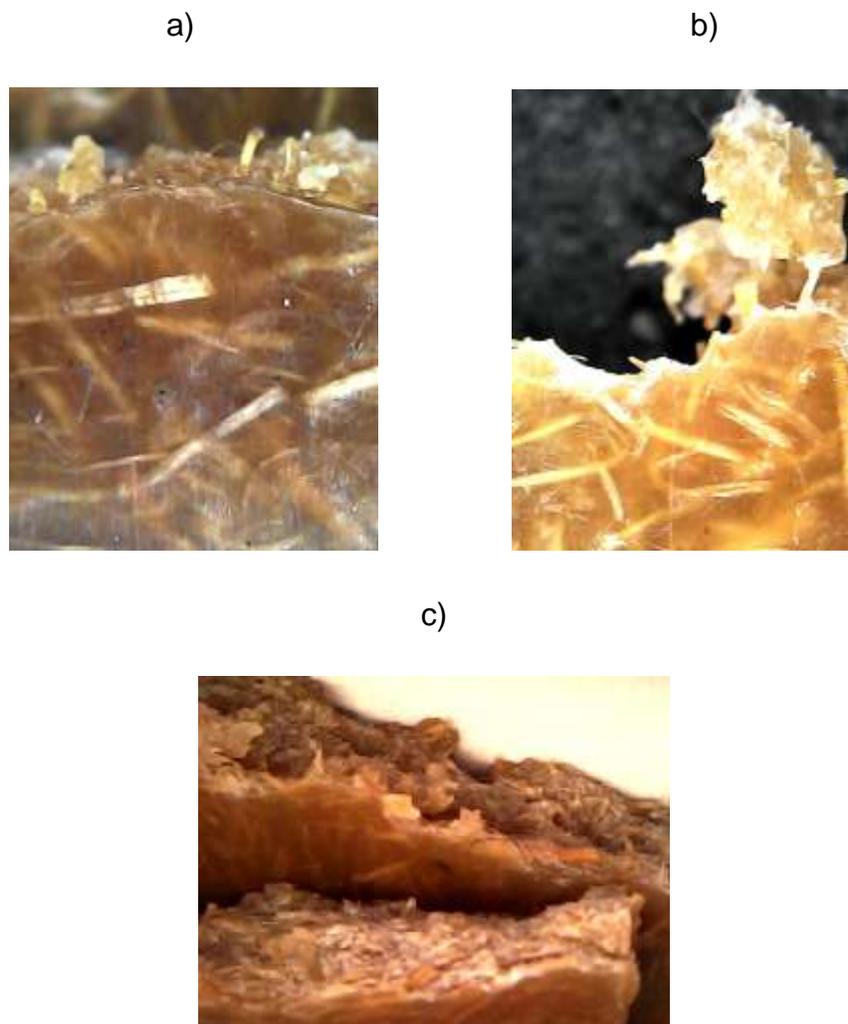


Figura 3.15 Micrografías superficies de fractura de muestras sometidas a tensión: a) FIB, b) FIBNA, c) FIBNASIL.

3.7.2 Superficies de fractura bajo cargas de tensión cíclica.

En las micrografías de la Figura 3.16, se muestra los mecanismos de fractura de una muestra sometida a cargas cíclicas son: agrietamiento de matriz, desprendimiento interfacial fibra-matriz, fractura de fibra, igual en los compuestos de unión mecánica fibra/matriz (FIB, FIBNA), se nota las fallas interfaciales, y para el caso de unión química (FIBNASIL) el fallo fue fractura de matriz en conjunto con fractura de fibras, traducido en la mejora en el mecanismo de unión interfacial. Como dato a destacar, la fractura total de las muestras se dio cuando se sometió la muestra 6 Hz de frecuencia, en contraste a 4 Hz, para las formulaciones FIBNA y FIBNASIL el fallo por fatiga se presentó el agrietamiento de la matriz, pero sin fracturarse totalmente.

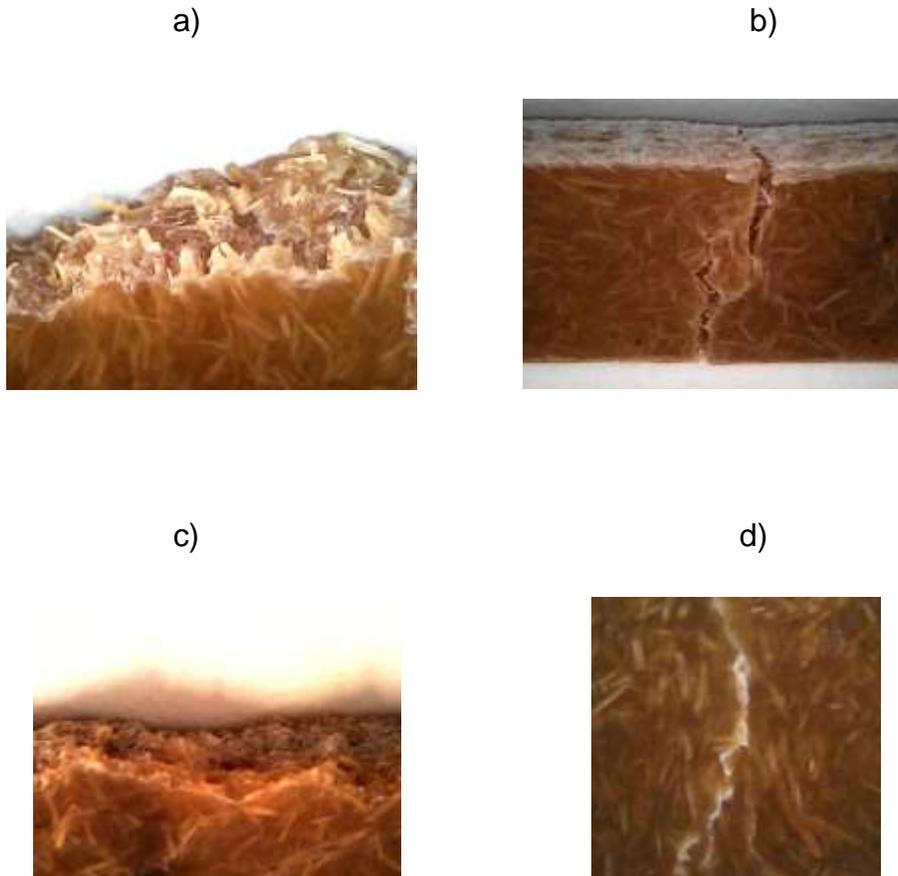


Figura 3.16 Micrografías superficies de fractura de muestras sometidas a tensión cíclica: a) FIB 4Hz, b) FIBNA 4Hz, c) FIBNASIL 6Hz d) FIBNASIL 4Hz.

3.7.3 Imágenes S.E.M. Superficies de fractura (Falla por tensión y falla por fatiga).

Se examinó el efecto de las modificaciones de la superficie de la fibra en la superficie de las muestras fracturadas por medio de SEM. La Figura 3.17 muestra las foto-micrografías representativas de superficies de fractura de muestras sometidas a esfuerzos de tensión, en las muestras fibras no tratadas (FIB), tratadas en solución acuosa de NaOH (FIBNA) y con agente de acoplamiento silano (FIBNASIL). La superficie de las fibras no tratadas (FIB) están completamente desprovistas del material matriz lo que es una clara indicación de una falla interfacial fibra-matriz seguido de la extracción de fibra de la matriz, además la matriz muestra un desgarramiento considerable. Las fibras sometidas al baño de solución acuosa alcalina muestran falla interfacial, menor fallo de extracción de fibra y falla masiva de fibras y matriz. El modo de falla observado en las fibras muestra falla en cortante lo que se atribuye a una mejor interacción con la matriz, pero aun así dicha interacción es por fricción y enclavamiento mecánico. En el caso de las fibras tratadas con silano, la superficie de falla indica una falla masiva de la matriz y las fibras, las cuales están completamente cubiertas con la matriz (Figura 3.17c) y no hay indicación de falla por extracción de fibra.

Los modos de falla para aclarar aún más la relación entre la adhesión fibra-matriz se discuten más en la Figura 3.18, en este caso muestra las superficies de fractura de muestras sometidas primero a esfuerzos de tensión cíclica durante 50,000 ciclos de tensión-tensión. Los especímenes FIB (Figura 3.18 a) no muestran rastros del material matriz alrededor de las fibras. Las muestras tratadas con NaOH (Figura 3.18 b) el modo de falla de la fibra incluso muestra que las microfibrillas de celulosa muestran poca adhesión con el polímero, e interacción por fricción. Cuando la fibra se trató con NaOH y el agente de acoplamiento, el modo de falla cambió a falla de la matriz y las fibras aún están retenidas por la matriz (Figura 3.18 c). También se notó una cantidad considerable de desgarramiento de fibras.

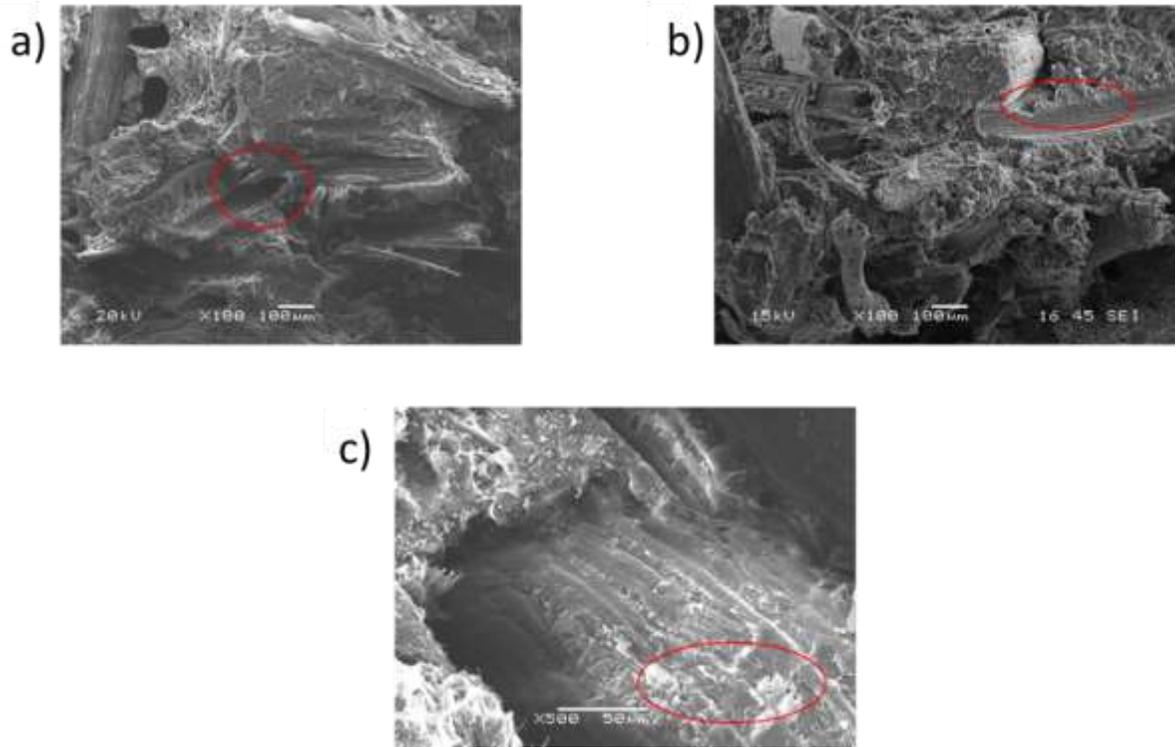


Figura 3.17 Micrografías de la superficie de fractura del compuesto sometido a esfuerzo de tensión:
a) FIB, b) FIBNA, c) FIBNASIL.

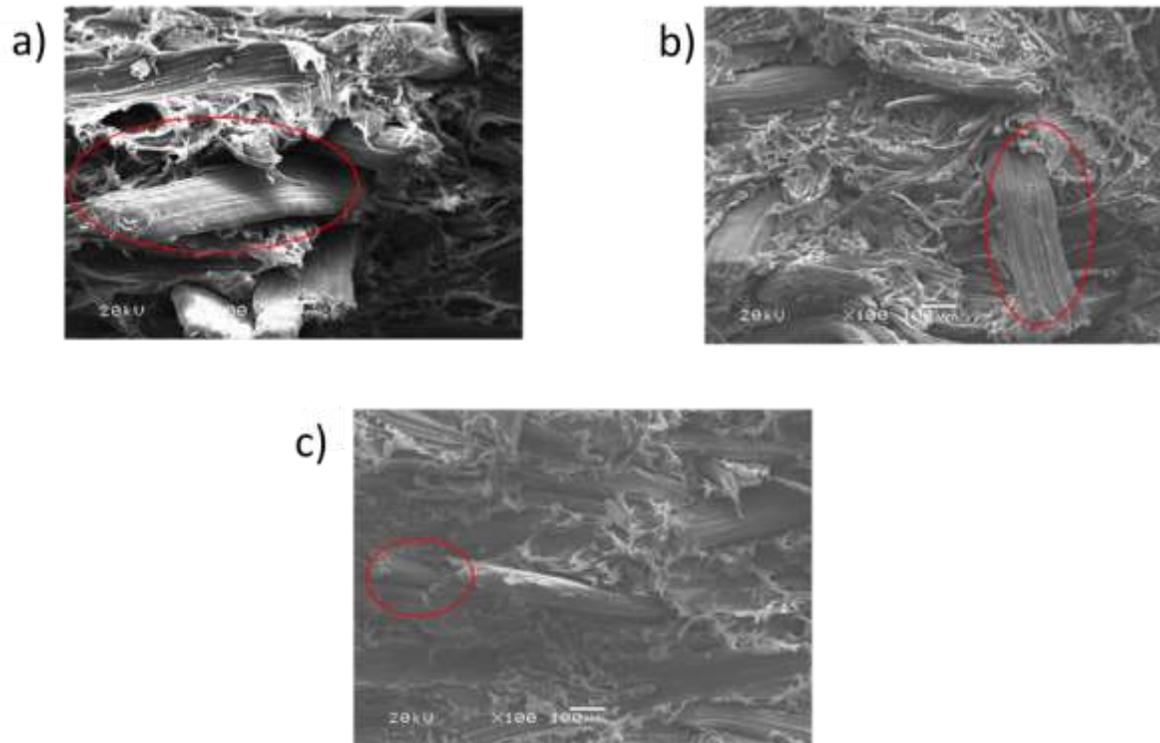


Figura 3.18 Micrografías de la superficie de fractura del compuesto sometido a fatiga: a) FIB, b) FIBNA, c) FIBNASIL.

CONCLUSIONES

Las interacciones fibra-matriz juegan un papel muy importante en el comportamiento de fractura en materiales compuestos reforzados con fibra. Los tratamientos alcalinos solo brindan interacciones de tipo enlace mecánico modificando las propiedades superficiales de la fibra para aumentar el área de contacto promoviendo la exposición de las microfibrillas de celulosa para mejorar la humectación e impregnación de la fibra. Por otro lado, un agente de acoplamiento tipo silano proporciona interacciones químicas a través de la formación de enlaces covalentes entre la superficie de la fibra y la matriz polimérica. Los resultados en las pruebas de esfuerzo mecánico indican que la resistencia interfacial aumentó un poco más del 30 % al cambiar la interacción mecánica a interacción química fibra/matriz. Se observaron claras diferencias, como efecto de la mejora de la interfase, en las micrografías obtenidas de las zonas fracturadas de los compuestos. Se observaron algunos sectores de falla de tipo friccional o pull-out en fibras sin tratamiento y aquellas tratadas en solución de NaOH. Por otro lado, se observaron fallas por desgarró y cizallamiento de la matriz en fibras tratadas con silano.

Se observó en el análisis ANOVA y la comparativa de medias por medio de la prueba de Tukey la variación en las propiedades mecánicas y la comparativa en las medias entre pares de medias correspondientes a los compuestos de fibras sin tratamiento y las tratadas con silano, se posicionan alejados de la media estadística del conjunto, y esto puede ser atribuido a la amplia diferencia entre los valores de resistencia mecánica a tensión analizados en experimentos previos.

Las señales acústicas; obtenidas de las pruebas Hsu-Nielsen las variaciones en los tiempos de llegada de las señales (Δt) originadas por la fractura de la mina de grafito y la velocidad de propagación de la onda acústica; el retardo en los tiempos de llegada de la señal se nota el incremento de manera significativa en el caso de los compuestos, y éstas diferencias van en incremento conforme se va modificando la superficie de las fibras y se nota que es proporcional al incremento del módulo elástico y la mejora en la región interfacial, lo cual se puede afirmar que al incrementar la densidad se origina un efecto de amortiguación molecular; se estima para las muestras con fibras funcionalizadas la Δt se incremente entre un 10% al 20%.

Durante el proceso de falla, la fisura se propaga perpendicularmente a la dirección de la carga generando diversos eventos mecánicos detectados por Emisión Acústica. Los mecanismos de fractura identificados durante la iniciación y el proceso del daño en el material son: aparición de microfallas principalmente en la región de la interfaz, sitios más débiles que provocan fricción y deslizamiento entre las fibras y la matriz. Dichos eventos emitieron ondas de baja energía observadas principalmente en muestras compuestas de FIBNA. Al eliminar algunos componentes (celulosa, hemicelulosas, lignina) de FIB; con el tratamiento alcalino, las interacciones mecánicas presentaron un ligero incremento con respecto a las de sin tratamiento y los mecanismos de falla observados FIB y FIBNA desprendimiento interfacial de las fibras. Por lo tanto, la mayoría de las señales correspondieron a microfisuras (señales de baja amplitud, corta duración), propagación de microfisuras (señales de mediana amplitud), fractura de fibras y matriz (señales de larga duración y alta amplitud). Finalmente, el compuesto FIBNASIL demostró que, al tener un tratamiento químico en la superficie de la fibra, se mejoran sustancialmente las interacciones de la interfase fibra/matriz. Las señales E.A. detectadas que exhiben mayor energía se atribuyen principalmente a la propagación significativa del agrietamiento de la matriz, la rotura de las fibras y el desarrollo de la fractura total del espécimen; la información obtenida con los datos de E. A., se conjuntó con las imágenes SEM de las superficies de fractura de los especímenes.

En las pruebas de fragmentación, empleando los dos sistemas de orientación de fibra transversal a la carga (S-FIBT) y longitudinal a la carga (S-FIBL) se pudo apreciar con mayor efectividad las características de los eventos de E. A., lo que llevó a obtener un mejor sistema de filtro de señales en base a las características como: Amplitud (dB), energía de liberación detectada (μV), diferencia de tiempos de arribo de la señal entre sensores (Δt). Eventos entre 40-50 decibeles se pueden clasificar como deformación de matriz, entre 50-60 decibeles falla de pull-out, y eventos mayores de 80 dB como fractura de matriz y fractura de fibras aquellos que registraron la mayor cantidad de energía.

Los tres sistemas (FIB, FIBNA, FIBNASIL) con fatiga mecánica previa al 3 % de deformación promedio sometidos hasta 5×10^4 ciclos, no presentaron fallas superficiales visibles generadas por fatiga, indicio de que la matriz se ve afectada internamente por la aplicación de ciclos de carga. La degradación de las muestras sometidas a cargas cíclicas corresponde a una caída de sus propiedades mecánicas del 20 %, lo que se puede atribuir a que las muestras sometidas a estos ciclos de carga tienen mayor probabilidad de haber sufrido daño interfacial inducido como fisuras, microfisuras, que promueve la pérdida interfacial a altos niveles de ciclos de carga. Lo anterior permite concluir que el sometimiento previo a fatiga mecánica afecta la transferencia de esfuerzos interfaciales. Los compuestos FIBNASIL mostraron un comportamiento mejorado bajo cargas cíclicas, incluso al aplicar una frecuencia de 6 Hz y 0.5 mm de amplitud mostraron una resistencia de hasta 5.6×10^4 ciclos, parámetros donde se presentó la falla por fatiga de las muestras. A diferencia de los sistemas FIB y FIBNA en las mismas condiciones, la falla por fatiga se produjo a menos de 1×10^4 ciclos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Herrera-Franco P.J., Valadez-González A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part B: engineering*, 36, 597-608, 2005.
- [2] Herrera-Franco P.J., Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc M. Development and characterization of a HDPE-sand-natural fiber composite. *Composites Part B*, 28, 331-343, 1997.
- [3] Herrera Franco P.J. Valadez González A. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35, 339-345. 2004.
- [4] May-Pat A., Valadez-Gonzalez A., Herrera-Franco P. J. Effect of fiber surface treatments on the essential work of fracture of HDPE-continuous henequen fiber-reinforced composites. *Polym. Test.* 32, 1114–1122, 2013.
- [5] Gassan J. A study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behaviour of natural fibre composites. *Compos A Appl Sci Manuf*, 33, 369-374, 2002.
- [6] Pérez-Pacheco E., Cauch-Cupul J., Rios-Soberanis C.R. Caracterización de los mecanismos de fractura de materiales compuestos empleando emisión acústica, 2008.
- [7] By Yu-Chen Gao, Yiu Wing Mai and Brian Cotterell. Fracture of fiber-reinforced materials. *Journal of applied Mathematics and physics*, 39, 550–57, 1988.
- [8] Silva FA, Chawla N, Filho RDT An experimental investigation of the fatigue behaviour of sisal fibres. *Mater Sci Eng A*, 516, 90-95, 2009.
- [9] T. Czigány, J. Marosfalvi, J. Karger-Kocsis. An acoustic emission study of the temperature-dependent fracture behaviour of polypropylene composites reinforced by continuous and discontinuous fiber mats. *Composites Science and Technology*, 60, 1203-1212, 2000.
- [10] Czigany T. Special manufacturing and characteristics of basalt fiber reinforced hybrid polypropylene composites: mechanical properties and acoustic emission study. *Compos Sci Technol*, 66, 3210-3220, 2006.
- [11] Monti A, El Mahi A, Jendli Z, Guillaumat L. Mechanical behavior and damage mechanisms analysis of a flax-fibre reinforced composite by acoustic emission. *Compos A Appl Sci Manuf Composites Part A*, 90, 100-110, 2016.

- [12] Monti A, El Mahi A, Jendli Z, Guillaumat L. Experimental and finite elements analysis of the vibration behaviour of a bio-based composite sandwich beam. *Composites Part B*, 110, 466-475, 2017.
- [13] De Vasconcellos Davi S., Touchard Fabienne, Chocinski-Arnault. Tension–tension fatigue behaviour of woven hemp fibre reinforced epoxy composite: A multi-instrumented damage analysis. *International Journal of Fatigue*. 59, 159–169, 2014.
- [14] Shah Darshil U. Damage in biocomposites: Stiffness evolution of aligned plant fibre composites during monotonic and cyclic fatigue loading. *Composites: Part A: Appl. Sci. and manuf.* 83, 160-168, 2016.
- [15] Mostafa Nawras H. Tensile and fatigue properties of Jute-Glass hybrid fibre reinforced epoxy composites. *Mater. Res. Express*. 6, 085102, 2019.
- [16] Bensadoun F., Vallons K.A.M, Lessard L.B., Van Vuure A.W. Fatigue behaviour assessment of flax-epoxy composites. *Composites: Part A: Appl. Sci & Manuf*, 82, 253-266, 2016.
- [17] Liang S., Gning Papa-Birame, Guillaumat L. Properties evolution of flax/epoxy composites under fatigue loading. *International Journal of fatigue* 63, 36-45, 2014.
- [18] Zafeiropoulod N. (2011) Interface engineering of natural fibers composites for maximum performance. Department of Materials Science and Engineering University of Ioannina, Woodhead Publishing, pp 3-38, 222-237, 289-329.
- [19] Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J.M., Olayo R., Herrera-Franco P.J. Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites, *Composites: Part B*, 30, 309–320, 1999.
- [20] Haggui M., Mahi A., Jendli Z., Akrouit A., Haddar M. Static and fatigue characterization of flax fiber reinforced thermoplastic composites by acoustic emission. *Applied Acoustics*, 147, 100-110, 2019.
- [21] De Rosa I., Santulli C., Sarasini F. Acoustic emission for monitoring the mechanical behaviour of natural fibre composites: *Compos A Appl Sci Manuf Composites Part A*, 40, 1456-1469, 2009.
- [22] Barre S., Benzeggagh M. On the use of acoustic emission to investigate damage mechanisms in glass-fibre-reinforced polypropylene, *Compos. Sci. Technol.*, 52, 369-376. 1994.
- [23] De Rosa I.M., Santulli C., Sarasini F. Natural fiber composites monitored by acoustic emission. *J. Acoustic Emission*, 26, 220-228, 2008.

- [24] Yanjun X., Callum A.S., Zefang X., Holger M., Carsten M. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites, *Compos A Appl Sci Manuf Composites Part A*, 41, 806-819, 2010.
- [25] Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J.M., Olayo R., Herrera-Franco P.J. Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent, *Composites Part B: engineering*, 30, 321-331, 1999.
- [26] Perez-Pacheco E., Cauch-Cupul J.I., Valadez-Gonzalez A., Herrera-Franco P.J. Effect of moisture absorption on the mechanical behavior of carbon fiber/epoxy matrix composites. *Journal of Materials Science*, 46, 6664–6672, 2011.
- [27] Ono K., *Calibration Methods of Acoustic Emission Sensors, Materials*. 1-38, 2016.
- [28] Mclaskey G.C., Glaser S.D. Acoustic Emission Sensor Calibration for Absolute Source Measurements, *J. Nondest. Eval.*, 31, 157–168, 2012.
- [29] Madarshahian R., Caicedo J.M., Soltangharaei V., Anay R., Ziehl P. Hsu-Nielsen source acoustic emission data on a concrete block, *Data in brief*, 23, 1-4, 2019.
- [30] Cazaurang-Martinez M.N., Herrera-Franco. P.H., Gonzalez-Chi P. Aguilar-Vega M. Physical and mechanical properties of henequen fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 749 – 756, 1991.
- [31] Ng Lin Feng Ng., Dhar Malingam, S. Jenal R., Mustafa Z., Subramonian S. A review of the tensile and fatigue responses of cellulosic fibre-reinforced polymer composites. *Mechanics of advanced materials and structures*, 27, 645-660. 2020.
- [32] Z. Hashin. Thermoelastic properties of fiber composites with imperfect interphase, *Mech Mater*, 333-348. 1990.
- [33] L.T. Dzral, The effect of polymeric matrix mechanical properties on the fiber-matrix interfacial shear strength. *Mater. Sci Eng. A*. 126, 289-293, 1990.
- [34] Hull Derek, *Materiales Compuestos*, Ed. Reverte, Barcelona España, 1987, p 1-3, 32,37,47-49,150, 205-212,230.
- [35] Igor Maria De Rosa, Carlo Santulli, Fabrizio Sarasini, *Natural fiber composites monitored by acoustic emisión*, 2008.
- [36] A.Belaadi, A. Bezazi, M. Maache, F. Scarpa. *Fatigue in sisal fiber reinforced polyester composites: hysteresis and energy dissipation*, 2014.
- [37] Nisitani H. Noguchi H. Kim YH. Evaluation of fatigue strenght of plain and notched specimens of short carbón-fibe reinforced polyetherretherketone in comparision with polyetherretherketone, 1992.

- [38] K. Miller Ronnie y McIntire Paul. "*Nondestructive Testing Handbook*", 2a ed., Vol. 5 Acoustic Emission Testing. ASNT
- [39] Czigany T, Poloskei K, Karger-Kocsis J. Fracture and failure behavior of basalt fiber mat-reinforced vinylester/epoxy resins as a function of resin composition and fiber surface treatment. *J Mater Sci*, 2005.
- [40] Ahmed Belaadi, Abderrezak Bezazi, Mostefa Bouchak, Fabrizio Scarpa. Tensile static and fatigue behaviour of sisal fibres. *Materials and desing*, 2012.
- [41] Jones R.M., *Mechanics of composite materials*, Mc Graw Hill, Kogakusha, Tokio, 1999.
- [42] Czigany T. Special manufacturing and characteristics of basalt fiber reinforced hybrid polypropylene composites: mechanical properties and acoustic emission study. *Compos Sci Technol*, 2006;
- [43] Ahmed Belaadi, Abderrezak Bezazi, Mostefa Bouchak, Fabrizio Scarpa. Tensile static and fatigue behaviour of sisal fibres. *Materials and desing*, 2012.
- [44] Seyyedvahid Mortazavian, Ali Fatemi. Fatigue of short fiber thermoplastic composites: A review of recent experimental results and analysis. *International Journal of Fatigue*, 2017.
- [45] D. Chung, *Composite Materials: science and applications (engineering materials and processes)*, 2nd ed.; Springer, New York, 2010, p315.
- [46] Miller R. McIntire PI., *Non-destructive Testing Handbook, Acoustic Emission Testing*. ASNT. 2a ed., Vol. 5., 2000.
- [47] *Standard Terminology for Non-destructive Examination*. E1316-99a. American Society of Testing and Materials.
- [48] Broek D. *Elementary engineering fracture mechanics 3^a ED*, Martinus Nijhoff publisher the hague, Boston, 1982, p 24-62, 288-295.
- [49] Joung-Man Park, Pyung-Gee Kim, Jung-Hoon Jang, Zuojia Wang, Byung-Sun Hwang, Kenneth Lawrence DeVries, *Interfacial evaluation and durability of modified Jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission*. USA, 2008.
- [50] B. Harris. *Fatigue in composites, science and technology of the fatigue response of fibre reinforced plastics*, Woodhead Publishing, 2003.
- [51] Y.C. Gao, L.M. Zhou, *Numerical analysis of interface fatigue of fiber reinforced composites*, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 30, 235-241, 1998.

- [52] Norma ASTM D-638 ASTM International, Estados Unidos Standar Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- [53] Norma ASTM D3479 ASTM International, Estados Unidos Standar Test Method for Tension-Tension Fatigue of Polymer Matrix Composite Materials.
- [54] A. Fotouh, J. Wolodko, M. Lipsett. Fatigue of natural fiber thermoplastic composites. Composites Part B. Canadá, 2014.
- [55] K. Reifsnider. Fatigue Behavior of composite materials International Journal of Fracture, Vol. 16, No. 6, 1980.
- [56] J. Bohse Composites Science and Technology, Volume 60, Issue 8, 2000, Pages 1213-1226.
- [57] Talreja R. Fatigue of composite materials: damage mechanisms and fatigue-life diagrams. Proc R Soc Lond A 1981;378(1775):461–75.
- [58] Fotouh A, Wolodko J. Fatigue behavior of natural fiber reinforced thermoplastic composites in dry and wet environments. In: Proceedings of International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE). Denver, Colorado, USA, Conference November 11–17, 2011.
- [59] Aziz Shaeifah H, Ansel Martin P. The effect of alkalization and fiber alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fiber composites: Part 1 – Polyester resin matrix. Compos Sci Technol; 64:1219–30, 2014.
- [60] Towo AN, Ansell MP. Fatigue of sisal fibre reinforced composites: Constant-life diagrams and hysteresis loop capture. Compos Sci Technol; 68:915–24, 2008.
- [61] Bezazi A, Scarpa F. Tensile fatigue of conventional and negative Poisson's ratio open cell PU foams. Inter J Fatigue; 31:488–94, 2009.
- [62] Bezazi A, Scarpa F. Mechanical behaviour of conventional and negative poisson's level thermoplastic polyurethane foams under compressive cyclic loading. Int J Fatigue;29:922–30, 2007.
- [63] Dunne R, Desai D, Sadiku R. A review of natural fibres, their sustainability and automotive applications. J Reinf Plast Compos;35:1–10, 2016.
- [64] Shah DU, Schubel PJ, Clifford MJ, Licence P. Fatigue life evaluation of aligned plant fibre composites through S-N curves and constant-life diagrams. Compos Sci Technol;74:139–49, 2013.
- [65] Asim Shahzad, D.H. Isaac. Fatigue properties of hemp and glass fiber composites. Polymer Composites;35:1926-1934, 2014.

- [66] Valadez Gonzalez Alex. Efecto del tratamiento superficial de fibras de henequén sobre la resistencia interfacial fibra - matriz y en las propiedades efectivas de materiales compuestos termoplásticos. Tesis Doctoral. 1999. 19-26.
- [67] Knockaert R, Doghri I, Marchal Y, Pardoën T, Delannay F, International Journal of Fracture; **81**(4): 383-399, 1996.
- [68] J.G. Williams, A. Pavan. Fracture of Polymers, Composites and Adhesives. 15,37,83,175,201,213, 2000.
- [69] ZiaMahboobHabibaBougherara. Fatigue of flax-epoxy and other plant fibre composites: Critical review and analysis, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing; Volume 109, P440-462, 2018.