



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
INTERFACIAL EN UN MATERIAL COMPUESTO
EPOXI/FIBRAS DE CARBONO Y NANOTUBOS
DE CARBONO SOMETIDO A CARGAS CÍCLICAS

Tesis que presenta

MARIO FERNANDO MUÑOZ VÉLEZ

En opción al título de

DOCTOR EN CIENCIAS

MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida Yucatán, Junio 2017



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Mario Fernando Muñoz Vélez titulado ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO INTERFACIAL EN UN MATERIAL COMPUESTO EPOXI/FIBRAS DE CARBONO Y NANOTUBOS DE CARBONO SOMETIDO A CARGAS CÍCLICAS fue realizado en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Pedro Jesús Herrera Franco, dentro de la opción de Doctorado, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente.

Dr. Manuel Martínez Estevez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 19 de junio de 2017

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con número (CVU/Becario): 491509/279459.

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

De igual forma agradezco al Dr. Alex Valadez González por su gran aporte en el desarrollo de este trabajo doctoral.

A los miembros del comité tutorial, la Dra. Claudia Guadalupe Espinoza Gonzáles y los Dres. Jorge Alonso Uribe Calderón, Narciso Acuña González, Carlos Rolando Ríos Soberanis y Emilio Pérez Pacheco, por sus aportes y comentarios que enriquecieron el producto de este trabajo de investigación.

Un sincero agradecimiento a los técnicos de laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), María Verónica Moreno Chulim, Javier Cauich Cupul, Silvia Andrade Canto y Hugo Joel Carrillo Escalante, por su apoyo y ayuda técnica en la realización de experimentos.

A Claudia Lorena Arias Sánchez por su incansable apoyo y que con su paciencia y amor se convirtió en pieza fundamental de la motivación para la realización de este proyecto profesional y personal.

Finalmente a mis padres Carlos Armando Muñoz Hoyos y Sara Eva Vélez Fernández, así como a mis hermanos Juan Diego Muñoz Vélez y Santiago Muñoz Vélez, quienes con su apoyo incondicional, motivaron a que el camino recorrido siempre sea visto con perseverancia y optimismo.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
ANTECEDENTES	7
1.1. Resinas epóxica	9
1.2. Fibras de Carbono	11
1.3. Nanotubos de carbono (CNTs)	12
1.4. Dispersión de nano-partículas	14
1.5. Influencia de la adhesión de CNTs en las propiedades interfaciales de compuestos de matriz polimérica fibroreforzados	15
1.6. Influencia de las cargas cíclicas sobre las propiedades interfaciales de compuestos de matriz polimérica fibroreforzados	21
1.6.1. Fatiga en los materiales	21
1.6.2. Fatiga en materiales compuestos de matriz polimérica fibroreforzados	24
1.6.2.1. <i>Efecto de los parámetros interfaciales sobre la respuesta a fatiga de compuesto</i>	26
1.6.2.2. <i>Efecto de la carga de fatiga en la interfase</i>	27
1.6.2.3. <i>Propiedades interfaciales de compuestos reforzados con fibras de carbono sometidos a cargas cíclicas</i>	29
HIPÓTESIS	31
OBJETIVOS	31
Objetivo general	31

Objetivos específicos	31
MATERIALES Y MÉTODOS	32
2.1. Materiales	32
2.1.1. Refuerzo - Fibra de carbono (HexTow® IM7)	32
2.1.2. Nano-refuerzo - Nanotubos de carbono	32
2.1.3. Matriz - Resina epóxica DER 331	32
2.2. Incorporación de nanotubos de carbono en la interfase fibra-matriz del compuesto	33
2.2.1. Tratamiento con polímeros catiónicos efectuado en los nanotubos de carbono	33
2.2.2. Modificación superficial de las fibras de carbono	34
2.2.3. Incorporación de los nanotubos de carbono en la superficie de la fibra de carbono	35
2.3. Fabricación de compuestos con monofilamento para ensayos de fragmentación estática y dinámica	36
2.4. Caracterización de la fibra de carbono y de los nanotubos de carbono modificados químicamente	37
2.4.1. Evaluación de la estabilidad de una suspensión y la química superficial de MWCNTs tratados con polímeros catiónicos	37
2.4.2. Evaluación físico-química de las fibras de carbono modificadas superficialmente	38
2.5. Caracterización de la incorporación de los nanotubos de carbono en la superficie de la fibra de carbono	38
2.6. Caracterización de la resistencia interfacial fibra-matriz	40
2.6.1. Técnica de fragmentación bajo cargas estáticas	40
2.6.2. Determinación del patrón de fractura interfacial mediante la técnica de la micro-gota.	42
2.7. Evaluación de las propiedades micromecánicas bajo condiciones de cargas cíclicas	43
ANÁLISIS Y RESULTADOS	47
3.1 Caracterización de la fibra de carbono y de los nanotubos de carbono modificados químicamente.	47
3.1.1. Evaluación espectroscópica de la modificación superficial de los MWCNTs	47

3.1.2. Análisis elemental de la superficie modificada de fibras de carbono, mediante XPS	49
3.1.3. Propiedades mecánicas a tensión de las fibras de carbono modificadas superficialmente	51
3.2. Análisis de la incorporación de nanotubos de carbono sobre la superficie de las fibras de carbono	53
3.2.1. Caracterización cualitativa mediante SEM	53
3.2.2. Ángulo de contacto entre la resina epóxica y las fibras de carbono con nanotubos de carbono en la superficie	54
3.3. Determinación de las propiedades interfaciales fibra-matriz del compuesto cuando es sometido a cargas estáticas	56
3.3.1. Estimación de la resistencia al cortante interfacial (<i>IFSS</i>)	56
3.4. Evaluación de las propiedades micromecánicas interfaciales bajo condiciones de cargas cíclicas	64
3.4.1. Efecto de la incorporación de nanotubos de carbono y la aplicación de cargas cíclicas sobre la integridad interfacial y eficiencia residual de transferencia de esfuerzos interfaciales	64
3.4.2. Efecto de la magnitud de deformación media aplicada bajo condiciones de fatiga mecánica sobre la eficiencia residual en la transferencia de esfuerzos interfaciales en compuestos monofilamento con y sin nanotubos de carbono en la interfase	71
CONCLUSIONES	76
BIBLIOGRAFÍA	80

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades de algunas fibras sintéticas usadas como refuerzo en materiales compuestos.	12
Tabla 2.1. Resumen del experimento Fragmentación-Fatiga.	44
Tabla 3.1. Composición química elemental de fibras de carbono sometidas a modificación superficial.	49
Tabla 3.2. Energía de enlace y porcentajes relativos con respecto a C 1s y su respectiva asignación.	50

LISTA DE FIGURAS

Figura A. Representación esquemática del depósito de nanotubos de carbono en la zona interfacial fibra-matriz.	5
Figura 1.1. a) Molécula de una resina epóxica típica y b) reacción epoxi-catalizador	10
Figura 1.2. Orientación preferencial de una capa de carbono a lo largo de la fibra	11
Figura 1.3. Representación esquemática de la fatiga con esfuerzos a) alternantes y b) repetidos.	22
Figura 1.4. Curva S-N (Amplitud de esfuerzos vs número de ciclos hasta la fractura) que describe el desempeño a la fatiga.	23
Figura 1.5. Degradación de la resistencia y rigidez de un compuesto durante la aplicación de cargas dinámicas.	25
Figura 2.1. Representación esquemática de la reacción química entre la molécula del PEI y los MWCNTs oxidados.	34
Figura 2.2. Representación esquemática del proceso de incorporación de MWCNTs en la superficie de la fibra de carbono mediante PEI.	36
Figura 2.3. Representación esquemática de a) geometría y b) moldeo de probeta para ensayos de fragmentación.	37
Figura 2.4. a) Perfil numérico en Matlab, b) Imagen tomada a 100X y c) representación esquemática de una gota de resina epóxica depositada sobre fibra de carbono.	39
Figura 2.5. Propiedades mecánicas de resina epóxica y fibra de carbono, representación esquemática de parámetros de ensayo de fragmentación-fatiga.	43
Figura 2.6. Representación esquemática del daño interfacial ocurrido a) inmediatamente después de la fractura de la fibra y b) luego de propagado el daño interfacial.	45
Figura 3.1. Espectros XPS para a) MWCNTs prístinos, b) MWCNTs-PEI, c) alta resolución MWCNTs prístinos, señal C 1s, d) alta resolución MWCNTs-PEI, señal C 1s y e) alta resolución MWCNTs-PEI, señal N 1s.	47

Figura 3.2. Espectros XPS para a) Fibra SS, b) alta resolución Fibra SS, señal C 1s, c) Fibra Ox, d) alta resolución Fibra Ox, señal C 1s, e) Fibra PRE y f) alta resolución Fibra PRE, señal C 1s.	50
Figura 3.3. Propiedades mecánicas a tensión de la fibra de carbono con y sin modificación química superficial (Long. de ensayo 25.4).	52
Figura 3.4. Micrografías de SEM (10000X) de a) Fibra SS, b) Fibra PRE y c) Fibra PRE-CNT.	53
Figura 3.5. Captura de gota de resina epóxica depositada sobre una fibra de carbono. Detalle de la zona de estimación del ángulo de contacto.	54
Figura 3.6. Gráfico L vs K de Yamaki y Katayama. Ángulo de contacto de las fibras de carbono con y sin MWCNTs.	55
Figura 3.7. Distribución de l/d para cada uno de los sistemas fibra-matriz evaluados.	56
Figura 3.8. Resistencia al cortante interfacial (IFSS) de los sistemas fibra-matriz con y sin MWCNTs.	57
Figura 3.9. Representación esquemática de las interacciones interfaciales en los sistemas fibra-matriz con fibra a) SS, b) PRE, c) PRE-CNT.	58
Figura 3.10. Patrones de esfuerzo fotoelastico obtenidos después de la fragmentación total de la fibra, en a) Fibra SS, b) Fibra PRE y c) Fibra PRE-CNT.	60
Figura 3.11. Representación esquemática de los patrones de esfuerzo fotoelastico. a) Fibra SS, b) Fibra PRE y c) Fibra PRE-CNT.	61
Figura 3.12. Micrografías SEM en zona de desprendimiento interfacial fibra-matriz, posterior a la extracción de una micro-gota depositada sobre a) Fibra SS, b) Fibra PRE y c) Fibra PRE-CNT.	62
Figura 3.13. Relación l/d y longitud de daño interfacial normalizada con el diámetro de la fibra (DI) en función del número de ciclos para sistemas con Fibras PRE y PRE-CNT fragmentadas bajo fatiga mecánica con una deformación media de 3.9 %.	65
Figura 3.14. Módulo de perdida y tangente delta determinados a 35 y 55 kPa mediante DMA de la resina epóxica usada como matriz.	67
Figura 3.15. Comparación de la relación l/d y longitud de daño interfacial/diámetro de la fibra (DI) en función del número de ciclos para sistemas con Fibras PRE y PRE-	

CNT durante fatiga mecánica (DFM) y después de fragmentación bajo cargas cuasi-estáticas (DCE). 69

Figura 3.16. Resistencia al cortante interfacial residual y longitud de daño interfacial/diámetro de la fibra (DI) en función del número de ciclos, para muestras con y sin MWCNTs evaluadas a fatiga mecánica con deformación media aplicada de 2.0 y 3.9 %, y posterior deformación al 10 % bajo condiciones de carga cuasi-estática (DCE). 72

Figura 3.17. Patrones de fotoelasticidad obtenidos en sistemas fibra-matriz sometidos a fatiga mecánica hasta 0.1×10^4 y 25×10^4 ciclos de carga y posterior fragmentación bajo condiciones de carga cuasi-estática hasta el 10 % de deformación. 74

RESUMEN

Se realizó la incorporación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, por sus siglas en inglés) previamente tratados con polímeros catiónicos, sobre la superficie de fibras de carbono oxidadas y pre-impregnadas con resina epóxica, con el fin de evaluar el efecto producido por la incorporación de nanotubos de carbono en la interfase de un material compuesto de matriz epóxica reforzado con fibras de carbono, sobre las propiedades interfaciales evaluadas bajo condiciones de carga estática y dinámica. Las propiedades de las fibras de carbono modificadas químicamente fueron evaluadas desde la perspectiva química, mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y desde la mecánica evaluando las propiedades a tensión de las mismas; donde se pudo corroborar que los tratamientos químicos superficiales promovieron la formación de grupos funcionales como ácidos carboxílicos y grupos epóxido; mientras que la resistencia y el módulo de elasticidad a tensión disminuyeron en 4.26 y 11.17 % respectivamente. Posterior a la incorporación de los nanotubos de carbono en la superficie de las fibras, se evaluó el efecto producido en las propiedades superficiales por la presencia de éstos mediante la estimación del ángulo de contacto; fue posible confirmar un aumento en la capacidad de la fibra para ser mojada por la resina epóxica. El efecto producido por la presencia de los nanotubos de carbono en la interfase fibra-matriz sobre las propiedades micromecánicas del compuesto se evaluó mediante la técnica de fragmentación de una sola fibra bajo condiciones de carga estática y dinámica. Se determinó un incremento en la resistencia al cortante interfacial (*IFSS*, por sus siglas en inglés) de 27.49 % con respecto a los sistemas sin nanotubos de carbono, debido a un aumento en la adherencia fibra-matriz por un aparente aumento del módulo de elasticidad en la zona interfacial, causada por la presencia de nanotubos de carbono. Por su parte, la fatiga mecánica generó una disminución en las propiedades mecánicas de la matriz, fragmentación prematura de la fibra de carbono y daño interfacial, lo que condujo a una disminución en la capacidad de transferencia de cargas entre la matriz y la fibra para todos los sistemas evaluados. La incorporación de nanotubos de carbono en la interfase disminuyó los efectos generados por la aplicación de cargas cíclicas, principalmente la propagación del daño interfacial.

ABSTRACT

Multiwall carbon nanotubes previously treated with a cationic polymer were incorporated on the surface of the oxidized and epoxy resin pre-impregnated carbon fibers. The effect of the incorporation of MWCNTs in the fiber-matrix interface of a composite with epoxy resin matrix and a carbon-fiber reinforcement on the stress-transfer interfacial properties under static and dynamic conditions, was evaluated. The properties of the modified carbon fibers were evaluated from both, chemical perspective by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) where the formation of functional groups like carboxylic acids and epoxide groups by the chemical surface treatments, was corroborated; from the mechanical perspective, the tensile properties were determined and it was determined that the resistance and young's modulus decreased in 4.26 and 11.17 %, respectively. After incorporation of the MWCNTs on the fiber surface, the effect on the surface properties was evaluated using an approach of contact angle estimation. An increase of the wettability of the fiber by epoxy resin was confirmed. The influence of the presence of MWCNTs in the fiber-matrix interface on the micromechanical properties was evaluated by single fiber fragmentation test under both, static and dynamic conditions. An increase in the interfacial shear strength (*IFSS*) with respect to the system without carbon nanotubes of approximately 27.49 % was determined, because of the MWCNTs presence. This increment is attributed to an increment in the fiber-matrix adhesion by an apparent increase in the Young's modulus of the interfacial zone. On other hand, mechanical fatigue generated a decrease in the mechanical properties of the matrix, early carbon fiber fragmentation and interfacial damage, which led to decrease in the load transfer capacity between matrix and fiber in all the fiber surface conditions evaluated. The incorporation of MWCNTs in the interfase minimized the effects by the cyclic loads application, mainly the interfacial damage propagation.

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos fibroreforzados de matriz polimérica han sido usados principalmente en la industria naval, aeroespacial, automotriz y en la fabricación de artículos deportivos; ésto es debido a que son materiales con excelentes propiedades como alta resistencia a la tensión en función de la densidad del material, rigidez y resistencia a la fatiga, además de baja densidad. Las propiedades mecánicas de este tipo de compuestos dependen de las propiedades de cada uno de los componentes, la orientación de las fibras y de la calidad interfacial entre la fibra y la matriz; ésta última está determinada por las interacciones entre las estructuras moleculares presentes en la interfase [1–3]. Sin embargo, en materiales compuestos como los laminados, se exige un continuo desarrollo de las propiedades que dependen directamente de la calidad de la adhesión interfacial fibra-matriz; como la resistencia a la compresión en sentido axial a la orientación de las fibras, resistencia interlaminar y tenacidad a la fractura [4].

Para responder a las necesidades estructurales anteriormente mencionadas, se han desarrollado diferentes estrategias para incrementar la adhesión interfacial fibra-matriz; algunas de éstas implican la modificación superficial de las fibras, por ejemplo: tratamientos de oxidación, que permiten la generación de grupos funcionales, remoción de la capa débil de la fibra producida durante su fabricación e incrementar la rugosidad y el área superficial [5–7]; modificación con agentes de acoplamiento de tipo silano, los cuales poseen grupos orgánico-funcionales que pueden reaccionar con los polímeros mejorando las interacciones fibra-matriz [8]; y el tratamiento denominado “pre-impregnado” o “*sizing*”, en el que se aplica un pequeño recubrimiento polimérico a las fibras, que permite producir una región interfacial con propiedades diferentes al resto de la matriz. Con la aplicación de un *sizing* epóxico es posible obtener una interfase con alto módulo elástico y baja tenacidad a la fractura, debido a que la relación estequiométrica entre la resina epóxica y el endurecedor tiende a disminuir (mayor grado de entrecruzamiento) en la zona interfacial; ésto genera un incremento en el esfuerzo cortante transferido a la fibra, lo que permite que las grietas resultantes de la aplicación de cargas y fractura de la fibra, se

propaguen hacia la matriz y la falla no se propague sobre la interfase. Además que con estos tratamientos es posible cambiar la energía superficial, incrementando la mojabilidad de la fibra con la matriz polimérica [6, 9].

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; de aquí el interés de modificar las propiedades interfaciales con el fin de incrementar la resistencia a la fatiga mecánica; para esto, algunas investigaciones han sugerido la incorporación de nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en Inglés) en la interfase de los materiales compuestos. Este interés se debe a que los CNTs cuentan con propiedades excepcionales tales como, alto módulo elástico y resistencia a la tensión, alta flexibilidad, baja densidad y un coeficiente de expansión térmica despreciable (Más detalles de las propiedades de los CNTs son presentados en el capítulo 1, sección 1.3) [10–12]. Además, los CNTs por encontrarse en la nano-escala, presentan gran área superficial, lo que en materiales compuestos implica mayor área interfacial, dándoles la capacidad de transferir esfuerzos masivos [13]. Sin embargo, para que los CNTs presenten un papel importante como material de refuerzo en los compuestos es necesario optimizar simultáneamente cuatro parámetros estructurales: I) relación de aspecto de los CNTs, II) grado de dispersión, III) distribución de los CNTs en el compuesto, y IV) adhesión interfacial CNTs-polímero [14].

En la búsqueda de optimizar estos parámetros, se han reportado diferentes métodos para depositar los CNTs en las superficies de las fibras de carbono. Entre los más comunes se encuentra la síntesis directa de los CNTs sobre la superficie de la fibra de carbono, mediante la técnica de deposición química de vapor. Aunque este método permite un mayor control de la dispersión, distribución, orientación y relación de aspecto de los CNTs, suele generar daño estructural en la fibra de carbono debido a las altas temperaturas usadas en el proceso. Además, su aplicación a escala industrial ha sido fuertemente cuestionada, debido a que el proceso está limitado por las dimensiones del horno [13, 15]. Otra de las técnicas propuestas en la literatura es la electroforesis, la cual se basa en la capacidad de los CNTs para responder a un campo eléctrico. Algunos autores han reportado la obtención de

depósitos de CNTs de forma uniforme en la superficie de fibras, mediante la aplicación de un potencial de carga en el sistema que permite que los CNTs con carga negativa (previo tratamiento de oxidación), migren hacia la fibra de carbono con carga positiva. Sin embargo, al igual que el CVD, la electroforesis presenta limitaciones para su producción a gran escala, debido a que este proceso es básicamente un proceso de producción por lotes [15, 16].

Teniendo en cuenta lo anterior y que la fatiga mecánica se ha convertido en una de las razones principales de la falla de muchos materiales estructurales, incluyendo a los compuestos fibro-reforzados [17], en esta investigación se realizó el estudio del comportamiento interfacial bajo condiciones de cargas estáticas y cíclicas de un material compuesto de matriz epoxi reforzado con fibras de carbono, al cual se le incorporaron nanotubos de carbono en la interfase fibra-matriz (Figura A). Inicialmente, los MWCNTs y las fibras de carbono, fueron modificados superficialmente y posteriormente evaluados desde la química superficial con el fin de corroborar las propiedades superficiales necesarias para una buena interacción química entre las fases del compuesto. Posteriormente, los MWCNTs son depositados en la superficie de la fibra de carbono previamente modificada con un pre-impregnado epóxico. El depósito de nanotubos de carbono fue corroborado mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido.

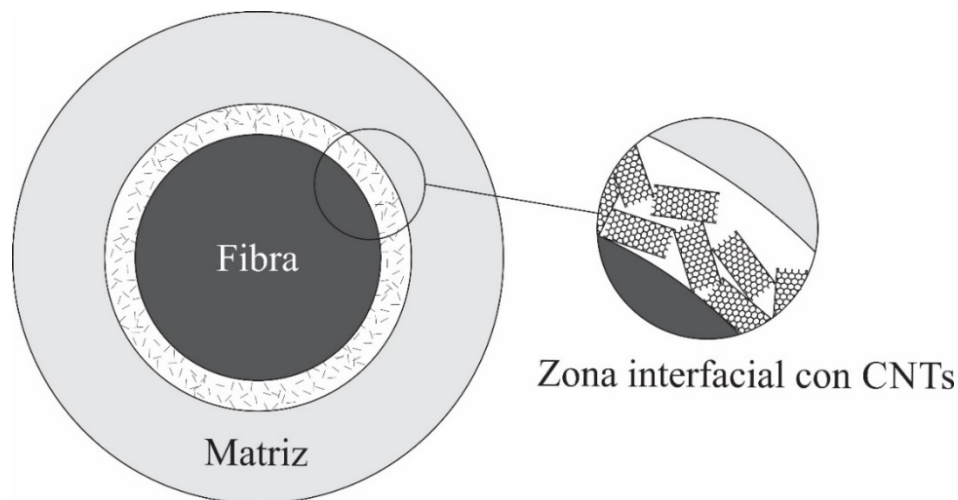


Figura 1. Representación esquemática del depósito de nanotubos de carbono en la zona interfacial fibra-matriz.

Una vez fabricadas las muestras con fibras de carbono modificadas superficialmente con MWCNTs, se evaluó el efecto producido por el tratamiento de pre-impregnado y la incorporación de MWCNTs en las propiedades interfaciales fibra-matriz. Para esto se llevaron a cabo pruebas de fragmentación de una sola fibra bajo condiciones de carga cuasi-estática, donde se estimó la resistencia al cortante interfacial (*IFSS*, por sus siglas en Inglés) y se realizó un análisis de los patrones de birrefringencia observados para cada uno de los casos en estudio.

Finalmente, se realizaron ensayos de fragmentación de una sola fibra bajo condiciones de cargas cíclicas de tipo tensión-tensión con dos niveles de deformación media (2.0 y 3.9 %), con el fin de evaluar las propiedades de la interface fibra-matriz y el efecto de la incorporación de MWCNTs y la magnitud de la deformación media aplicada en dichas propiedades interfaciales. Cada uno de los ensayos a fatiga mecánica se realizó hasta 0.1×10^4 , 1×10^4 , 10×10^4 y 25×10^4 ciclos de carga. Ésto permitió determinar la influencia del número de ciclos de carga aplicada sobre la calidad interfacial fibra-matriz y los mecanismos de daño presentes durante el proceso de fatiga mecánica. Luego, la integridad interfacial de las muestras previamente fatigadas fueron nuevamente cargadas utilizando la técnica de fragmentación de una sola fibra bajo condiciones de carga cuasi-estática. Ésto permitió evaluar la capacidad de cada sistema fibra-matriz para seguir transfiriendo esfuerzos interfaciales después de haber sido sometidas a fatiga mecánica. A dicha capacidad se le llamó eficiencia residual de transferencia de esfuerzos interfaciales; aquí se analizó la relación l/d , la resistencia residual al cortante interfacial y la magnitud de la extensión del daño interfacial, como parámetros indicadores del efecto producido por la aplicación previa de fatiga mecánica en los sistemas fibra-matriz evaluados.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

Durante los últimos años se ha visto un aumento en el interés de algunos sectores industriales por el desarrollo de los materiales llamados “materiales avanzados de ingeniería”. Esto ha permitido una considerable evolución de los materiales compuestos avanzados de matriz polimérica con propiedades específicas significativamente altas. Estos materiales compuestos avanzados se encuentran conformados por una matriz polimérica y por un refuerzo de fibras continuas, permitiendo así, que la matriz adquiriera un alto módulo elástico, alta resistencia y baja densidad. Por esta razón, este tipo de materiales son de gran importancia en la industria aeronáutica, aeroespacial, transporte y construcción [18]. No obstante, estos materiales son propensos a sufrir daños micro-estructurales, como el desprendimiento interfacial fibra-matriz, agrietamiento de la matriz, ruptura de fibras y delaminación. Estos daños generados a micro-escala producen serias consecuencias en la durabilidad y desempeño del compuesto avanzado [19]. Asimismo, se ha visto la necesidad de mejorar la resistencia a la tensión y a compresión en la dirección de la fibra, la resistencia interlaminar y la tenacidad.

Con el propósito de mejorar el desempeño de los materiales compuestos avanzados, especialmente bajo las condiciones de carga mencionadas anteriormente, se han realizado, investigaciones recientes que han encontrado un foco de desarrollo al reforzar polímeros con materiales a nanoescala como los nanotubos, hojuelas y nanofibras, todos con importantes propiedades mecánicas [20]. Sin embargo, los resultados obtenidos por los investigadores hasta la presente fecha han sido insuficientes, si son comparados con el desempeño de los materiales compuestos avanzados reforzados con fibras continuas de alto rendimiento. Algunas de las razones que impiden el desempeño de estos materiales son: deficiente dispersión del relleno, inadecuada alineación del nano-refuerzo en una dirección preferencial, baja fracción de volumen del nano-refuerzo, concentración de esfuerzos en los extremos del nanotubo y una pobre adhesión interfacial nanorefuerto-matriz que impide una correcta transferencia de cargas entre las fases del compuesto. Por otra parte, aunque se han observado que pequeñas cantidades de nanorefuerto ofrecen mejoras en las

propiedades del material polimérico, estas cantidades se encuentran por debajo de un valor crítico de mezcla, que por lo general es menor al 4 % en peso; esto debido a que por encima de este valor se hace complejo evitar las aglomeraciones del nanorefuerzo, además de presentarse un incremento importante en la viscosidad del polímero; es por esto que en la actualidad es cuasi-imposible la obtención de materiales compuestos con contenidos de nanorefuerzo, similares a los usados en compuestos tradicionalmente fibroreforzados [12, 21, 22].

Algunos investigadores, al observar la necesidad de incrementar las propiedades de los materiales avanzados y la complejidad de usar importantes cantidades de nanorefuerzo en materiales poliméricos que permitan un aumento significativo en el desempeño de dichos materiales, han propuesto diferentes métodos que consisten en emplear materiales a nanoescala como relleno, dentro de un compuesto de matriz polimérica fibroreforzado. Esto es debido a que los nanorefuerzos o nanopartículas cuentan con alta área superficial específica, que promueve una transferencia de esfuerzos masivos entre las fases del compuesto, con una pequeña adición de nano-material, que podría conducir a un material con mejores propiedades y una importante tenacidad a la fractura [13, 14]. Sin embargo, para que un material que cuenta con nano-refuerzo sea de alto rendimiento es importante que cumpla los siguientes parámetros simultáneamente optimizados: I) relación de aspecto del nano-refuerzo, II) dispersión del nano-refuerzo en el compuesto (evitar aglomeraciones), III) distribución del nano-refuerzo en el material (alineación u orientación determinada) y IV) adhesión interfacial entre el polímero y la nano-partícula [13].

Algunos de los métodos propuestos para la incorporación de nano-materiales en los compuestos avanzados convencionales se centran en la dispersión del nano-refuerzo en la matriz polimérica, buscando mejorar propiedades como la resistencia a la compresión en dirección axial a la carga aplicada, restringiendo el pandeo de las fibras por medio del nano-refuerzo, de igual forma incrementar la resistencia a la tensión, módulo al cortante del polímero y tenacidad a la fractura [15]. Mientras que otros autores proponen depositar el nano-refuerzo directamente sobre las fibras, con el fin de evitar el difícil proceso de

distribución del nano-refuerzo en la matriz y poder tener un mejor control de la orientación del mismo, además de promover la adhesión interfacial entre las fases del compuesto [23]. Este trabajo está enfocado al estudio y análisis del comportamiento interfacial en un material compuesto de epoxi/fibras de carbono y nanotubos de carbono sometido a cargas cíclicas, donde los nanotubos de carbono se disponen en el compuesto sobre la superficie de las fibras de carbono.

Por otra parte, se estudió el comportamiento a fatiga de la región interfacial de dicho material compuesto debido a que, la fatiga es una de los principales causas de falla de muchos materiales estructurales, incluyendo a los materiales compuestos avanzados [24]. Cuando el material es sometido a cargas cíclicas, éstos presentan una degradación gradual de su desempeño mecánico debido a la acumulación de daño. La naturaleza del daño lleva a la formación de diferentes niveles de deterioro, como agrietamiento de la matriz, desprendimiento interfacial, ruptura de fibras o combinación de ellas [25]. Debido a la complejidad de los modos de falla atribuidos a la fatiga mecánica, es de suma importancia el lograr un mejor entendimiento, así como su prevención.

A continuación se presentan algunos aspectos importantes que se tuvieron en cuenta para el desarrollo de esta investigación.

1.1. Resinas epóxica

Las resinas epóxicas que se encuentran formadas por moléculas con al menos dos grupos reactivos epoxi (Figura 1.1), son la clase de resinas termoestables más importante en aplicaciones de ingeniería, debido a que éstas cuentan con una alta resistencia a la tensión, rigidez, baja contracción durante el curado y son resistentes a ataques químicos y a la corrosión [26]. Además, cuentan con un bajo peso molecular antes de ser curadas y en estado líquido, presentan una alta movilidad molecular la cual es importante durante el proceso de fabricación del compuesto, debido a que ayuda a la resina a permear

Los catalizadores o agentes de entrecruzamiento son usados para entrecruzar los epóxidos. Para obtener una estructura completamente entrecruzada es necesario añadir las cantidades necesarias de catalizador para que el número de sitios de entrecruzamiento proporcionados por el catalizador sea equivalente al número de grupos epóxido presentes en la reacción. Los más comunes son los catalizadores de aminas [27]. Algunas resinas epóxicas son formuladas para entrecruzar a temperatura ambiente, pero la mayoría de las resinas epóxicas usadas en materiales compuestos requieren un incremento de la temperatura para iniciar el proceso de entrecruzamiento [28].

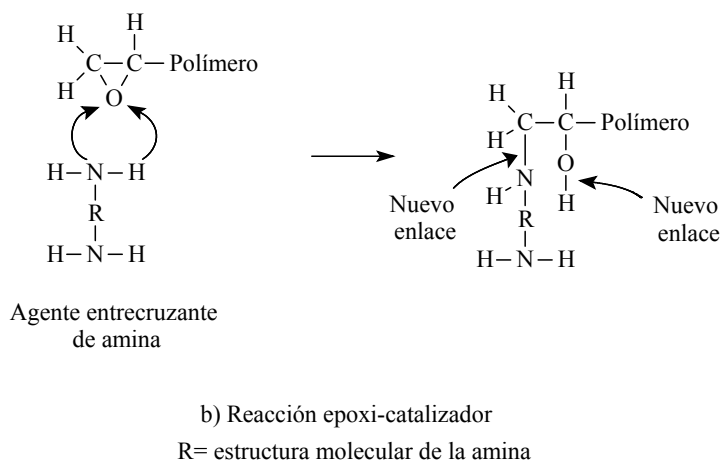


Figura 1. 1. a) Molécula de una resina epóxica típica y b) reacción epoxi-catalizador [29].

Por otra parte, la tenacidad a la fractura de las resinas epóxicas depende de la longitud de la cadena polimérica entre los grupos epóxidos; cadenas más largas (peso molecular más alto) dará como resultado polímeros más tenaces. Sin embargo, las resinas epóxicas con cadenas

poliméricas largas, presentan menor módulo de elasticidad y menor resistencia a la fractura a tensión que aquellas con cadenas poliméricas cortas [27].

1.2. Fibras de Carbono

Las fibras de carbono son importantes como refuerzo de los materiales compuestos debido a que estas cuentan con alta resistencia a la tensión, alto módulo de elasticidad y una baja densidad, además de una alta conductividad eléctrica. Estas fibras pertenecen a la familia del grafito, que tiene una estructura cristalina en capas (grafeno) de forma apilada en secuencia. La unión entre las capas de grafeno se da mediante fuerzas de van der Waals, permitiendo el fácil deslizamiento de las capas entre ellas [30]. Sin embargo, las fibras de carbono después de su procesamiento de fabricación (carbonización o pirolisis) ya no son cristalinas, debido a que se pierde la secuencia de apilamiento del grafito, su extensión y su paralelismo. No obstante, es posible obtener fibras de carbono cristalinas si posterior a la carbonización, se aplica un proceso de grafitización. A pesar de que las capas de grafeno pierden su forma plana debido al proceso de carbonización, una fibra de carbono tiene sus capas preferentemente alineadas de forma paralela a su eje, tal como se muestra en la Figura 1.2. Es importante tener en cuenta que las propiedades de una fibra de carbono en dirección axial son mayores que las obtenidas en dirección transversal al eje de la fibra [4].

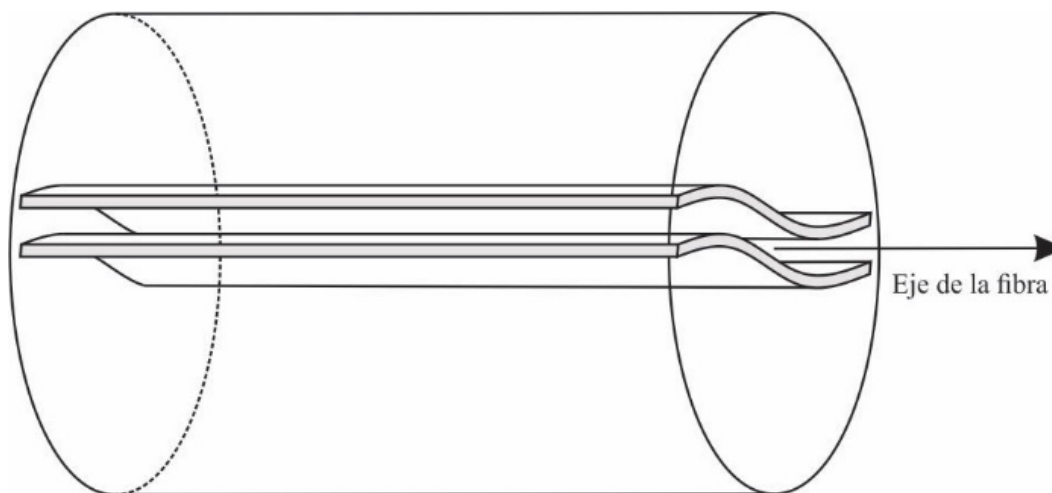


Figura 1. 2. Orientación preferencial de una capa de carbono a lo largo del eje de la fibra [4].

En la tabla 1.1 se muestran algunas propiedades de ciertas variedades de fibras de carbono (consideradas de alto rendimiento), comparadas con otros tipos de fibras. Se puede observar que las fibras de carbono denominadas “de alta resistencia” presentan altos valores de resistencia, mientras que las denominadas “de alto modulo” muestran un alto módulo de elasticidad. Por otra parte, es de resaltar que la densidad de las fibras de carbono es baja, lo que permite que sus propiedades específicas se vuelvan importantes. Si se comparan las fibras poliméricas como las de kevlar con las fibras de carbono, es posible notar que, aunque estas fibras tienen menor densidad, las fibras de carbono cuentan con temperaturas de fusión mayores. Por otra parte las fibras cerámicas, normalmente tienen altas densidades, su costo es alto y es difícil encontrarlas como fibras continuas. Sin embargo, el principal problema de las fibras de carbono está en la ductilidad, donde fibras como el kevlar y el vidrio tienen una mayor ductilidad que éstas [30].

Tabla 1. 1. Propiedades de algunas fibras sintéticas usadas como refuerzo en materiales compuestos [30].

Material de las fibras	Densidad	Resistencia a la tensión	Módulo de elasticidad	Ductilidad	Temp. de fusión
	g/cm ³	GPa	GPa	%	°C
Vidrio E	2.55	3.40	72.40	4.70	<1725
Vidrio S	2.50	4.50	86.90	5.20	<1725
Carbono (Alta resistencia)	1.50	5.70	280	2.00	3700
Carbono (Alto módulo)	1.50	1.90	530	0.36	3700
Polietileno	0.97	2.59	120	2.20	147
Kevlar®	1.44	4.50	120	3.80	500

1.3. Nanotubos de carbono (CNTs)

Los nanotubos de carbono fueron descubiertos por el científico japonés Iijima en 1991, cuando descubrió los MWCNTs, en el hollín de carbón que se genera durante el proceso de descarga de arco [31]. Después de unos años en 1993, Iijima observó nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs, por sus siglas en inglés), los cuales son fullerenos largos y delgados con las paredes del tubo compuesta por carbonos en forma de hexágono, que

normalmente tienen tapas semiesféricas en sus extremo [32]. Desde este entonces se han desarrollado diferentes investigaciones acerca de los nanotubos, sus propiedades y posibles aplicaciones [31–34].

Investigaciones recientes han mostrado que los CNTs poseen propiedades mecánicas excepcionales que muy difícilmente son superados por algún material de refuerzo que exista en la actualidad. Si se habla de los nanotubos de pared simple, se puede decir que éstos poseen propiedades elásticas considerablemente altas, como su deformación a la fractura. El módulo de Young y la resistencia a tensión, están estimados alrededor de 1.3 TPa y 200 GPa respectivamente [33, 34]. Por su parte, la deformación a la ruptura de los SWNTs está estimada aproximadamente en el intervalo 10-30 %. Además de poseer propiedades mecánicas excepcionales los nanotubos también tienen importantes propiedades eléctricas, las cuales dependen de su estructura, los nanotubos pueden ser tantos conductores metálicos o semiconductores. Esta conductividad permite que los nanotubos sirvan como refuerzo y como material conductor, aumentando más sus aplicaciones estructurales multifuncionales.

Debido a que los nanotubos de carbono cuentan con una relación de aspecto alta y baja densidad, además de una alta resistencia a la tensión y rigidez, estos son excelentes candidatos para ser usados como refuerzo en matrices poliméricas. Además, los CNTs presentan un área superficial relativa muy alta, alrededor de los $1000 \text{ m}^2/\text{gr}$; esta gran área superficial permite que se desarrolle una interfase lo suficientemente grande como para mejorar la adherencia interfacial y la transferencia de esfuerzos de la matriz hacia la fibra. No obstante, esta gran área superficial es la causante de la formación de aglomerados [35]. Esta tendencia de los nanotubos por aglomerarse es el principal problema cuando se trata de conseguir una óptima dispersión y distribución de los CNTs en una matriz polimérica; además el área superficial y la fuerte interacción entre las moléculas de los CNTs conlleva a un incremento significativo de la viscosidad de los polímeros, durante las mezclas de nano-partículas y resinas cuando se fabrica el material compuesto. Debido a lo anterior es importante comprender a fondo este problema, con el fin de lograr optimizar las

propiedades de los compuestos fibro-reforzados tradicionales mediante la incorporación de nano-refuerzo.

1.4. Dispersión de nano-partículas

Uno de los retos más importantes en miras del aprovechamiento de las propiedades de los nanotubos de carbono gira en torno al control de la dispersión de la nano-partícula en la matriz polimérica, debido a que como se mencionó anteriormente éstas tienden a formar aglomerados, que podrían generar una disminución en las propiedades mecánicas del material compuesto. No obstante, el separar o dispersar las nano-partículas en una matriz polimérica no es tarea fácil, debido a que éstas cuentan con fuertes interacciones moleculares, además de que la viscosidad del polímero aumenta. En cuanto a los nano-compuestos de matriz termofija la dispersión debe hacerse en el estado líquido del pre-polímero. Sin embargo, es de esperarse que durante el proceso de curado se presente algún grado de re-aglomeración, generado por las altas fuerzas de atracción que existe entre las nano-partículas [36].

Por otra parte, es importante tener en cuenta que las técnicas más usadas en el análisis de la dispersión de nano-partículas son de carácter cualitativo, hasta la fecha no se han desarrollado técnicas precisas que permitan estimar cuantitativamente la calidad de la dispersión de las nano-partículas. Sin embargo, Battisti *et al.*, en el 2009, estudiaron el potencial de los parámetros reológicos, como una medida indirecta cuantificable de la calidad de la dispersión de nanotubos de carbono en una resina termofija de poliéster (estado pre-polímero); haciendo uso de técnicas como microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en ingles) y mediciones de resistividad eléctrica para evaluar el grado de dispersión de las nano-partículas y relacionarlo con los parámetros reológicos medidos. Los autores identificaron que el parámetro más sensible al grado de dispersión es el esfuerzo cortante [37].

En la investigación de los nano-materiales se han usado diferentes métodos para promover la dispersión de nano-partícula en matrices poliméricas. Dentro de las técnicas más usadas esta la sonicación, la cual usa pulsos generados mediante ultrasonido para exfoliar las nano partículas aglomeradas. Además, se ha determinado que esta técnica permite obtener un buen grado de dispersión de CNTs en una matriz de resina epóxica [38]. Otras técnicas importantes utilizadas en la dispersión de nano-partículas son aquellas que usan el molino de tres rodillos y el molino de bolas.

1.5. Influencia de la adhesión de CNTs en las propiedades interfaciales de compuestos de matriz polimérica fibroreforzados

Dado que las propiedades de un compuesto se encuentran directamente relacionadas con la capacidad de la interfase para transferir esfuerzos de la matriz hacia el refuerzo, diferentes autores se han interesado en el estudio del efecto producido por la incorporación de nanotubos de carbono en la interfase de materiales compuestos de matriz polimérica fibroreforzados. Por su parte, Lv *et al.*, en el 2011, argumentaron que en materiales compuestos reforzados con fibras continuas, la interfase actúa como un puente intermedio, que transfiere la carga de la matriz a la fibra a través de un flujo de esfuerzos cortantes y por lo tanto para transferir esfuerzos entre las fases de un compuesto, es importante una alta resistencia al cortante interfacial. Además, los autores exponen que las propiedades interfaciales de un material fibroreforzado convencional pueden incrementarse si se incorporan nano-partículas en dichos materiales; esto daría origen a un material jerárquicamente estructurado (escala molecular, nano-escala, micro-escala, meso-escala y macro-escala) [39]. Por medio de esta estructura, la cual presenta una organización diferente en cada una de sus escalas, es posible restringir el movimiento en sentido radial de las fibras, dándole a estas un mayor soporte cuando el material compuesto sea sometido a la aplicación de cargas, especialmente cargas de compresión. Entre muchos nano-materiales, los nanotubos de carbono han sido considerados excelentes candidatos de la funcionalización interfacial por su alta flexibilidad, alta área superficial, estabilidad térmica e importantes propiedades mecánicas [5, 39].

Lachman *et al.*, en el 2012, estudiaron la influencia de la incorporación de nanotubos de carbono en las propiedades interfaciales de un material compuesto de matriz epóxica reforzado con fibras cerámicas (sílice y alúmina). Los autores depositaron los nanotubos en la superficie de la fibra cerámica mediante deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) a temperaturas de 650 y 750 °C, esperando obtener un aumento en la adhesión interfacial, un incremento en la resistencia a la delaminación del compuesto, así como mejora en la tenacidad del material. Con el fin de estimar el efecto producido por la incorporación de los nanotubos de carbono en la interfase del compuesto, usaron la técnica de fragmentación, la cual fue monitoreada continuamente, sobre probetas fabricadas con una sola fibra (con y sin nanotubos de carbono depositados en su superficie) embebida en la matriz epóxica. Por medio de esta técnica estimaron la longitud crítica, la resistencia a la tensión de la fibra en dicha longitud y la resistencia al cortante interfacial; además observaron la influencia de la temperatura de deposición de nanotubos en las propiedades de las fibras y de la interfase del compuesto [14].

Los autores observaron tres cosas importantes, 1) la resistencia a la tensión de las fibras obtenidas del ensayo de fragmentación es mayor a la resistencia de ella cuando es ensayada fuera de la resina epóxica, los autores atribuyen este efecto a que en fragmentación la fibra está protegida por la matriz y los defectos superficiales de la fibra son relativamente desactivados. 2) La resistencia de las fibras cerámicas no se ve afectada por el tratamiento de deposición de los nanotubos de carbono (CVD), como sí sucede en otras fibras, como las fibras de carbono; esto es debido a un aparente efecto de recocido generado en las fibras cerámicas debido a las altas temperaturas de tratamiento. 3) Los investigadores argumentan que la adhesión interfacial entre la fibra y los CNTs parece ser menor que la presente entre la matriz epoxi y los CNTs, lo cual fue concluido de las observaciones realizadas mediante SEM. No obstante, la resistencia al cortante interfacial entre la matriz y las fibras con CNTs depositados a 750 °C, fue mayor que la obtenida entre las fibras sin CNTs y la matriz; por lo tanto es probable que aunque la interfase entre los CNTs y las fibras sea menor que la del sistema epoxi-CNTs, sea lo suficientemente fuerte para promover una mejor en la interfase

fibra-matriz, ya sea mediante el reforzamiento de la interfase del sistema o por medio de la absorción de energía generada por la ruptura en la superficie de la fibra [14].

Para evaluar el efecto producido por la deposición de CNTs sobre la transferencia de esfuerzos interfaciales de materiales compuestos reforzados con fibras de carbono, Lachman *et al.*, en el 2012, hicieron crecer CNTs sobre la superficie de fibras de carbono individuales, por medio de deposición química de vapor (CVD). Los autores realizaron ensayos de fragmentación tal como lo hicieron en el estudio sobre fibras cerámicas comentado anteriormente, de los cuales determinaron la longitud crítica y la resistencia al cortante interfacial del compuesto [13].

En esta oportunidad notaron que la resistencia a la tensión de las fibras de carbono con CNTs en su superficie, disminuyó con respecto a las fibras sin CNTs, lo cual es atribuido al fuerte daño superficial generado en las fibras mediante el proceso de CVD. Además, los investigadores observaron mediante análisis de micrografías SEM, que aparentemente la adhesión interfacial de la fibra y los CNTs es mejor que la interfase epoxi-CNTs (contrario a lo observado en sistemas con fibras cerámicas). Esto fue considerado como un problema de “recubrimiento de fibra” donde el recubrimiento de CNTs realizado sobre la fibra de carbono es muy grueso (comparado con el radio de la fibra), más rígido que la matriz y menos rígido que la fibra. Sin embargo, expresan que no tienen un conocimiento exacto de como ocurre la transferencia de cargas en el sistema fibra-matriz, debido a que este efecto podría depender de la relación resina/CNTs dentro del recubrimiento, la orientación de los CNTs y de la adhesión entre los tres componentes del material (fibra-epoxi, fibra-CNTs y epoxi-CNTs). No obstante, los autores al observar el desprendimiento de la fibra con respecto a la matriz epóxica, notan que el diámetro de la fibra es homogéneo y presenta una superficie relativamente suave, lo que les permite tratar las tres fases del material, como un compuesto fibra-matriz, con diámetro de fibra grueso [13].

Luego de hacer las consideraciones anteriormente comentadas, la investigación mostró que la resistencia al cortante interfacial de los sistemas con CNTs es dos veces mayor que la

encontrada en el sistema sin CNTs; además observaron incrementos significativos en la tenacidad a la fractura del material debido a la incorporación de los CNTs sobre las fibras de carbono [13]. Algunos autores han demostrado que el incremento en el diámetro de la fibra permite una mayor cantidad de absorción de energía durante el desprendimiento de la fibra de la matriz y con esto obtener una mayor tenacidad en el compuesto [40].

Por su parte, Kamae *et al.*, en el 2012 desarrollaron un nuevo método para realizar el recubrimiento uniforme de fibras de carbono con MWCNTs, éste les permitió la fabricación escalable de compuestos de matriz epoxi reforzados con MWCNTs. En este método los MWCNTs son tratados con polímeros catiónicos, luego se recubren las fibras con los MWCNTs por inmersión en una suspensión agua/MWCNTs. Por medio de este método los autores lograron una buena dispersión de MWCNTs debido a la fuerza repulsiva entre las cargas positivas que rodean a los MWCNTs debido al tratamiento con el polímero catiónico, además obtuvieron un recubrimiento de la fibra uniforme por las fuerzas de atracción generadas por las cargas positivas de los MWCNTs y las negativas de las fibras de carbono oxidadas superficialmente. Así mismo, los investigadores realizaron ensayos de fragmentación de compuestos con una sola fibra, con el fin de evaluar la resistencia interfacial cuando el material se encuentra sometido a una carga cortante. Por medio de esta metodología, determinaron que la combinación del *sizing* de resina epoxi de la fibra de carbono y el recubrimiento de MWCNTs (tratados con polímeros catiónicos), dio como resultado una buena adhesión de las fibras a una resina epóxica. También, observaron que el uso del polímero catiónico polietilenimina (PEI) produce una alta resistencia al cortante interfacial debido a la formación de interacciones fuertes entre los grupos amino del PEI y los grupos epoxi del *sizing* y de la matriz, los dos de resina epóxica. De igual forma concluyeron que la incorporación de MWCNTs en la interfase de este compuesto, mejoró el módulo de elasticidad y la resistencia al cortante interfacial y por lo tanto existiría un incremento en la transferencia de esfuerzos entre las fases del compuesto [15].

Lv *et al.*, en el 2011, usaron CVD para depositar MWCNTs en la superficie de una fibra de carbono, controlando la longitud y la orientación de los MWCNTs (16.60 y 108.60 μm ,

respectivamente), por medio de tratamientos superficiales aplicados en las fibras de carbono y mediante el control del tiempo del proceso de CVD. Debido a la deposición de los MWCNTs, los autores obtuvieron un incremento de dos órdenes de magnitud en el área superficial de las fibras de carbono, además de una buena humectabilidad del sistema MWCNTs-fibra con la resina epóxica, esto fue atribuido a la rugosidad superficial y a la acción capilar del sistema. Posterior a la deposición de los MWCNTs, realizaron ensayos de fragmentación, los cuales revelaron un incremento significativo en la resistencia al cortante interfacial, que estuvo controlado por la orientación y la longitud de los MWCNTs. Los MWCNTs con una alineación perpendicular al eje de la fibra y una larga longitud, presentaron los valores más altos de resistencia al cortante interfacial, esto fue atribuido a que esta disposición de las fibras permiten la mayor humectación y el mayor contacto entre el sistema MWCNTs-fibra y la resina epóxica. Con los MWCNTs alineados y con una longitud optima (47.2 μm), hay un incremento importante de la resistencia al cortante interfacial mayor al 175 %, si se compara con los compuestos con fibras de carbono sin recubrimiento de MWCNTs [39].

Sager *et al.* (2009) estudiaron el efecto producido por la orientación de MWCNTs que recubren una fibra de carbono, depositados mediante el proceso de CVD, sobre las propiedades interfaciales del compuesto y la resistencia a la tensión de la fibra. Realizaron ensayos de fragmentación en probetas fabricadas con una sola fibra de carbono recubierta superficialmente por MWCNTs con dos tipos de orientación (alineadas radialmente y orientadas al azar) embebida en una resina epóxica. Del estudio, los autores concluyeron que el proceso de CVD redujo significativamente la resistencia última a la tensión de las fibras, en aproximadamente 37 % para el caso de las fibras con MWCNTs alineados de forma radial y alrededor de un 30 % en el caso de los MWCNTs orientados aleatoriamente. De forma similar, observaron una reducción del módulo de elasticidad de la fibra de aproximadamente 9 y 13 % en el sistema con MWCNTs alineados radialmente y orientados al azar, respectivamente. Esta reducción de las propiedades mecánicas de las fibras de carbono fue atribuida a la adición de imperfecciones superficiales en la fibra a través de la degradación térmica y la oxidación superficial [9].

Por otra parte, los investigadores determinaron que las fibras de carbono con MWCNTs orientados aleatoriamente y alineados radialmente mostraron incrementos del 71 y 11 % en la resistencia interfacial al cortante, respectivamente, con respecto a los sistemas con fibras de carbono sin *sizing*. Este aumento de la resistencia interfacial al cortante fue atribuido a un incremento en la adhesión interfacial fibra-matriz y a la resistencia a la fluencia del esfuerzo cortante interfacial debido a la presencia de los MWCNTs. De igual forma, la resistencia al cortante interfacial al cortante en fibras de carbono con MWCNTs dispuestos aleatoriamente fue mayor debido a que estos se encuentran alineados con la dirección de los esfuerzos principales de tensión en la interfase [9].

Li *et al.*, (2013) estudiaron el incremento en las propiedades interfaciales de un compuesto de matriz epóxica reforzada con fibras de carbono, usando un proceso simple para la deposición de CNTs funcionalizados sobre la superficie de las fibras. El proceso empleado por los investigadores en la deposición de los CNTs consistió en dispersar el nano-refuerzo en agua des-ionizada mediante ultrasonificación durante el tiempo necesario para conseguir una suspensión estable a una concentración de CNTs del 0.05 % en peso. Posteriormente, las fibras de carbono fueron inmersas durante 20 min en la suspensión acuosa, luego deshidrataron el sistema “suspensión-fibras de carbono” a 70 °C por 2 h, y finalmente realizaron un secado a 120 °C durante 2 horas. De igual forma, prepararon una suspensión de CNTs, que contuvo un surfactante no-iónico, con el fin de incrementar el contenido de CNTs en la suspensión acuosa. Los nanotubos que usaron en las suspensiones fueron MWCNTs funcionalizados con ácidos carboxílicos (CNTs-COOH) e hidroxilos (CNTs-OH) y las fibras de carbono fueron de dos tipos T700SC y T300B, las cuales cuentan con un diámetro de 7 µm. Las fibras T700SC tienen una sección transversal circular y las T300B una sección transversal circular irregular; los dos tipos de fibras cuentan con un recudimiento *sizing* con diferente composición química en cada una de ellas, sin embargo, los autores no hacen mención de dicha composición química. Además, estudiaron la influencia de los factores que afectan la deposición de los CNTs, en especial el *sizing* de la fibra de carbono [41].

Los autores determinaron mediante la técnica de fragmentación de una fibra, que al depositar CNT-COOH- se incrementó la resistencia al cortante interfacial en aproximadamente 43 %, para el compuesto con fibra T700SC. Por otra parte, en compuestos con fibras de carbono T300B obtuvieron aumentos de alrededor del 12 y 11 %, debido a la deposición de CNTs-COOH y CNTs-OH, respectivamente. No obstante, determinaron una disminución en la resistencia al cortante interfacial del 17 % en compuestos con fibras de carbono tipo T700SC con deposición de CNTs-OH. Los mejores resultados de resistencia interfacial obtenidos en compuestos con CNTs-COOH fueron atribuidos a que los CNTs-COOH, tienen una mayor cantidad de grupos funcionales en la superficie que los OH-CNTs, lo que conduce a una mejor dispersión de COOH-CNTs en la suspensión acuosa y ofrece más grupos activos para establecer una reacción con los grupos epoxi presentes en el *sizing* de la fibra y en la matriz, favoreciendo la adhesión interfacial en el compuesto. Además, manifiestan que los COOH-CNTs tienen una mayor relación de aspecto que los OH-CNTs, beneficiando la calidad en la interfase de los compuestos con COOH-CNTs. Por otra parte, comentan que la disminución observada en los compuestos con fibras T700SC con deposición de OH-CNTs, fue debida a la baja cantidad de estos nanotubos adheridos a la fibra T700SC [41].

1.6. Influencia de las cargas cíclicas sobre las propiedades interfaciales de compuestos de matriz polimérica fibroreforzados

Antes de entrar a comentar algunos estudios realizados por diferentes investigadores que han evaluado la influencia de cargas dinámicas sobre el desempeño de la interfase de un compuesto fibro-reforzado, es necesario tener en cuenta algunos conceptos para poder entender el fenómeno de fatiga.

1.6.1. Fatiga en los materiales

La 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 repetitivas o en

las partes móviles de dispositivos o 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 se produce la ruptura catastrófica del material sobre el área restante, causando la falla por fatiga. La propagación de la grieta por fatiga, tiende a iniciar en una imperfección, tal como una grieta interna, un poro, un sitio de delaminación y/o un sitio de desprendimiento fibra-matriz de un compuesto [4].

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 los 10^3 ciclos. Una fatiga de alto ciclaje involucra deformaciones bajas, las cuales se presentan principalmente en la zona elástica; por su parte, fatiga de bajo ciclaje implica deformaciones altas que se encuentran en la zona elástica de los materiales. Debido a las deformaciones altas 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 [4].

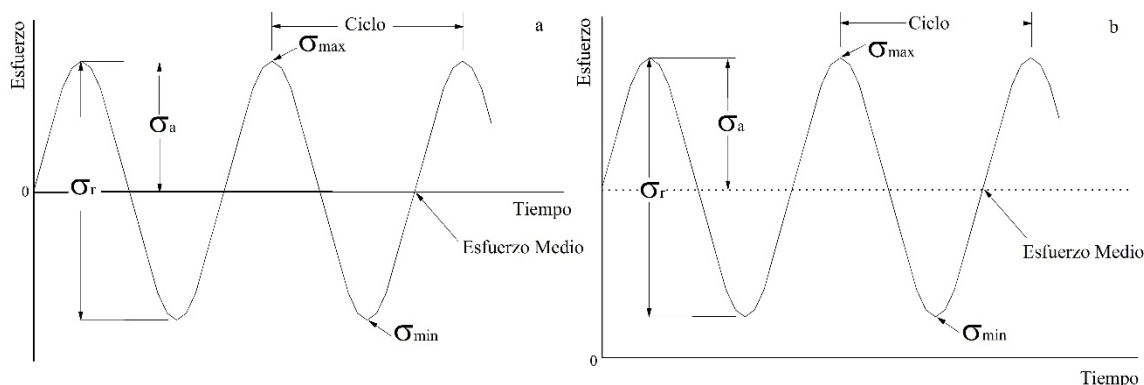


Figura 1. 3. Representación esquemática de la fatiga con esfuerzos a) alternantes y b) repetidos.

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 compresivos (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 1.3, 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_m y σ_m son el máximo y mínimo esfuerzo, respectivamente.

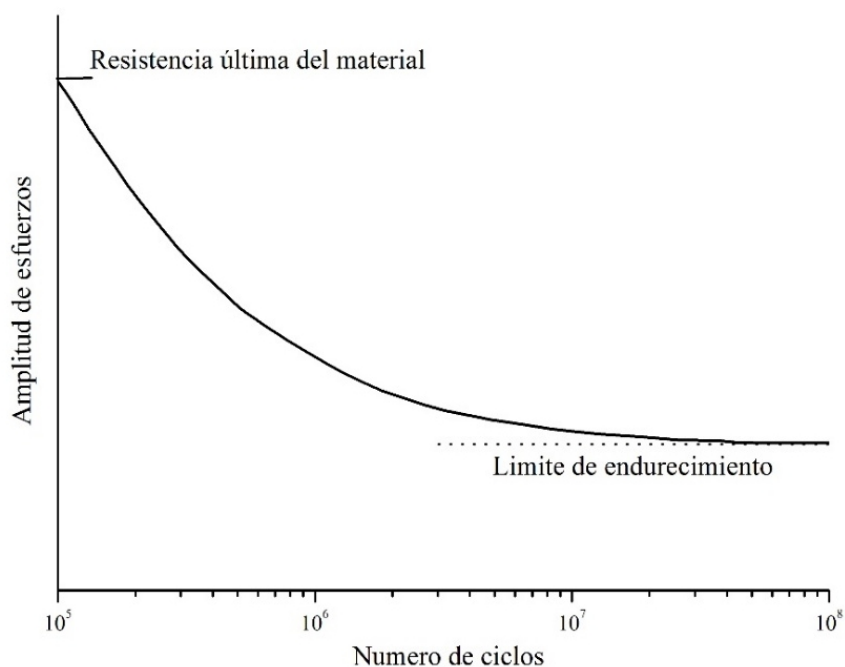


Figura 1. 4. Curva S-N (Amplitud de esfuerzos vs número de ciclos hasta la fractura) que describe el desempeño a la fatiga.

Si se requiere realizar una investigación más detallada del comportamiento a 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 estos 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 graficado como amplitud de esfuerzo vs el log (N° de ciclos). La escala logarítmica es usada para graficar un intervalo grande de la vida a fatiga. Este gráfico es normalmente conocido como curva S-N o la curva de Wöhler (Figura 1.4). Cuando mayor es la amplitud de esfuerzos, la resistencia a la fatiga es menor (N° 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 [4].

1.6.2. Fatiga en materiales compuestos de matriz polimérica fibroreforzados

El comportamiento mecánico de los materiales compuestos se encuentra influenciado por diferentes parámetros. La homogeneidad y calidad de los componentes del material son indispensables en la integridad estructural del compuesto. Defectos intrínsecos en el material como ondulaciones o discontinuidades superficiales, interfase débil fibra-matriz y vacíos que fácilmente son generados durante el proceso de fabricación del compuesto, pueden ser considerados como puntos potenciales de iniciación de daño, dando paso al desarrollo de los mecanismos de falla, tales como, agrietamiento de la matriz, fractura de la fibra, desprendimiento interfacial, grietas interfaciales, etc. Los mecanismos de falla descritos anteriormente, pueden presentarse tanto de forma individual como de forma interactiva y son los responsables del micro-pandeo, crecimiento de grieta translaminar y delaminaciones, que podrían producir una falla catastrófica [42].

El grado de daño en un material compuesto de matriz polimérica puede ser obtenido, midiendo la disminución de la resistencia residual o rigidez residual en función del número de ciclos de carga aplicados. Una teoría basada en la disminución de la resistencia residual asume que el daño es acumulado en el compuesto y que la fractura ocurrirá cuando la

resistencia residual disminuya hasta el máximo nivel de esfuerzos cíclicos aplicado, tal como se muestra en la Figura 1.5 [42].

Las teorías de fatiga basadas en la degradación de la resistencia presentan tres debilidades principales: 1) La vida a fatiga de un material no puede ser evaluada de forma no destructiva, debido a que las teorías se encuentran basadas en el daño, que requiere la fractura del material, 2) la degradación de la resistencia residual no es una medida sensible de la acumulación de daño, debido a que cambia muy lentamente hasta acercarse a la falla, donde disminuye rápidamente, y 3) es necesaria una amplia caracterización experimental del material, con el fin de establecer un base de datos para la resistencia residual [42].

Los intentos para superar las debilidades de las teorías de degradación de la resistencia han involucrado daños que pueden ser medidos usando técnicas no-destructivas, tal como la degradación de la rigidez. Además, los cambios en la rigidez son usualmente mayores que los cambios en la resistencia residual durante la vida a fatiga del compuesto, como se ilustra en la Figura 1.5.

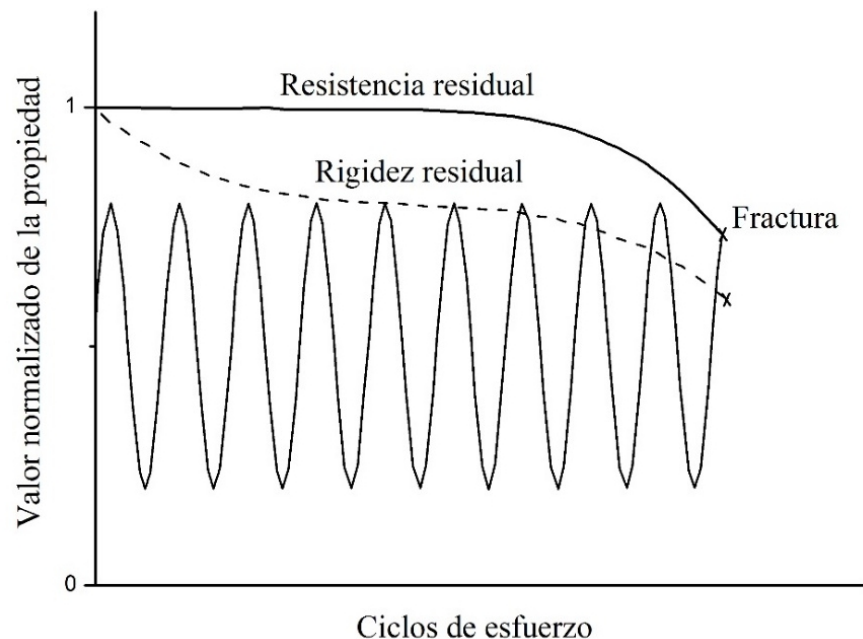


Figura 1. 5. Degradación de la resistencia y rigidez de un compuesto durante la aplicación de cargas dinámicas [42].

1.6.2.1. Efecto de los parámetros interfaciales sobre la respuesta a fatiga de compuestos

Algunos de los factores que afectan las características interfaciales de un compuesto cuando se encuentra sometido a cargas cíclicas son: el tratamiento superficial de la fibra, el *sizing* de la fibra y la presencia de modificadores interfaciales. De 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, provocado por las condiciones ambientales, es otro de los efectos que perjudican el desempeño a fatiga del material [43].

Para realizar una evaluación del efecto producido por los parámetros interfaciales sobre el desempeño de un compuesto cuando se encuentra sometido a cargas cíclicas, es necesario tener un conocimiento previo de cómo estos parámetros influyen en las propiedades mecánicas estáticas del material. Sin embargo, a pesar de que se han desarrollado muchas investigaciones en torno a este tema, aun no existe una clara relación entre los parámetros interfaciales y las propiedades mecánicas específicas o las características del daño.

Hashin en 1990 argumentó que la presencia de una “interfase imperfecta”, presenta efectos despreciables sobre el módulo de elasticidad axial, mientras que el módulo a cortante y transversal, pueden ser afectados considerablemente [44]. Por otra parte, algunos investigadores, haciendo uso del modelado de una interfase imperfecta en un compuesto, encontraron que ésta tiene un efecto significativo sobre el ángulo en el cual se presentan los cambios de los modos de fractura. De acuerdo a lo anterior, es razonable suponer que cualquier deterioro de la integridad interfacial bajo condiciones dinámicas afectaría principalmente las propiedades que se encuentran fuera del eje y las propiedades a cortante,

además del desarrollo del daño correspondiente. Existe también evidencia experimental de que el desprendimiento fibra-matriz a lo largo de la fibra es un mecanismo de daño por fatiga en materiales compuestos de matriz epóxica reforzados unidireccionalmente con fibras de carbono. Este daño es de naturaleza subcrítica como si fuera causada por la fractura de la fibra. La interacción entre la distribución de la resistencia de la fibra y la velocidad de desprendimiento puede afectar el comportamiento de la fractura bajo condiciones de cargas dinámicas y en algunos casos puede incrementar la tenacidad a la fractura a tensión. Asimismo, algunos autores concluyen que un alto valor de resistencia interfacial fibra-matriz es necesario para la prevención efectiva de la iniciación y propagación de la grieta en fatiga [43].

Drzal *et al.*, en 1993 estudiaron el efecto producido por la adherencia interfacial fibra-matriz sobre la tenacidad de fractura en modo II ($G_{II}C$) y los modos de fractura. Los autores demostraron que se presenta un cambio en el modo primario de fractura, pasando de fractura interfacial al fallo de la matriz. Cuando la resistencia interfacial es similar a la resistencia de la matriz, generar un incremento en la resistencia al cortante interfacial, no produciría un aumento significativo en la tenacidad a la fractura del compuesto [45]. Por otra parte, otros autores analizaron los efectos de los tratamientos superficiales efectuados a las fibras de carbono, sobre la respuesta mecánica estática y dinámica de un compuesto de matriz epóxica fibroreforzado; donde concluyeron que el tratamiento superficial realizado a la fibra, incrementa levemente la vida del material bajo cargas dinámicas alternantes (tensión-compresión) [43].

1.6.2.2. Efecto de la carga de fatiga en la interfase

Hasta el momento existe muy poca información acerca del efecto de las cargas dinámicas sobre la integridad de la interfase antes de que ocurra la fractura catastrófica del compuesto. 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 ruptura sucesiva de las fibras, son mecanismos

clave en materiales compuestos de matriz polimérica que son propensos al desprendimiento fibra-matriz” [43].

Las cargas repetitivas o de 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 la carga (tensión, compresión o tensión-compresión) y geometría de la probeta (compuestos de fibra larga o corta). Gao *et al.*, en 1998, reportaron un análisis numérico del proceso de desprendimiento interfacial en un compuesto bajo condiciones de cargas cíclicas. Ellos mostraron que la fricción interfacial juega un papel importante en la resistencia al desprendimiento fibra-matriz debido al crecimiento de la grieta, pero la disminución en la fricción interfacial puede reducir los esfuerzos de fricción. Para un caso de carga controlada, después de un cierto número de ciclos de carga, el desprendimiento interfacial puede ser considerado como un estado estable para el cual la velocidad de desprendimiento permanece constante. En el caso de desplazamiento controlado, después de algunos ciclos la velocidad de desprendimiento interfacial disminuye [46].

En 1995 Koimtzoglou *et al.*, trabajaron con modelos de compuestos de una sola fibra e hicieron un estudio comparativo del efecto de las cargas cíclicas en la micromecánica de la interfase. Los compuestos fabricados por los investigadores tuvieron una sola fibra de dos tipos (larga y discontinua) y se sometieron a cargas de fatiga repetidas (tensión- tensión), por debajo del límite de la vida a fatiga de la matriz. Los resultados de la fragmentación obtenidos por los autores, no mostraron alteraciones del nivel de saturación de fractura de la fibra con el historial de fatiga, lo cual implica que la resistencia interfacial no se ve afectada. Observaron un aumento contante en la velocidad del proceso de fragmentación con el número de ciclos, lo cual atribuyeron al endurecimiento de la resina y al incremento constante del módulo al cortante, debido a la carga cíclica. Resultados similares fueron obtenidos para los materiales compuestos con fibra discontinua; sin embargo, en este caso determinaron que existió una disminución del 6 % en el nivel de saturación de la fragmentación, comparado con el modelo de fibra continua. Esta disminución fue atribuida

al incremento de la longitud no efectiva debido al procedimiento inicial de pre-deformación realizado para producir las discontinuidades [43].

1.6.2.3. Propiedades interfaciales de compuestos reforzados con fibras de carbono sometidos a cargas cíclicas

Schadler *et al.*, en 1992, usaron un sistema de compuesto con una sola fibra de carbono (para eliminar los efectos de las interacciones fibra-fibra y las variables de procesamiento) embebida en una matriz termoplástica, con el fin de estudiar el comportamiento de la interfase fibra/matriz durante la aplicación de ciclos de carga. Estudiaron los efectos producidos por la dirección de la carga cíclica, la frecuencia y la amplitud, mediante la técnica de fragmentación de una sola fibra y analizando los patrones fotoelásticos inducidos en la matriz en forma óptica. Los autores encontraron que al aplicar una carga cíclica transversal a la dirección de la fibra, la integridad de la interfase fue dominada por la matriz, es dependiente de la frecuencia y no se vio afectada por la resistencia inicial de la interfase. Cuando aplicaron la carga cíclica de forma axial, el daño fue dominado por la resistencia de la fibra, hasta que esta se fractura, posteriormente a este evento, el daño es dominado por la matriz [47].

Al igual que en el estudio comentado anteriormente, Koimtzoglou *et al.*, el 2001 usaron un modelo de compuesto de una sola fibra de carbono. Sin embargo en este caso los autores emplean una resina epóxica como matriz. El material fue sometido a cargas cíclicas a una deformación máxima por debajo del límite de fatiga de la matriz. Previamente a la incorporación de la resina, las fibras de carbono fueron tensadas, con el fin de asegurar que no se generen esfuerzos de compresión inducidos térmicamente en la dirección axial. Llevaron a cabo un experimento donde se aplicaron deformaciones cíclicas entre 0 y 0.5 % hasta alcanzar 10^6 ciclos. Los investigadores observaron mediante microscopía Raman la distribución de esfuerzos normales sobre la fibra a ciertos niveles discretos de fatiga (10^0 , 10^3 , 10^4 , 10^5 , 5×10^5 y 10^6 ciclos). Esta distribución de esfuerzos obtenida, fue convertida a una distribución de la resistencia al cortante interfacial, de la cual observaron algunos

parámetros interfaciales importantes, tales como, la resistencia al cortante interfacial máxima del sistema, la longitud necesaria para la transferencia de esfuerzos eficiente y la longitud requerida para alcanzar la resistencia al cortante interfacial máxima. Los resultados reportados muestran que hasta que se alcanza el nivel de fragmentación de la fibra completa, el principal parámetro de daño por fatiga que afecta a la interfase es el proceso de fractura de la fibra, en sí [48].

En el 2007 Jensen *et al.*, examinaron la influencia de los ciclos de carga sobre la interfase de un material compuesto de matriz epóxica reforzada con fibras de carbono, mediante el uso de una máquina de fatiga de altos ciclos y un espectrómetro Raman. Los autores concluyeron a partir de la deformación de la fibra embebida y de los valores de esfuerzo cortante interfacial, que el bajo ciclaje de carga no afectó a la integridad de la interfase hasta que se alcanzó 1.3×10^7 ciclos. Sin embargo, comentan que para ciclos mayores se empieza a observar daños en la interfase del compuesto [49].

De acuerdo con lo reportado anteriormente, es posible identificar dos grupos principales de trabajos relacionados con el aumento de las propiedades mecánicas de materiales compuestos fibroreforzados, sometidos a cargas dinámicas y estáticas, mediante la incorporación de nanotubos de carbono en la interfaz de dichos compuestos. Uno de estos grupos de trabajos, son aquellos que han evaluado la influencia de la presencia de CNTs (en la zona interfacial) sobre las propiedades micromecánicas bajo condiciones de aplicación de carga estática, donde ha sido posible incrementar la adherencia interfacial fibra-matriz de los compuestos. Por otra parte, se identifica el grupo de investigaciones que se han enfocado en determinar la influencia de una buena adherencia interfacial sobre las propiedades micromecánicas cuando los materiales se encuentran sometidos a cargas dinámicas. Aquí fue posible identificar una carencia de trabajos en investigación que estudien el efecto producido por la presencia de nanotubos de carbono en la interfaz de un material compuesto por fibras de carbono y resina epóxica, sobre las propiedades micromecánicas del compuesto cuando esté sometido a cargas dinámicas. Esto motivo el planteamiento de la hipótesis y los objetivos de este trabajo doctoral.

HIPÓTESIS

“La modificación de la interface fibra-matriz por medio de la incorporación de nanotubos de carbono, en un material compuesto de matriz epóxica reforzada con fibras continuas de carbono permitirá aumentar la eficiencia de la transferencia de esfuerzos interfaciales ante la aplicación de cargas estáticas y cíclicas”

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar los efectos de la incorporación de nanotubos de carbono de pared múltiple en la resistencia interfacial fibra-matriz de un material compuesto resina epóxica reforzada con fibras de carbono, cuando se encuentra sometido a cargas estáticas y cíclicas.

Objetivos específicos

- Caracterizar la resistencia interfacial fibra-matriz al cortante mediante la técnica de fragmentación de una sola fibra antes y después de incorporar los nanotubos bajo cargas estáticas.
- Evaluar las propiedades micromecánicas del compuesto resina epóxica/fibras de carbono mediante la técnica de fragmentación de una sola fibra antes y después de incorporar los nanotubos bajo cargas cíclicas.
- Estudiar el efecto de la variación de la magnitud de la deformación media aplicada sobre la resistencia al cortante interfacial residual.

CAPITULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

2.1.1. Refuerzo - Fibra de carbono (HexTow® IM7)

En este estudio se usaron como refuerzo fibras continuas de carbono de tipo IM7 producidas por la corporación Hexcel Co. De acuerdo al fabricante, estas fibras son fabricadas a base de poliacrilonitrilo (PAN) y cuentan con una alta resistencia a la tensión (5.7 GPa), un módulo de elasticidad intermedio con un valor de 276 GPa, deformación porcentual a la ruptura de 1.8 %, densidad de 1.78 gr/cm^3 y un diámetro de $5.2 \text{ }\mu\text{m}$ [50].

2.1.2. Nano-refuerzo - Nanotubos de carbono

Los nanotubos empleados para ser depositados sobre la superficie de las fibras de carbono, fueron nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) de Mcano Co., los cuales cuentan con diámetros entre 8 - 15 nm, longitudes de 0.5 a $2 \text{ }\mu\text{m}$ y con un grado de pureza del 95 %.

2.1.3. Matriz - Resina epóxica DER 331

En este estudio se usó como matriz una resina epóxica DER 331 tipo DGEBA (Diglicidil Éter de Bisfenol A), producida por Dow Chemical Inc. Ésta cuenta con propiedades como: alta transparencia, viscosidad a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ entre 11000-15000 mPa·s, y un peso equivalente epoxi entre 182-192 g/eq. [51]. Como agente de entrecruzamiento se utilizó Etilendiamina (99 % pureza) de Sigma-Aldrich Co. El proceso de curado se llevó a cabo con una relación de 100:13.81 p/p (1.75 eqv) y el siguiente ciclo de temperatura: T° ambiente (45 min), $T_1=50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h), $T_2=70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h), $T_3=90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h), $T_4=120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h) y $T_5=150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 h). Posteriormente al proceso de curado efectuado, la resina epóxica adquirió propiedades de

resistencia máxima a la tensión de 79.47 ± 3.14 MPa, un módulo de elasticidad de 1.846 ± 0.04 GPa y una deformación unitaria porcentual al esfuerzo máximo de 10.21 ± 0.30 .

2.2. Incorporación de nanotubos de carbono en la interfase fibra-matriz del compuesto

Con el fin de depositar los nanotubos de carbono sobre la fibra de carbono, se realizaron procesos de modificación química tanto a la superficie de las fibras como al nano-refuerzo. Los nanotubos de carbono fueron sometidos a un proceso de oxidación química, para posteriormente ser cargados positivamente mediante la incorporación de un polímero catiónico denominado PEI. Por su parte, las fibras de carbono fueron sometidas a un tratamiento de oxidación superficial, para luego ser recubiertas con una pequeña capa de resina epóxica. A continuación se describirá cada uno de estos procesos químicos.

2.2.1. Tratamiento con polímeros catiónicos efectuado en los nanotubos de carbono

Con el fin de producir grupos funcionales en la superficie de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), tales como ácidos carboxílicos; estos fueron sometidos a un tratamiento de oxidación por inmersión en solución ácida, donde una cantidad de 0.3 gr de MWCNTs se mezclaron en 100 ml de una solución acuosa 8M de ácido nítrico (HNO_3), mediante agitación mecánica durante 15 min y una temperatura de 60 °C. Posteriormente, fueron sometidos a un baño ultrasónico por 2 h; luego, se filtraron y lavaron con agua destilada, hasta alcanzar un pH entre 6-7. Una vez que los nanotubos fueron modificados superficialmente con HNO_3 , se repitió el proceso usando una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30 % v/v. Finalmente, se secaron en un horno durante 24 h a 100°C. Procesos similares han sido reportados en la literatura donde los autores han logrado una eficiente oxidación de la superficie de los MWCNTs [52, 53].

Los MWCNTs oxidados se trataron con polímeros catiónicos como lo realizó Kamae *et al.*, en el 2012; estos se mezclaron con una solución de Polietilenimina (PEI), cloruro de sodio (NaCl) y agua destilada, durante 10 min; la proporción de MWCNTs, PEI y NaCl en la

mezcla fue de 0.070, 0.014 y 0.10 % p/p, respectivamente; el volumen total de la solución fue de 250 ml. Posteriormente, la mezcla fue sometida a agitación ultrasónica (100 W) durante 2 h, con el fin de fomentar la formación de puentes de hidrogeno, entre los nitrógenos presentes en las aminas de la molécula del PEI y los grupos hidroxilo y ácidos carboxílicos de los MWCNTs oxidados (Figura 2.1). Debido a esto los MWCNTs quedan rodeados de cargas positivas, lo que favorece el proceso de dispersión de los MWCNTs, ya que se presentan fuerzas repulsivas entre ellas [15].

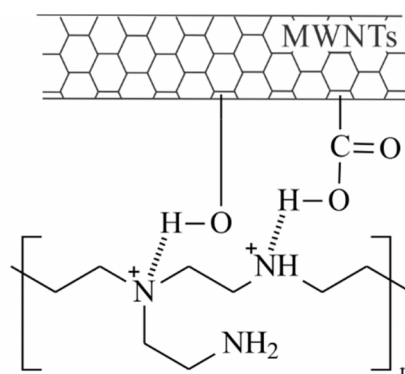


Figura 2. 1. Representación esquemática de la reacción química entre la molécula del PEI y los MWCNTs oxidados

Una vez cumplido el tiempo de mezclado, se eliminó el exceso de PEI y cloruro de sodio mediante filtración de la mezcla a través de un filtro (tamaño de poro de 0.25 μm). Los MWCNTs filtrados fueron sometidos una vez más a un proceso dispersión por ultrasonido en agua destilada a 20 W durante 15 min, para luego volver a filtrar (este proceso se repitió 2 veces más). Los MWCNTs tratados con PEI se dispersaron en agua, por medio de sonicación, con el fin de obtener una suspensión de MWCNTs/agua.

2.2.2. Modificación superficial de las fibras de carbono

Con el fin de eliminar el recubrimiento comercial de las fibras de carbono, estas fueron sometidas a un tratamiento a reflujo en Metil-Etil-Cetona, durante 96 h, a una temperatura de 80 °C, en un equipo Soxleht; estas fibras fueron identificadas como “Fibra SS” y se usó como referencia en este estudio. Posteriormente, las fibras fueron lavadas con acetona por

2h, para luego ser secadas en un horno a 100°C durante 2 h. Una vez eliminado el recubrimiento comercial, las fibras de carbono se oxidaron sumergiéndolas en ácido nítrico al 70 % de pureza, a una temperatura de 100 °C, por un tiempo de 6 h, en un reactor Kettle. Finalmente, las fibras se lavaron con acetona por 2 h, para eliminar residuos de ácido y se secaron en un horno a 100 °C durante 24 h. El propósito de la oxidación de las fibras fue promover la formación de grupos hidroxilos, carboxilos y carbonilos en la superficie de estas, que contribuyan en el proceso de interacción química entre las fases del compuesto (fibra de carbono- MWCNTs-Resina Epoxi).

Posteriormente, las fibras de carbono oxidadas fueron recubiertas con un pre-impregnado epóxico-silano. El recubrimiento se realizó sumergiendo durante 20 min la fibra de carbono en una solución de resina epóxica DER 331/Tetrahidrofurano (THF) (1gr/80) ml, donde previamente se incorporó un silano (3-Glicidoxipropil)-trimetoxisilano (Z-6040) a un 5 % v/v con respecto a la resina epóxica diluida en la solución; esto con el fin de aumentar los grupos epoxi en la superficie de la fibra que puedan reaccionar con el PEI depositado sobre los MWCNTs y las aminas de la resina. Una vez pre-impregnada la fibra, se procedió a eliminar la humedad y el solvente, por medio de vacío durante 24 h. Estas fibras modificadas superficialmente se identificaron en este estudio como “Fibra PRE”

2.2.3. Incorporación de los nanotubos de carbono en la superficie de la fibra de carbono

Teniendo en cuenta que en este trabajo se estudia el comportamiento interfacial de un material compuesto resina epóxica/fibras de carbono-nanotubos de carbono, fue necesario depositar los MWCNTs en la superficie de la fibra, para que posteriormente estas puedan ser usadas en la conformación del material compuesto; estas fibras fueron identificadas en el estudio como “Fibra PRE-CNTs”. El método empleado para depositar los nanotubos de carbono sobre las fibras fue similar al descrito por Kamae *et al.*, en el 2012 [15]; de acuerdo a esto las fibras previamente tratadas, se sumergieron en la suspensión de MWCNTs/agua durante 1 h con ultrasonificación (20 W), buscando que los nanotubos de carbono se adhieran a la superficie de la fibra de carbono mediante la reacción química

entre la amina primaria del PEI (unido a la estructura de los MWCNTs) y los grupos carboxílicos generados mediante la oxidación de las fibras, y/o los grupos epoxi que hacen parte de la estructura del silano incorporado y de la resina en las fibras. Finalmente, las fibras se secaron a vacío a temperatura ambiente durante 24 h. En la Figura 2.2, se muestra un esquema del probable mecanismo de reacción entre grupos funcionales oxidados de las fibras y los grupos amina del PEI que recubre a los MWCNTs

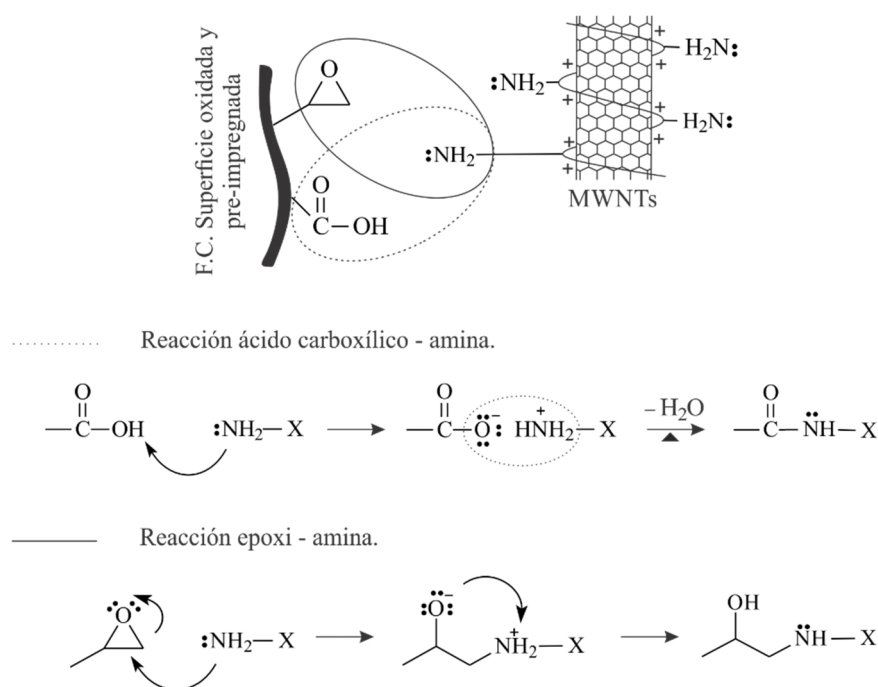


Figura 2. 2. Representación esquemática del proceso de incorporación de MWCNTs en la superficie de la fibra de carbono mediante PEI.

2.3. Fabricación de compuestos con monofilamento para ensayos de fragmentación estática y dinámica

La fabricación de probetas para ensayos de fragmentación de una sola fibra en forma estática o dinámica, se llevó a cabo haciendo uso de moldes de silicón los cuales cuentan con 8 cavidades con la geometría de probetas tipo hueso (estándar ASTM) de longitud 63.50 mm, ancho en la zona de ensayo de 3.96 mm, espesor 1.58 mm y una longitud de galga de 25.4 mm. Fibras largas individuales fueron ubicadas en el molde como se observa

en la Figura 2.3. Posteriormente, se vertió la mezcla de resina catalizador en las cavidades del molde y se procedió a aplicar el proceso de curado descrito en la sección 2.1.3.

Las fibras usadas en la fabricación de las probetas fueron:

- Fibra de carbono sin *sizing* comercial (Fibra SS)
- Fibra de carbono modificada superficialmente con tratamiento de pre-impregnado (Fibra PRE).
- Fibra de carbono modificada superficialmente con tratamiento de pre-impregnado y depósito de nanotubos de carbono (Fibra PRE-CNTs).

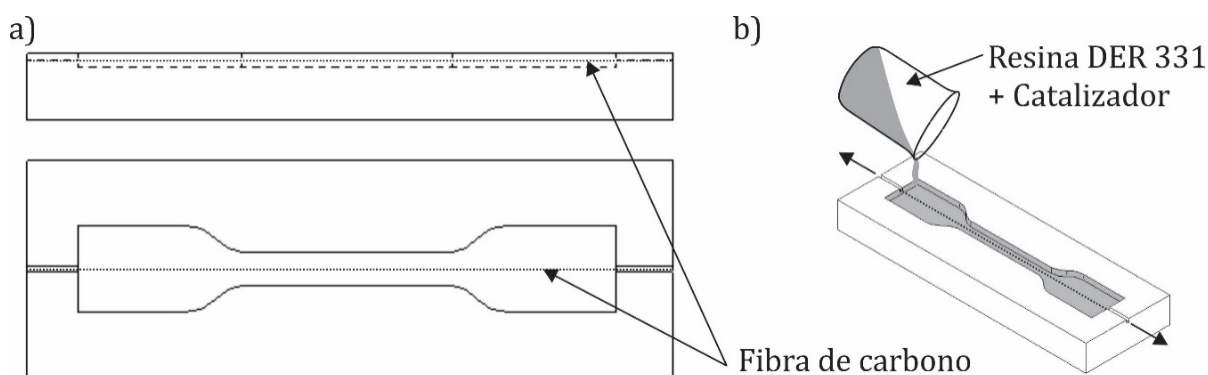


Figura 2. 3. Representación esquemática de a) geometría y b) moldeo de probeta para ensayos de fragmentación.

2.4. Caracterización de la fibra de carbono y de los nanotubos de carbono modificados químicamente

2.4.1. Evaluación de la estabilidad de una suspensión y la química superficial de MWCNTs tratados con polímeros catiónicos

El tratamiento con polímeros catiónicos efectuado sobre los MWCNTs, fue evaluado por medio del método de dispersión coloidal donde se usaron 5 mg de MWCNTs (prístinos y

tratados con PEI), para someterlos a un baño ultrasónico (40 W) durante 10 min, en 13 ml de metanol; posteriormente se controló el tiempo requerido en alcanzarse la sedimentación de los MWCNTs. Además, se realizó la caracterización espectroscópica de la superficie mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), en un espectrómetro de fotoelectrones con fuente de rayos X, K-Alpha de Thermo ScientificTM. Se analizaron áreas de 400 μm^2 con una fuente monocromática Al K α de 40 W que opera a 12kV. La energía fue calibrada tomando el pico de C 1s en 284.6 eV. Haciendo uso del software Thermo ScientificTM Advantage se realizó la deconvolución de los picos y se determinó la composición cuantitativa elemental.

2.4.2. Evaluación físico-química de las fibras de carbono modificadas superficialmente

Posteriormente a los tratamientos de oxidación y pre-impregnado, efectuados sobre las fibras de carbono, se determinó la influencia de éstos sobre las propiedades mecánicas a tensión de las fibras. Las pruebas de tensión se realizaron de acuerdo a lo indicado en el estándar ASTM C 1557 [54], a una longitud de ensayo de 1 in (25.4 mm); para esto, las fibras fueron ubicadas y adheridas en un marco de papel, el cual contó con la medida requerida en la prueba. Los ensayos se realizaron utilizando un micro-tensómetro equipado con una celda de carga de 250 g, a una velocidad de 0.02 mm/s. Además, se realizó el análisis químico de la superficie de las fibras de carbono modificadas. Para esto se usó la técnica de XPS, bajo las mismas condiciones de ensayo usadas en el análisis XPS realizado en MWCNTs (descrito detalladamente en la sección 2.4.1).

2.5. Caracterización de la incorporación de los nanotubos de carbono en la superficie de la fibra de carbono

Se observó la morfología del recubrimiento de MWCNTs sobre las fibras de carbono modificadas superficialmente con pre-impregnado por medio de un análisis cualitativo, llevado a cabo mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL, JSM-6360. Se capturaron micrografías a 10000 aumentos y previamente al

ensayo, las fibras fueron recubiertas con oro. Además, se evaluó la influencia del tratamiento de pre-impregnado (al compararlo con “Fibra SS”) y del recubrimiento de MWCNTs, sobre las propiedades superficiales de la fibra, para esto se estimó el ángulo de contacto entre la fibra de carbono y una gota de resina epóxica depositada en ella (Figura 2.4b). El proceso de curado de la gota de resina epóxica sobre la fibra de carbono fue el descrito en la sección 2.1.3.

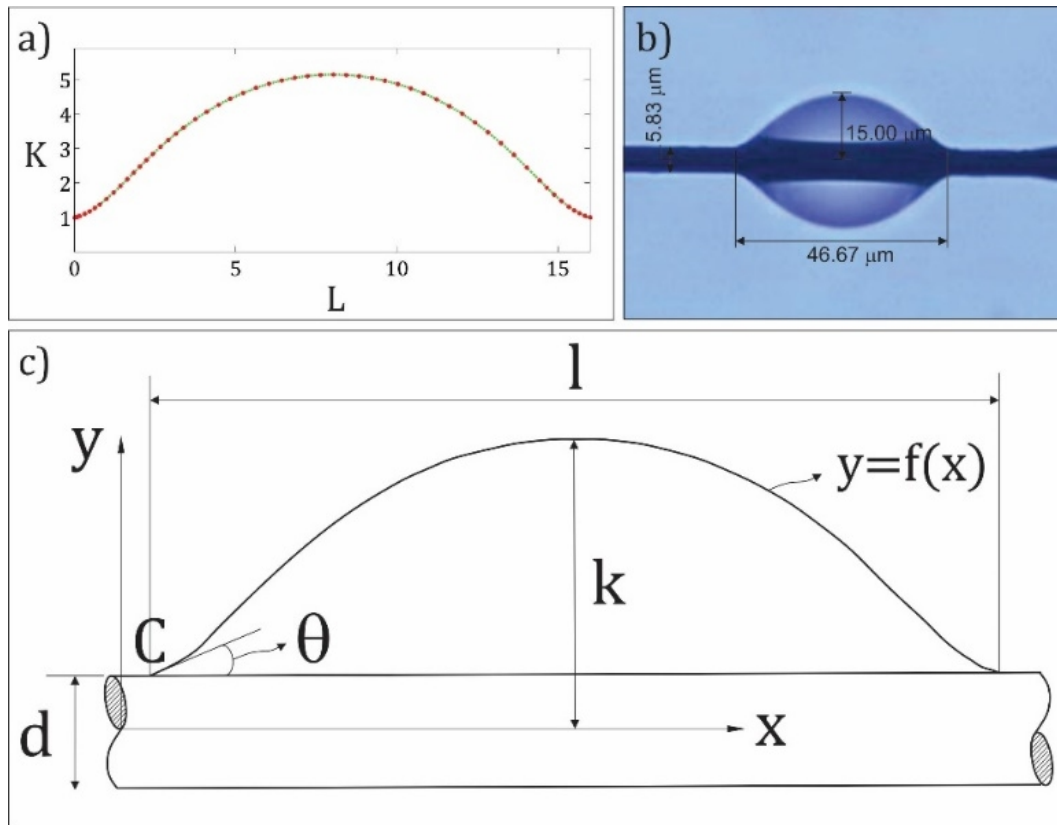


Figura 2. 4. a) Perfil numérico en Matlab, b) Imagen tomada a 100X y c) representación esquemática de una gota de resina epóxica depositada sobre fibra de carbono.

La estimación del ángulo de contacto (θ) se realizó utilizando el método L-, K propuesto por Yamaki y Katayama en 1975, el cual se basa en el análisis de la geometría del perfil de la gota [55]. La Ecuación 1, que describe dicho perfil, fue resuelta usando el método numérico para problemas no lineales “*The shooting Method*” (Figura 2.4a), con condiciones de frontera en C (Figura 2.4c), donde y_c es el radio de la fibra y $(dy/dx)_{x=c}$ es la tangente del

ángulo de contacto (θ). Esto permitió la construcción de un gráfico L vs K (donde, $L = l/d$ y $K = k/d$) que relaciona teóricamente la longitud (l) y la altura (k) de la gota, en función del término $\Delta P/\gamma_{LV}$ el cual se asumió como constante) y el ángulo de contacto (θ), en una fibra con radio igual a 1.

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -\frac{\Delta P}{\gamma_{LV}} \left[1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} + \frac{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right]}{y} \quad (1)$$

Donde, ΔP es la diferencia de presiones entre la fase líquida y la fase sólida, y γ_{LV} es la tensión superficial entre el líquido y el gas.

Los parámetros l , k y el diámetro de la fibra de carbono (d) fueron estimados experimentalmente y se compararon con los obtenidos teóricamente, esto mediante el gráfico L vs. K , con el fin de determinar el ángulo de contacto correspondiente de cada una de las gotas evaluadas. La medición de estos parámetros, se llevó a cabo utilizando un microscopio óptico Leica modelo DM LM, equipado con lente objetivo de 100X, una cámara Andor DV401 CCD y con software analizador de imágenes Image Pro Plus. Se analizaron 60 gotas de cada por cada tratamiento superficial en estudio.

2.6. Caracterización de la resistencia interfacial fibra-matriz

2.6.1. Técnica de fragmentación bajo cargas estáticas

La resistencia al cortante interfacial ($IFSS$) del sistema resina epóxica/monofilamento de carbono se determinó por medio de la técnica de fragmentación de una sola fibra, donde se evaluó la contribución del tratamiento en “Fibra PRE”, y la presencia de MWCNTs en la interfase de cada uno de estos sistemas fibra-matriz, sobre la $IFSS$.

En este ensayo se transfieren fuerzas de tensión a la fibra de carbono, que se encuentra embebida en la resina epóxica DER 331, a través de la región interfacial. Al inducir una deformación gradual en la probeta, se logra exceder la resistencia a tensión de la fibra en algunos puntos debido a las concentraciones de esfuerzos, fracturándose ésta repetidas veces en fragmentos cortos, hasta alcanzar un punto de saturación. La longitud de los fragmentos de fibra es conocida como la longitud crítica (l_c) y es considerada la longitud mínima de la fibra necesaria para transferir cargas entre fibra y matriz [56]. Asimismo, dicha longitud crítica es un buen indicador de la capacidad de la zona interfacial para transmitir cargas entre los componentes del material. A partir de los valores obtenidos de, l_c , es posible determinar la resistencia al cortante interfacial mediante la ecuación:

$$\tau = \frac{\sigma_f d}{2 l_c} \quad (2)$$

Donde d , es el diámetro de la fibra y σ_f es la resistencia máxima a tensión de la fibra extrapolada a la longitud crítica. Sin embargo, en este trabajo se usó la ecuación propuesta por Drzal *et al* en 1983, quienes estudiaron la distribución estadística de la longitud de los fragmentos, encontrando que se ajusta bien a una distribución de tipo Weibull de dos parámetros (escala y forma) y modificaron la ecuación de Kelly y Tyson (Ecuación 2) teniendo en cuenta estos parámetros, para calcular el valor promedio de IFSS [57]:

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2\beta} \Gamma\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \quad (3)$$

Donde α y β son los parámetros de forma y escala de la distribución de l_c/d de tipo Weibull, respectivamente, y Γ es la función gama. El ensayo se llevó a cabo a una velocidad de deformación de 0.02 mm/min, usando un equipo de aplicación de carga, con celda de carga de 100 N, el cual está equipado de un microscopio con luz polarizada, que permite por medio de birrefringencia de la matriz y del efecto fotoelástico determinar los puntos de fractura en la fibra.

Teniendo en cuenta que la resistencia al cortante interfacial depende de la resistencia a la tensión de la fibra (Ecuación 3) medida a una longitud de ensayo igual a la l_c , y que fue necesario evaluar dicha propiedad a diferentes longitudes, lo que permitió obtener un modelo que predice la resistencia a tensión en función de la longitud de ensayo.

2.6.2. Determinación del patrón de fractura interfacial mediante la técnica de la microgota.

Para fabricar las muestras para el ensayo de microgota, se depositó una pequeña cantidad de resina en forma de gota sobre la superficie de las fibras evaluadas. La preparación y el proceso de curado de la resina, fue el mismo empleado para la fabricación de las probetas de fragmentación (sección 2.1.3). Se sujetaron fibras de 15 cm de longitud en un marco para mantenerlas a tensión mientras se depositaron aleatoriamente gotas de diferentes tamaños con la ayuda de una aguja hipodérmica. Posteriormente, se fijó un extremo de la fibra con adhesivo a un soporte metálico el cual se conecta a la celda de carga. Para aplicar un esfuerzo cortante entre la gota y la fibra, se utilizó un accesorio en la mordaza ubicada en el otro extremo de la máquina de ensayo de tensión MINIMAT. Dicho accesorio cuenta con un mecanismo con dos hojas metálicas, en forma de cuchilla, que se cierran de forma controlada con un tornillo micrométrico. La gota es ubicada a un lado de dichas hojas metálicas, haciendo pasar la fibra entre ellas, y posteriormente el sistema se cierra hasta hacer un leve contacto con la fibra, para luego abrir y dejar un pequeño espacio que permita que la fibra se mueva entre las hojas metálicas, pero no la gota. El sistema se mueve hasta que se detecte una fuerza axial por la celda de carga (de 50 g de capacidad), lo que indica que la gota ha hecho un contacto total con las hojas metálicas. Aquí la fuerza axial suministrada a la gota es transferida a la fibra a través de fuerzas cortantes en la interfase fibra-matriz. Cuando la fuerza cortante excede el esfuerzo de adherencia interfacial, se produce el desprendimiento y la gota se desplaza a través del eje de la fibra. Las microgotas son extraídas de la fibra a una velocidad de 0.02 mm/min. En cada fibra se depositaron alrededor de 8 micro-gotas, separadas por 10 mm aproximadamente. Después

de que la gota ha sido ensayada, las cuchillas metálicas se abren y se mueve el cabezal hasta la siguiente gota.

En el caso de este trabajo, se usó esta técnica para analizar el patrón de fractura entre la fibra y la matriz (gota), junto con observación por medio de SEM de la gota extraída.

2.7. Evaluación de las propiedades micromecánicas bajo condiciones de cargas cíclicas

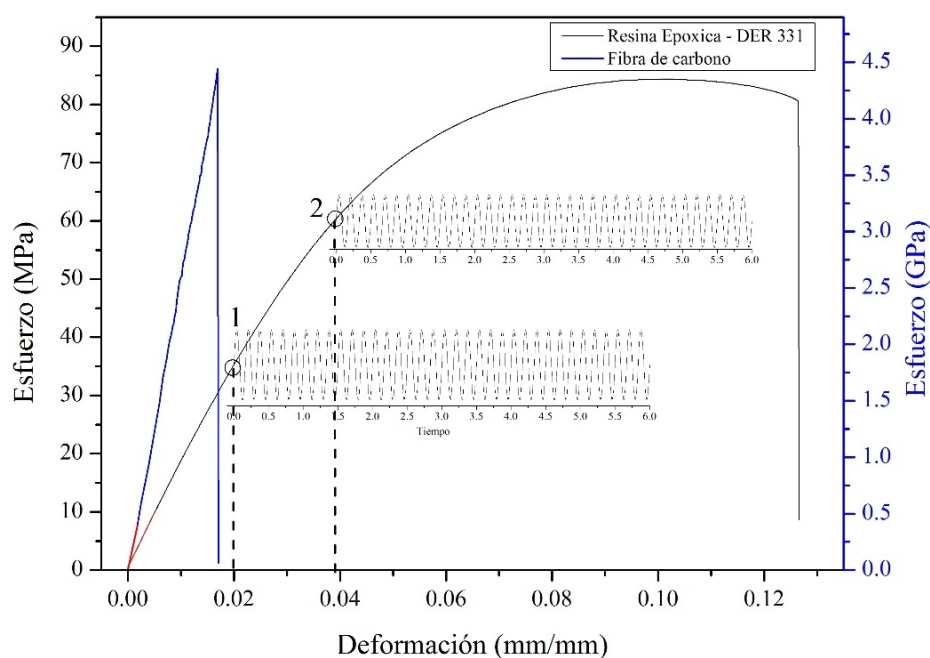


Figura 2. 5. Propiedades mecánicas de resina epóxica y fibra de carbono, representación esquemática de parámetros de ensayo de fragmentación-fatiga.

Con el fin de responder a los objetivos trazados anteriormente en torno a evaluar las propiedades micromecánicas bajo condiciones de cargas cíclicas y el efecto que produce sobre éstas la incorporación de MWCNTs y la magnitud de la deformación media aplicada, se realizó un ensayo en una máquina servo-hidráulica MTS Landmark, bajo cargas repetidas (tensión-tensión). De esta forma, los ensayos se llevaron a cabo utilizando dos niveles de deformación unitaria media, uno de estos niveles de deformación (0.020 mm/mm o 2.0 %) proporcionó un esfuerzo cercano al esfuerzo de fluencia de la resina epóxica,

mientras que el otro nivel (0.039 mm/mm o 3.9 %) generó un esfuerzo por encima de la zona elástica del material (Figura 2.5). La amplitud del ensayo fue de 0.1 mm y la frecuencia de 6 Hz. Cabe resaltar que a un nivel de deformación mayor a 0.035 mm/mm a dicha frecuencia de ensayo, provocó la falla por fatiga de las probetas a un número de ciclos menor a 5×10^4 .

Para determinar el efecto de la incorporación de nanotubos de carbono y la aplicación de cargas cíclicas sobre la calidad interfacial fibra-matriz; primero las muestras se sometieron a fatiga mecánica hasta 10^3 , 10^4 , 10^5 y 2.5×10^5 (Tabla 2.1). Posteriormente se determinaron los mecanismos de daño provocados por los ciclos de carga en el sistema fibra-matriz. Luego, las muestras previamente fatigadas se deformaron hasta el 10 % (deformación con la cual se garantiza la fragmentación total de la fibra embebida) mediante la técnica de fragmentación de una sola fibra bajo condiciones de carga cuasi-estática, tal y como se describe en la sección 2.6.1. Esto con el objetivo de evaluar la capacidad de cada sistema fibra-matriz para seguir transfiriendo esfuerzos interfaciales después de haber sido sometidas a fatiga mecánica. A esto se le llamó eficiencia residual de transferencia de esfuerzos interfaciales.

Tabla 2. 1. Resumen del experimento Fragmentación-Fatiga

Tipo de fibra en el sistema	Deformación porcentual media (%)	Ciclos ($\times 10^4$)
Fibra PRE y Fibra PRE-CNT	2.0	0.1
		1
		10
		25
	3.9	0.1
		1
		10
		25

Posterior a cada ensayo, se determinó la relación l/d (como un parámetro indicador de la calidad interfacial fibra-matriz) mediante la técnica de fotoelasticidad; de igual forma se estimó la longitud del daño interfacial “DI” (en función del diámetro de la fibra) haciendo uso de los patrones de birrefringencia, tal como se muestra en la Figura 2.6, donde se representa esquemáticamente el daño interfacial ocurrido inmediatamente después de la fractura de la fibra (a) y luego de la propagación del daño interfacial (b). Lo anterior fue determinado con el fin de conocer el daño producido por las cargas cíclicas en la zona interfacial durante la fatiga mecánica (DFM) y después de la fragmentación bajo condiciones de carga cuasi-estática, lo que se denominó como “deformación después de fatiga” (DDF).

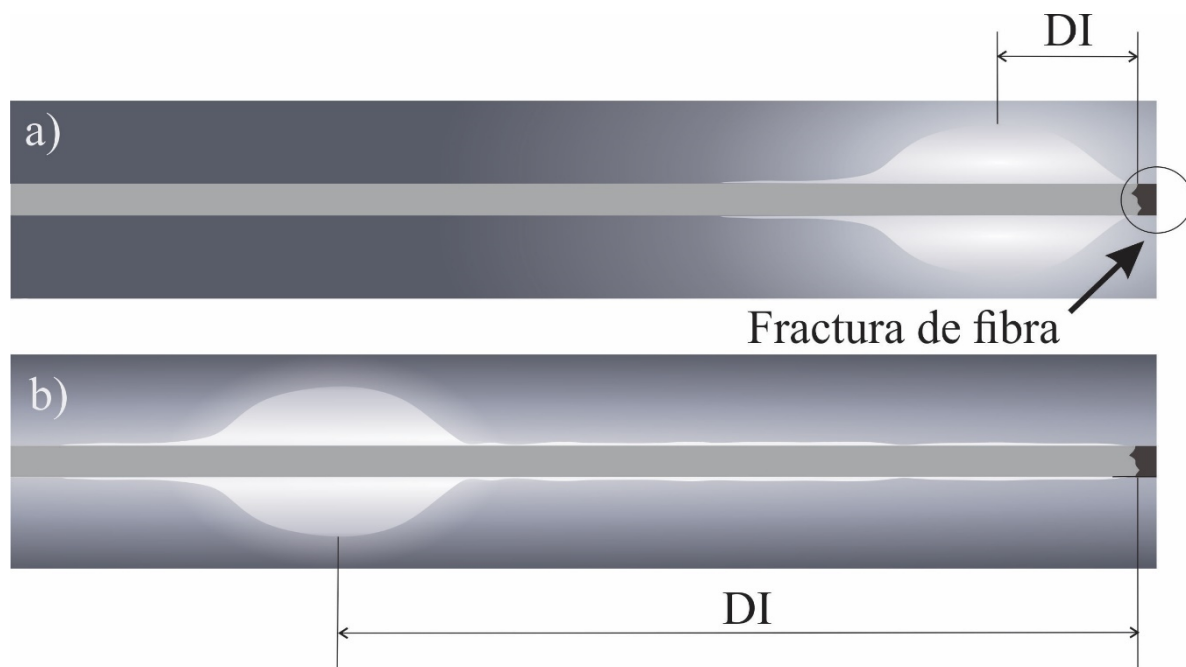


Figura 2. 6. Representación esquemática del daño interfacial ocurrido a) inmediatamente después de la fractura de la fibra y b) luego de propagado el daño interfacial.

Además, con el propósito de conocer el efecto de la magnitud de deformación media aplicada en fatiga mecánica, sobre las propiedades micromecánicas residuales de materiales compuestos monofilamento con y sin nanotubos de carbono en la interfase; se determinó la

resistencia al cortante interfacial residual (*IFSS Residual*) en los sistemas con Fibra PRE y Fibra PRE-CNT, para los niveles de deformación especificados anteriormente.

La *IFSS Residual* se definió como la resistencia al cortante interfacial extra, transferida durante un ensayo de fragmentación de una sola fibra bajo condiciones de carga cuasi-estática, de muestras previamente sometidas a fragmentación bajo condiciones de carga cíclica. Para su estimación, primero se determinó la resistencia al cortante interfacial generada por el efecto de la fatiga mecánica ($IFSS_{DFM}$) en los diferentes sistemas fibra-matriz objeto de estudio, luego se calculó en dichos sistemas, la resistencia al cortante interfacial después del proceso extra de fragmentación bajo cargas cuasi-estáticas hasta una deformación del 10 % ($IFSS_{DCE}$). El cálculo de la *IFSS* en los diferentes sistemas fibra-matriz, se realizó mediante las ecuaciones 2 y 3, dependiendo el tipo de distribución mostrado por la longitud de los fragmentos. Finalmente, la *IFSS* residual se calculó como la diferencia entre la resistencia al cortante interfacial obtenida durante la fatiga mecánica y la resistencia al cortante interfacial calculada después de la fragmentación bajo condiciones de carga estática ($IFSS_{Residual} = IFSS_{DCE} - IFSS_{DFM}$).

CAPITULO 3

ANÁLISIS Y RESULTADOS

3.1 Caracterización de la fibra de carbono y de los nanotubos de carbono modificados químicamente.

3.1.1. Evaluación espectroscópica de la modificación superficial de los MWCNTs

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizó con el fin de identificar la presencia del PEI en la superficie de los MWCNTs. En la Figura 3.1 se comparan los espectros XPS de los MWCNTs-prístinos y de los MWCNTs modificados con PEI.

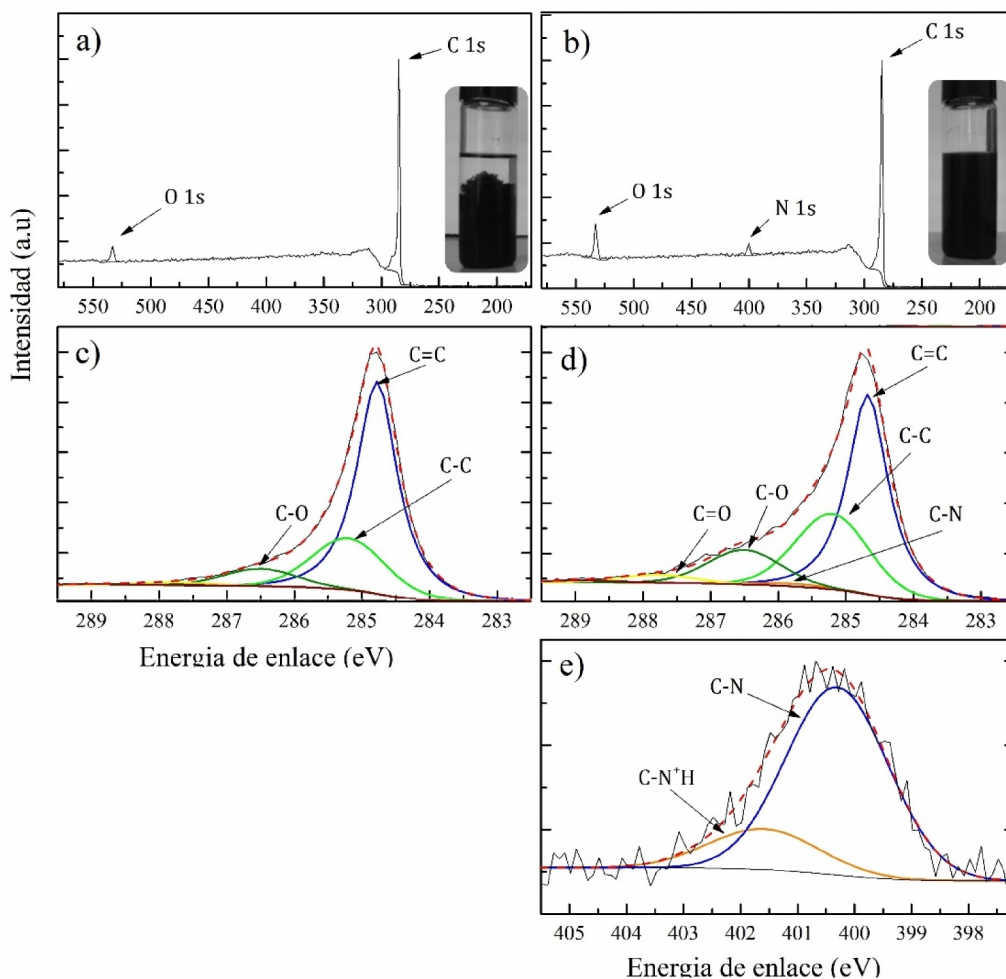


Figura 3. 1. Espectros XPS para a) MWCNTs prístinos, b) MWCNTs-PEI, c) alta resolución MWCNTs prístinos, señal C 1s, d) alta resolución MWCNTs-PEI, señal C 1s y e) alta resolución MWCNTs-PEI, señal N 1s.

Los espectros de análisis revelan la presencia de los picos C 1s (284.6 eV) y O 1s (533.08 eV), con un porcentaje atómico para el oxígeno (O) de 3.92 % para MWCNTs-prístinos, mientras que para MWCNTs-PEI el porcentaje atómico de O es de 7.81 %. Este incremento de la proporción de oxígenos en el sistema, es atribuido a la oxidación de los MWCNTs derivado del tratamiento con HNO_3 y H_2O_2 . Además, se distinguió la oxidación de los nanotubos de carbono al realizar la deconvolución del espectro de alta resolución (señal C 1s) de MWCNTs-PEI. Se observa un aumento del 55.88 % en el pico 286.5 eV atribuido a enlaces -C-O, pasando de 7.73 % (porcentaje atómico) en los MWCNTs prístinos a 12.05 % en los MWCNTs-PEI, y la aparición de un nuevo pico en 287.78 eV que se atribuye a enlaces -C=O [58–62].

Por otra parte, la aparición del pico N_{1s} en los espectros de análisis y un pequeño pico adicional alrededor de 285.80 eV (C-N) en el pico de emisión C 1s del espectro de MWCNTs-PEI confirma la presencia del PEI en la superficie de los MWCNTs. De la deconvolución del espectro N_{1s} , se revelan picos en 400.33 eV atribuido a enlaces C-N de grupos amino y en 401.65 eV asignado a la presencia de aminas protonadas ($\text{C-N}^+\text{H}$) [2, 3, 58–60]. Lo anterior sugiere que la interacción entre la molécula del PEI y la superficie oxidada de los MWCNTs se genera mediante puentes de hidrógeno (Figura 2.1, página 34). Lo que permite entender el comportamiento observado durante el ensayo de dispersión coloidal (imágenes mostradas como insertos en la Figura 3.1), donde la suspensión de MWCNTs-prístinos sedimentó completamente después de haber transcurridos 30 min, mientras que en la suspensión de MWCNTs-PEI, no se observaron evidencias de sedimentos y presentó una buena dispersión de MWCNTs durante semanas; debido a que los MWCNTs-PEI cuentan con grupos polares, promovidos por los tratamientos de oxidación y polímeros catiónicos, que permiten al nanotubo de carbono interactuar con las moléculas polares del agua formando una suspensión estable de nanotubos de carbono, además que las cargas positivas (nitrógenos protonados), favorecen el proceso de dispersión de los MWCNTs mediante fuerzas repulsivas entre sí [15].

3.1.2. Análisis elemental de la superficie modificada de fibras de carbono, mediante XPS

En la Tabla 3.1, se muestra la composición química elemental, obtenida mediante la técnica XPS, para las fibras de carbono tratadas superficialmente. Aquí se encontró que los elementos que predominan en las diferentes fibras evaluadas son el carbono (C) y oxígeno (O). También, se identificó la presencia de nitrógeno (N) en las fibras después del tratamiento de oxidación (Fibra Ox), previo al pre-impregnado con resina epóxica; y en las fibras SS (sin *sizing* comercial) además de la presencia de nitrógeno (N), se observó Calcio (Ca), elementos que son considerados como impurezas. Por otra parte, en las fibras Ox se hizo evidente un incremento de la proporción de oxígeno en un 230 % aproximadamente, pasando de 7.18 % (porcentaje atómico) para las fibras SS a 23.90 % observado en las fibras Ox, lo cual es atribuido a la generación de grupos carbonilo, hidroxilo y ácidos carboxílicos, mediante el tratamiento de oxidación [6]. Además, en fibra PRE se encontró un 3.62 % de silicio (Si), confirmando la presencia del silano en la superficie de las fibras.

Tabla 3. 1. Composición química elemental de fibras de carbono sometidas a modificación superficial

Elemento (% Atómico)	C	O	Si	N	Ca
Fibra SS	88.72	7.18	---	3.09	1.01
Fibra Ox	73.14	23.90	---	2.95	---
Fibra PRE	79.2	17.18	3.62	---	---

De la deconvolución del pico C 1s (Figura 3.2), fue posible identificar cinco picos principales: la hibridación sp^2 o enlace doble (C=C), el enlace simple (C-C), grupos hidroxilo (C-O), carbonilo (C=O) y ácidos carboxílicos (COOH) [2, 3, 59, 62]. La energía de enlace y el porcentaje atómico (con respecto a la cantidad de carbonos en cada muestra) de cada uno de los picos, se presentan en la Tabla 3.2.

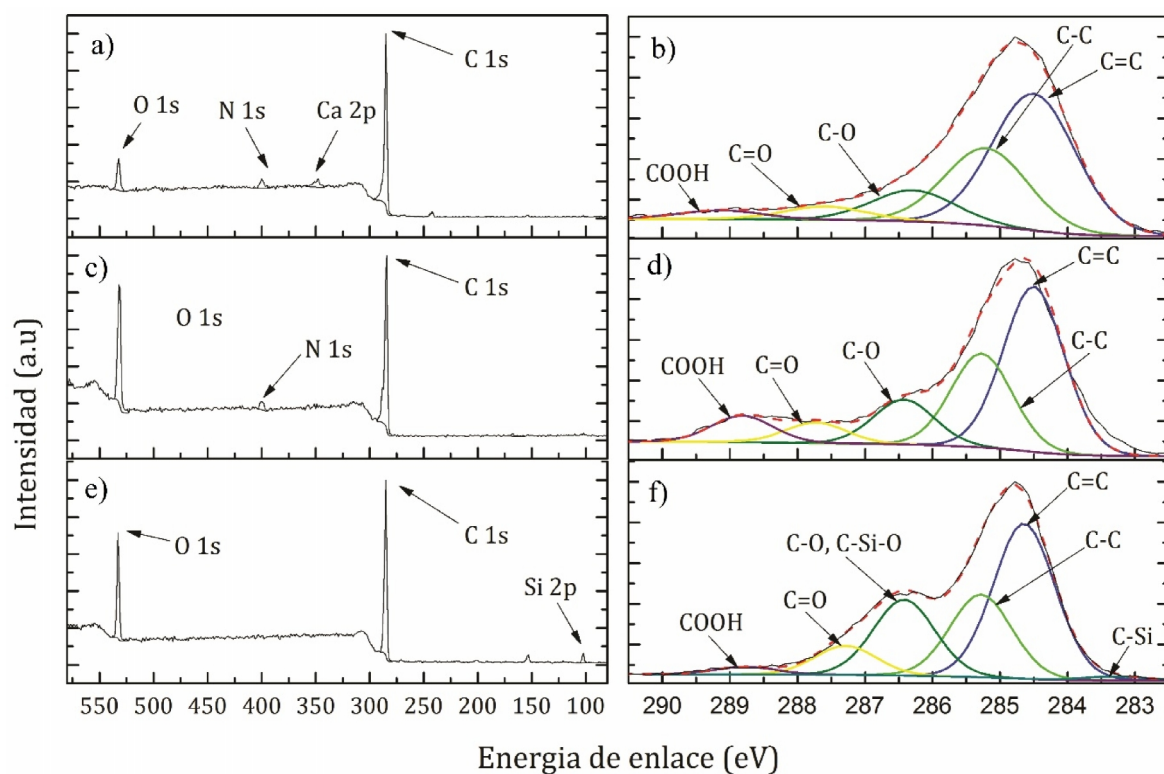


Figura 3. 2. Espectros XPS para a) Fibra SS, b) alta resolución Fibra SS, señal C 1s, c) Fibra Ox, d) alta resolución Fibra Ox, señal C 1s, e) Fibra PRE y f) alta resolución Fibra PRE, señal C 1s.

Tabla 3. 2. Energía de enlace y porcentajes relativos con respecto a C 1s y su respectiva asignación

Enlace químico	Energía de enlace (eV)	Fibra SS	Fibra Ox	Fibra PRE
		% Atómico		
C=C	284.50 - 284.64	51.16	47.08	43.85
C-C	285.20 - 285.28	28.93	26.75	23.28
C-O, Si-O-C	286.29 - 286.42	11.67	12.76	21.45
C=O	287.29 - 287.73	4.98	5.87	8.16
COOH	288.77 - 289.13	3.26	7.53	2.17
C-Si	283.30 - 283.51	---	---	1.09

El análisis químico de la fibra Ox, muestra un incremento en los picos asignados a C-O, C=O y COOH (Figura 3.2), lo que corrobora la formación de los grupos funcionales mencionados anteriormente en la superficie de la fibra, debido al tratamiento de oxidación, y explica el aumento significativo de oxígeno en la muestra. Por su parte, el espectro de alta

resolución C 1s de la fibra PRE, evidenció la aparición de un nuevo pico alrededor de 283.3 eV, el cual ha sido asignado al enlace C-Si [3, 59, 60], lo que corrobora la presencia del silano en la muestra. Además, se observa un crecimiento del pico asignado a C-O del 68.10 % con respecto a la fibra oxidada (fibra Ox), pasando de 12.76 a 21.45 % (Tabla 3.2), el cual ha sido atribuido a la presencia del enlace Si-O-C y de los grupos epóxido presentes en la estructura química del silano y el recubrimiento con resina DER 331 [3, 6, 58]. Así mismo, se presentó una importante disminución en el pico asignado a COOH, lo que permite decir que la química superficial de la Fibra PRE, está dominada por el recubrimiento epóxico, ocultando los grupos funcionales promovidos con el tratamiento de oxidación; esto es corroborado por la desaparición del pico asignado al nitrógeno en el espectro de Fibra PRE [57].

3.1.3. Propiedades mecánicas a tensión de las fibras de carbono modificadas superficialmente

Debido a que se ha reportado que el tratamiento de oxidación puede modificar las propiedades mecánicas de las fibras de carbono, se realizó la estimación de las propiedades mecánicas a tensión de las fibras SS y las fibras PRE, la cual cuenta con el tratamiento de oxidación y pre-impregnado. Las fibras PRE-CNT no fueron evaluadas debido a que se ha reportado que el método usado en este trabajo para depositar los MWCNTs en la superficie de la fibra, no genera daño estructural que implique una variación en las propiedades mecánicas de las fibras de carbono [15, 41].

En la Figura 3.3 se hace un comparativo entre las propiedades mecánicas a tensión de las fibras de carbono sin *sizing* (Fibra SS) y las modificadas superficialmente con el tratamiento de oxidación más pre-impregnado, donde se puede observar que la Fibra SS, tiene una resistencia máxima y un módulo de elasticidad de aproximadamente 4.76 y 283.11 GPa, respectivamente.

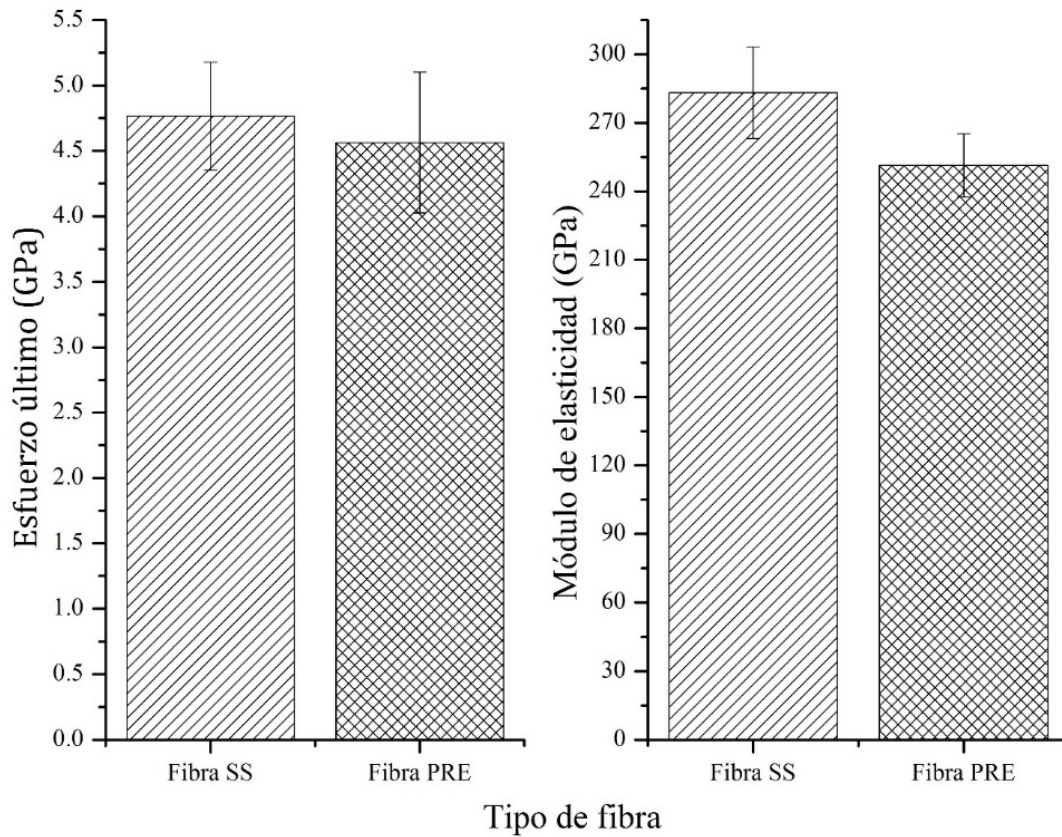


Figura 3. 3. Propiedades mecánicas a tensión de la fibra de carbono con y sin modificación química superficial (Long. de ensayo 25.4).

Las fibras de carbono después de los tratamientos de oxidación y pre-impregnado, presentaron propiedades mecánicas similares a las de la Fibra SS. La resistencia y el módulo de elasticidad a la tensión de las fibras PRE, presentaron un decremento del 4.20 y 11.18 %, respectivamente, con respecto a las fibras SS, debido a que los porcentajes de disminución de las propiedades mecánicas a tensión no representan un alto porcentaje de pérdida con respecto a las propiedades iniciales (Fibra SS), se procedió a usar estas fibras para realizar el proceso de depósito de MWCNTs en la superficie de las fibras PRE. Además, cabe señalar que diferentes autores reportan el uso de la técnica de oxidación mediante HNO_3 , como una técnica eficiente para incorporar grupos polares, como los ácidos carboxílicos, en la superficie de la fibra de carbono sin degradar a la misma [57, 63].

3.2. Análisis de la incorporación de nanotubos de carbono sobre la superficie de las fibras de carbono

3.2.1. Caracterización cualitativa mediante SEM

Una vez incorporados los MWCNTs en la superficie de las fibras de carbono modificadas químicamente, se procedió a corroborar y caracterizar la presencia de MWCNTs en la superficie de las fibras, mediante la observación por SEM. De igual forma, en la Figura 3.4 se muestran las micrografías del SEM de las fibras sin MWCNTs. En la micrografía de la Fibra SS se observa que se encuentra libre de residuos de *sizing* comercial. Por su parte, en la Fibra PRE se puede apreciar que el *sizing* recubre la fibra de carbono de forma homogénea.

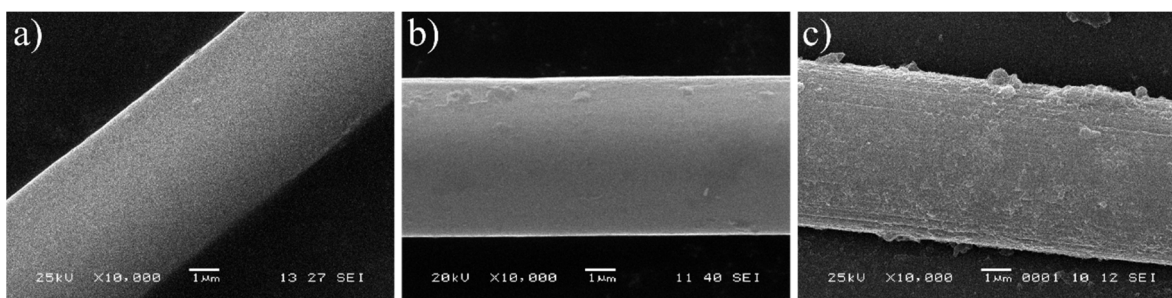


Figura 3. 4. Micrografías de SEM (10000X) de a) Fibra SS, b) Fibra PRE y c) Fibra PRE-CNT

De acuerdo a lo observado en la micrografía de la Fibra PRE con nanotubos de carbono, fue posible corroborar la presencia de MWCNTs en la superficie de las fibras de carbono. El depósito de nanotubos de carbono se observó a lo largo de toda la fibra con una buena dispersión y distribución. Lo anterior es atribuido a las fuerzas de atracción generadas por las cargas positivas que rodean al MWCNT y las negativas, consecuencia de la funcionalización de la fibra mediante el tratamiento de oxidación; además que la suspensión de MWCNTs en la que se sumergieron las fibras de carbono contó con una buena dispersión [15]. Sin embargo, se observan algunas aglomeraciones, que podrían deberse a la interacción de los MWCNTs con el recubriendo epóxico previamente

depositado. El depósito de nanotubos de carbono sobre la superficie de la fibra previamente pre-impregnada con resina epóxica permite establecer un “nuevo *sizing*” de resina epóxica con MWCNTs.

3.2.2. Ángulo de contacto entre la resina epóxica y las fibras de carbono con nanotubos de carbono en la superficie

Con el fin de identificar la influencia del tratamiento superficial de pre-impregnado efectuado sobre las fibras de carbono y de la presencia de MWCNTs en la superficie de la fibra, sobre la mojabilidad de las fibras con la resina DER 331; se estimó el ángulo de contacto entre las fibras de carbono en estudio y la resina. Debido a que se ha demostrado que parámetros como el tamaño de la gota y el diámetro de la fibra podrían influenciar en la determinación del ángulo de contacto [55, 64], se usó el método descrito en la sección 2.5, donde estos parámetros se tienen en cuenta durante la estimación del ángulo de contacto. Es importante mencionar que el ángulo de contacto (θ) determinado mediante el método L-, K de Yamaki y Katayama [55], es estimado en la zona detallada en la Figura 3.5.

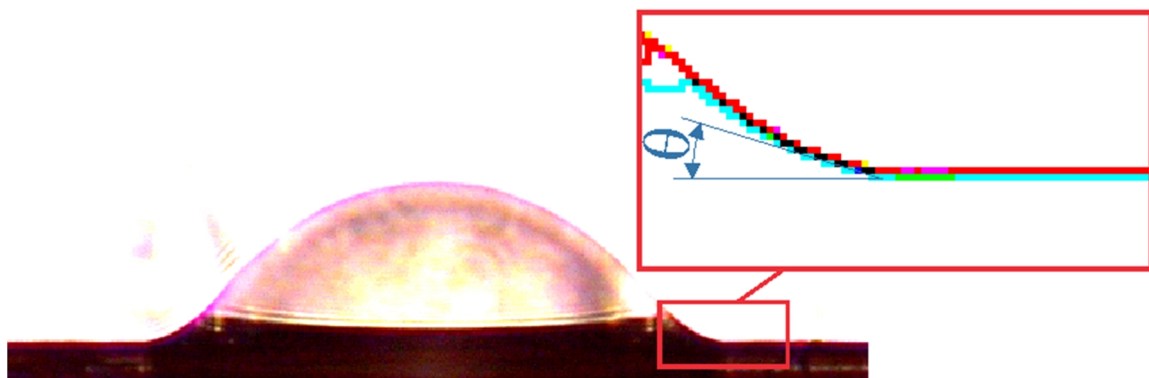


Figura 3. 5. Captura de gota de resina epóxica depositada sobre una fibra de carbono. Detalle de la zona de estimación del ángulo de contacto.

En la Figura 3.6, es posible observar que la fibra de carbono sin *sizing* comercial (Fibra SS) presenta un ángulo de contacto de aproximadamente 11.37° con respecto a la resina epóxica, mientras que las fibras con tratamiento superficial de pre-impregnación (Fibra

PRE) evidenciaron una disminución del 51.93 % con respecto a la Fibra SS. Por su parte, las fibras con MWCNTs en la superficie (Fibra PRE-CNT) mostraron un ángulo de contacto de aproximadamente 7.54 ° (33.68 % menos que Fibra SS).

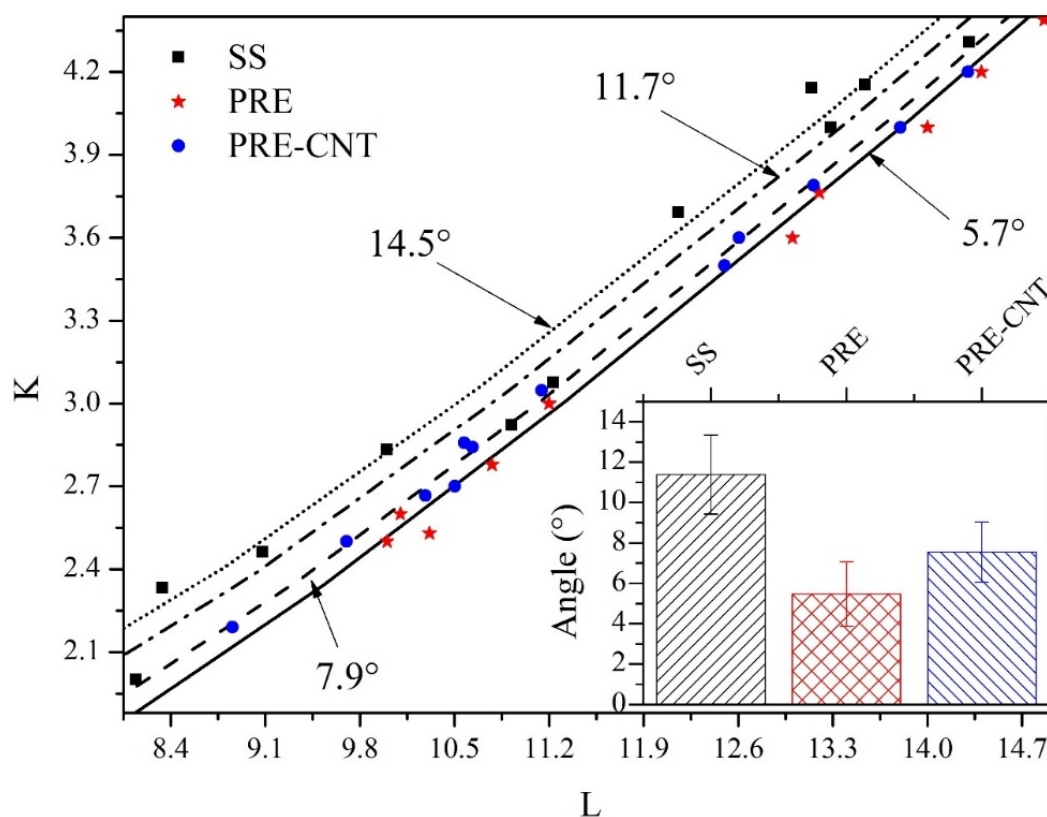


Figura 3. 6. Gráfico L vs K de Yamaki y Katayama. Ángulo de contacto de las fibras de carbono con y sin MWCNTs.

El decremento del ángulo de contacto observado en Fibra PRE es atribuido a que la resina epóxica DER 331, es compatible y soluble en el recubrimiento epóxico de la fibra, lo que permite un mayor grado de mojabilidad e infiltración de la gota de resina en la superficie de la fibra [57]. Además, en la Fibra PRE existe una mayor cantidad de componentes polares como los C-O, C=O, COOH y grupos epóxido (promovidos mediante el tratamiento de oxidación y pre-impregnado), si se compara con la química superficial de la Fibra SS. Esta es una indicación de que la energía superficial de la muestra incrementa permitiendo una mejor mojabilidad con la resina epóxica polar [2, 3, 65, 66].

De acuerdo al ángulo de contacto observado en Fibra PRE-CNT, el cual es similar al obtenido en Fibra PRE, es posible decir que el depósito de MWCNTs sobre la fibra previamente pre-impregnada, no generó cambios significativos de las características superficiales de la fibra. Por lo que los cambios evidenciados en el ángulo de contacto después de la modificación superficial con pre-impregnado y nanotubos de carbono, se atribuye principalmente a la presencia de la resina epóxica incorporada en la superficie de la fibra.

3.3. Determinación de las propiedades interfaciales fibra-matriz del compuesto cuando es sometido a cargas estáticas

3.3.1. Estimación de la resistencia al cortante interfacial (*IFSS*)

La influencia del tratamiento de pre-impregnado y del depósito de MWCNTs, sobre la adhesión interfacial fibra-matriz, se evaluó utilizando la técnica de fragmentación de una sola fibra. En la Figura 3.7, se muestra la distribución de la relación l/d (longitud de fragmento/diámetro de la fibra) para cada uno de los sistemas evaluados.

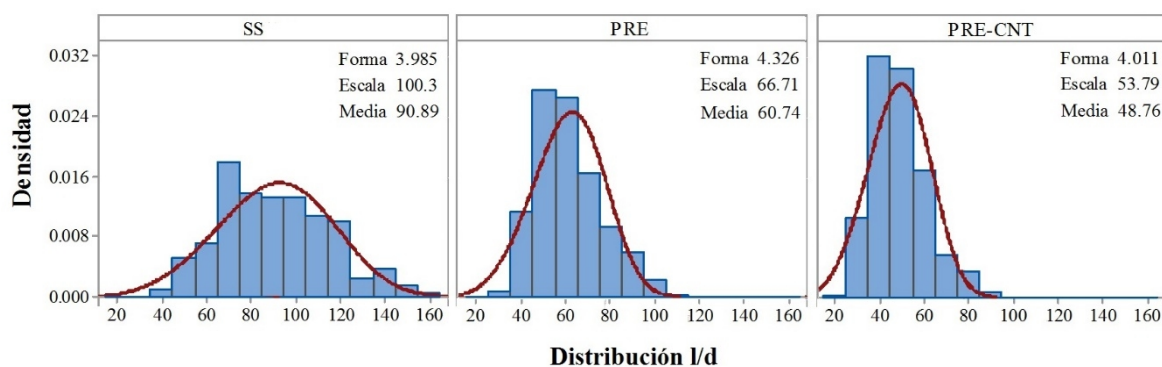


Figura 3. 7. Distribución de l/d para cada uno de los sistemas fibra-matriz evaluados.

Fue posible identificar que las magnitudes de la media de la distribución de l/d correspondiente a cada tratamiento superficial de la fibra tienen la siguiente relación: Fibra SS > Fibra PRE > Fibra PRE-CNT. Esto permite decir que con el tratamiento de pre-

impregnado y con la incorporación de MWCNTs en la interfase se promovió una mejor capacidad de transferencia de cargas entre fibra y matriz, debido a que es ampliamente conocido que una baja relación l/d es un parámetro directo, indicador de una buena calidad interfacial en el compuesto. También puede observarse que, la distribución l/d es más angosta y de mayor densidad en los sistemas con Fibra PRE-CNT. Esto también indica que el recubrimiento de la superficie de las fibras de carbono con los MWCNTs presentó una buena dispersión y distribución de MWCNTs. Así mismo, una menor dispersión del valor de la media de l/d es un indicador de la saturación del proceso de fragmentación, esto es, de que los fragmentos de fibra obtenidos son representativos de la longitud crítica para cada tratamiento superficial de la fibra de carbono.

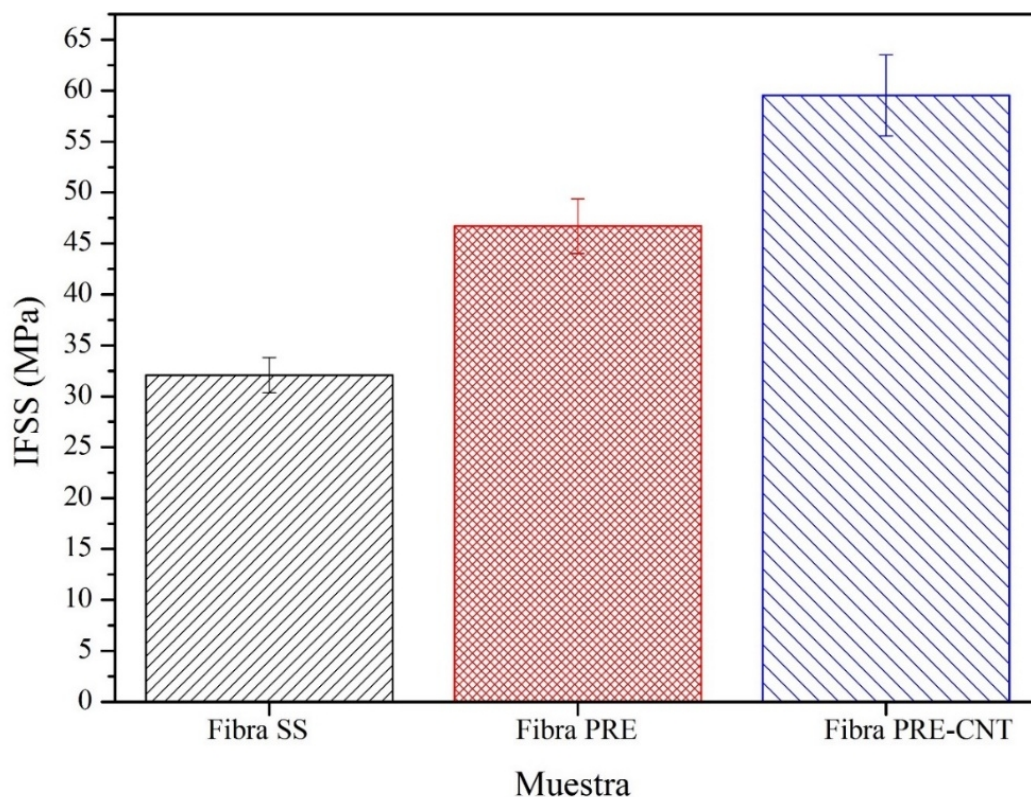


Figura 3. 8. Resistencia al cortante interfacial (*IFSS*) de los sistemas fibra-matriz con y sin MWCNTs.

Teniendo en cuenta los parámetros de forma y escala obtenidos de las distribuciones de tipo Weibull (Figura 3.7) de cada uno de los sistemas evaluados, se estimó la resistencia al

cortante interfacial (*IFSS*), como un indicador del grado de adherencia entre la fibra y la matriz. Los resultados (Figura 3.8) revelan que las fibras de carbono sin *sizing* comercial (Fibra SS) presentan una resistencia al cortante interfacial (*IFSS*) baja. Esto es atribuido a que después del tratamiento de eliminación del *sizing* comercial, la fibra queda inactiva y las interacciones ácido-base, que son promovidas por la interacción de grupos funcionales de carácter ácido y polar, y la resina epóxica de carácter básico; no son suficientes para propiciar el buen mojado de la fibra con la resina epóxica y por consecuencia no existen las condiciones superficiales necesarias para que se dé una buena transferencia de esfuerzos entre la fibra y la matriz [68].

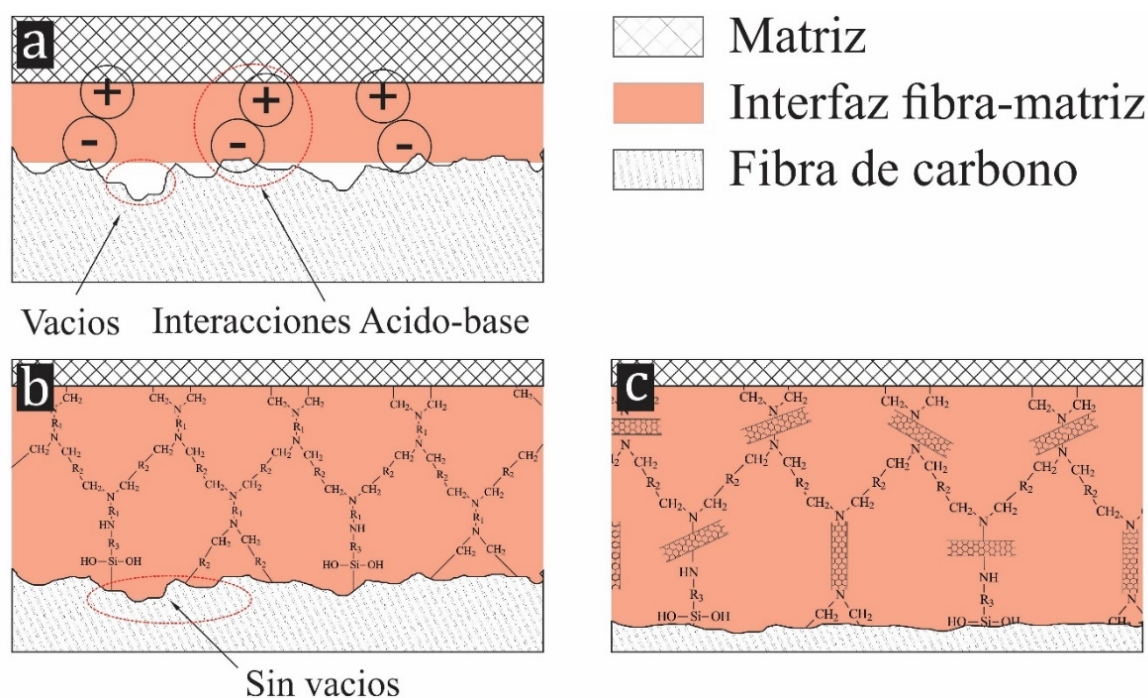


Figura 3. 9. Representación esquemática de las interacciones interfaciales en los sistemas fibra-matriz con fibra a) SS, b) PRE, c) PRE-CNT.

Por su parte, el sistema fibra-matriz con Fibra PRE, evidenció un valor de *IFSS* significativamente superior al obtenido de los sistemas con Fibra SS. Esto es atribuido a la formación de enlaces covalentes entre los grupos epoxi, presentes en el recubrimiento epóxico y el silano injertado, de la Fibra PRE y las aminas del agente de entrecruzamiento

[15]. Además, el tratamiento de pre-impregnado promueve un mayor grado de mojabilidad (corroborado con la técnica de ángulo de contacto, sección 3.2.2) e infiltración de la resina epóxica en la superficie irregular de la fibra de carbono [57]. Esto permite que la resina pueda llenar cavidades presentes en la superficie de la fibra (Figura 3.9b); mientras que en el sistema con fibras sin pre-impregnado, la viscosidad de la resina epóxica (no diluida), dificulta su infiltración en las cavidades superficiales de la fibra, dando origen a la formación de vacíos que limitan el área de contacto superficial y por consiguiente la transferencia de esfuerzos cortantes interfaciales (Figura 3.9a).

Los valores de esfuerzo cortante interfacial obtenido de las muestras con Fibra PRE-CNT, mostraron que la presencia de MWCNTs en la interfase generó un aumento del 27.8 % con respecto al sistema con Fibra PRE y del 85.60 % frente al sistema con Fibra SS. Este incremento podría ser atribuido a un aumento en el módulo de elasticidad de la zona interfacial, debido a la presencia de CNTs los cuales podrían restringir la movilidad de la estructura polimérica de la resina epóxica que rodea a la fibra de carbono [69]. Este efecto se hace más importante si se tienen en cuenta los siguientes factores: I) buena interacción entre los MWCNTs y la fibra de carbono con la resina epóxica diluida, promovida por el tratamiento de pre-impregnado, que permite una buena difusión de la resina entre los MWCNTs, entre los MWCNTs y la fibra, y en las cavidades superficiales de la fibra de carbono; y II) formación de enlaces covalentes entre las aminas primarias presentes en los MWCNTs y en el agente de entrecruzamiento, con los grupos epoxi del recubrimiento de la fibra y la matriz de resina epóxica. Lo anterior, permite que en la zona interfacial existan las condiciones necesarias para la conformación de un “micro-compuesto” con módulo de elasticidad superior al de la resina epóxica de la matriz, debido a que estaría conformado por MWCNTs bien dispersos y distribuidos (Figura 3.9c) y con buena transferencia de esfuerzos mediante interacciones químicas CNT-matriz [35, 70, 71]. Es bien conocido que un incremento en el módulo de elasticidad de la zona interfacial promueve una mejor transferencia de esfuerzos cortantes entre la fibra y la matriz, esto debido a que la matriz en su zona interfacial presenta menor fluencia ante la aplicación de cargas, transmitiendo una mayor cantidad de esfuerzos hacia la fibra hasta alcanzar el esfuerzo de ruptura de ésta,

antes de que se presente una deformación plástica de la resina; además, una interfase frágil podría direccionar las grietas hacia la matriz, impidiendo su propagación por la interfase fibra-matriz [9, 56, 57, 69, 72].

En la Figura 3.10, se muestran los patrones de fotoelasticidad para los diferentes sistemas fibra-matriz evaluados. En la figura correspondiente a la Fibra SS, se observa una zona de luminosidad intensa alrededor de la fibra excepto en la vecindad de la ruptura de la fibra. Esto es un indicio de daño interfacial (crecimiento de grieta interfacial, Figura 3.11a), debido a la ausencia de transferencia de cargas entre fibra y matriz. Esta zona de daño en la vecindad de la ruptura de la fibra disminuye con el tratamiento superficial de pre-impregnado.

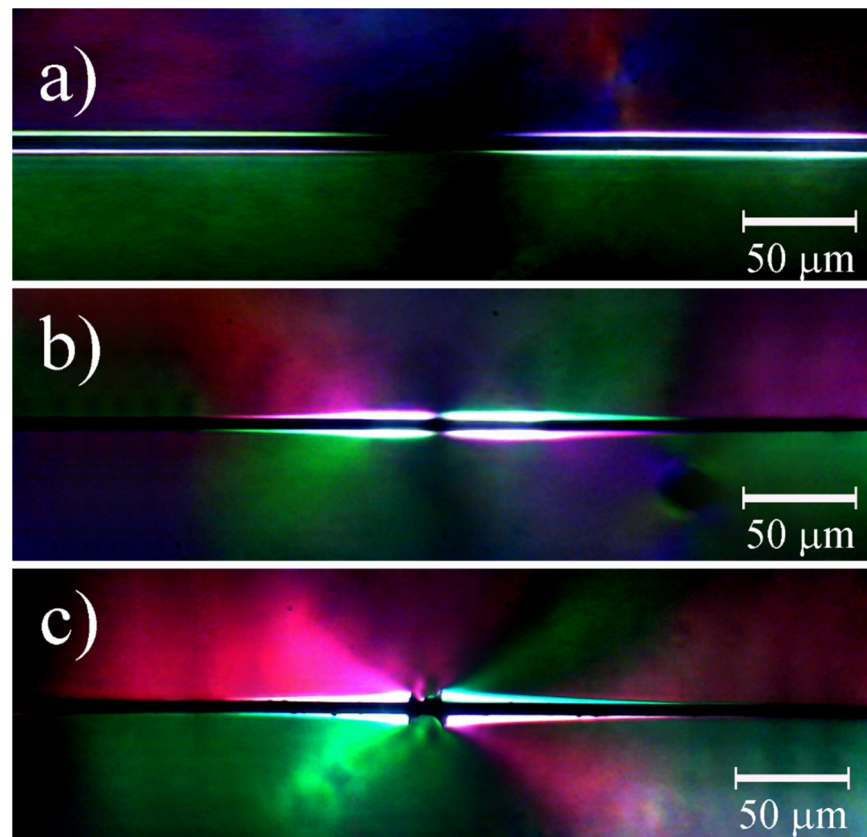


Figura 3. 10. Patrones de esfuerzo fotoelastico obtenidos después de la fragmentación total de la fibra, en a) Fibra SS, b) Fibra PRE y c) Fibra PRE-CNT.

En la Figura 3.11, se muestra una representación esquemática del daño interfacial evidenciado en los diferentes sistemas fibra-matriz, donde se ilustra la disminución en la propagación de la grieta interfacial en sistemas con Fibra PRE (Figura 3.11b) con respecto a los sistemas con Fibra SS (Figura 3.11a); también se representa la transferencia de cargas fibra-matriz, en la cual el sistema con Fibra PRE tiene una zona de transferencia más intensa y extendida hacia la matriz que los sistemas con Fibras SS. Por otra parte, fue posible identificar que ante la presencia de MWCNTs en la interfase, la zona de birrefringencia es más intensa y se extiende en dirección perpendicular a la interfase fibra-matriz (Figura 3.10c), Esta observación permite apoyar la hipótesis de una posible modificación en el módulo de elasticidad de la matriz en la zona cercana a la interfase, debido a la presencia de MWCNTs, que promueve una mayor transferencia de esfuerzos entre las fases del compuesto. Además, los patrones de birrefringencia de Fibra PRE-CNT muestran una zona oscura en la vecindad de la fractura de la fibra que se extiende hacia la matriz y se encuentra rodeada de una actividad óptica de alta intensidad, lo que permite decir que en este sistema fibra-matriz, una grieta generada por la ruptura de la fibra no se extenderá a través de la interfase y se propagará preferencialmente por las zonas de menor módulo de elasticidad como la matriz (mecanismo de falla representado en la Figura 3.11c).

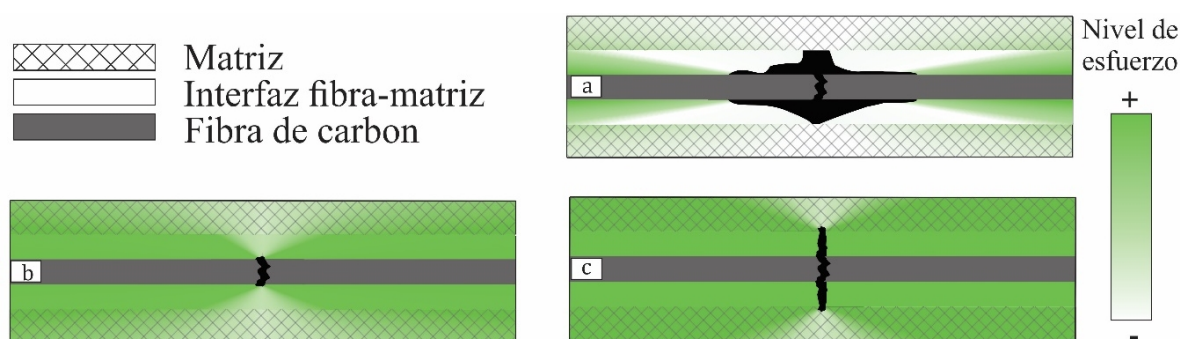


Figura 3. 11. Representación esquemática de los patrones de esfuerzo fotoelástico. a) Fibra SS, b) Fibra PRE y c) Fibra PRE-CNT.

Con el fin de corroborar las hipótesis trazadas anteriormente, se realizó el desprendimiento de una micro-gota de resina epóxica depositada y curada (condiciones de curado iguales a

los realizados en la fabricación de probetas de fragmentación) sobre las fibras SS, PRE y PRE-CNT, y se observó el tipo de falla generada mediante SEM (Figura 3.12).

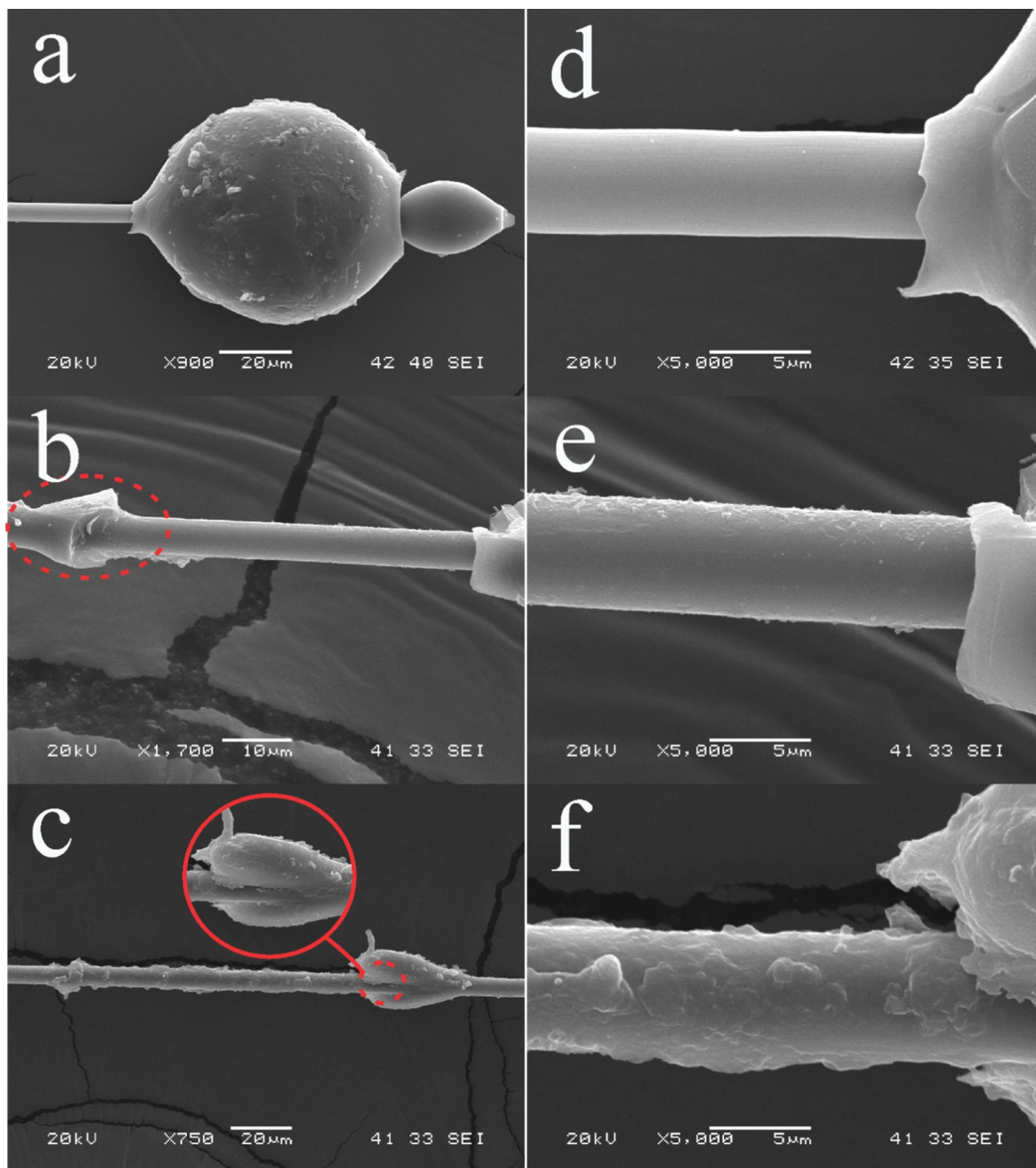


Figura 3. 12. Micrografías SEM en zona de desprendimiento interfacial fibra-matriz, posterior a la extracción de una micro-gota depositada sobre a) Fibra SS, b) Fibra PRE, c) Fibra PRE-CNT, d) acercamiento en Fibra SS, e) acercamiento en Fibra PRE y f) acercamiento en fibra PRE-CNT.

En las Figuras 3.12a y 3.12d, es posible observar que el proceso de desprendimiento interfacial en la Fibra SS no generó fractura en la microgota (matriz), no se observan residuos de resina en la superficie de la fibra, características típicas de un desprendimiento con adherencia interfacial pobre. Las micrografías de la Fibra PRE (Figuras 3.12b y 3.12e), muestran pequeños residuos de resina en la superficie de la fibra y una fractura en el extremo de la microgota, después del desprendimiento interfacial; lo que sugiere una mayor adherencia fibra-matriz debido al incremento en la mojabilidad de la fibra con la resina epóxica.

Por su parte, en sistemas con Fibra PRE-CNT se puede observar que la fibra quedó completamente recubierta de residuos de resina epóxica, esto indica que sobre la fibra se generó un recubrimiento con un módulo de elasticidad superior a la de la resina usada como matriz y que la fractura interfacial se propagó encima de este recubrimiento al cual se le denominó anteriormente “micro-compuesto (conformado por resina epóxica y MWCNTs). Lo anterior permite decir que la fibra de carbono recubierta por dicho “micro-compuesto” conforma una fibra de diámetro mayor al de la fibra de carbono sin tratamiento; esto sugiere que la *IFSS* en los sistemas con Fibra PRE-CNT podría ser superior al determinado y presentado en la Figura 3.8, el cual fue calculado usando el diámetro de la fibra previamente al recubrimiento. También se evidenció que la fractura interfacial se extendió hacia el interior de la microgota, provocando una fractura catastrófica de la microgota (Figuras 3.12c y 3.12f), evento que se presenta cuando la interfase tiene un mayor módulo de elasticidad que el de la matriz [9].

De igual forma, es importante mencionar que de acuerdo al tipo de falla presentado en Fibra PRE-CNT, además del aparente incremento en el módulo de elasticidad en la zona interfacial, existe un incremento del anclaje mecánico entre la fibra y la matriz, promovido por la presencia de los MWCNTs, que estaría incrementando la rugosidad superficial de la fibra y con ello la *IFSS* del sistema fibra/matriz. Aunque en este trabajo no se estimó cuantitativamente el incremento de la rugosidad en la superficie de la fibra de carbono, la

micrografía SEM (Figura 3.4, página 53) de la Fibra PRE, permite intuir un aumento de la rugosidad [6, 60, 73, 74].

3.4. Evaluación de las propiedades micromecánicas interfaciales bajo condiciones de cargas cíclicas

3.4.1. Efecto de la incorporación de nanotubos de carbono y la aplicación de cargas cíclicas sobre la integridad interfacial y eficiencia residual de transferencia de esfuerzos interfaciales

Los principales mecanismos de daño presentes en los materiales compuestos sometidos a cargas de fatiga son: agrietamiento de la matriz, desprendimiento interfacial fibra-matriz, delaminación y fractura de la fibra [75, 76]. En el caso de muestras fatigadas con una deformación media de 2.0 % no se presentó evidencia de ninguno de los mecanismos de daño mencionados anteriormente; mientras que en las muestras sometidas a cargas cíclicas con deformación media de 3.9 % se observó fractura de fibra y desprendimiento interfacial. Este último mecanismo de falla fue más relevante en las muestras sin MWCNT que en las muestras con MWCNT en la interfase.

Lo anterior concuerda con el estudio realizado por Schadler *et al.*, en 1990 donde observó que en muestras sometidas a cargas cíclicas axiales, la interfase no es afectada por los ciclos de carga cuando la deformación en la muestra es inferior a la deformación a la fractura de la fibra [77], esto debido a que la deformación no es suficiente para generar la fractura de la fibra y por lo tanto el esfuerzo cortante lejos de los extremos de la fibra no fragmentada tiende a cero [76–78]. En el caso de los sistemas evaluados a fatiga con deformación media de 2.0 %, el valor de la deformación se encuentra levemente por encima de la deformación a la fractura de la fibra (Figura 2.5, página 43). No obstante, existen estudios que comprueban que después del curado de la resina, la fibra embebida en resina epóxica, se encuentra sometida a compresión, debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la fibra de carbono y la resina epóxica [48, 79, 80]; por lo tanto, es

muy probable que la deformación a tensión del 2.0 % aplicada a la muestra, no sea suficiente para fracturar la fibra de carbono embebida en ella.

A continuación se analiza la relación l/d de los fragmentos generados durante la aplicación de cargas cíclicas con 3.9 % de deformación media durante la fatiga mecánica (3.9 DFM) en función del número de ciclos, para muestras con y sin MWCNTs. En la Figura 3.13 se muestra la relación l/d en función del número de ciclos para las muestras con Fibra PRE y PRE-CNT.

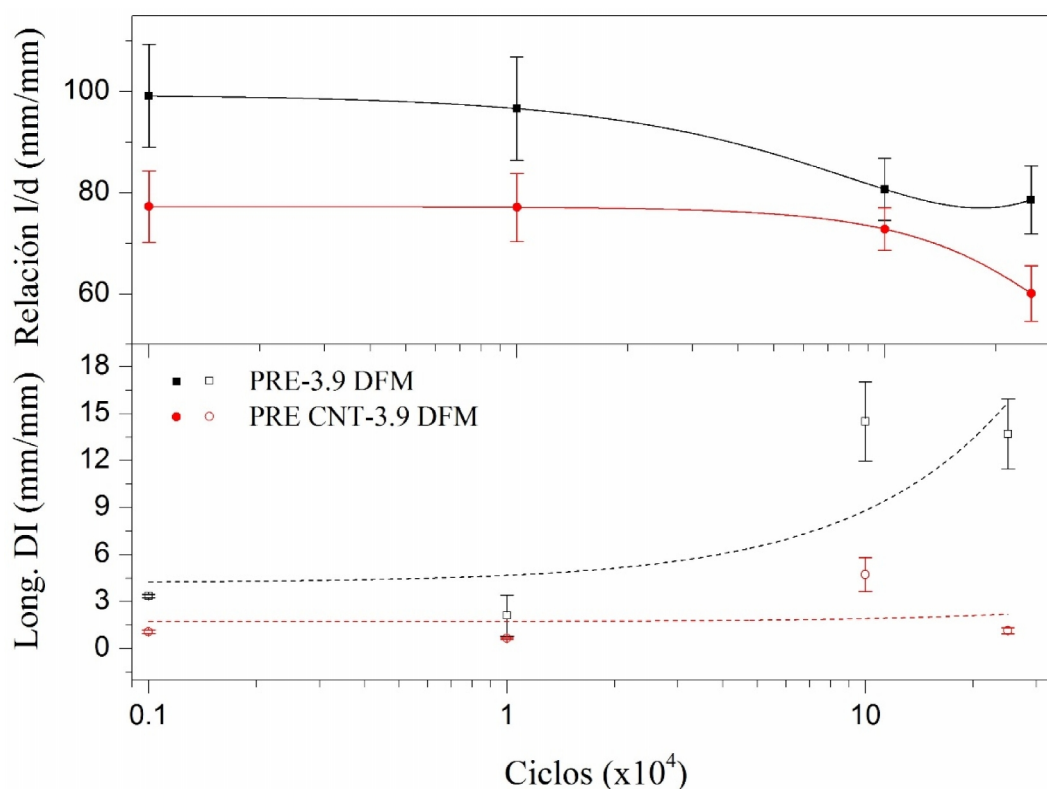


Figura 3. 13. Relación l/d y longitud de daño interfacial normalizada con el diámetro de la fibra (DI) en función del número de ciclos para sistemas con Fibras PRE y PRE-CNT fragmentadas bajo fatiga mecánica con una deformación media de 3.9 %.

Fue posible observar que las muestras con Fibra PRE-CNT siempre presentaron una relación l/d menor a la observada en sistemas fibra-matriz con Fibra PRE. Lo anterior es atribuido a la diferencia en la calidad interfacial de los sistemas evaluados, que fue

determinada en la sección 3.3.1, donde se observó que los sistemas con nanotubos de carbono, cuentan con una mejor transferencia de esfuerzos interfaciales, que le permiten producir fragmentos con relaciones l/d inferiores a los obtenidos en sistemas con Fibra PRE. Además, la baja relación l/d obtenida en Fibra PRE-CNT con respecto a la determinada para sistemas sin nanotubos de carbono, es un indicio de menor propagación de daño interfacial en sistemas con Fibra PRE-CNT que en sistemas sin nanotubos de carbono, esto debido a que al producirse los primeros fragmentos, el daño interfacial puede propagarse a través de la interfase por efecto de la transferencia de esfuerzos cíclicos entre la fibra y la matriz, impidiendo una transferencia de esfuerzos interfaciales eficiente [47, 78], lo que lleva a valores de l/d altos y/o una fragmentación de la fibra de carbono menor.

Por otra parte, el efecto producido por la aplicación de cargas cíclicas (N° Ciclos) sobre la relación l/d es aproximadamente constante hasta 1×10^4 ciclos para Fibra PRE y hasta 10×10^4 ciclos en Fibra PRE-CNT; esto permite decir que un importante número de fragmentos se genera en la fibra a un bajo número de cargas cíclicas y posteriormente se mantiene constante hasta la cantidad de ciclos especificada para cada sistema fibra-matriz. Este número de fragmentos generados a niveles de deformación relativamente bajos (teniendo en cuenta que la fragmentación de la fibra bajo condiciones de carga estática, empieza a partir del 5 % aproximadamente y alcanza la fragmentación total después del 8.5 %) es atribuido a que al someter la muestra a fatiga mecánica con una frecuencia de 5 Hz, la velocidad del ensayo estaría rigidizando la matriz durante la prueba, lo que permite una mayor transferencia de esfuerzos interfaciales que conduce a una fragmentación de la fibra a niveles de deformación inferiores [81].

Con el fin de observar la influencia de la velocidad de aplicación de cargas cíclicas (frecuencia), sobre las propiedades visco-elásticas de la resina epóxica, se realizó un análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés), donde se analizó el comportamiento del módulo de pérdida y la tangente delta a 35 y 55 kPa, haciendo un barrido de frecuencia desde 0.01 hasta 10 Hz, bajo tensión. En la Figura 3.14 fue posible observar que la resina epóxica sometida a cargas cíclicas a una frecuencia superior a 6 Hz

se comportará como un material completamente elástico, independientemente del esfuerzo aplicado, ya que la tangente de delta tiende a cero en este punto, al igual que la componente viscosa del material (módulo de pérdida). Por lo tanto, cuando se realizaron los ensayos a 5 Hz la resina epóxica usada como matriz, se comportó como un material ligeramente más rígido en las pruebas bajo fatiga mecánica, que en los ensayos bajo condiciones de carga cuasi-estática, donde la componente viscosa juega un importante papel, teniendo en cuenta que los ensayos se realizaron a una velocidad de 0.02 mm/min.

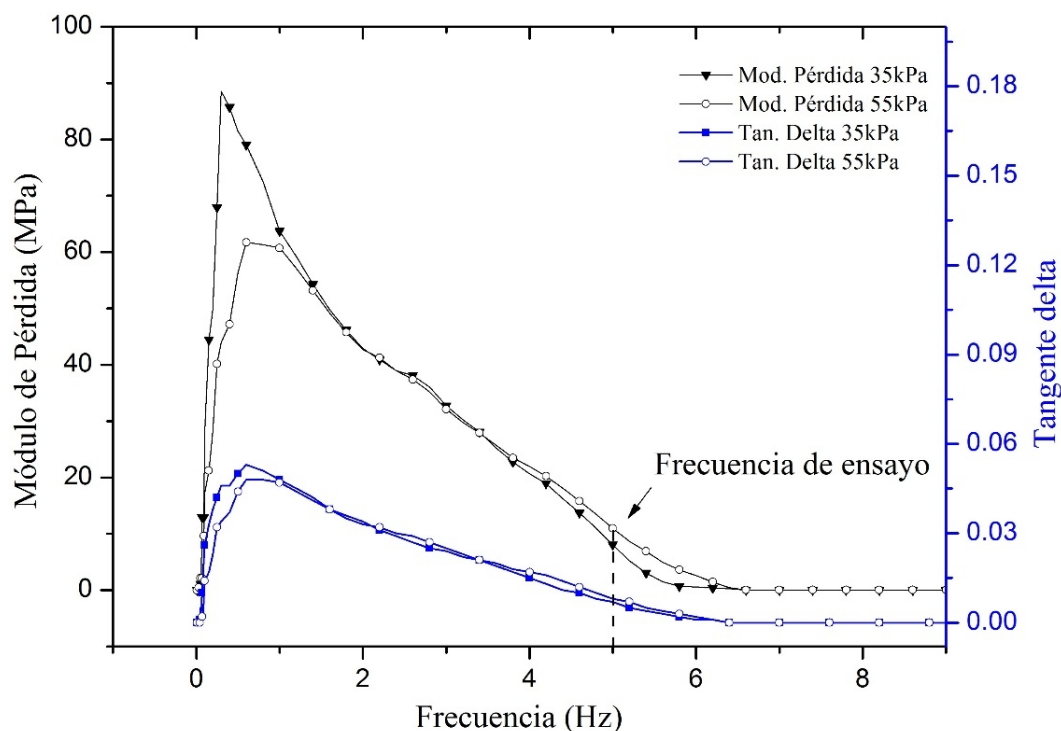


Figura 3. 14. Módulo de pérdida y tangente delta determinados a 35 y 55 kPa mediante DMA de la resina epóxica usada como matriz.

Después de dicho comportamiento, donde la relación l/d permanece constante con el incremento del número de ciclos y se observa un punto de inflexión donde la relación l/d disminuye drásticamente, este punto de inflexión se presenta a un menor número de ciclos de carga en sistemas sin nanotubos de carbono (1×10^4 ciclos), mientras que en sistemas con Fibra PRE-CNT se manifiesta después de alcanzar los 10×10^4 ciclos de carga. Esto es atribuido a que la fractura de la fibra en sistemas con Fibra PRE se presenta en fragmentos

de mayor longitud que en sistemas con Fibra PRE-CNT, por lo tanto, la resistencia a la fractura de la fibra en los sistemas sin nanotubos de carbono es menor [82], y puede seguir fracturándose por efecto de la fatiga mecánica. Sin embargo, después de 10×10^4 ciclos la fragmentación de la fibra en estos sistemas parece llegar a su saturación, debido a que no disminuye la relación l/d con la aplicación de 25×10^4 ciclos. Por su parte, el incremento del módulo de elasticidad promovido por la incorporación de MWCNTs en la interfase en sistemas con Fibra PRE-CNT, permitió la fractura de la fibra en fragmentos cortos en los primeros ciclos de carga aplicados, incrementando así la resistencia a la fractura de los fragmentos de fibra. Posteriormente a la aplicación de 10×10^4 ciclos de carga, los fragmentos de fibra podrían estar siendo afectados por los efectos de la degradación por fatiga mecánica tensión-tensión y por lo tanto disminuyen sus propiedades mecánicas [48], permitiéndole a la interfase, aparentemente capaz de seguir transfiriendo cargas de la matriz a la fibra, fracturar a la fibra en segmentos más cortos, lo que con lleva a una disminución de la relación l/d en 25×10^4 ciclos de carga.

El daño interfacial determinado para los sistemas evaluados en función de los ciclos de carga (Figura 3.13), revela que en las muestras con fibras sin nanotubos de carbono se presenta un incremento significativo del daño interfacial después de los 10×10^4 ciclos de carga, mientras que en sistemas con Fibra PRE-CNT el daño interfacial no aumenta con el incremento de los ciclos de carga aplicados y es de menor longitud que la determinada en sistemas con Fibra PRE. Lo anterior permite confirmar que en sistemas sin nanotubos de carbono, después de 10×10^4 ciclos de carga, la relación l/d no disminuyó debido a que la extensión del daño interfacial en la fibra no permite una transferencia de esfuerzos interfaciales eficiente, limitando la fragmentación de la fibra. Por lo contrario, en sistemas con fibras PRE-CNT, la relación l/d disminuyó luego de aplicados 25×10^4 ciclos de carga, debido a que la integridad interfacial no se vio afectada por el efecto de la fatiga mecánica, permitiendo que los esfuerzos transmitidos tengan la capacidad de alcanzar la resistencia a la fractura de la fibra.

Con el fin de conocer la capacidad residual de transferencia de carga presente en la interfase luego de fatigado el material se sometieron las muestras a fragmentación bajo cargas cuasi-estáticas hasta un 10 % de deformación y estas muestras se identificaron con las siglas “DCE”. En la Figura 3.15 se muestra la relación l/d y la longitud de daño interfacial (DI) en función del número de ciclos de carga, para las muestras con Fibra PRE y Fibra PRE-CNT, obtenidas durante fatiga mecánica (DFM) y después de la fragmentación bajo condiciones de carga cuasi-estática (DCE).

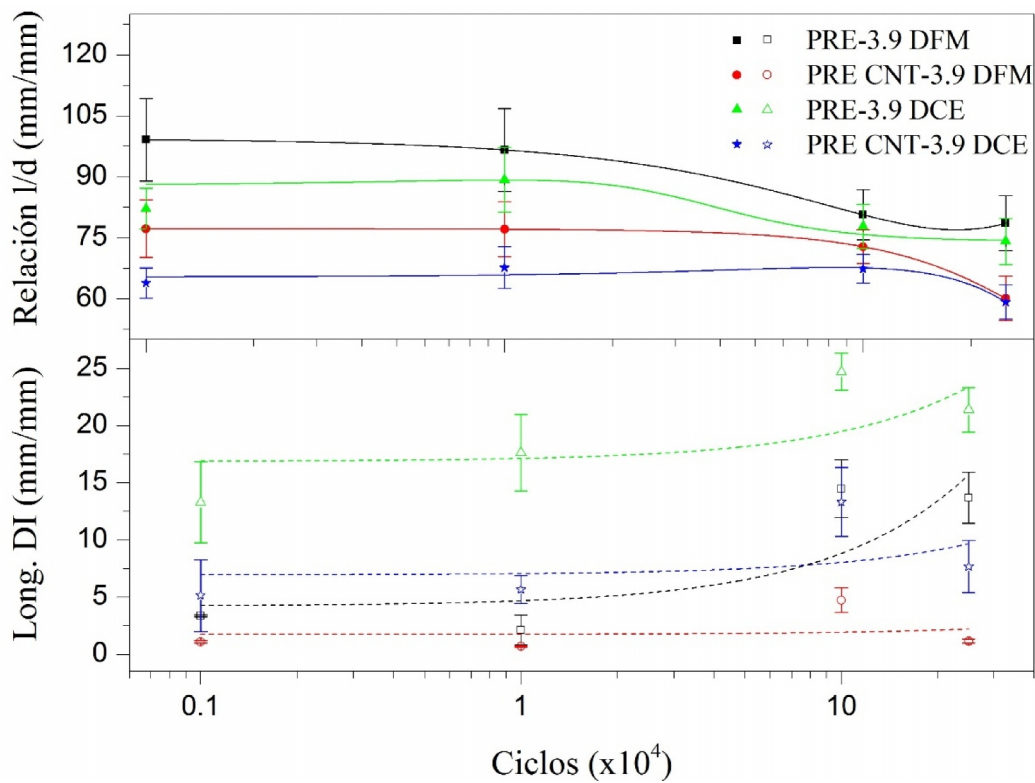


Figura 3. 15. Comparación de la relación l/d y longitud de daño interfacial/diámetro de la fibra (DI) en función del número de ciclos para sistemas con Fibras PRE y PRE-CNT durante fatiga mecánica (DFM) y después de fragmentación bajo cargas cuasi-estáticas (DCE).

Se observó que el menor valor obtenido para la relación l/d (alcanzado en 25×10^4 ciclos de carga) es de 74.39 y 60.08 en Fibra PRE-3.9 DCE y Fibra PRE-CNT-3.9 DCE, respectivamente. Estos valores de l/d son superiores a los determinados en muestras libres de efectos producidos por fatiga mecánica (Sección 3.3.1), lo que permite decir que la

aplicación de cargas cíclicas (fatiga mecánica) previa induce daños estructurales en el sistemas fibra-matriz que disminuyen la calidad de transferencia de esfuerzos entre las fases del compuesto. Estos daños han sido relacionados con la pérdida de rigidez en la matriz y daño interfacial, los cuales se hacen más importantes a un número de ciclos de carga alto y a valores de deformación grandes [43], por lo que en el caso de estudio (deformación media aplicada 3.9 %) se estaría induciendo deformación permanente en la matriz, debido a la generación de esfuerzos por encima del límite de fluencia de la resina epóxica (Figura 2.5, página 43).

Por otra parte, el comportamiento de la l/d en función del número de ciclos de carga en los sistemas PRE y PRE-CNT después de ser sometidos a fragmentación al 10 % de deformación (DCE), siguió el mismo patrón generado por fatiga mecánica (DFM) en los dos casos; esto es un indicador de que la mayoría del daño inducido durante la prueba de fragmentación se da sobre la extensión de la interfase de los fragmentos previamente generados por fatiga mecánica, mientras que el proceso de fragmentación de la fibra en función de la deformación aplicada es mínimo. Lo anterior es atribuido a que al existir fragmentos inducidos en la fibra previamente al ensayo de fragmentación, se generan esfuerzos cortantes en los extremos de dichos fragmentos que pueden propagar daño interfacial en la fibra si los esfuerzos cortantes son superiores al esfuerzo de fluencia de la matriz en la zona interfacial [80], el cual probablemente se vio afectado por la aplicación de fatiga mecánica previa. El daño interfacial es posible corroborarlo con el grafico de longitud DI (Figura 3.15), donde se puede observar que este incrementa notoriamente en sistemas sin nanotubos de carbono (PRE-3.9 DCE), mientras que en sistemas con MWCNTs en la interface, el aumento en el daño interfacial es menor, permitiendo soportar la hipótesis de que los MWCNTs en la interfase restringen el progreso del daño interfacial y podrían trasladarlo hacia la matriz [25, 83–86].

Finalmente, en 25×10^4 ciclos de carga la relación l/d no presenta diferencias significativas entre los sistemas evaluados durante DFM y DCE, tanto en PRE-3.9 como en PRE-CNT-3.9. De acuerdo a lo anterior, es posible decir que bajo las condiciones de daño estructural

provocado en las muestras evaluadas por la aplicación de 25×10^4 cargas cíclicas, la fragmentación de la fibra estaría llegando a su saturación, debido a que a este nivel de ciclos de carga, la extensión del daño interfacial (Long.DI) es importante en sistemas sin nanotubos de carbono (PRE-3.9), como se puede observar en la Figura 3.15; mientras que en sistemas con MWCNTs en la interfase (PRE-CNT-3.9), la pérdida en la rigidez de la matriz no favorece la transferencia de esfuerzos necesarios para promover el proceso de fractura de la fibra, cuando los fragmentos tienen una baja relación l/d y alta resistencia a la ruptura.

3.4.2. Efecto de la magnitud de deformación media aplicada bajo condiciones de fatiga mecánica sobre la eficiencia residual en la transferencia de esfuerzos interfaciales en compuestos monofilamento con y sin nanotubos de carbono en la interfase

Con el propósito de evaluar la capacidad residual de los sistemas fibra-matriz, sometidos a previa fatiga mecánica con deformación media 2.0 y 3.9 %, para transferir esfuerzos entre las fases del compuesto, se determinó la resistencia al cortante interfacial residual (*IFSS Residual*) en cada una de las muestras mediante el método descrito en el ítem 2.7. De igual forma, se realizó el análisis del daño interfacial mediante la estimación de la extensión del daño generado a través de la fibra después de la fragmentación, bajo condiciones de carga cuasi-estática (DCE).

En la Figura 3.16, es posible observar que la resistencia al cortante interfacial residual no se ve afectada por el incremento en el número de ciclos de carga aplicada, tanto en muestras evaluadas con deformación media de 2.0 %, como en muestras sometidas a fatiga con deformación media de 3.9 %. Lo anterior es atribuido a que en muestras PRE-2.0 CE y PRE-CNT-2.0 DCE, no se observaron evidencias de tipos de daño a ningún nivel de número de ciclos durante el ensayo de fatiga mecánica, como fragmentación de la fibra o desprendimiento interfacial, que puedan representar un cambio en la transferencia de esfuerzos entre la fibra y la matriz. Además, en sistemas con una deformación media de 3.9 % aplicada mediante cargas cíclicas, es preciso decir que a tal nivel de deformación media,

podría presentarse cedencia en la matriz. Esto impide que durante el ensayo de fragmentación bajo condiciones de cargas cuasi-estáticas, se de una eficiente transferencia de esfuerzos interfaciales que permitan generar fragmentos adicionales a los producidos durante el ensayo de fatiga mecánica (es importante tener en cuenta que la estimación de la $IFSS$, se da en función de la relación l/d). Por lo tanto la $IFSS_{DCE}$ es determinada mediante una relación l/d que sigue el mismo patrón en función del número de ciclos que el observado en la fragmentación durante fatiga mecánica (Figura 3.15) y con el cual se estimó la $IFSS_{DFM}$, y por lo tanto la $IFSS_{Residual}$ no cambia con el incremento del número de ciclos.

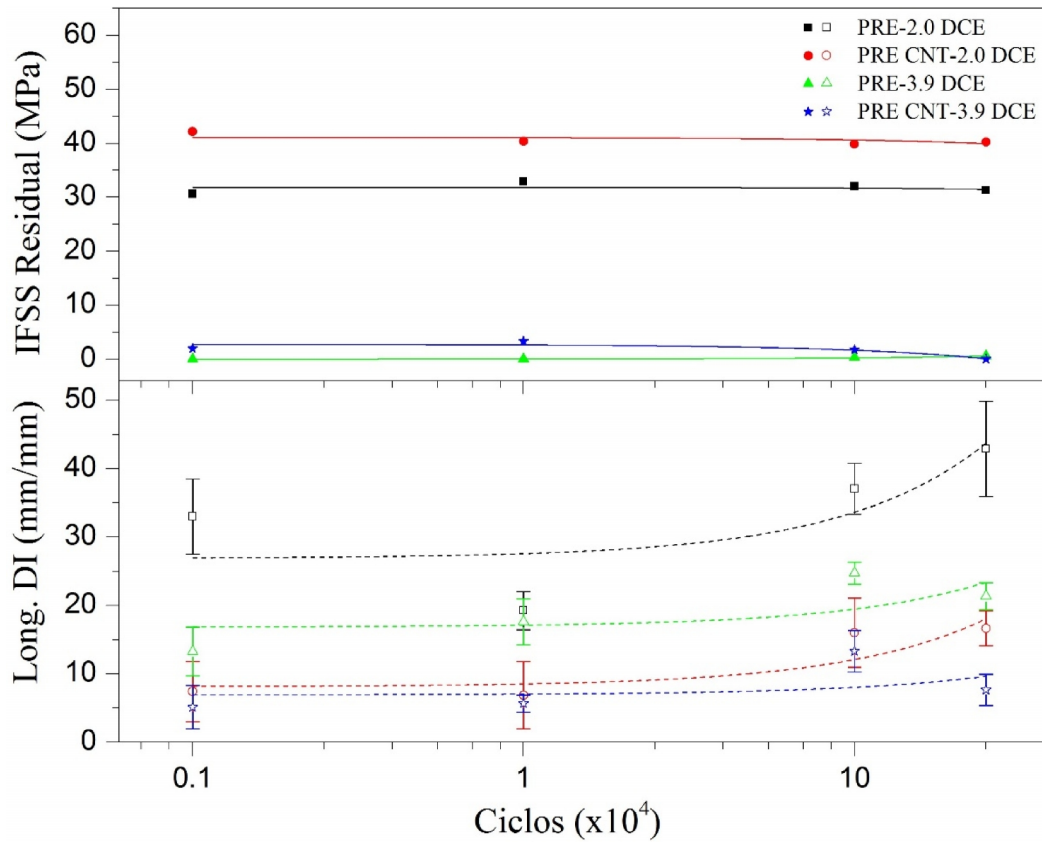


Figura 3. 16. Resistencia al cortante interfacial residual y longitud de daño interfacial/diámetro de la fibra (DI) en función del número de ciclos, para muestras con y sin MWCNTs evaluadas a fatiga mecánica con deformación media aplicada de 2.0 y 3.9 %, y posterior deformación al 10 % bajo condiciones de carga cuasi-estática (DCE).

Por otra parte, los valores de *IFSS Residual* cercanos a cero observados en sistemas PRE y PRE-CNT sometidos a deformaciones del 3.9 % bajo fatiga mecánica, se presentan debido a que durante la fragmentación bajo condiciones de carga cuasi-estática los esfuerzos transmitidos de la matriz hacia la fibra no tienen la magnitud necesaria para generar una ruptura en la fibra, adicional a la promovida en los ensayos bajo fatiga mecánica y por lo tanto los esfuerzos se concentran en los extremos de los fragmentos y se propagan a través de la interfase, produciendo daño interfacial. Mientras que los sistemas evaluados al 2.0 % de deformación media, presentan una capacidad residual de transferencia de esfuerzos cortantes de aproximadamente 31.6 MPa para muestras con Fibra PRE y de alrededor de 40.6 MPa con Fibra PRE-CNT; sin embargo, estos valores son inferiores a los obtenidos en sistemas evaluados mediante la técnica de fragmentación bajo condiciones de carga cuasi-estática, libres de fatiga mecánica previa (Figura 3.8, página 57). Lo anterior, podría ser debido al efecto en las propiedades mecánicas de la matriz, específicamente a la relación esfuerzo-deformación unitaria que presenta un comportamiento no-lineal y por lo tanto, una leve disminución del módulo elástico, dado que la aplicación de cargas cíclicas con una deformación media que genera esfuerzos cercanos al esfuerzo de fluencia de la resina epóxica. Los valores superiores de *IFSS Residual* mostrados por PRE-CNT-2.0 DCE con respecto a los determinados en PRE-2.0 DCE, se atribuyen a la presencia de MWCNT en la interfase, que incrementan su módulo de elasticidad y retardan la propagación del daño interfacial, permitiendo que el daño se extienda hacia la matriz y no a través de la zona interfacial.

El gráfico de longitud de daño interfacial mostrado en la Figura 3.16, muestra que en sistemas PRE-2.0 DCE, el daño interfacial presenta una mayor extensión que en sistemas PRE-3.9 DCE, tanto a 0.1×10^4 como a 25×10^4 ciclos de carga. La diferencia en el daño interfacial podría estar relacionada con el daño previo inducido sobre la matriz durante los ensayos de fatiga, donde las muestras sometidas a 3.9 % de deformación presentaron mayor cedencia que los sistemas evaluados a 2.0 % de deformación media. Esto limitaría la capacidad de la matriz de sistemas con deformación media 3.9 % para transferir esfuerzos a través de la interfase durante el ensayo de fragmentación bajo cargas estáticas produciendo

menor daño interfacial; mientras que la resina epóxica afectada en menor magnitud por el nivel de deformación media inferior (2.0 %), puede transferir los esfuerzos necesarios para generar fragmentación de la fibra y con ello la aparición del daño interfacial. Lo anterior puede ser corroborado en la Figura 3.17, donde se muestran los patrones de fotoelasticidad de los diferentes sistemas fibra-matriz evaluados; aquí se observa que luminosidad, la cual es un indicador de la presencia de esfuerzos inducidos, es mayor en muestras PRE-2.0 DCE, que en sistemas PRE-3.9 DCE.

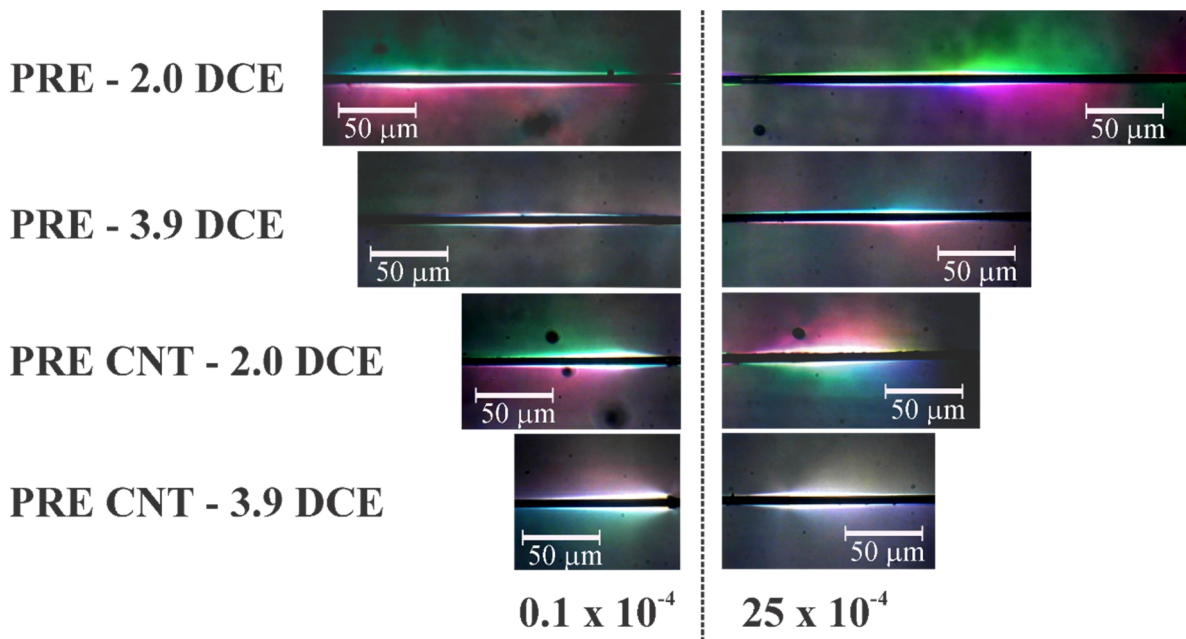


Figura 3. 17. Patrones de fotoelasticidad obtenidos en sistemas fibra-matriz sometidos a fatiga mecánica hasta 0.1×10^4 y 25×10^4 ciclos de carga y posterior fragmentación bajo condiciones de carga cuasi-estática hasta el 10 % de deformación.

La diferencia en la longitud del daño interfacial entre muestras PRE-CNT evaluadas a 2.0 y 3.9 % no es significativa antes de alcanzar 1×10^4 ciclos de carga (Figura 3.16); esto es debido a que los MWCNTs presentes en la interfase, restringen el crecimiento del daño interfacial y minimizan el efecto que puede tener la diferencia en el daño por cedencia entre la matriz sometida a ciclos de deformación media de 2.0 y de 3.9 %. Sin embargo, después de 25×10^4 ciclos de carga, la diferencia en la longitud del daño interfacial, se hace mayor. Algunos autores han reportado que a pesar de que los esfuerzos cortantes lejos de los

extremos de las fibras tienden a cero, la fibra experimenta esfuerzos de tensión radiales, los cuales presentan su mayor magnitud hacia el centro de la fibra [48, 76, 78, 79]; por lo tanto, dichos esfuerzos a tensión radiales aplicados de forma cíclica, podrían generar algún tipo de daño interfacial al alcanzar valores de ciclos de cargas altos, tales como agrietamiento y/o cedencia interfacial (los cuales no fueron detectados mediante la técnica de fotoelasticidad después de la fatiga mecánica); y este daño se hace más evidente en PRE-CNT-2.0 DCE que en PRE-CNT-3.9 DCE, cuando la muestra es sometida a fragmentación mediante cargas cuasi-estáticas, por la diferencia en la capacidad de transferencia de esfuerzos de la matriz de cada sistema. En la Figura 3.17, es posible observar que para muestras PRE-CNT-2.0 DCE y PRE-CNT-3.9 DCE la diferencia entre los patrones de fotoelasticidad es mínima para 0.1×10^4 ciclos, mientras que en 25×10^4 , la luminosidad parece ser mayor en PRE-CNT-2.0 DCE y la longitud del daño es levemente superior que en sistemas PRE-CNT-3.9 DCE. Lo que corrobora una mayor transferencia de esfuerzos interfaciales en sistemas previamente sometidos a fatiga mecánica con 2.0 % de deformación media, a pesar de haber generado una longitud mayor de daño interfacial.

CONCLUSIONES

Fue posible corroborar mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) realizadas sobre las fibras de carbono con y sin tratamiento de oxidación + pre-impregnación, que es posible la funcionalización química de la fibra con grupos polares como los grupos hidroxilo, ácidos carboxílicos y grupos epóxido que favorecen la química superficial de la fibra de carbono para ser recubierta con MWCNTs y/o una matriz de carácter polar. Además que el tratamiento efectuado no modifica significativamente a las propiedades mecánicas de las fibras de carbono.

Por otra parte, se logró depositar MWCNTs sobre fibras de carbono modificadas superficialmente con los tratamientos de oxidación + pre-impregnación, obteniendo una buena distribución a lo largo de toda la fibra, sin que exista una disminución significativa en las propiedades mecánicas de las fibras de carbono.

Los resultados de ángulo de contacto mostraron que con un tratamiento previo de oxidación + pre-impregnado sobre la fibra de carbono (Fibra PRE) es posible disminuir el ángulo de contacto en un 51.93 % con respecto a las fibras sin *sizing* comercial (Fibras SS), lo que podría generar un aumento en la capacidad de la fibra para ser mojada; ésto debido al aumento en la compatibilidad entre materiales de igual naturaleza físico-química, recubrimiento epóxico y matriz de resina epóxica. Además, al incorporar MWCNTs en la superficie de la fibra de carbono con modificación superficial, el ángulo de contacto disminuye con respecto a Fibra SS, efecto que fue atribuido a que la presencia de MWCNTs en la superficie de la fibra podría incrementar la rugosidad superficial de la misma y con ello la capacidad para ser mojada.

La eficiencia de la interfase fibra-matriz, en la transferencia de esfuerzos cortantes, se ve altamente influenciada por el tratamiento superficial realizado a la fibra de carbono (Fibra PRE), alcanzando un incremento en la resistencia al cortante interfacial de 45.54 %, efecto atribuido a la posible formación de enlaces covalentes entre los grupos epóxido presentes

en la fibra modificada superficialmente y las aminos del agente de entrecruzamiento; y a las condiciones físico-químicas superficiales que promueven un mayor grado de mojabilidad de la fibra de carbono con la resina epóxica.

Por su parte, los sistemas con MWCNTs en la interfase fibra-matriz, mostraron un incremento en la capacidad de transferencia de esfuerzos cortantes interfaciales de 85.60 % con respecto a la fibra sin *sizing* comercial; incremento atribuido a un aumento del módulo de elasticidad en la zona interfacial, por la presencia de MWCNTs con buena interacción físico-química de los nanotubos de carbono con la fibra de carbono y la resina epóxica, lo que permite una mejor transferencia de esfuerzos cortantes entre la fibra y la matriz, debido a que la matriz en su zona interfacial presenta menor fluencia ante la aplicación de carga.

El incremento del módulo de elasticidad en la zona interfacial fue corroborado mediante la observación de patrones de fotoelasticidad, donde se observó que en sistemas con Fibra PRE-CNT, se presenta una zona de transferencia de esfuerzos más intensa que en sistemas con fibras SS y PRE, la cual se extiende en dirección perpendicular a la interfase. De igual forma, se analizó el modo de falla en micrografías SEM de la zona de desprendimiento interfacial de gotas depositadas y extraídas de la fibra de carbono, donde se observó que la propagación del daño se da sobre la resina epóxica, que hace las veces de matriz, y no en la zona interfacial Fibra-MWCNTs-Matriz, esto debido a que el módulo de elasticidad en la zona interfacial es mayor que en la de la matriz.

De la evaluación de las propiedades micromecánicas cuando el compuesto monofilamento se encuentra sometido a cargas cíclicas, se concluye que mediante la aplicación cíclica de una deformación media de 2.0 %, no se genera fragmentación en la fibra de carbono, por lo tanto los esfuerzos cortantes hacia el centro de la fibra tienden a cero; mientras que, con una deformación cíclica media de 3.9 % se produce la fragmentación de la fibra y con ella un daño interfacial promovido por la aparición de esfuerzos cortantes en los extremos de los fragmentos.

Por otra parte, la relación l/d permanece constante hasta cierto número de ciclos de carga (1×10^4 y 10×10^4 ciclos, para PRE-3.9 y PRE-CNT-3.9, respectivamente) y posterior a esto, disminuye drásticamente. El comportamiento de esta disminución dependió de la propagación del daño interfacial y de las propiedades mecánicas de la fibra, las cuales pueden variar en función de su longitud y del daño sufrido por efectos de degradación por fatiga mecánica tensión-tensión.

Después de someter los sistemas fibra-matriz, previamente fatigados, a fragmentación bajo condiciones de carga cuasi-estática, se obtuvieron valores de l/d iguales a 74.39 y 60.08, para muestras con Fibra PRE-3.9 y Fibra PRE-CNT-3.9, respectivamente; estos valores son superiores a los obtenidos en muestras libres de fatiga mecánica. Lo anterior, permite concluir que el previo sometimiento a fatiga mecánica afecta la transferencia de esfuerzos interfaciales, debido a la pérdida de rigidez en la matriz y daño interfacial, factores que se hacen más importantes a un alto número de ciclos de carga y a altos valores de deformación.

Además se observó que el mecanismo de daño que dominó durante el proceso de fragmentación bajo condiciones de carga cuasi-estática, en muestras con previa fatiga mecánica (deformación media de 3.9 %), fue el crecimiento del daño interfacial; el cual mostró un incremento significativo en muestras sin MWCNTs en función del número de ciclos de carga, mientras que en sistemas fibra-matriz PRE-CNT-3.9, el incremento en el daño interfacial es menor y no aumenta con el número de ciclos de carga aplicados. Lo anterior permitió corroborar la hipótesis de que los MWCNTs en la interfase restringen el progreso del daño interfacial.

Por su parte, los sistemas fibra-matriz con previa fatiga mecánica a 2.0 % de deformación media, mostraron tener una mejor resistencia al cortante interfacial residual, que los sistemas previamente fatigados a 3.9 % de deformación media. Esta diferencia fue atribuida a que mientras en sistemas PRE-3.9 DCE y PRE-CNT-3.9 DCE no se logró incrementar significativamente la fragmentación de la fibra durante el ensayo de fragmentación bajo

condiciones de cargas cuasi-estáticas (lo que conllevó a una *IFSS Residual* alrededor de cero); en sistemas con deformación media a fatiga de 2.0 %, se presentó fractura de la fibra y posterior desprendimiento interfacial, permitiendo alcanzar valores de *IFSS Residual* de aproximadamente 31.6 MPa para muestras con Fibra PRE y de alrededor de 40.6 MPa con Fibra PRE-CNT.

La longitud de daño interfacial medida en muestras fatigadas con diferentes deformaciones medias mostró que hay una mayor propagación cuando la deformación media es del 2.0 %, tanto en muestras sin nanotubos de carbono como en sistemas fibra-matriz con MWCNTs. Este comportamiento fue atribuido a que en sistemas con 2.0 % de deformación media aplicada, la matriz no se ve considerablemente afectada por la aplicación de ciclos de carga, por lo tanto esta matriz tiene la capacidad de transferir una mayor cantidad de esfuerzos a través de la interfase, causando un mayor daño interfacial.

Finalmente, la diferencia en la longitud de propagación del daño interfacial entre muestras deformadas al 2.0 % y al 3.9 % en sistemas con nanotubos de carbono en la interfase no es significativa, y solo se hace significativa después de alcanzar los 10×10^4 ciclos de carga. Siendo esto debido a que la presencia de MWCNTs logra minimizar la propagación del daño interfacial fibra-matriz. Sin embargo, después de 10×10^4 ciclos de carga, el efecto de la aplicación de cargas cíclicas, que induce esfuerzos cíclicos a tensión, radiales a la fibra de carbono, podrían generar daño interfacial, tales como agrietamiento y/o cedencia interfacial, que promueve la propagación del daño interfacial a altos niveles de ciclos de carga.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Pérez-Pacheco; M. V. Moreno-Chulim; A. Valadez-González; C. R. Rios-Soberanis and P. J. Herrera-Franco, Effect of the interphase microstructure on the behavior of carbon fiber/epoxy resin model composite in a thermal environment, *J. Mater. Sci.* 46, 4026-4033, 2011.
- [2] L. Ma; L. Meng; G. Wu; Y. Wang; M. Zhao; C. Zhang and Y. Huang, Effects of bonding types of carbon fibers with branched polyethyleneimine on the interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy resin composites, *Compos. Sci. Technol.* 117, 289-297, 2015.
- [3] G. Wu; L. Ma; L. Liu; Y. Wang; F. Xie; Z. Zhong; M. Zhao; B. Jiang and Y. Huang, Interfacially reinforced methylphenylsilicone resin composites by chemically grafting multiwall carbon nanotubes onto carbon fibers, *Compos. Part B Eng.* 82, 50-58, 2015.
- [4] D. Chung, Composite materials: science and applications (engineering materials and processes), 2nd ed.; Springer, New York, 2010; p. 315.
- [5] E. T. Thostenson; W. Z. Li; D. Z. Wang; Z. F. Ren and T. W. Chou, Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites, *J. Appl. Phys.* 91, 6034-6037, 2002.
- [6] F. Zhao; Y. Huang; L. Liu; Y. Bai and L. Xu, Formation of a carbon fiber/polyhedral oligomeric silsesquioxane/carbon nanotube hybrid reinforcement and its effect on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites, *Carbon N. Y.* 49, 2624-2632, 2011.
- [7] L. Mei; Y. Li; R. Wang; C. Wang; Q. Peng and X. He, Multiscale carbon nanotube-

carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites with high interfacial strength, *Polym. Polym. Compos.* 19, 107-112, 2011.

- [8] J. I. Cauich-Cupul; E. Pérez-Pacheco; A. Valadez-González and P. J. Herrera-Franco, Effect of moisture absorption on the micromechanical behavior of carbon fiber/epoxy matrix composites, *J. Mater. Sci.* 46, 6664-6672, 2011.
- [9] R. J. Sager; P. J. Klein; D. C. Lagoudas; Q. Zhang; J. Liu; L. Dai and J. W. Baur, Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix, *Compos. Sci. Technol.* 69, 898-904, 2009.
- [10] L. Ci; J. Suhr; V. Pushparaj; X. Zhang and P. M. Ajayan, Continuous carbon nanotube reinforced composites, *Nano Lett.* 8, 2762-2766, 2008.
- [11] B. Dong; Z. Yang; Y. Huang and H. L. Li, Study on tribological properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy resin nanocomposites, *Tribol. Lett.* 20, 251-254, 2005.
- [12] B. Fiedler; F. H. Gojny; M. H. G. Wichmann; M. C. M. Nolte and K. Schulte, Fundamental aspects of nano-reinforced composites, *Compos. Sci. Technol.* 66, 3115-3125, 2006.
- [13] N. Lachman; B. J. Carey; D. P. Hashim; P. M. Ajayan and H. D. Wagner, Application of continuously-monitored single fiber fragmentation tests to carbon nanotube/carbon microfiber hybrid composites, *Compos. Sci. Technol.* 72, 1711-1717, 2012.
- [14] N. Lachman; E. Wiesel; R. Guzman de Villoria; B. L. Wardle and H. D. Wagner, Interfacial load transfer in carbon nanotube/ceramic microfiber hybrid polymer composites, *Compos. Sci. Technol.* 72, 1416-1422, 2012.

- [15] T. Kamae and L. T. Drzal, Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber-matrix interphase - Part I: The development of carbon nanotube coated carbon fibers and the evaluation of their adhesion, *Compos. Part A.* 43, 1569-1577, 2012.
- [16] E. Bekyarova; E. T. Thostenson; A. Yu; H. Kim; J. Gao; J. Tang; H. T. Hahn; T.-W. Chou; M. E. Itkis and R. C. Haddon, Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites, *Langmuir.* 23, 3970-3974, 2007.
- [17] M. R. Vanlandingham; R. F. Eduljee and J. W. Gillespie, Moisture diffusion in epoxy systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 71, 787-798, 1998.
- [18] R. Selzer and K. Friedrich, Mechanical properties and failure behaviour of carbon fibre-reinforced polymer composites under the influence of moisture, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 28, 595-604, 1997.
- [19] E. T. Thostenson and T. W. Chou, Carbon nanotube networks: Sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing, *Adv. Mater.* 18, 2837-2841, 2006.
- [20] Y. Dzenis, Structural nanocomposites, *Science.* 319, 419-420, 2008.
- [21] M. D. Frogley; D. Ravich and H. D. Wagner, Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers, *Compos. Sci. Technol.* 63, 1647-1654, 2003.
- [22] J. D. Fidelus; E. Wiesel; F. H. Gojny; K. Schulte and H. D. Wagner, Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites, *Compos. Part A.* 36, 1555-1561, 2005.

- [23] N. Lachman and H. Daniel Wagner, Correlation between interfacial molecular structure and mechanics in CNT/epoxy nano-composites, *Compos. Part A.* 41, 1093-1098, 2010.
- [24] S. U. Khan; A. Munir; R. Hussain and J. K. Kim, Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay, *Compos. Sci. Technol.* 70, 2077-2085, 2010.
- [25] W. Zhang; R. C. Picu and N. Koratkar, Suppression of fatigue crack growth in carbon nanotube composites, *Appl. Phys. Lett.* 91, 1-4, 2007.
- [26] G. Yang; S. Y. Fu and J. P. Yang, Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines, *Polymer.* 48, 302-310, 2007.
- [27] B. Tomas Astrom, Manufacturin of polymer composites, Chapman & Hall, Stockholm, 1997; p. 469.
- [28] ASM International, Engineered materials handbooks: Engineering plastics, vol. 2; 1988; p. 883.
- [29] B. Strong, Plastics: Materials and Processing, 3ra ed.; Prentice Hall PTR, 1996; p. 944.
- [30] D. Chung, Carbon fiber composites, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994, p . 215.
- [31] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Lett. To Nat.* 354, 56-58, 1991.
- [32] S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature.* 363, 603-605, 1993.
- [33] M. M. J. Treacy; T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, Exceptionally high Young's

modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*. 381, 678-680, 1996.

- [34] E. W. Wong; P. E. Sheehan and C. M. Liebert, Nanobeam mechanics : Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes, *Science*. 277, 1971-1975, 2016.
- [35] F. H. Gojny; M. H. G. Wichmann; U. Köpke; B. Fiedler and K. Schulte, Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content, *Compos. Sci. Technol.* 64, 2363-2371, 2004.
- [36] J. K. W. Sandler; J. E. Kirk; I. A. Kinloch; M. S. P. Shaffer and A. H. Windle, Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites, *Polymer*. 44, 5893-5899, 2003.
- [37] A. Battisti; A. A. Skordos and I. K. Partridge, Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin, *Compos. Sci. Technol.* 69, 1516-1520, 2009.
- [38] Y. H. Liao; O. Marietta-Tondin; Z. Liang; C. Zhang and B. Wang, Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A*. 385, 175-181, 2004.
- [39] P. Lv; Y. Y. Feng; P. Zhang; H. M. Chen; N. Zhao and W. Feng, Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers, *Carbon N. Y.* 49, 4665-4673, 2011.
- [40] H. D. Wagner and A. Lustiger, Optimized toughness of short fiber-based composites: The effect of fiber diameter, *Compos. Sci. Technol.* 69, 1323-1325, 2009.
- [41] M. Li; Y. Gu; Y. Liu; Y. Li and Z. Zhang, Interfacial improvement of carbon

fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers, *Carbon N. Y.* 52, 109-121, 2013.

- [42] A. Vassilopoulos and T. Keller, Fatigue of fiber-reinforced composites, 1er ed; Springer-Verlag, London, 2011; p. 238.
- [43] B. Harris, Fatigue in composites, science and technology of the fatigue response of fibre-reinforced plastics, Woodhead Publishing, 2003.
- [44] Z. Hashin, Thermoelastic properties of fiber composites with imperfect interface, *Mech. Mater.* 8, 333-348, 1990.
- [45] L. T. Drzal and M. Madhukar, Fiber-matrix adhseion and its relationship to composite mechanical properties, *J. Mater. Sci.* 28, 569-610, 1993.
- [46] Y. C. Gao and L. M. Zhou, Numerical analysis of interface fatigue of fiber reinforced composites, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 30, 235-241, 1998.
- [47] L. S. Schadler; C. Laird and J. C. Figueroa, Interphase behaviour in graphite-thermoplastic monofilament composites, *J. Mater. Sci.* 27, 4035-4044, 1992.
- [48] C. Koimtzoglou; V. Kostopoulos and C. Galiotis, Micromechanics of reinforcement and damage initiation in carbon fibre/epoxy composites under fatigue loading, *Compos. Part A.* 32, 457-471, 2001.
- [49] L. R. Jensen; J. C. Rauhe and R. Pyrz, Interfacial properties of carbon fibre-epoxy composites under fatigue loading, *Proceedings of the 28th Risø International Symposium on Materials Science.* 6, 199-205, 2007.
- [50] F. Vautard; S. Ozcan; F. Paulauskas; J. E. Spruiell; H. Meyer and M. J. Lance, Influence of the carbon fiber surface microstructure on the surface chemistry

generated by a thermo-chemical surface treatment, *Appl. Surf. Sci.* 261, 473-480, 2012.

- [51] F. Mesa; A. Cuéllar; C. Vargas and J. Perilla, Kinetic and mechanism of diglycidyl ether of bisphenol A and trimetilen glicol dipaminobenzoate crosslinking, *Dyna.* 162, 21-29, 2010.
- [52] I. D. Rosca; F. Watari; M. Uo and T. Akasaka, Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon N. Y.* 43, 3124-3131, 2005.
- [53] F. Avilés; J. V. Cauich-Rodríguez; L. Moo-Tah; A. May-Pat and R. Vargas-Coronado, Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization, *Carbon N. Y.* 47, 2970-2975, 2009.
- [54] Norma ASTM C 1557, Standard test method for tensile strength and young's modulus of fibers, ASTM International, Estados Unidos, 2003; p. 10.
- [55] J. I. Yamaki and Y. Katayama, New method of determining contact angle between monofilament and liquid, *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 2897-2909, 1975.
- [56] P. J. Herrera-Franco and L. T. Drzal, Comparison of methods for the measurement of fiber matrix adhesion in composites, *Composites.* 23, 2-27, 1992.
- [57] L. T. Drzal; M. J. Rich; M. F. Koenig and P. F. Lloyd, Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices : II. The Effect of Fiber Finish. inish, *J. Adhes.* 16, 133-152, 1983.
- [58] L. Vanzetti; L. Pasquardini; C. Potrich; V. Vaghi; E. Battista; F. Causa and C. Pederzoli, XPS analysis of genomic DNA adsorbed on PEI-modified surfaces, *Surf. Interface Anal.* 48, 611-615, 2016.
- [59] S. Ganguli; A. K. Roy and D. P. Anderson, Improved thermal conductivity for

chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites, *Carbon N. Y.* 46, 806-817, 2008.

- [60] L. Tzounis; M. Kirsten; F. Simon; E. Mäder and M. Stamm, The interphase microstructure and electrical properties of glass fibers covalently and non-covalently bonded with multiwall carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 73, 310-324, 2014.
- [61] H. Ago; T. Kugler; F. Cacialli; W. R. Salaneck; M. S. P. Shaffer; A. H. Windle and R. H. Friend, Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B.* 103, 8116-8121, 1999.
- [62] K. Y. Rhee; S. J. Park; D. Hui and Y. Qiu, Effect of oxygen plasma-treated carbon fibers on the tribological behavior of oil-absorbed carbon/epoxy woven composites, *Compos. Part B Eng.* 43, 2395-2399, 2012.
- [63] O. P. Bahl; R. B. Mathur and T. L. Dhami, Effects of surface treatment on the mechanical properties of carbon fibers, *Polym. Eng. Sci.* 24, 455-459, 1984.
- [64] G. Jiang and S. J. Pickering, Structure-property relationship of recycled carbon fibres revealed by pyrolysis recycling process, *J. Mater. Sci.* 51, 1949-1958, 2016.
- [65] Y. Luo; Y. Zhao; Y. Duan and S. Du, Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing, *Mater. Des.* 32, 941-946, 2011.
- [66] T. A. Langston, Wettability of nitric acid oxidized carbon fibers, *J. Reinf. Plast. Compos.* 29, 2156-2169, 2009.
- [67] H. Qian; A. Bismarck; E. S. Greenhalgh and M. S. P. Shaffer, Carbon nanotube grafted carbon fibres: A study of wetting and fibre fragmentation, *Compos. Part A.* 41, 1107-1114, 2010.

- [68] L. T. Drzal, M. J. Rich and P. F. Lloyd, Adhesion of graphite fibres to epoxy matrices: I. The role of fibre surface treatment, *J. Adhes.* 16, 1-30, 1983.
- [69] A. Hernández-Pérez; F. Avilés; A. May-Pat; A. Valadez-González; P. J. Herrera-Franco and P. Bartolo-Pérez, Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes, *Compos. Sci. Technol.* 68, 1422-1431, 2008.
- [70] F. H. Gojny; M. H. G. Wichmann; B. Fiedler and K. Schulte, Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study, *Compos. Sci. Technol.* 65, 2300-2313, 2005.
- [71] M. K. Yeh; T. H. Hsieh and N. H. Tai, Fabrication and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A.* 483-484, 289-292, 2008.
- [72] L. T. Drzal, The effect of polymeric matrix mechanical properties on the fiber-matrix interfacial shear strength, *Mater. Sci. Eng. A.* 126, 289-293, 1990.
- [73] M. Sharma; S. Gao; E. Mäder; H. Sharma; L.Y. Wei and J. Bijwe, Carbon fiber surfaces and composite interphases, *Compos. Sci. Technol.* 102, 35-50, 2014.
- [74] W. Song; A. Gu; G. Liang and L. Yuan, Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites, *Appl. Surf. Sci.* 257, 4069-4074, 2011.
- [75] S. Subramanian; K. L. Reifsnider and W. W. Stinchcomb, A cumulative damage model to predict the fatigue life of composite laminates including the effect of a fibre-matrix interphase, *Int. J. Fatigue.* 17, 343-351, 1995.

- [76] R. Brighenti; A. Carpinteri and D. Scorza, Fatigue crack propagation simulating fibre debonding in cyclically loaded composites, *Procedia Mater. Sci.* 357-362, 2014.
- [77] L. S. Schadler; J. C. Figueroa and C. Laird, Interphase behavior in cyclic fatigue of monofilament composites, *Mater. Res. Soc.* 170, 345-350, 1990.
- [78] J. Mullin; J. M. Berry and A. Gatti, Some fundamental fracture mechanisms applicable to advanced filament reinforced composites, *J. Compos. Mater.* 2, 82-103, 1968.
- [79] C. Koimtzoglou; V. Kastopoulos and C. Galiotis, Stress transfer efficiency in model composites under dynamic loading, *Appl. Phys. A.* 76, 231-239, 2003.
- [80] C. Koimtzoglou; K. G. Dassios and C. Galiotis, Effect of fatigue on the interface integrity of unidirectional Cf-reinforced epoxy resin composites, *Acta Mater.* 57, 2800-2811, 2009.
- [81] V. Rao and L. T. Drzal, The temperature dependence of interfacial shear strength for various polymeric matrices reinforced with carbon fibers, *J. Adhes.*, vol. 37, pp. 83–95, 1992.
- [82] L. C. Pardini and L. G. Borzani, Influence of the testing gage length on the strength, Young's modulus and weibull modulus of carbon fibres and glass fibres, *Mater. Res.* 5, 411-420, 2002.
- [83] T. Yokozeiki; Y. Iwahori; M. Ishibashi; T. Yanagisawa and K. Imai, Fracture toughness improvement of CFRP laminates by dispersion of cup-stacked carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.* 69, 2268-2273, 2009.

- [84] D. C. Davis and B. D. Whelan, An experimental study of interlaminar shear fracture toughness of a nanotube reinforced composite, *Compos. Part B.* 42, 105-116, 2011.
- [85] G. Romhányi and G. Szabényi, Interlaminar fatigue crack growth behavior of MWCNT/carbon fiber reinforced hybrid composites monitored via newly developed acoustic emission method, *Express Polym. Lett.* 6, 572-580, 2012.
- [86] H. Liu; G. Wang and Y. Mai, Cyclic fatigue crack propagation of nanoparticle modified epoxy, *Compos. Sci. Technol.* 72, 1530-1538, 2012.