

CIENCIA Y TECNOLOGÍA

POSGRADO INTERINSTITUCIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

**INVESTIGACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE FRACTURA
INTERLAMINAR DE MATERIALES COMPUESTOS
LAMINADOS A BASE DE PREPREGS MODIFICADOS
CON NANOTUBOS DE CARBONO Y GRAFENO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

**DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA EN LA ESPECIALIDAD DE
DISEÑO Y DESARROLLO DE SISTEMAS MECÁNICOS**

PRESENTA

JULIO ALEJANDRO RODRÍGUEZ GONZÁLEZ

QUERÉTARO, QRO., FEBRERO 2019



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Director de Posgrado
PICYT – CIDESI
Querétaro

El abajo firmante, miembro del Comité Tutorial del alumno **Julio Alejandro Rodríguez González**, una vez leída y revisada la Tesis titulada **“Investigación de las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados a base de prepregs modificados con nanotubos de carbono y grafeno”**, acepto que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de **Doctor en Ciencia y Tecnología** en la opción terminal de **Diseño y Desarrollo de Sistemas Mecánicos** durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmo la presente a los veintidós días del mes de febrero del año dos mil diecinueve.

Dr. Carlos Rubio González

Director de Tesis



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Director de Posgrado
PICYT – CIDESI
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Grado del alumno **Julio Alejandro Rodríguez González**, una vez leída y revisada la Tesis titulada “**Investigación de las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados a base de prepregs modificados con nanotubos de carbono y grafeno**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de **Doctor en Ciencia y Tecnología** en la opción terminal de **Diseño y Desarrollo de Sistemas Mecánicos** durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los veintidós días del mes de febrero del año dos mil diecinueve.

Dr. Ulises Sánchez Santana

Presidente

Dra. Lourdes Ramos Galicia

Secretaria

Dr. Salomón Miguel Ángel Jiménez Zapata

Vocal

Dr. Diego Ernesto Cárdenas Fuentes

Vocal

Dr. Carlos Rubio González

Vocal

A mi hijo
Matías Alejandro

Agradecimientos

Agradezco al Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI) y al personal que labora en el Departamento de Energía, Tecnología de Materiales, Tecnologías para el Sector Aeronáutico y el área de Posgrado por todo el apoyo recibido durante mis estudios de doctorado.

Al Dr. Carlos Rubio González por haberme brindado la oportunidad de realizar mi trabajo de tesis y por ayudarme durante el desarrollo del mismo a lo largo de mi estancia en el CIDESI.

A la Dra. Lourdes Ramos Galicia y el Dr. Carlos Velasco Santos del Instituto Tecnológico de Querétaro (ITQ) por su colaboración en el trabajo de la tesis así como por sus comentarios y observaciones.

Al Dr. Pedro González García del Centro Nacional de Tecnologías Aeronáuticas (CENTA) por su colaboración en el análisis de espectroscopia de infrarrojo y al Dr. Alejandro Manzano Ramírez del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV Querétaro) por la caracterización por espectroscopia Raman. Agradezco también al Dr. José de Jesús Kú Herrera del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por su colaboración en el análisis por espectroscopia Raman, así como sus comentarios y consejos en el trabajo de tesis.

Al Dr. Jorge Alberto Soto Cajiga, M.C. Edgar Miranda Paniagua, Ing. Ricardo Lozada Loyola y M.C. Eduardo José Trujillo del CIDESI por el apoyo técnico brindado en el desarrollo de esta tesis. Al M.C. Antonio Banderas Hernández por su apoyo técnico en la realización de las micrografías electrónicas de barrido, así como a mis compañeros Vignaud, Gilberto, José Miguel, Víctor, Aldair, Manuel, Gibrán, Juan por su apoyo y amistad.

A los revisores de esta tesis, Dr. Miguel Ángel Salomón Jiménez Zapata (CENTA), Dra. Lourdes Ramos Galicia (ITQ), Dr. Diego Ernesto Cárdenas Fuentes (ITESM) y Dr. Ulises Sánchez Santana (CENTA) por sus valiosos comentarios y opiniones de este trabajo.

Al Consejo Nacional en Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de doctorado (No. CVU 374746) otorgada durante la realización de mis estudios de posgrado en el CIDESI.

A mis padres, hermanos y demás miembros de mi familia por su constante apoyo y ánimo. A mi esposa, Blanca Núñez, por su incondicional amor y apoyo brindado a lo largo de estos años y con profundo amor y afecto a mi hijo, Matías Rodríguez, quien a sus pocos meses de vida ha hecho que la vida sea tan significativa y hermosa.

Contenido

Lista de figuras	vi
Lista de tablas.....	xi
Resumen.....	xii
Abstract	xiii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Motivación y organización de la tesis.....	1
1.1.1 Motivación	1
1.1.2 Organización de la tesis.....	3
1.2 Materiales compuestos laminados y sus aplicaciones.....	4
1.3 Modos de falla en compuestos laminados.....	6
1.4 Nanoestructuras de carbono	7
1.4.1 Grafeno	8
1.4.2 Nanotubos de carbono.....	9
1.5 Fabricación de materiales compuestos laminados multiescala	10
1.6 Mecánica de fractura	11
1.7 Antecedentes.....	13
1.7.1 Propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados reforzados con nanotubos de carbono y grafeno.....	13
1.7.2 Propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados sometidos a envejecimiento por agua de mar	17
1.7.3 Monitoreo y detección de daño en materiales compuestos laminados multiescala ante carga a flexión.....	19
Capítulo 2. Influencia de la incorporación de nanotubos de carbono en las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados	22
2.1 Introducción	22
2.2 Materiales.....	24
2.3 Métodos.....	24
2.3.1 Técnica de recubrimiento por atomización y fabricación de materiales compuestos	24
2.3.2 Ensayo de fractura interlaminar modo I.....	25
2.3.3 Ensayo de fractura interlaminar modo II.....	27
2.3.4 Ensayo de fractura interlaminar modo mixto I/II	29
2.3.5 Microscopía electrónica de barrido	32

2.4	Resultados	33
2.4.1	Caracterización de nanotubos de carbono	33
2.4.2	Tenacidad a la fractura interlaminar modo I	34
2.4.3	Tenacidad a la fractura interlaminar modo II	36
2.4.4	Tenacidad a la fractura interlaminar modo mixto I/II	37
2.4.5	Análisis de superficie de fractura	40
2.5	Conclusiones	47
Capítulo 3. Aumento de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de compuestos laminados modificados con nanotubos de carbono oxidados y desaglomerados		48
3.1	Introducción	48
3.2	Materiales	49
3.3	Métodos	50
3.3.1	Oxidación de nanotubos de carbono	50
3.3.2	Desaglomeración de nanotubos de carbono	51
3.3.3	Manufactura de compuestos laminados multiescala y preparación de espécimen	52
3.3.4	Ensayo de la viga en voladizo doble	54
3.4	Resultados	54
3.4.1	Análisis de espectroscopia por infrarrojo	54
3.4.2	Tenacidad a la fractura interlaminar modo I	56
3.4.3	Morfología y examinación de superficie de fractura	59
3.5	Conclusiones	60
Capítulo 4. Influencia de la combinación híbrida de nanotubos de carbono y óxido de grafeno en las propiedades de fractura interlaminar de compuestos laminados		62
4.1	Introducción	62
4.2	Materiales	63
4.3	Métodos	63
4.3.1	Análisis de espectroscopia por infrarrojo y Raman	63
4.3.2	Preparación de laminados con nanotubos de carbono y óxido de grafeno	64
4.3.3	Ensayo de la viga en voladizo doble	65
4.3.4	Ensayo a flexión con grieta en el borde	66
4.3.5	Microscopía electrónica de barrido	68
4.4	Resultados	68
4.4.1	Caracterización de nanotubos de carbono y óxido de grafeno	68
4.4.2	Tenacidad a la fractura interlaminar modo I	70

4.4.3 Tenacidad a la fractura interlaminar modo II.....	72
4.4.4 Resistencia a cortante interlaminar.....	74
4.4.5 Análisis de superficie de fractura.....	75
4.5 Conclusiones.....	78
Capítulo 5. Efecto del envejecimiento de agua de mar en la tenacidad a la fractura interlaminar de compuestos laminados modificados con nanoestructuras de carbono.....	79
5.1 Introducción.....	79
5.2 Materiales.....	80
5.3 Métodos.....	81
5.3.1 Caracterización de nanotubos de carbono y óxido de grafeno reducido.....	81
5.3.2 Manufactura de compuestos laminados con nanoestructuras de carbono.....	81
5.3.3 Prueba de envejecimiento acelerado en agua de mar.....	82
5.3.4 Ensayos de fractura interlaminar modo I y modo II.....	83
5.3.5 Microscopía electrónica de barrido.....	84
5.4 Resultados.....	84
5.4.1 Caracterización de nanoestructuras de carbono.....	84
5.4.2 Absorción de humedad.....	86
5.4.3 Tenacidad a la fractura interlaminar modo I.....	87
5.4.4 Tenacidad a la fractura interlaminar modo II.....	90
5.4.5 Análisis de superficie de fractura.....	92
5.5 Conclusiones.....	96
Capítulo 6. Monitoreo de deformación y detección de daño en compuestos laminados de fibra de vidrio/epóxica empleando nanotubos de carbono.....	97
6.1 Introducción.....	97
6.2 Materiales.....	99
6.3 Métodos.....	99
6.3.1 Fabricación de compuestos laminados multiescala.....	99
6.3.2 Ensayo electromecánico.....	100
6.4 Resultados y discusión.....	101
6.4.1 Depósito de MWCNTs en fibras de vidrio.....	101
6.4.2 Monitoreo y detección de movimiento.....	103
6.4.3 Respuesta piezorresistiva ante carga a flexión monotónica.....	104
6.4.4 Respuesta piezorresistiva ante carga a flexión cíclica.....	108
6.4.5 Imágenes SEM de especímenes ensayados.....	112

6.5 Conclusiones..... 114
Conclusiones..... 115
Bibliografía 119
Productos académicos 131

Lista de figuras

Figura 1.1. Aplicaciones de los materiales compuestos laminados en distintas industrias.	5
Figura 1.2. Mecanismos de falla de materiales compuestos laminados a diferentes escalas. (a) Ruptura de fibras, (b) falla intralaminar, (c) fractura transversal, (d) delaminación [11].	6
Figura 1.3. Clasificación de las nanoestructuras de carbono [15].	7
Figura 1.4. El grafeno como unidad elemental de las distintas formas del carbono gráfico [18].	8
Figura 1.5. Distintas configuraciones de CNTs a partir de una lámina de grafeno [22].	9
Figura 1.6. Técnicas de incorporación de materiales nanoestructurados y manufactura de compuestos laminados multiescala [11].	11
Figura 1.7. Modos de carga o desplazamiento de las superficies de una grieta. (a) Modo I (apertura), (b) modo II (deslizamiento), (c) modo III (desgarre) [31].	13
Figura 2.1. Procedimiento usado para depositar MWCNTs en preregs y fabricación de los compuestos laminados multiescala. (a) MWCNTs, (b) mezcla MWCNT/etanol, (c) sonicación de la mezcla, (d) atomizado de MWCNTs en preregs, (e) colocación de Teflón, (f) compactación de preregs, (g) curado de laminados en autoclave, (h) compuestos laminados multiescala.	25
Figura 2.2. Esquema del espécimen DCB.	26
Figura 2.3. Fotografía del ensayo de fractura interlaminar modo I.	26
Figura 2.4. Configuración del espécimen para el ensayo de fractura interlaminar modo II. (a) Esquema del espécimen ENF, (b) espécimen sin pre-grieta (NPC), (c) espécimen con pre-grieta (PC).	27
Figura 2.5. Fotografía del ensayo de fractura interlaminar modo II.	28
Figura 2.6. Esquema del espécimen MMB y fijación de prueba.	30
Figura 2.7. Fotografías del ensayo MMB a diferentes relaciones de modo mixto. (a) $G_{II}/G = 0.2$, (b) $G_{II}/G = 0.5$, (c) $G_{II}/G = 0.8$	30
Figura 2.8. Caracterización de los MWCNTs. (a) Espectro FTIR, (b) espectro Raman.	33
Figura 2.9. Curvas representativas carga-desplazamiento y cargas críticas de los compuestos laminados con diferentes contenidos en peso de MWCNTs. (a) $P-\delta$, (b) PC	34
Figura 2.10. Comparación de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de especímenes con diferentes contenidos en peso de MWCNTs. (a) Curva-R, (b) G_{IC} y G_{IR}	35
Figura 2.11. Curvas representativas carga-desplazamiento de compuestos laminados con diferentes contenidos de MWCNTs. (a) Especimen NPC, (b) espécimen PC.	36

Figura 2.12. Comparación de las cargas críticas y la tenacidad a la fractura interlaminar modo II de especímenes con diferentes contenidos en peso de MWCNTs. (a) Carga crítica, (b) G_{IIC_NPC} y G_{IIC_PC}	37
Figura 2.13. Curvas representativas carga-desplazamiento de especímenes MMB con y sin MWCNTs bajo diferentes relaciones de modo mixto.....	38
Figura 2.14. Tenacidad a la fractura interlaminar modo mixto I/II de compuestos laminados con y sin MWCNTs a diferentes relaciones de modo mixto.....	39
Figura 2.15. Incremento en la tenacidad a la fractura interlaminar modo mixto I/II de materiales compuestos laminados con y sin MWCNTs.....	39
Figura 2.16. Imágenes SEM de las superficies de fractura de especímenes DCB con y sin MWCNTs. (a) Referencia, (b) 0.05% en peso de MWCNTs, (c) 0.5% en peso de MWCNTs.....	41
Figura 2.17. Imágenes SEM de las superficies de fractura de especímenes ENF con y sin MWCNTs. (a) Referencia, (b) 0.05% en peso de MWCNTs, (c) 0.5% en peso de MWCNTs.....	42
Figura 2.18. Imágenes SEM de las superficies de fractura de especímenes MMB con y sin MWCNTs. (a) Referencia, (b) 0.2% en peso de MWCNTs.....	43
Figura 2.19. Imágenes SEM de las superficies de fractura de especímenes MMB con 0.2% en peso de MWCNTs a diferentes magnificaciones. (a) 500x, (b) 1000x, (c) 3000x, (d) 5000x.....	44
Figura 2.20. Fotografía tomada durante el ensayo de fractura modo I a un espécimen DCB y esquema del mecanismo de falla en la región interlaminar del espécimen con MWCNTs.....	45
Figura 2.21. Fotografía tomada durante el ensayo de fractura modo II a un espécimen ENF y esquema del mecanismo de falla en la región interlaminar del espécimen con MWCNTs.....	46
Figura 2.22. Esquema del mecanismo de falla en la región interlaminar de un material compuesto laminado modificado con MWCNTs y una imagen SEM de la superficie de fractura.....	46
Figura 3.1. Procedimiento de oxidación de nanotubos de carbono de pared múltiple.....	50
Figura 3.2. Esquema del procedimiento usado para la desaglomeración de MWCNTs.....	51
Figura 3.3. Esquema del método de atomizado usado para la incorporación de MWCNTs en prepregs y manufactura del compuesto laminado multiescala.....	52
Figura 3.4. Esquema del espécimen de fractura interlaminar modo I.....	53
Figura 3.5. Espectros FTIR de MWCNTs con y sin tratamiento. (a) MW, (b) OX-MW, (c) DES-MW, (d) OXDES-MW.....	55
Figura 3.6. Curvas representativas carga-desplazamiento de especímenes DCB con y sin MWCNTs....	57
Figura 3.7. Curvas-R representativas de especímenes DCB con y sin MWCNTs.....	57

Figura 3.8. Comparación de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de especímenes DCB de material compuesto laminado con y sin MWCNTs tratados.	58
Figura 3.9. Micrografías SEM de las superficies de fractura de compuestos laminados modificados con y sin MWCNTs a diferentes magnificaciones. (a-c) Referencia, (d-f) OXDES-MW.	60
Figura 4.1. Esquema mostrando el procedimiento de fabricación de compuestos laminados con nanoestructuras de carbono.	64
Figura 4.2. Esquema del espécimen de fractura modo I. (a) Vista isométrica, (b) vista lateral.	65
Figura 4.3. Esquema del espécimen de fractura modo II. (a) Vista Isométrica, (b) vista lateral del espécimen NPC, (c) vista lateral del espécimen PC.	67
Figura 4.4. Espectros Raman de MWCNTs y GO.	69
Figura 4.5. Espectros FTIR de MWCNTs y GO.	69
Figura 4.6. Curvas representativas carga-desplazamiento de compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono.	70
Figura 4.7. Tenacidad a la fractura interlaminar modo I de compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono. (a) Curvas-R, (b) G_{IC}	71
Figura 4.8. Curvas representativas carga-desplazamiento de especímenes ENF. (a) NPC, (b) PC.	73
Figura 4.9. Tenacidad a la fractura interlaminar modo II de especímenes de material compuesto laminado reforzados con y sin nanoestructuras de carbono.	74
Figura 4.10. ILSS de compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono.	75
Figura 4.11. Imágenes SEM de superficies de fractura modo I de laminados con y sin nanoestructuras de carbono. (a) Referencia, (b) MWCNTs, (c) GO, (d) híbridos.	76
Figura 4.12. Imágenes SEM de superficies de fractura modo II de laminados con y sin nanoestructuras de carbono. (a) Referencia, (b) MWCNTs, (c) GO, (d) híbridos.	77
Figura 5.1. Esquema de la manufactura de compuestos laminados a base de prepregs con la adición de nanoestructuras de carbono.	81
Figura 5.2. Fotografía del baño termostático usado para la inmersión de especímenes de fractura modo I y modo II en agua de mar.	82
Figura 5.3. Fotografías de un espécimen DCB tomadas durante la prueba de fractura modo I.	83
Figura 5.4. Fotografías de un espécimen ENF tomadas durante la prueba de fractura modo II.	84
Figura 5.5. Espectros Raman de nanoestructuras de carbono antes y después de su incorporación en prepregs de fibra de carbono/resina epóxica.	85

Figura 5.6. Contenido de absorción de humedad contra la raíz cuadrada del tiempo de compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono. (a) Especímenes DCB, (b) especímenes ENF.....	86
Figura 5.7. Curvas representativas carga contra desplazamiento de especímenes DCB con y sin nanoestructuras de carbono. (a) Condición seca, (b) condición húmeda.....	88
Figura 5.8. Tenacidad a la fractura interlaminar modo I de especímenes DCB secos y húmedos con y sin nanoestructuras de carbono.	89
Figura 5.9. Curvas representativas carga contra desplazamiento de especímenes ENF secos y húmedos con y sin nanoestructuras de carbono. (a) NPC, (b) PC.	90
Figura 5.10. Tenacidad a la fractura interlaminar modo II de especímenes ENF secos y húmedos con y sin nanoestructuras de carbono.	91
Figura 5.11. Imágenes SEM de superficies de fractura de especímenes DCB secos (izquierda) y húmedos (derecha). (a,b) Referencia, (c,d) MWCNTs, (e,f) RGO, (g,h) híbridos.	93
Figura 5.12. Imágenes SEM de superficies de fractura de especímenes ENF secos (izquierda) y húmedos (derecha). (a,b) Referencia, (c,d) MWCNTs, (e,f) RGO, (g,h) híbridos.	95
Figura 6.1. Esquema del proceso de manufactura de compuestos laminados multiescala.	99
Figura 6.2. Esquema del espécimen tipo viga para prueba de flexión en tres puntos.	100
Figura 6.3. Fotografía del ensayo electromecánico de un espécimen ante carga a flexión.	101
Figura 6.4. Micrografías SEM de fibras de vidrio recubiertas con MWCNTs a diferentes contenidos en peso. (a) 0.25%, (b) 0.50%, (c) 0.75%, (d) 1.00%.	102
Figura 6.5. Fotografías mostrando el sensor piezorresistivo de fibra de vidrio con MWCNTs adherido a un guante de nitrilo para el registro de señal eléctrica inducido por el movimiento de un dedo índice. (a) Superficie superior, (b) superficie inferior.....	103
Figura 6.6. Respuesta del cambio de la resistencia eléctrica en función del tiempo generada por el estímulo de la flexión de un dedo.	104
Figura 6.7. Curvas piezorresistivas de compuestos laminados multiescala con diferentes contenidos en peso de MWCNTs ante carga a flexión monotónica. (a) 0.25%, (b) 0.50%, (c) 0.75%, (d) 1.00%.	105
Figura 6.8. Factor de galga de materiales compuestos laminados multiescala en función del contenido de MWCNTs.	107
Figura 6.9. Respuesta piezorresistiva ante carga cíclica a flexión hasta $\sigma=85$ MPa de compuestos laminados con diferentes contenidos en peso de MWCNTs. (a) 0.25%, (b) 0.50%, (c) 0.75%, (d) 1.00%.	109

Figura 6.10. Respuesta piezorresistiva de un espécimen con 0.75% en peso de MWCNTs sujeto a 50 ciclos de carga y descarga a flexión para dos niveles de esfuerzo. (a) $\sigma = 85$ MPa, (b) $\sigma = 250$ MPa... 110

Figura 6.11. Respuesta piezorresistiva de un espécimen con MWCNTs ante ciclos incrementales de carga a flexión. (a) Superficie inferior (lado a tensión), (b) superficie superior (lado a compresión). 111

Figura 6.12. Micrografías SEM de la superficie de fractura especímenes con diferentes contenidos en peso de MWCNTs. (a) 0.25%, (b) 0.50%, (c) 0.75%, (d) 1.00%. 112

Figura 6.13. Micrografías SEM de la superficie de fractura de un espécimen con 0.75% en peso de MWCNTs después del ensayo de flexión a tres puntos..... 113

Lista de tablas

Tabla 1.1. Publicaciones sobre propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados a base de prepregs reforzados con nanotubos de carbono.	15
Tabla 1.2. Publicaciones sobre propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados reforzados con materiales de grafeno.	16
Tabla 1.3. Publicaciones sobre el efecto hidrotérmico en las propiedades mecánicas y eléctricas de materiales compuestos laminados.	18
Tabla 1.4. Publicaciones sobre monitoreo de deformación y daño de materiales compuestos laminados multiescala ante carga a flexión.	20
Tabla 3.1. Nomenclatura utilizada para los materiales compuestos laminados reforzados con MWCNTs y sus diferentes tratamientos.	53
Tabla 3.2. Promedio y desviación estándar de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de compuestos laminados con y sin MWCNTs tratados.	58
Tabla 4.1. Promedio y desviación estándar de las propiedades de fractura interlaminar de compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono.	72
Tabla 5.1. Promedio y desviación estándar de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de especímenes DCB en condición seca y húmeda.	89
Tabla 5.2. Promedio y desviación estándar de la tenacidad a la fractura interlaminar modo II de especímenes ENF en condición seca y húmeda.	91

Resumen

La delaminación ha sido reconocida como una de los modos de falla más comunes en componentes estructurales fabricados de materiales compuestos laminados reforzados con fibras. A partir de esto y al reciente incremento en el uso de estos materiales en innumerables aplicaciones, la necesidad de desarrollar nuevos materiales con mejores propiedades ha cobrado una mayor importancia en los últimos años. Particularmente en aplicaciones donde la resistencia a la fractura interlaminar es de alta importancia para el diseño, como en la industria aeronáutica, automotriz y energía. Por tal motivo, el presente trabajo está enfocado en mejorar las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados a base de pre-impregnados de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica así como en estudiar el efecto del envejecimiento del agua de mar en dichas propiedades interlaminares. Adicionalmente, se investiga la respuesta piezorresistiva de un material compuesto laminado fabricado de fibra de vidrio reforzado con nanotubos de carbono y resina epóxica ante carga a flexión con el fin de proveer la posibilidad de monitoreo de salud estructural de estos materiales en aplicaciones estructurales. La mejora en las propiedades de fractura interlaminar de los laminados se consigue mediante la incorporación adecuada de nanotubos de carbono y grafeno en su interface central. Esta adición de nanoestructuras de carbono en la interface de los laminados permite la formación de mecanismos de endurecimiento capaces de aumentar la resistencia contra la delaminación incluso si los materiales han sido sometidos a degradación por agua de mar. Por ejemplo, los resultados de los ensayos de fractura mostraron que la tenacidad a la fractura interlaminar modo I y modo II de los compuestos laminados pueden ser mejoradas cuando se les incorporan nanotubos de carbono en su interface a un contenido en peso relativamente bajo (0.05%). Del mismo modo, los resultados de los ensayos de fractura modo mixto mostraron que la adición de nanotubos de carbono puede efectivamente mejorar la tenacidad a la fractura interlaminar modo mixto I/II de los compuestos laminados. Por otro lado, se encontró que las propiedades de fractura interlaminar de los compuestos laminados están fuertemente influenciadas por el efecto del envejecimiento de agua de mar debido a la plastificación de la matriz polimérica. Finalmente, se demostró que los materiales compuestos laminados reforzados con fibras de vidrio recubiertas con nanotubos de carbono son capaces de medir y detectar en sí mismos su deformación y daño de modo *in situ* ante carga a flexión monotónica y cíclica, confirmando su potencial uso en aplicaciones estructurales donde se requiera detectar, monitorear y cuantificar daño en tiempo real, como por ejemplo en las industrias aeronáutica, energía y automotriz.

Abstract

Delamination has been recognized as one of the most common failure modes in structural components manufactured using fiber reinforced polymer composites. From this and the recent increase in the use of these materials in innumerable applications, the necessity to develop new materials with superior properties has gained substantial importance in recent years. Particularly in applications where the resistance against interlaminar cracking and delamination is of utmost importance for mechanical and structural design as in the aerospace, automotive and energy industries. For this reason, present work focuses on improving the interlaminar fracture properties of composite laminates based on unidirectional carbon fiber/epoxy prepregs, as well as studying the effect of seawater ageing for the same properties. Additionally, this work presents the piezoresistive response of glass fiber/epoxy composite laminates reinforced with carbon nanotubes and epoxy under flexural loading. The improvement on interlaminar fracture properties of composite laminates is achieved by incorporation of carbon nanotubes and graphene using spray coating process. The addition of carbon nanostructures at the interface of composite laminates substantially increases their interlaminar fracture properties due to the formation of toughening mechanisms capable of increasing the resistance against delamination, even if the composite laminates have been exposed to seawater immersion ageing. For instance, the results showed that mode I and mode II interlaminar fracture toughness of composite laminates can be improved when carbon nanotubes are incorporated at a relatively low CNT concentration (0.05 wt.%). Likewise, the results of the mixed mode fracture tests showed that the addition of carbon nanotubes can effectively improve the mixed-mode interlaminar fracture toughness of composite laminates. On the other hand, it was found that interlaminar fracture properties of composite laminates are strongly influenced by seawater ageing as a result of plasticization of the epoxy matrix. Finally, it was demonstrated that composite laminates containing CNTs deposited onto glass fibers are able to self-sense and detect their own strain and damage under a flexural loading, evidencing their potential use in structural applications for aerospace, marine, automotive and renewable energy industries where there is a necessity for *in situ* detection, location and quantification of damage.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Motivación y organización de la tesis

1.1.1 Motivación

La necesidad de desarrollar nuevos materiales con mejores propiedades ha cobrado una mayor importancia en los últimos años debido al creciente uso de los materiales compuestos laminados en una gran variedad de aplicaciones [1,2]. En la industria aeronáutica, por ejemplo, se están fabricando aviones empleando materiales compuestos laminados en más del 50% del total de su peso [3]. Los recientes diseños en los álabes de las turbinas de viento están utilizando laminados debido a su alta rigidez, resistencia y bajo peso [4]. Sin embargo, se ha demostrado que el daño en los compuestos laminados comienza a partir de modos de falla con dominancia en la matriz tales como agrietamiento de la matriz y delaminación, seguido por la ruptura de fibras la cual normalmente ocurre cerca del final de la vida límite del compuesto. Además, cuando un componente estructural fabricado de materiales compuestos laminados es sometido a distintas condiciones de cargas mecánicas es común que se presente falla por delaminación. En general, la delaminación se presenta por la formación de grietas en la región interfacial entre las láminas debido a distintos tipos y escenarios de carga, por la presencia de defectos en las zonas de mayor contenido de resina y por una débil adherencia interfacial fibra/matriz, las cuales ocasionan una importante reducción en las propiedades del material provocando fatiga, delaminación y

mecanismos de falla en el laminado. En consecuencia, surge la necesidad de desarrollar nuevas estrategias que permitan mejorar la resistencia interlaminar de los materiales compuestos laminados y así mitigar la presencia de delaminación en éstos. Los recientes avances en la nanotecnología han motivado el desarrollo de materiales compuestos laminados reforzados con estructuras nanométricas debido a la combinación de sus propiedades multifuncionales. Recientes estudios demuestran que la adición de materiales nanoestructurados a los compuestos laminados reforzados con fibras puede mejorar sus propiedades interlaminares [5,6]. En particular, la adición de nanotubos de carbono y grafeno pueden mejorar las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de los materiales compuestos poliméricos [7]. En este sentido, las nanoestructuras de carbono pueden ser una opción viable para ser usados como refuerzo mecánico en los materiales compuestos laminados y mejorar sus propiedades de fractura interlaminar, además de otorgarles propiedades multifuncionales. Este enfoque proporciona una oportunidad para el desarrollo de una clase nueva de materiales conocidos como compuestos laminados jerárquicos multiescala donde diferentes tipos de materiales a diferentes escalas dimensionales son combinados para lograr que sus propiedades físicas y mecánicas mejoren. Con base en esta motivación y en vista de que el número y diversidad de aplicaciones estructurales de los materiales compuestos laminados sigue en constante crecimiento, este trabajo de tesis investiga las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados a base de prepregs mediante el uso de nanoestructuras de carbono, el efecto del agua de mar en dichas propiedades así como las capacidades de auto-monitoreo de deformación y daño en polímeros reforzados con fibras de vidrio empleando nanotubos de carbono, lo cual puede ser de mucho beneficio para potenciar el desarrollo tecnológico de esta clase de materiales en la industria aeronáutica, marina y energía.

Los principales objetivos de la tesis son:

1. Investigar las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados a base de prepregs de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica reforzados con nanotubos de carbono y materiales de grafeno.
2. Estudiar el efecto del envejecimiento por agua de mar en las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados a base de prepregs de fibra de carbono y resina epóxica reforzados con nanoestructuras de carbono.

3. Analizar la respuesta piezorresistiva de un material compuesto laminado a base de fibra de vidrio recubierta con nanotubos de carbono y resina epóxica ante carga a flexión monotónica y cíclica.

Para lograr estos objetivos, se llevaron a cabo las siguientes actividades específicas:

- Analizar las nanoestructuras de carbono por espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia Raman.
- Desarrollar un método relativamente simple y viable a nivel industrial para la incorporación de nanotubos de carbono y materiales de grafeno en preregs y en tejidos de fibras.
- Preparar materiales compuestos laminados a base de preregs modificados con nanotubos de carbono y materiales de grafeno.
- Evaluar la tenacidad a la fractura interlaminar modo I, modo II y modo mixto I/II de materiales compuestos laminados a base de preregs modificados con nanotubos de carbono a diferentes contenidos en peso.
- Investigar el efecto de la oxidación y desaglomeración de nanotubos de carbono en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de materiales compuestos laminados.
- Investigar la influencia de la combinación híbrida de nanotubos de carbono y óxido grafeno en las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados.
- Investigar el efecto del envejecimiento de agua de mar en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I y modo II de materiales compuestos laminados modificados con nanotubos de carbono y óxido de grafeno reducido.
- Analizar las superficies de fractura de especímenes de fractura ensayados mediante microscopía electrónica de barrido.
- Estudiar la piezorresistividad de un material compuesto laminado a base de de fibras de vidrio recubiertas con nanotubos de carbono y resina epóxica para monitorear y detectar en sí mismo su deformación y daño ante carga a flexión monotónica y cíclica.

1.1.2 Organización de la tesis

La presente tesis está centrada en investigar las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados fabricados de pre-impregnados de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica modificados con nanoestructuras de carbono y estudiar la capacidad de un material compuesto laminado multiescala para monitorear su propia deformación y daño ante carga a flexión

monotónica y cíclica. La investigación realizada fue basada en la medición de la tenacidad a la fractura interlaminar en condiciones de carga modos I, II y mixto I/II y en la respuesta piezorresistiva del material a través de los cambios en la red eléctrica formada por la adición de nanotubos de carbono sobre las fibras de vidrio.

El capítulo 1 presenta una introducción de la tesis en la cual se exponen los conceptos teóricos relacionados con los temas de estudio y los antecedentes, empezando con la motivación del trabajo y la organización del mismo, luego la descripción de los antecedentes que incluyen los materiales compuestos laminados y sus aplicaciones, nanoestructuras de carbono, fabricación de materiales compuestos laminados multiescala y conceptos de mecánica de fractura para finalmente presentar la revisión del estado del arte del tema de estudio. En el capítulo 2 se presentan y discuten los resultados obtenidos sobre la influencia de los nanotubos de carbono de paredes múltiples en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I, modo II y modo mixto I/II de materiales compuestos laminados a base de prepregs de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica. En el capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos sobre la mejora en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de compuestos laminados a base de prepregs modificados con nanotubos de carbono oxidados y desaglomerados. En el capítulo 4 se presentan y describen los resultados de la influencia de la combinación híbrida de nanotubos de carbono y óxido de grafeno en las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados a base de prepregs. En el capítulo 5 se exponen los resultados sobre el efecto del envejecimiento de agua de mar en las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados modificados en su interface central con nanotubos de carbono y óxido de grafeno reducido. En el capítulo 6 se presentan los resultados del estudio sobre el monitoreo de deformación y detección de daño en compuestos laminados de fibra de vidrio y resina epóxica empleando nanotubos de carbono. Finalmente, se presentan las conclusiones de este trabajo de acuerdo a los resultados alcanzados.

1.2 Materiales compuestos laminados y sus aplicaciones

Los materiales compuestos están formados por dos o más fases con propiedades diferentes separadas por interfaces. La fase continua se denomina matriz y la fase embebida en la matriz se denomina refuerzo, o relleno. Los materiales compuestos pueden clasificarse en dos tipos: con refuerzo continuo (fibras largas) y con refuerzo discontinuo (fibras cortas y partículas). Los materiales compuestos reforzados con fibras largas presentan un comportamiento anisotrópico y suelen proporcionar mejores propiedades mecánicas que los materiales reforzados con fibras cortas

y partículas [8]. Las propiedades mecánicas de un material compuesto dependen de las propiedades mecánicas de cada fase y de las interfaces, así como de su fracción volumétrica, geometría y distribución espacial en el compuesto [8]. Los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras, pueden estar formados por una matriz polimérica de tipo termoplástica o termofija (por ejemplo, resina epóxica, poliéster y viniléster), y reforzado con diferentes tipos de fibras tales como vidrio, carbono, aramida o bien un híbrido de alguna de esas fibras [9]. Las principales ventajas de los compuestos reforzados con fibras son su elevada resistencia y rigidez por unidad de peso (resistencia o rigidez específica) y baja densidad. La elevada resistencia y rigidez específica de los materiales compuestos combinada con su baja densidad propicia que el peso en el diseño de los componentes disminuya dando como resultado un mayor rendimiento y ahorro de energía [8]. Además de las propiedades mencionadas anteriormente, los compuestos reforzados con fibras presentan una buena resistencia a la fatiga, buena resistencia a la corrosión, resistencia al impacto y en algunos casos, alta conductividad eléctrica y térmica, las cuales los convierten en materiales idóneos para aplicaciones en la ingeniería. Por ello últimamente se ha observado un rápido crecimiento en el uso de materiales compuestos reforzados con fibras en una gran variedad de aplicaciones ingenieriles y en diversas industrias como la aeroespacial, aeronáutica, automotriz, marina, construcción, y recientemente en la industria del petróleo y el gas [2,8,9], ver Fig. 1.1.



Figura 1.1. Aplicaciones de los materiales compuestos laminados en distintas industrias.

A la fecha, existen empresas como Boeing y Airbus que desarrollan proyectos relacionados con la fabricación de partes de aeronaves usando materiales compuestos laminados [10]. En la industria del deporte, se han desarrollado artículos fabricados de compuestos laminados para el remo, la pesca y el tenis debido a su alta resistencia y rigidez. Entre otras áreas de aplicaciones de los materiales compuestos laminados se encuentran su uso en la fabricación de partes estructurales de barcos, automóviles, trenes, turbinas de viento, plataformas, puentes, etc.

1.3 Modos de falla en compuestos laminados

Distintos modos de falla pueden ser identificados en componentes estructurales durante su servicio. Entre los modos de falla más comunes se encuentran la fractura de matriz, ruptura de fibras y delaminación, como se muestra en la Fig. 1.2. La ruptura de las fibras se presenta por la acumulación de fracturas individuales de las fibras en el compuesto hasta llegar a la falla final del componente (Fig. 1.2a). La falla intralaminar se presenta por la separación (“debonding”) de la intercara fibra/matriz y generación de grietas en la matriz polimérica (Fig. 1.2b), mientras que la fractura transversal se produce por el crecimiento de grietas a través del espesor de las láminas del material compuesto (Fig. 1.2c). Entre las fallas más comunes en los laminados se encuentra la delaminación. La delaminación es una discontinuidad (grieta) entre las láminas del material compuesto laminado con la habilidad de propagar durante la aplicación de cargas mecánicas y térmicas, o ambas.

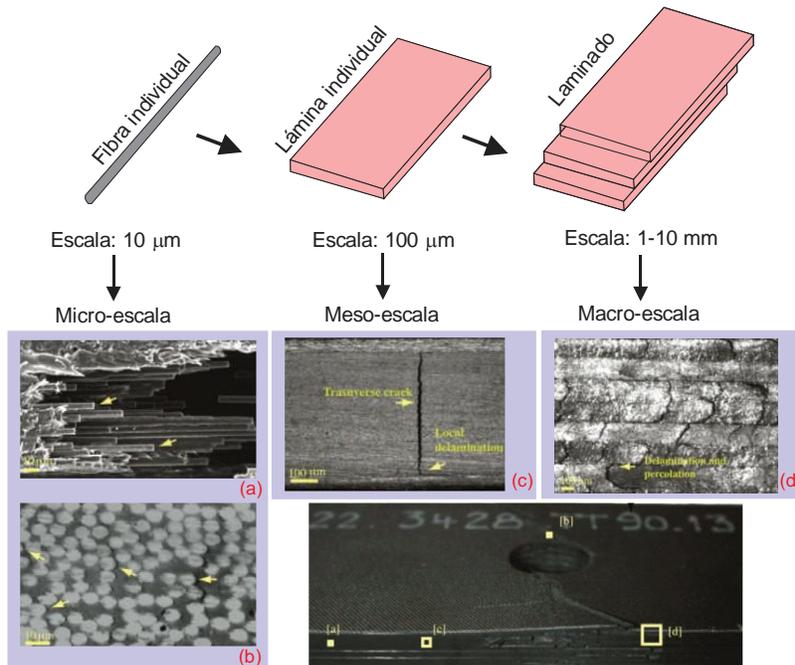


Figura 1.2. Mecanismos de falla de materiales compuestos laminados a diferentes escalas. (a) Ruptura de fibras, (b) falla intralaminar, (c) fractura transversal, (d) delaminación [11].

En general, la delaminación se presenta por la formación de grietas en la región interfacial entre las láminas, por la presencia de defectos en las zonas ricas en resina y por una débil adherencia interfacial fibra/matriz (Fig. 1.2d). Asimismo, las delaminaciones pueden ser producto del proceso de fabricación del laminado provocando localmente una débil adhesión entre sus láminas, introducida también durante la post-fabricación de la estructura e iniciar en regiones de alto contenido de defectos [12]. Es por ello que la caracterización de la delaminación en los materiales

compuestos laminados es uno de los requisitos para la selección de material y diseño de componentes estructurales.

1.4 Nanoestructuras de carbono

Las nanoestructuras de carbono pueden definirse como estructuras de carbono en la cual al menos una de sus dimensiones tiene una medida entre 0.1 y 100 nm [13]. Las ventajas más importantes de los materiales a escala nanométrica son su elevada relación de aspecto (longitud/diámetro) y área superficial, número reducido de imperfecciones estructurales, y elevadas propiedades físicas y mecánicas comparados con materiales en escalas mayores [14]. Las nanoestructuras de carbono pueden clasificarse con base al tipo de hibridación de los átomos de carbono y el tamaño característico de las nanoestructuras como se presenta en la Fig. 1.3.

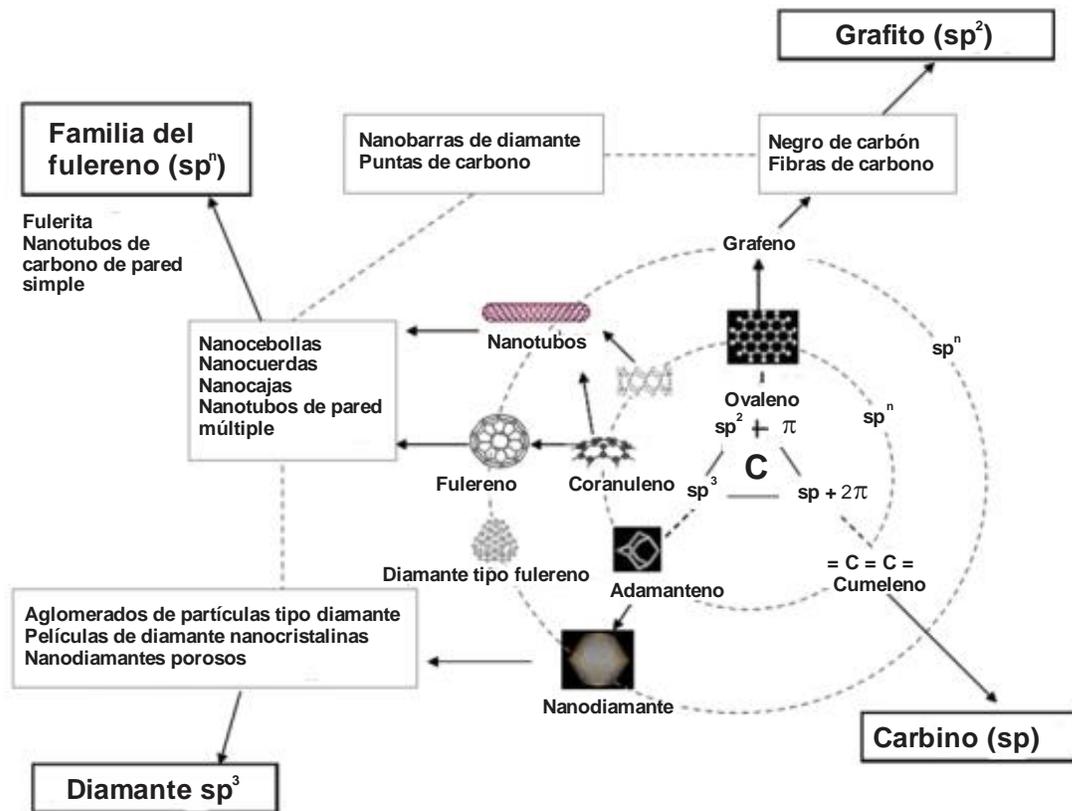


Figura 1.3. Clasificación de las nanoestructuras de carbono [15].

En un primer nivel estructural (círculo interior), se presentan pequeñas moléculas orgánicas simples que puede describirse como una extensión de especies moleculares orgánicas hacia grandes volúmenes de materiales inorgánicos formados por diferentes entidades dentro del rango

nanométrico. En el siguiente nivel estructural, se observa el incremento en las dimensiones de las nanoestructuras como resultado de la unión de unidades estructurales dando lugar a formas simples (tubos o cebollas) o más complicadas (negro de carbón, diamante tipo fullereno). Por último, en el nivel más externo, se encuentran los materiales con dimensiones micro-macroscópicas como el diamante o el grafito, ver Fig. 1.3. En los últimos diez años, los nanotubos de carbono y el grafeno han sido investigados con gran interés debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y estructurales, las cuales son atractivas para la modificación de las propiedades mecánicas y físicas de los materiales compuestos laminados. Estas excelentes propiedades han propiciado que las nanoestructuras de carbono sean particularmente atractivas para usarlas como refuerzo en diferentes matrices poliméricas o bien depositadas sobre las superficies de las fibras [16].

1.4.1 Grafeno

El grafeno es una forma alotrópica del carbono conceptualmente visto como una lámina bidimensional compuesta de átomos de carbono unidos en una estructura hexagonal [17]. El grafeno básicamente representa una capa aislada del grafito y puede envolverse hasta formar los fullerenos, enrollarse para formar nanotubos de carbono y compactarse en la forma tridimensional del grafito, ver Fig. 1.4.

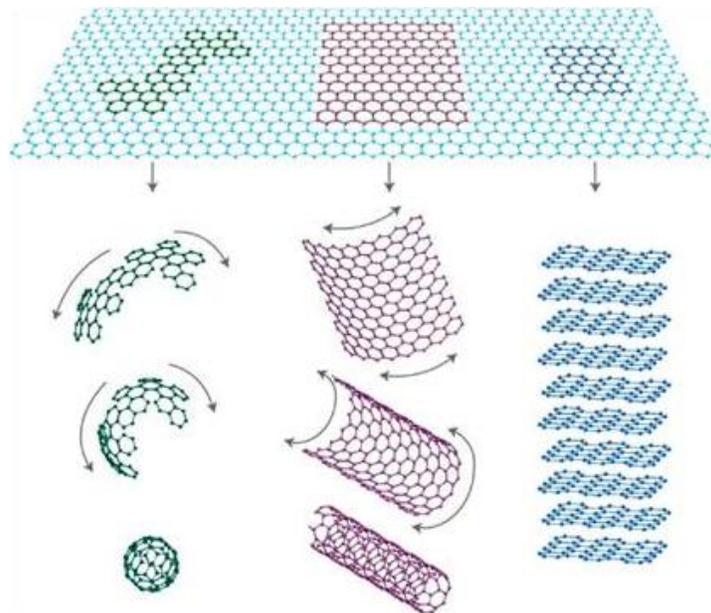


Figura 1.4. El grafeno como unidad elemental de las distintas formas del carbono grafitico [18].

Aunque una capa aislada de grafeno no es normalmente encontrada en la naturaleza, el grafeno puede ser producido por varias técnicas tales como deposición química de vapor, crecimiento

epitaxial de películas de grafeno en sustratos, exfoliación micro-mecánica de grafeno a partir del grafito, síntesis química de combustión de metales, apertura de nanotubos de carbono y nanofibras de carbono, entre otras [19]. El grafeno puede clasificarse de acuerdo al número de capas que presenta, como por ejemplo el grafeno monocapa, grafeno de doble capa y grafeno de algunas pocas capas (<10). Actualmente se sabe que el grafeno posee excelentes propiedades debido a que está formado por solo una capa atómica de átomos de carbono enlazados por una hibridación de tipo sp^2 . Las propiedades más comunes del grafeno incluyen un módulo elástico de $\sim 1,100$ GPa, resistencia a la fractura de 125 GPa, conductividad térmica de $\sim 5,000$ W/m·K y área superficial específica de $2,630$ m²/g [19]. Estas excelentes propiedades han incentivado el uso del grafeno como material de refuerzo para la fabricación de materiales compuestos laminados reforzados con fibras. El grafeno puede ser utilizado en diversas aplicaciones como sustituto del silicón para la manufactura de nuevos chips de computadoras de pantallas táctil, pantallas planas, celdas solares, sistemas de control ambiental y sensores químicos, sistemas de almacenamiento de energía y supercapacitores, conductores de calor, conductores plásticos, entre otras [17,20].

1.4.2 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés) son una forma alotrópica del carbono y pueden ser conceptualizados como láminas de grafeno enrolladas en forma cilíndrica con un diámetro que se encuentra en el orden de los nanómetros [21]. Los CNTs se clasifican dependiendo del número de capas que los conforman, ver Fig. 1.5.

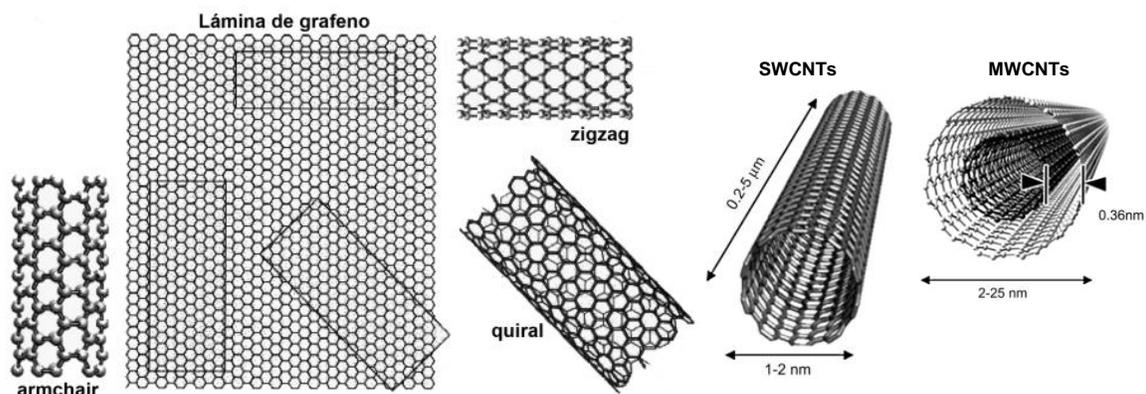


Figura 1.5. Distintas configuraciones de CNTs a partir de una lámina de grafeno [22].

Se distinguen dos tipos de CNTs, aquellos que se forman a partir del “enrollamiento” de una lámina de grafeno son llamados nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs, por sus siglas en inglés) y los compuestos de una concentración de SWCNTs son llamados nanotubos de carbono de pared

múltiple (MWCNTs, por sus siglas en inglés) [23]. En general, la estructura de los CNTs puede ser definida en términos de su vector y ángulo quiral (θ). La orientación y magnitud del vector quiral es denotado por los índices quirales (n, m) y el ángulo quiral es representado por θ . De esta forma, cuando $n=m$ y el ángulo quiral $\theta=30^\circ$ la configuración de los nanotubos es de tipo brazo de silla (“armchair”) y cuando $n=0$ o $m=0$ y $\theta=0^\circ$ la configuración es de tipo “zig-zag”. Estas configuraciones son de gran importancia en las propiedades físicas de los CNTs y tienen su origen en el arreglo geométrico de los átomos de carbono en el cilindro, ver Fig. 1.5. Los MWCNTs comúnmente suelen tener diámetros internos mayores a 2 nm y externos menores a 100 nm, con longitudes en el orden de 50 a 100 μm [24]. En cuanto a sus propiedades mecánicas y físicas, los MWCNTs tienen una resistencia mecánica a tensión de 10-66 GPa, un módulo elástico promedio de ~ 1 TPa, razones de aspecto de 500-10,000, conductividad térmica de 2000-3000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ y conductividad eléctrica de 3.3×10^{-6} S/m [25]. Actualmente los CNTs son producidos por tres métodos principales: descarga eléctrica por arco, deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) y ablación láser [25].

1.5 Fabricación de materiales compuestos laminados multiescala

Diferentes técnicas han sido desarrolladas para la incorporación de nanomateriales en compuestos laminados, ver Fig. 1.6. Las técnicas de procesamiento para la fabricación de compuestos laminados multiescala pueden ser clasificadas de acuerdo a la modificación de los constituyentes con que los materiales compuestos son fabricados [11]. Cuando el proceso de fabricación está basado en la modificación de las fibras, las técnicas más comunes son deposición química de vapor, depósito electroforético y depósito por inmersión. La técnica CVD consiste en la síntesis o crecimiento de nanomateriales directamente sobre la superficie de las fibras. El depósito electroforético consiste en la incorporación de materiales nanoestructurados en la superficie de las fibras mediante la aplicación de un campo eléctrico. En la técnica de inmersión las fibras son inmersas en una solución que contiene nanomateriales. Esta solución puede ser un agente acoplador o un polímero que es depositado sobre la superficie de la fibra para mejorar las interacciones fisicoquímicas con la matriz polimérica. Algunas técnicas típicas enfocadas en la modificación de la matriz incluyen polimerización *in-situ*, mezclado en solución y mezclado en fundido.

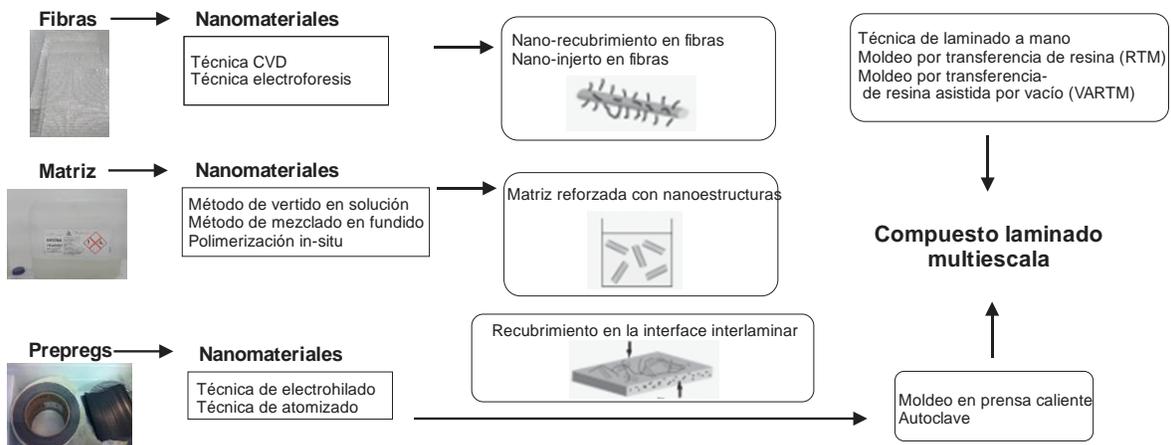


Figura 1.6. Técnicas de incorporación de materiales nanoestructurados y manufactura de compuestos laminados multiescala [11].

Una vez que los nanomateriales han sido incorporados en la matriz y/o las fibras, los materiales compuestos multiescala pueden ser fabricados mediante procesos convencionales de manufactura de laminados como son la técnica de laminado a mano, moldeo por transferencia de resina e infusión de resina asistida por vacío, entre otros. Sin embargo, cuando se mezclan los nanomateriales con las matrices poliméricas, la viscosidad de la resina incrementa considerablemente dificultando la manufactura del laminado. Una manera de evitar este problema puede ser mediante el uso de materiales compuestos laminados fabricados a base de pre-impregnados. Un material prepreg es un conjunto de fibras pre-impregnadas con una resina parcialmente curada con propiedades reactivas [26]. En muchas aplicaciones, los materiales compuestos laminados a base de preregs son preferidos debido a su fácil empleo, alineamiento uniforme de las fibras, control exacto del contenido de resina, capacidad de conformar formas complejas y muy bajos contenidos de defectos en los productos finales [27]. Estas ventajas abren la posibilidad de fabricar componentes estructurales de materiales compuestos laminados a base de preregs modificados con materiales nanoestructurados con propiedades multifuncionales mejoradas.

1.6 Mecánica de fractura

Una gran variedad de fallas en los componentes estructurales ocurren debido a la pre-existencia de defectos, delaminación, fisuras o por la formación de grietas durante servicio. El objetivo de la mecánica de fractura es predecir las cargas a las cuales las grietas o defectos existentes en un material o estructura crecerán y así permitir un diseño seguro desde un punto de vista mecánico. Los primeros estudios referentes a la mecánica de fractura fueron realizados por Griffith e Irwin.

Griffith [28] fue el primero en proponer un criterio de energía para la fractura, desarrollando una teoría para una placa infinita que contiene una grieta y es sujeta a un esfuerzo uniforme. Griffith mostró que la fractura ocurre cuando una suficiente energía mecánica es liberada de un campo de esfuerzo y es utilizada para formar superficies de fractura nuevas cuando la grieta se propaga. La energía liberada viene de la energía potencial o elástica almacenada en el sistema cargado. Posteriormente, Irwin [29] introdujo los conceptos de razón de liberación de energía de deformación (G) y factor de intensidad de esfuerzo (K), los cuales son ampliamente utilizados en mecánica de fractura para analizar la correlación entre el crecimiento de la grieta, propiedades del material, cargas y desplazamientos. Basado en el enfoque de Griffith, Irwin propuso un enfoque energético donde definió el término de razón de liberación de energía, G , como la razón de cambio de la energía potencial (Π) respecto al área de grieta (A) para un material que exhibe un comportamiento elástico lineal, es decir [30],

$$G = - \frac{d\Pi}{dA} \quad (1.1)$$

Este parámetro es la cantidad de energía de deformación necesaria para la creación de nuevas superficies por unidad de área de crecimiento de grieta durante la propagación de la misma, y puede también ser expresado como [30],

$$G = \frac{d}{dA}(W - U) \quad (1.2)$$

donde W es el trabajo hecho por las fuerzas externas y U es la energía de deformación elástica del sólido. Si el crecimiento de la grieta es producido por una fuerza externa constante y se asume una relación carga-desplazamiento lineal, G puede ser expresada como [30],

$$G = \frac{P^2}{2} \left(\frac{dC}{dA} \right) \quad (1.3)$$

donde P es la fuerza externa aplicada y C la complianza del espécimen (desplazamiento dividido entre la carga). El valor crítico de G (G_c) es conocido como la tenacidad a la fractura y es una medida de la energía necesaria para que la propagación de una grieta en un material ocurra. De esta manera, el valor crítico de la razón de liberación de energía de deformación es una propiedad inherente del material que caracteriza la resistencia a fractura elástica.

En general, es aceptado que una grieta en un elemento puede estar sujeta a tres diferentes modos de carga, el cual implica desplazamiento de las superficies de una grieta [30]. Estos modos de carga son los llamados modos I, II y III y difieren por la orientación del campo de esfuerzo en la punta de la grieta, Fig. 1.7.

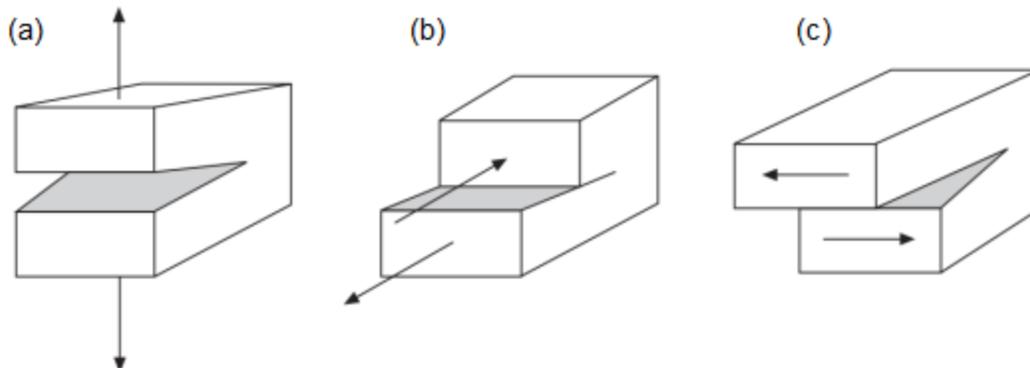


Figura 1.7. Modos de carga o desplazamiento de las superficies de una grieta. (a) Modo I (apertura), (b) modo II (deslizamiento), (c) modo III (desgarre) [31].

En el modo I, esfuerzos de tensión son aplicados normales a la superficie de la grieta que tienden a abrirla y separar las superficies, Fig. 1.7a. El modo II corresponde a una carga a cortante en el plano de la grieta y tiende a deslizar una cara de la grieta respecto a la otra, Fig. 1.7b. El modo III o modo de desgarre (Fig. 1.7c) se caracteriza por la separación de las superficies de la grieta fuera del plano de la misma debido a los desplazamientos relativos en una dirección tangencial al frente de la grieta [30]. La razón de liberación de energía de deformación (G) a menudo depende del modo de fractura que está presente en la punta de la grieta, donde modos I, II, III o combinaciones de estos pueden causar la propagación de la grieta. Entre los ensayos más aceptados para caracterizar la tenacidad a la fractura interlaminar modo I, modo II y modo mixto I/II en compuestos laminados se encuentran la viga en voladizo doble (DCB, por sus siglas en inglés), flexión con grieta en el borde (ENF, por sus siglas en inglés) y flexión en modo mezclado (MMB, por sus siglas en inglés).

1.7 Antecedentes

1.7.1 Propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados reforzados con nanotubos de carbono y grafeno

El uso de nanomateriales como refuerzo de materiales compuestos laminados para mejorar sus propiedades mecánicas ha despertado un gran interés en los últimos años. Las investigaciones realizadas hasta la fecha demuestran que es posible obtener mejoras en las propiedades mecánicas de compuestos laminados usando nanomateriales [5,6,11,32]. Varios tipos de materiales nanoestructurados han sido evaluados en su capacidad para mejorar el comportamiento mecánico de compuestos laminados incorporándolos en la matriz, fibras y preregs. Yokozeki *et al.* [33] investigaron las propiedades mecánicas de compuestos laminados manufacturados a base de preregs de fibra de carbono y resina epóxica modificados con CNTs. En su estudio reportaron

mejoras significativas en la rigidez y resistencia mecánica de los laminados. Davis *et al.* [34] estudiaron las propiedades mecánicas de compuestos laminados de fibra de carbono y resina epóxica reforzados con SWCNTs funcionalizados con aminas y obtuvieron mejoras en la resistencia y rigidez mecánica comparado con los laminados sin SWCNTs. En cuanto a las propiedades de fractura, Davis y Whelan [35] demostraron en su estudio que los CNTs funcionalizados con flúor pueden reforzar los compuestos laminados e incrementar un 27% su tenacidad a la fractura interlaminar modo II. El grupo de Wardle [36] alineó CNTs sobre la superficie de preregs en la dirección fuera del plano de los laminados y observaron un incremento substancial en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I y modo II. Yu *et al.* [37] incorporaron MWCNTs silanizados sobre la superficie de las fibras de carbono para aumentar su adherencia interfacial con la matriz epóxica. Los resultados de las pruebas de micro-adhesión mostraron que la resistencia a cortante interfacial de los laminados con MWCNTs aumenta un 26% comparado con los laminados de referencia. Posteriormente, Wicks *et al.* [6] demostraron que el uso de fibras con CNTs alineados en sus superficies como refuerzo de los compuestos laminados mejoran sus propiedades de fractura inter e intralaminar. Otros autores han demostrado que la incorporación de los CNTs en compuestos poliméricos reforzados con fibras afecta adversamente su tenacidad a la fractura interlaminar debido a la tendencia de los CNTs a aglomerarse entre sí [38,39]. Sin embargo, la mayoría de las investigaciones demuestran un efecto positivo en las propiedades de fractura interlaminar de los compuestos laminados mediante la efectiva incorporación de nanomateriales en su matriz, fibra e interface. Al respecto, la técnica de recubrimiento por atomización ha sido utilizada para la adición efectiva de nanomateriales en compuestos laminados a base de preregs con el objetivo de mejorar sus propiedades de fractura interlaminar como se muestran en la Tabla 1.1. Entre los primeros estudios reportados para incrementar las propiedades de fractura interlaminar de los compuestos laminados se encuentra el trabajo de Joshi *et al.* [40]; en su trabajo depositaron CNTs en una película polimérica para luego incorporarla en los preregs y así mejorar la tenacidad a la fractura interlaminar de los compuestos laminados. Thakre *et al.* [41] depositaron SWCNTs en fibras de carbono mediante atomizado para incrementar la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de los laminados. Asimismo, Shan *et al.* [42] fabricaron compuestos de fibra de carbono/resina epóxica modificados con CNTs oxidados y depositados mediante atomización. Los autores observaron incrementos del 24% y 11% en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I y modo II de los laminados, respectivamente. Investigaciones recientes han informado sobre la influencia de los nanotubos de carbono en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de compuestos laminados

mediante atomizado de CNTs en la superficie de los prepregs como lo reportan Almuhammadi *et al.* [43] y Zhang *et al.* [44].

Tabla 1.1. Publicaciones sobre propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados a base de prepregs reforzados con nanotubos de carbono.

Autor	Tipo de fibra y resina (número de láminas)	Nanomaterial (contenido)	Método de depósito	Manufactura de laminado	Propiedades de fractura interlaminar
Zhang <i>et al.</i>	Carbono/epóxica (12-prepregs)	MWCNTs (0.02 y 0.047 wt.%)	Atomizado	Sistema de bolsa de vacío	G_{IC} (+22%) G_{IC} (+47%)
Almuhammadi <i>et al.</i>	Carbono/epóxica (16-prepregs)	MWCNTs (0.5 wt.%)	Atomizado	Moldeo por compresión	G_{IC} (+17%)
Mujika <i>et al.</i>	Carbono/epóxica (12-prepregs)	MWCNTs oxidados (0.1 wt.%)	Atomizado	Moldeo por compresión	G_{IIC} (+22%)
Kim y Hahn	Carbono/epóxica (8 y 12-prepregs)	SWCNTs oxidados (0.5, 1 y 2 wt.%)	Atomizado	Autoclave	G_{IC} (+6%) G_{IC} (+0%) G_{IC} (+0%)
Joshi <i>et al.</i>	Carbono/epóxica (12-prepregs)	MWCNTs (0.65, 1 y 2 wt.%)	Atomizado	Moldeo por compresión	G_{IIC} (140%) G_{IIC} (85%) G_{IIC} (31%)

La incorporación de nanomateriales en la matriz, la superficie de las fibras o en la interface de los compuestos laminados ha generado la posibilidad de mejorar su resistencia interlaminar [45-50]. En particular, los materiales de grafeno [51] han demostrado ser una excelente opción como refuerzo para mejorar las propiedades mecánicas [52-54], eléctricas [55,56] y térmicas [57,58] de nanocompuestos debido a su elevada área superficial y excelentes propiedades mecánicas [59], eléctricas [60] y térmicas [61]. Por ejemplo, Rafiee *et al.* [62] encontraron que con la adición de una pequeña cantidad (0.1% en peso) de grafeno en la resina epóxica se puede incrementar su resistencia a tensión y tenacidad a la fractura arriba de un 40% y 53%. También se ha demostrado que las láminas de óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés) promueven mejoras en las propiedades mecánicas de compuestos poliméricos [63,64] y cerámicos [65]. Mannov *et al.* [66] investigaron las propiedades a compresión de compuestos laminados reforzados con óxido de grafeno reducido térmicamente. En su trabajo reportan incrementos del 35% y 55% en la resistencia a compresión de laminados a base de fibra de carbono y fibra de vidrio, respectivamente. Yavari *et al.* [67] depositaron óxido de grafeno térmicamente reducido en polímeros reforzados con fibra de vidrio y observaron incrementos de hasta 1200 veces en la vida por fatiga a tensión uniaxial y de 3-5 veces en la fatiga a flexión. En cuanto a las propiedades de fractura interlaminar (Tabla 1.2), Zhang

et al. [68] incorporaron láminas de óxido de grafeno dispersadas en el agente acoplador (“sizing”) de las fibras y observaron mejoras en la resistencia a cortante interfacial de los compuestos laminados. También se ha reportado que las propiedades mecánicas de compuestos poliméricos de matriz epóxica reforzados con grafeno previamente funcionalizados a partir de aminos y silano presentan incrementos en los valores de módulo elástico y tenacidad a la fractura modo I [69]. Muy recientemente, Ahmadi-Moghadam y Taheri [32] investigaron la influencia de las nanoplaquetas de grafeno en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I, modo II y modo III de compuestos laminados obteniendo mejoras significativas en estas propiedades cuando el grafeno es funcionalizado con aminos. De forma paralela a este trabajo, Ning *et al.* [70] reportaron que la adición de 2 g/m² de óxido de grafeno incrementa la tenacidad a la fractura interlaminar modo I y la resistencia del compuesto laminado en un 171% y 108%, respectivamente. Kamar *et al.* [71] investigaron la influencia de las nanoplaquetas de grafeno en las propiedades mecánicas a flexión, tenacidad a la fractura modo I y propiedades de impacto a baja velocidad de compuestos laminados de fibra de vidrio y resina epóxica. Sus resultados indican mejoras significativas en cada una de las propiedades mecánicas mencionadas anteriormente usando una concentración de 0.25 wt.% de nanoplaquetas de grafeno.

Tabla 1.2. Publicaciones sobre propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados reforzados con materiales de grafeno.

Autor	Tipo de fibra y resina	Nanomaterial (contenido)	Método de depósito	Manufactura de laminado	Propiedades de fractura interlaminar
Zhang <i>et al.</i>	Carbono/epóxica (Unidireccional)	Óxido de grafeno (2.5 wt.%)	Inmersión	Autoclave	G_{IC} (+12.7%)
Ning <i>et al.</i>	Carbono/epóxica (Unidireccional-prepregs)	Hojuelas de óxido de grafeno (2 g/m ²)	Rodillo metálico	Moldeo por compresión	G_{IC} (+170.8%)
Taheri <i>et al.</i>	Vidrio-E/epóxica (8 capas)	Nanoplaquetas de grafeno silanizados (0.5 wt.%)	Mezclado en resina	Sistema de bolsa de vacío	G_{IC} (+39%) G_{IIC} (+11%) G_{IIIC} (+19%)
Kamar <i>et al.</i>	Vidrio/epóxica (“Weave”)	Nanoplaquetas de grafeno (0.25 wt.%)	Mezclado en resina	Infusión de resina	G_{IC} (-25%)

En fechas recientes se ha demostrado que la combinación híbrida de CNTs y materiales de grafeno puede ser utilizada para mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales compuestos laminados [72-75]. La mezcla de nanomateriales (CNT y grafeno) puede dar como resultado formas híbridas (estructuras tridimensionales) con efectos sinérgicos sobre las

propiedades de los materiales. Kwon *et al.* [73] reportaron el uso de un sistema híbrido CNT/GO en compuestos laminados para lograr incrementar sus propiedades mecánicas y eléctricas. Otros trabajos han reportado la mejora en la fuerza de enlace normal interlaminar de compuestos de fibra de vidrio/epóxica mediante el desarrollo de recubrimientos híbridos de CNT/GO en las fibras [74]. Gao *et al.* [75] obtuvieron mejoras en las propiedades mecánicas de compuestos laminados modificados con híbridos CNT/GO injertados químicamente en la superficie de las fibras de carbono. Aunque existen trabajos que han demostrado la efectividad de la combinación híbrida de nanoestructuras de carbono para mejorar las propiedades mecánicas de los laminados, son pocos los trabajos relacionados en mejorar la tenacidad a la fractura interlaminar de compuestos laminados a base de preregs. Entre estos pocos trabajos se encuentra el de Wang *et al.* [76], en su trabajo informaron una mejora de ~26% en la tenacidad a la fractura modo I de compuestos de fibra de carbono/resina epóxica usando una combinación híbrida de CNT y nanoplaquetas de grafeno. Los autores atribuyeron la mejora al efecto sinérgico de las nanoestructuras de carbono. Muy recientemente, Kostagiannakopoulou *et al.* [77] desarrollaron un polímero reforzado con fibras de carbono modificado con una combinación híbrida de MWCNT (1% en peso) y nanoplaquetas de grafeno (0.5% en peso) e investigaron su tenacidad a la fractura modo I y modo II. Los autores encontraron mejoras en G_{IC} y G_{IIC} en un 45% y 25%, respectivamente, en comparación con el compuesto de referencia. Los trabajos realizados hasta la fecha demuestran que es posible obtener mejoras en las propiedades de fractura interlaminar de compuestos laminados reforzados con nanoestructuras de carbono incorporándolos en forma individual y combinada, sin embargo aún es necesario realizar más investigaciones para confirmar tales observaciones preliminares, por lo que en la actualidad el tema continúa siendo motivo de investigación.

1.7.2 Propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados sometidos a envejecimiento por agua de mar

La tenacidad a la fractura interlaminar de los polímeros reforzados con fibras (FRPs, por sus siglas en inglés) ha sido reconocida como una propiedad mecánica de gran importancia en el desarrollo y diseño de componentes estructurales utilizadas en automóviles, aviones, botes, palas de aerogeneradores, etc. [78]. Sin embargo, cuando los FRPs son expuestos a los ambientes marinos (agua de mar, temperatura y humedad), pueden sufrir una severa degradación en sus propiedades debido a la hidrólisis, plastificación, hinchamiento de la matriz, entre otros mecanismos de degradación [79,80]. Esta degradación ambiental provoca que los FRPs sean más susceptibles a fallar por agrietamiento de la matriz, ruptura de fibras y delaminación cuando son sometidos a

condiciones de carga por impacto, fatiga y fractura [80]. Estos materiales presentan degradación mecánica debido a la absorción de humedad, ya que las moléculas del agua reaccionan químicamente con la matriz polimérica [81]. A pesar de que se han realizado investigaciones para estudiar los efectos de los ambientes higrotérmicos en las propiedades mecánicas de los FRPs [81], solo algunos trabajos se han centrado en estudiar la degradación en la tenacidad a la fractura interlaminar debido al envejecimiento del agua de mar, ver Tabla 1.3. Por ejemplo, Kootsookos y Mouritz [82] estudiaron el efecto del agua de mar en la G_{IC} de los FRPs de carbono y vidrio; después de dos años de inmersión, la G_{IC} de los FRPs solo fue ligeramente afectada por el agua de mar. Zhao *et al.* [83] investigaron la G_{IC} y G_{IIC} de un compuesto laminado de vidrio/bismaleimida inmerso en agua de mar a diferentes temperaturas. Encontraron variaciones en los valores de G_{IC} y G_{IIC} debido a la plastificación de la matriz y al aumento de su ductilidad después de la inmersión en el agua. Otro estudio realizado por Sloan y Seymour [84], analizaron los efectos en la G_{IC} de polímeros reforzados con fibras de carbono sujetos a exposición en agua de mar. Sus resultados indicaron que no hay efecto negativo en el valor de G_{IC} cuando los compuestos son sometidos al agua de mar, principalmente debido a un aumento en la cantidad de puenteo de fibras en el laminado.

Tabla 1.3. Publicaciones sobre el efecto hidrotérmico en las propiedades mecánicas y eléctricas de materiales compuestos laminados.

Autor	Tipo de fibra y resina (número de láminas)	Nanomaterial (contenido)	Manufactura de laminado	Condiciones	Propiedades
Gkikas <i>et al.</i>	Carbono/epóxica (16-capas)	MWCNTs (0.5 wt.%)	Moldeo por compresión	Agua destilada (80 °C) por 716 h	ILSS (-50-60%)
Zulfli <i>et al.</i>	Vidrio-E/epóxica (4-capas)	MWCNTs (0.5-2 wt.%)	Laminado a mano	Agua a 30, 60 y 90°C	Mejóro la flexión, impacto y tenacidad
Wang <i>et al.</i>	Carbono/epóxica (8-capas)	MWCNTs oxidados (1 wt.%)	Moldeo por compresión	Agua destilada y salmuera a 40 °C	Flexión (+51%), ILSS (+34%)
Barkoula <i>et al.</i>	Carbono/epóxica (16-capas)	MWCNTs (0.5 wt.%)	Autoclave	Agua destilada (80 °C) por 1200 h	Aumentó la resistencia eléctrica

Con respecto a la influencia de las nanoestructuras de carbono en FRPs bajo degradación ambiental, Wang *et al.* [85] investigaron cómo los nanotubos de carbono (CNTs) pueden influir en la absorción de humedad de los FRPs de carbono encontrando que la incorporación de CNTs en los compuestos aumenta su absorción de humedad. Asimismo, otros trabajos han reportado un comportamiento similar de absorción de humedad en compuestos de fibra de vidrio/MWCNT/epóxica [86]. Por el

contrario, Garg *et al.* [87] reportaron que los compuestos de fibra de vidrio/epóxica modificados con CNTs y expuestos al agua de mar conducen a una disminución significativa en la absorción de humedad debido a la hidrofobicidad de los CNTs que actúan como barreras ante la humedad. Sin embargo, otros estudios han demostrado que los nanotubos de carbono no solo pueden aumentar la absorción de humedad en los compuestos debido a la presencia de grupos hidrofílicos en la superficie de los CNTs cuando éstos son oxidados, sino también pueden evitar la absorción de humedad mediante la generación de barreras y el llenado del volumen libre en la red polimérica del material compuesto [88,89]. A pesar de que existen trabajos relacionados en estudiar la influencia del envejecimiento de agua de mar en las propiedades de fractura de compuestos laminados, hasta la fecha no hay algún trabajo que reporte el efecto en materiales compuestos laminados reforzados con nanotubos de carbono y materiales de grafeno. Debido a esto, el estudio de las propiedades de fractura interlaminar de compuestos laminados multiescala sometidos al agua de mar resulta importante para garantizar su rendimiento a largo plazo y la seguridad en servicio en varias aplicaciones de ingeniería, especialmente en estructuras marinas y náuticas.

1.7.3 Monitoreo y detección de daño en materiales compuestos laminados multiescala ante carga a flexión

Los polímeros reforzados con fibras de vidrio (GFRPs, por sus siglas en inglés) son una clase importante de materiales estructurales que combinan alta resistencia y rigidez a bajo peso. Además de sus excelentes propiedades mecánicas específicas, los GFRPs son relativamente fáciles de fabricar a un costo relativamente bajo. Estas características han atraído la atención y el interés de los investigadores para utilizarlos en aplicaciones estructurales de diversas industrias, como por ejemplo en las industrias aeronáutica, marina, energía eólica, automotriz, entre otras. En vista de este rápido crecimiento en el uso de los GFRPs en innumerables aplicaciones, surge la necesidad de desarrollar nuevas estrategias para monitorear la integridad de los componentes estructurales durante servicio, especialmente en condiciones en las que los GFRPs son propensos a fallas catastróficas. Por tal motivo, el monitoreo de la salud estructural se ha convertido en una plataforma prometedora para obtener información sobre la integridad estructural y daño de los materiales compuestos. Aunque se han desarrollado una variedad de métodos de prueba no destructivos para detectar daños en los materiales compuestos, varios estudios han demostrado que los materiales con capacidades piezorresistivas pueden ser una forma viable para detectar daño en sí mismos de manera *in situ* a través del cambio de su resistencia eléctrica. Sin embargo, en el caso de los GFRPs, tanto las fibras de vidrio como la matriz polimérica son eléctricamente no

conductores, por lo que el método de auto-sensado no puede ser aplicado. Una forma de lograr esto es mediante el uso de nanomateriales. Aunque las propiedades piezorresistivas de GFRPs modificados con CNTs han sido reportadas en la literatura [90,91], muy pocos trabajos han sido publicados sobre la respuesta piezorresistiva de GFRPs con CNTs ante carga a flexión, siendo ésta un tipo de carga más común en las estructuras comparado con cargas de tensión o compresión en condiciones puras. En la Tabla 1.4 se presentan algunos trabajos sobre monitoreo de daño y deformación en compuestos multiescala ante carga a flexión.

Tabla 1.4. Publicaciones sobre monitoreo de deformación y daño de materiales compuestos laminados multiescala ante carga a flexión.

Autor	Fibra/resina	Nanomaterial (contenido)	Manufactura	Objetivo principal
Pinto <i>et al.</i>	Vidrio/epóxica ([0°] ₁₃)	MWCNTs (1 wt.%)	Infusión de resina asistida con vacío	Carga a flexión monotónica y cíclica
Thostenson <i>et al.</i>	Vidrio/epóxica (4 capas [0°/90°] _s)	MWCNTs en la resina (0.5 wt.%)	Infusión de resina	Viga con 2 diferentes "spans"
Alexopoulos <i>et al.</i>	Vidrio/epóxica (10 capas 0°/90°)	Polivinil-alcohol-MWCNTs en la fibra (0.9 wt.%)	Infusión de resina	Sensor embebido en el compuesto
Moriche <i>et al.</i>	Vidrio/epóxica (14 capas)	f-GNP en resina y fibra con rodillo (5 wt.%)	Prensa de platos calientes e infusión de resina	Uso de gafreno en compuestos laminados

Por ejemplo, Pinto *et al.* [92] desarrollaron un sensor hecho de una película polimérica de CNTs con la capacidad de auto-monitorear y detectar daño en GFRPs ante carga a flexión monotónica y cíclica. Mahmood *et al.* [93] fabricaron compuestos multiescala de fibra de vidrio/epóxica con óxido de grafeno reducido recubiertos en sus fibras y encontraron que los compuestos pueden actuar como sensores de deformación. Por otro lado, Alexopoulos y colaboradores embebieron fibras recubiertas con CNTs en FRPs con el fin de monitorear su daño [94]. Los autores mostraron que el daño en los FRPs puede ser detectado y monitoreado a través del cambio en la resistencia eléctrica de las fibras con CNTs embebidas en el material tanto por carga a tensión como flexión. Muy recientemente, Aly y colaboradores estudiaron el uso de películas poliméricas con CNTs embebidas dentro de FRPs para monitorear su deformación y daño ante carga a flexión dinámica y monotónica [95]. Recientemente, Moriche *et al.* [96] dispersaron nanoplaquetas de grafeno funcionalizados con aminas en resina epóxica para usarlo como recubrimiento en las fibras de vidrio. El material compuesto multiescala fabricado mostró capacidades piezorresistivas en condiciones de carga a flexión. Estos estudios demuestran que las nanoestructuras de carbono incorporadas en los GFRPs pueden proveerle

propiedades multifuncionales que pueden ser aprovechadas para el monitoreo y detección de daño en componentes estructurales. Sin embargo, el uso de la técnica de recubrimiento por atomización para la fabricación de materiales compuestos multiescala y el estudio de sus capacidades piezorresistivas ante carga a flexión monotónica y cíclica aún no han sido reportados.

Capítulo 2

Influencia de la incorporación de nanotubos de carbono en las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados

2.1 Introducción

Los polímeros reforzados con fibras de carbono (CFRPs, por sus siglas en inglés) se han utilizado ampliamente como elementos estructurales en una gran variedad de aplicaciones industriales debido a su alta rigidez y resistencia específicas [1,97,98]. Sin embargo, el rendimiento general de los CFRPs depende de la adherencia de la interface entre sus capas. Cuando los CFRPs están sujetos a cargas externas, pueden ocurrir diferentes modos de falla, los cuales incluyen fractura de matriz, ruptura de fibras y desunión fibra/matriz pero especialmente un daño interlaminar llamado delaminación, el cual es uno de los modos de falla más comunes en los CFRPs [31]. En muchas aplicaciones, la falla por delaminación se presenta ante diferentes modos de fractura individual o bien bajo una condición de carga modo mixto [31]. Así, la caracterización de la resistencia a la delaminación se convierte en un parámetro importante para un diseño seguro y confiable, permitiendo un rendimiento estructural en la vida de servicio del componente en una gran cantidad de aplicaciones industriales [31].

Los nanotubos de carbono (CNTs) han atraído una considerable atención de los investigadores debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, así como a su elevada área

superficial y relación de aspecto, las cuales son características importantes para obtener compuestos laminados con propiedades multifuncionales [23,99]. En los últimos años, se ha demostrado que se puede mejorar la tenacidad a la fractura interlaminar de los compuestos laminados mediante la adición de CNTs en la matriz, las fibras y sus regiones interlaminares [11]. La incorporación de CNTs en los laminados puede realizarse de muchas maneras, por ejemplo utilizando deposición electroforética, polimerización in-situ, deposición química de vapor, deposición por inmersión, etc. [11]. Sin embargo, la mayoría de estas técnicas son complejas y difíciles de implementar a escala industrial. Una forma efectiva de incorporar CNTs en láminas de pre-impregnado [44], tejidos de fibra [41] y películas poliméricas [40] es mediante la técnica de recubrimiento por atomización. Esta técnica se ha convertido en un método prometedor para incorporar materiales nanoestructurados en compuestos laminados debido a su versatilidad y simplicidad [100]. Por ejemplo, Joshi y Dikshit [40] utilizaron la técnica de atomización para depositar 1.32 g/m^2 de CNTs en la superficie de prepregs e informaron un aumento de 32 y 140% en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I y modo II (G_{IC} y G_{IIC}) de materiales compuestos laminados. Otro estudio realizado por Kim y Han [101] mostró una mejora en G_{IC} de $\sim 6\%$ para compuestos de fibra de grafito/resina epóxica reforzados con 0.5% en peso de SWCNTs. Mujika *et al.* [102] atomizaron MWCNTs en capas de prepreg y prepararon laminados para medir la G_{IIC} . Su estudio mostró un aumento del 14% en el valor promedio de G_{IIC} . Almuhammadi *et al.* [43] reportaron un aumento del $\sim 17\%$ en la G_{IC} de CFRPs reforzados con MWCNTs. De igual forma, Zhang *et al.* [44] reportaron un incremento significativo en el valor promedio de G_{IC} en CFRPs modificados con MWCNTs. Los trabajos mencionados con anterioridad demuestran la efectividad de la técnica de recubrimiento por atomización para incorporar CNTs en prepregs y así mejorar las propiedades mecánicas interlaminares de los CFRPs. Sin embargo, hasta la fecha, no se ha reportado un estudio que compare la influencia de diferentes contenidos en peso de MWCNTs depositados por la técnica de recubrimiento por atomización en laminados a base de prepregs e investigar su influencia en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I (G_{IC}), modo II (G_{IIC}) y modo mixto I/II ($G_{I/IIC}$).

Por lo tanto, en este capítulo se presenta el efecto de los MWCNTs sobre la tenacidad a la fractura interlaminar modo I, modo II y modo mixto I/II de compuestos laminados a base de prepregs de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica. Para ello, se llevó a cabo una investigación experimental para caracterizar la G_{IC} , G_{IIC} y $G_{I/IIC}$ de laminados preparados con concentraciones de MWCNTs que varían de 0 a 0.5% en peso. La tenacidad de fractura modo I, modo II y modo mixto

I/II se determinaron usando la prueba de la viga en voladizo doble (DCB), flexión con grieta en el borde (ENF) y flexión en modo mezclado (MMB) bajo diferentes relaciones de modo mixto (0.2, 0.5 y 0.8). Para entender los mecanismos de daño, las superficies de fractura de las muestras DCB, ENF y MMB se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

2.2 Materiales

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) utilizados en este estudio tienen un diámetro exterior promedio en un rango de 10-35 nm y longitudes que varían entre 1-10 μm . De acuerdo al proveedor, los MWCNTs se obtuvieron por deposición química de vapor con una pureza mayor al 90%. Los MWCNTs fueron adquiridos de la compañía Sunnano y se utilizaron tal y como se recibieron del proveedor. Para la manufactura de los laminados se usaron pre-impregnados de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica (DA 409U/G35-150) con una fracción de volumen de fibra de 52%. El disolvente utilizado para atomizar los MWCNTs sobre la superficie de los prepregs fue etanol (J.T. Baker) con una pureza cercana al 99%.

2.3 Métodos

2.3.1 Técnica de recubrimiento por atomización y fabricación de materiales compuestos

La incorporación de los MWCNTs en los compuestos laminados fue realizada mediante la técnica de recubrimiento por atomización. La Fig. 2.1 muestra el procedimiento utilizado para atomizar los MWCNTs sobre la superficie de los prepregs y la preparación de los compuestos laminados multiescala. El procedimiento consiste en dispersar la cantidad requerida de MWCNTs en 15 mL de etanol utilizando un baño ultrasónico durante 15 minutos para lograr una mezcla homogénea, Figs. 2.1a-c. Luego, la mezcla MWCNT/etanol se añade al depósito del aerógrafo, Fig. 2.1d. El aerógrafo se coloca a 45° con respecto a la horizontal y a una distancia de ~ 10 cm entre la boquilla del aerógrafo y la lámina de prepreg. Posteriormente, la solución es atomizada sobre la superficie del prepreg a una presión de aire de aproximadamente 45 psi siguiendo un patrón de movimiento constante con el fin de obtener una distribución de MWCNTs homogénea. Este procedimiento fue únicamente realizado en las superficies de los prepregs correspondientes a la interface central de los compuestos laminados. Para la determinación del contenido en peso óptimo de MWCNTs se usaron distintas concentraciones de MWCNTs variando de 0 a 0.5% en peso con respecto al peso de una lámina de prepreg. Para fabricar los laminados compuestos multiescala, dieciséis capas ($[0^\circ]_{16}$) de prepregs de fibra de carbono/resina epóxica con MWCNTs depositados en su interface central

fueron apilados (Fig. 2.1e) y compactados (Fig. 2.1f) a temperatura ambiente utilizando la técnica de bolsa de vacío.

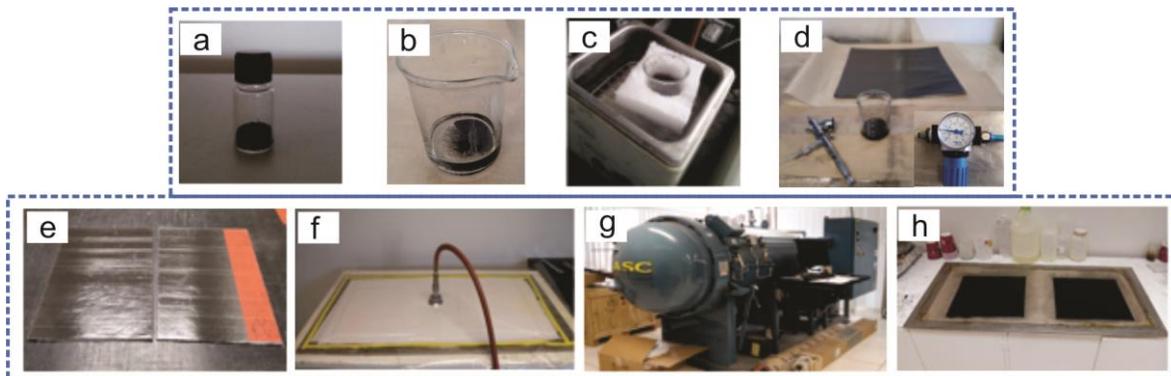


Figura 2.1. Procedimiento usado para depositar MWCNTs en preregs y fabricación de los compuestos laminados multiescala. (a) MWCNTs, (b) mezcla MWCNT/etanol, (c) sonicación de la mezcla, (d) atomizado de MWCNTs en preregs, (e) colocación de Teflón, (f) compactación de preregs, (g) curado de laminados en autoclave, (h) compuestos laminados multiescala.

Antes de ello, se colocó una película rectangular de politetrafluoroetileno (Teflón) de $\sim 25 \mu\text{m}$ de espesor en el plano medio del laminado (Fig. 2.1e) para crear una delaminación inicial. El laminado se curó en autoclave como se muestra en la Fig. 2.1g siguiendo las recomendaciones del fabricante para el curado de los preregs. El ciclo de curado del laminado fue de 0.41 MPa de presión total, 0.27 MPa de presión de vacío, calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (manteniéndolo constante 1 h), calentamiento a $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $177 \text{ }^\circ\text{C}$ (manteniéndolo constante 1 h), y enfriamiento a $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a $49 \text{ }^\circ\text{C}$. El espesor promedio de los laminados curados (Fig. 2.1h) fue de aproximadamente 3.5 mm. Finalmente, se cortaron $\sim 10 \text{ mm}$ alrededor de todos los bordes de la placa de material compuesto usando una sierra rotativa con punta de diamante. Las placas se cortaron paralelamente a la dirección de la fibra para obtener las muestras finales según los ensayos de fractura estándar. Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se prepararon muestras de referencia (sin MWCNTs) para las pruebas de fractura modo I, modo II y modo mixto I/II.

2.3.2 Ensayo de fractura interlaminar modo I

Para la prueba de fractura interlaminar modo I se empleó el espécimen de la viga en voladizo doble (DCB) como se ilustra esquemáticamente en la Fig. 2.2. Las muestras de fractura fueron de forma rectangular con longitud de 165 mm, espesor de 3.5 mm, ancho de 25.4 mm y longitud de grieta inicial (a_0) de 50 mm de acuerdo a la norma ASTM D5528 [103]. La preparación final del espécimen DCB se realizó pegando un par de bisagras en la superficie superior e inferior del extremo de cada muestra usando un adhesivo estructural de metacrilato de metilo, Fig. 2.2.

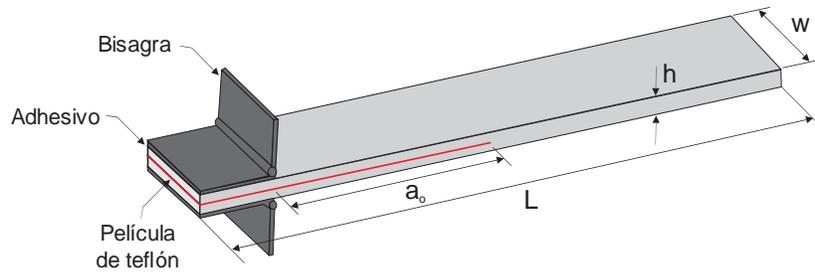


Figura 2.2. Esquema del espécimen DCB.

Las pruebas de fractura interlaminar modo I se realizaron usando una máquina de pruebas electromecánica MTS insight® con una celda de carga calibrada de 10 kN. La Fig. 2.3 presenta una fotografía del ensayo de fractura de una muestra DCB. Las pruebas se realizaron en modo de control de desplazamiento a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1 mm/min de acuerdo a la norma ASTM D5528 [103].



Figura 2.3. Fotografía del ensayo de fractura interlaminar modo I.

Los ensayos se llevaron a cabo a través de la aplicación de carga en las bisagras de la muestra hasta observar el crecimiento de la grieta. En total, se ensayaron cinco muestras DCB para cada concentración de MWCNTs (0, 0.05, 0.1, 0.2 y 0.5% en peso). El desplazamiento del espécimen se midió a partir del desplazamiento del cabezal de la máquina de pruebas y la longitud de propagación de la delaminación se midió por medio de la observación del borde de la muestra previamente graduado en milímetros. La tenacidad a la fractura interlaminar modo I (G_{IC}) se calculó usando el método de calibración de complianza (C) de acuerdo con la siguiente ecuación [103],

$$G_{IC} = \frac{nP_C \delta_C}{2wa} \quad (2.1)$$

donde P_C es la carga crítica aplicada, δ_C es el desplazamiento crítico, w es el ancho del espécimen, a es la longitud de grieta y n es un valor experimental calculado a partir de la pendiente de la gráfica logarítmica de C contra a . La complianza (C) de la muestra DCB se calculó dividiendo el desplazamiento y la carga aplicada ($C = \delta/P$).

2.3.3 Ensayo de fractura interlaminar modo II

Las pruebas para medir la tenacidad a la fractura interlaminar modo II (G_{IIC}) se realizaron usando el ensayo de flexión con grieta en el borde (ENF, por sus siglas en inglés) de acuerdo con la norma ASTM D7905 [104]. En la Fig. 2.4 se muestra el esquema del espécimen ENF.

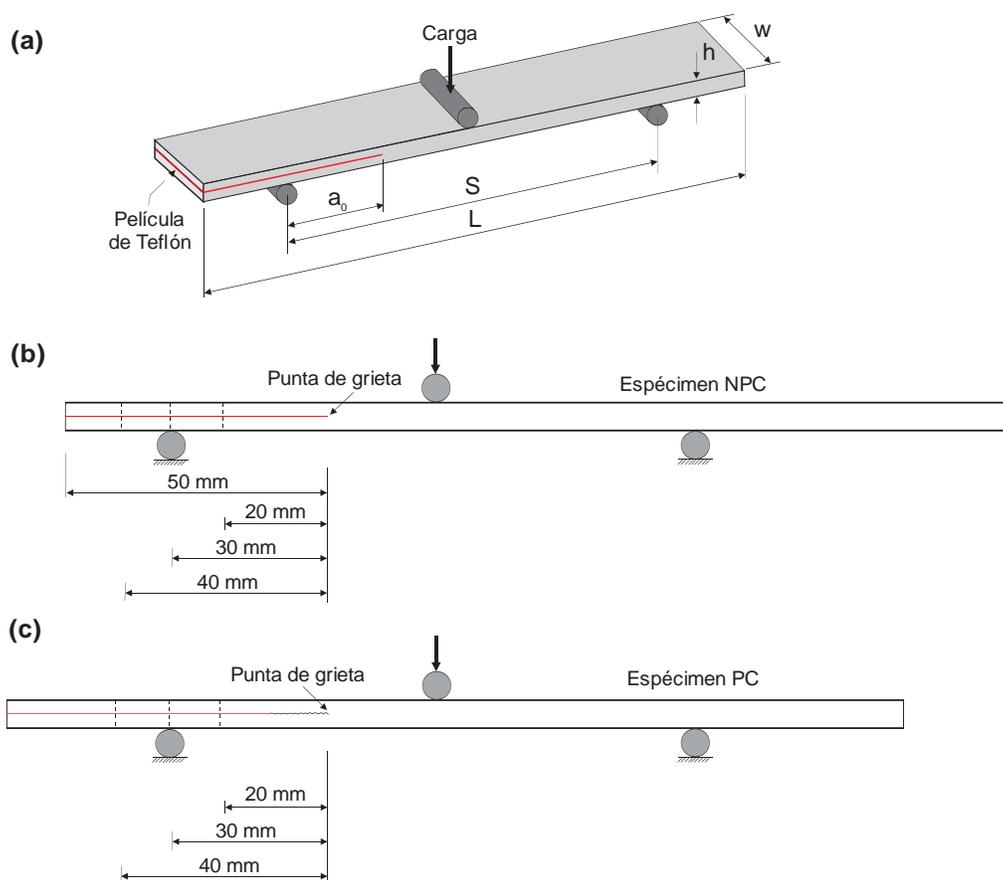


Figura 2.4. Configuración del espécimen para el ensayo de fractura interlaminar modo II. (a) Esquema del espécimen ENF, (b) espécimen sin pre-grieta (NPC), (c) espécimen con pre-grieta (PC).

Los especímenes ENF tuvieron una longitud total (L) de 179 mm, un ancho (w) de 25.4 mm y un espesor (h) de 3.5 mm, como se muestra la Fig. 2.4a. La longitud entre apoyos (S) de todas las muestras se mantuvo igual a 100 mm como lo indica la norma ASTM D7905. Este método estándar propone especímenes de prueba sin pre-grieta (NPC) y con pre-grieta (PC) para medir la tenacidad

a la fractura interlaminar modo II inicial (G_{IIC_NPC}) y de propagación (G_{IIC_PC}) como se muestra en las Figs. 2.4b y c. El espécimen NPC tiene una grieta definida por una película de Teflón mientras que el espécimen PC tiene una grieta natural generada después de haber ensayado el espécimen NPC por primera vez. Los ensayos de fractura modo II se realizaron a temperatura ambiente utilizando una máquina de pruebas Instron 8872 equipada con una celda de carga calibrada de 10 kN. El espécimen fue sujeto en un modo de carga transversal en una fijación de flexión a tres puntos, como se muestra en la Fig. 2.5.

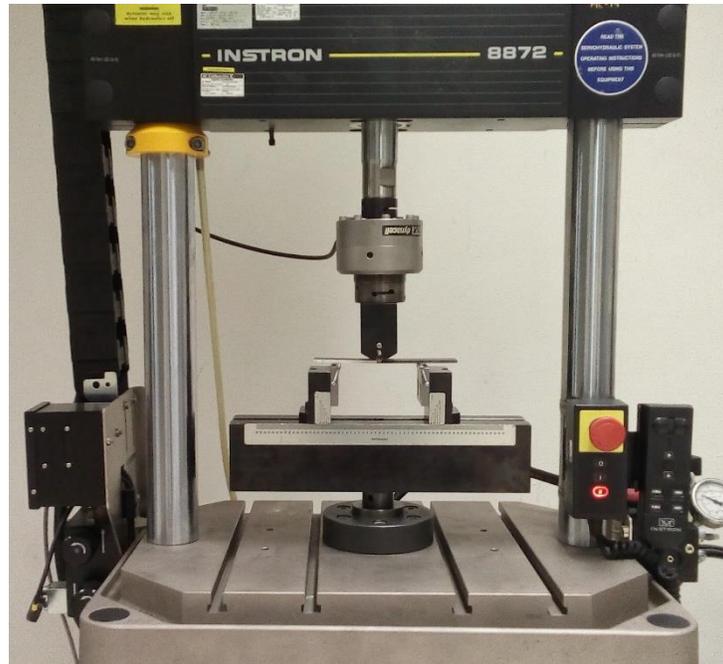


Figura 2.5. Fotografía del ensayo de fractura interlaminar modo II.

Antes de la prueba, se aplicó una capa de líquido corrector blanco en los bordes de la muestra y se dibujaron tres líneas verticales como se muestra en la Fig. 2.4b. La longitud de grieta inicial (a_0) fue de 30 mm con el fin de obtener un crecimiento de grieta estable. La prueba se realizó bajo control de desplazamiento utilizando una velocidad de desplazamiento de cabezal de 0.5 mm/min hasta producir la propagación de la grieta y una caída en la carga aplicada al espécimen. Para determinar los valores de G_{IIC} se usó el método de calibración de complianza (CC) como se describe en [104]. Para ello, se registraron los valores de carga y desplazamiento durante el ensayo hasta observar la propagación de la grieta. Los parámetros CC fueron determinados tanto para especímenes NPC como PC. Para ello, se realizaron pruebas de calibración de complianza para tres diferentes longitudes de grieta en ambos especímenes. La CC se realizó moviendo longitudinalmente la muestra hacia la izquierda o hacia la derecha de la fijación de flexión de tres puntos siguiendo el

procedimiento utilizado en [105]. La primera prueba de CC se realizó de manera que a tuviera un valor de 20 mm, luego la muestra fue reposicionada hasta alcanzar un valor de a igual a 40 mm, como se observa en la Fig. 2.4b. Después, la muestra NPC fue reposicionada en la fijación de modo que a tuviera 30 mm de distancia entre la punta de la grieta y el apoyo de la fijación. Finalmente, la muestra fue sujeta a carga flexionante hasta propagar la delaminación y generar una caída en el valor de la carga aplicada. Los datos P - δ de los tres ensayos realizados para cada longitud de grieta (20, 30 y 40 mm) se usaron posteriormente para obtener los coeficientes del método de CC de acuerdo con la siguiente ecuación [104],

$$C = A + ma^3 \quad (2.2)$$

donde A es la intersección y m es la pendiente calculada a partir de un análisis de regresión lineal de los datos. Después de las pruebas de fractura de especímenes NPC, se localizó la nueva punta de delaminación de la muestra ensayada usando un microscopio óptico y se hicieron tres líneas verticales más en el borde de la muestra, como se muestra en la Fig. 2.4c. Los parámetros CC de los especímenes PC se obtuvieron de acuerdo al procedimiento anterior. Tanto la tenacidad a la fractura interlaminar modo II inicial (G_{IIC_NPC}) como de propagación (G_{IIC_PC}) se determinaron usando la siguiente ecuación [104],

$$G_{IIC} = \frac{3mP_{Max}^2 a_0^2}{2w} \quad (2.3)$$

donde m es el coeficiente determinado a partir de la pendiente de la línea recta ajustada a los puntos de datos de la gráfica C contra a^3 , P_{Max} es la carga máxima de la prueba de fractura correspondiente a la longitud de grieta definida, a_0 es la longitud de grieta utilizada en la prueba de fractura y w es el ancho de la muestra.

2.3.4 Ensayo de fractura interlaminar modo mixto I/II

La prueba de flexión en modo mixto (MMB, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo para determinar la tenacidad a la fractura interlaminar modo mixto I/II ($G_{I/II}$) de los compuestos laminados de acuerdo a la norma ASTM D6671 [106]. La Fig. 2.6 muestra de forma esquemática el ensayo MMB. Las dimensiones del espécimen MMB constan de 165 mm de largo, 25.4 mm de ancho, 3.5 mm de espesor y una longitud de grieta inicial de 28 mm.

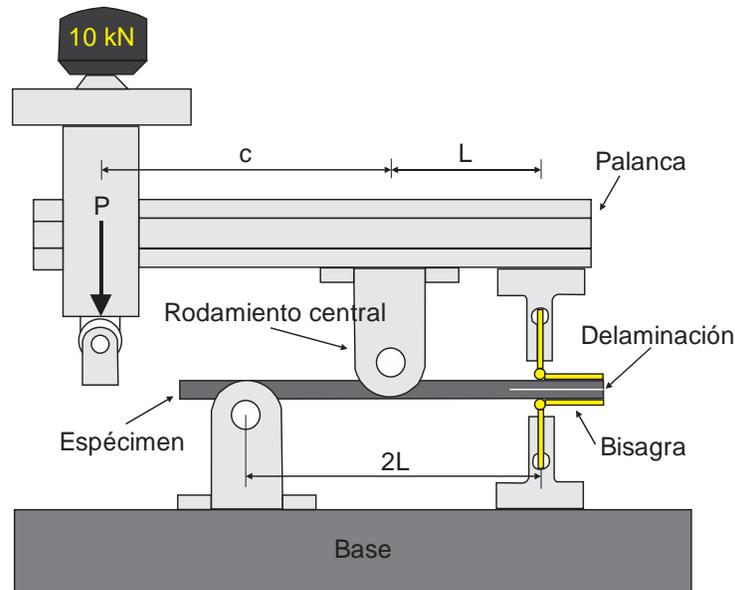


Figura 2.6. Esquema del espécimen MMB y fijación de prueba.

Un par de bisagras de acero fueron unidas a los extremos del espécimen MMB usando un adhesivo comercial de metacrilato de metilo. Para observar el crecimiento de la delaminación, se aplicó un líquido corrector blanco en el borde del espécimen MMB y se marcaron varias líneas verticales desde la punta de la grieta hasta cierta longitud de la viga. En esencia, la prueba MMB es una combinación de los ensayos de fractura modo I y modo II (DCB y ENF), ver Fig. 2.7.

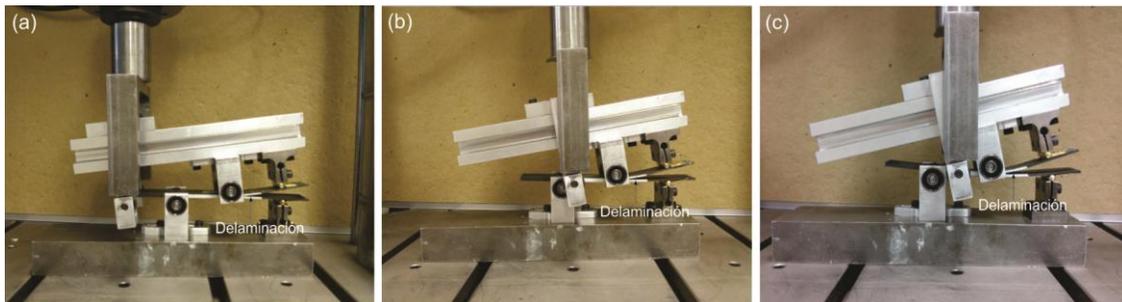


Figura 2.7. Fotografías del ensayo MMB a diferentes relaciones de modo mixto. (a) $G_{II}/G = 0.2$, (b) $G_{II}/G = 0.5$, (c) $G_{II}/G = 0.8$.

La carga P aplicada en el extremo de la palanca introduce una carga hacia abajo en la línea central de la muestra para generar una condición de carga modo II. Simultáneamente, la carga P produce una carga hacia arriba en el extremo del laminado para generar una condición de carga modo I. La mezcla de modos se controla mediante la posición del brazo de palanca de la fijación (c). La distancia del brazo de palanca para producir las cargas de modo mixto deseadas está dada por [106],

$$c = \frac{12\beta^2 + 3\alpha + 8\beta\sqrt{3\alpha}}{36\beta^2 - 3\alpha}L \quad (2.4)$$

donde α es el parámetro de transformación de mezcla de modos para establecer la longitud de la palanca, β es la corrección de longitud de grieta no dimensional para la mezcla de modos y L es la longitud media de la fijación de prueba MMB. Los parámetros α y β se pueden obtener usando las siguientes ecuaciones [106],

$$\alpha = \frac{1 - \frac{G_{II}}{G}}{\frac{G_{II}}{G}} \quad (2.5)$$

$$\beta = \frac{\alpha + \chi h}{\alpha + 0.42\chi h} \quad (2.6)$$

donde h es la mitad del espesor del espécimen y χ es el parámetro de corrección de longitud de grieta proporcionado por [106],

$$\chi \equiv \sqrt{\frac{E_{11}}{11G_{13}} \left\{ 3 - 2 \left(\frac{\Gamma}{1 + \Gamma} \right)^2 \right\}} \quad (2.7)$$

donde Γ es el parámetro de corrección del módulo transversal expresado como [106],

$$\Gamma \equiv 1.18 \frac{\sqrt{E_{11}E_{22}}}{G_{13}} \quad (2.8)$$

donde E_{11} es el módulo elástico en la dirección de la fibra, E_{22} es el módulo elástico transversal a la dirección de la fibra y G_{13} es el módulo cortante fuera del plano del laminado. La complianza del espécimen de calibración de acero con $I = 450 \text{ mm}^2$ puede ser determinado mediante [106],

$$C_{cal} = \frac{2L(c + L)^2}{E_{cal}b_{cal}t^3} \quad (2.9)$$

donde b_{cal} es el ancho de la muestra de calibración, E_{cal} es el módulo elástico de la barra de calibración y t es el espesor de la muestra de calibración. Para calcular C_{cal} , la muestra de calibración fue colocada en la fijación MMB y sujeta a una carga de ~75% de la carga estimada de las pruebas dada por [106],

$$P^{est} = \sqrt{\frac{\frac{4}{3}G_c^{est}b^2E_{11}h^3L^2}{(3c - L)^2(a + h\chi)^2 + \frac{3}{4}(c - L)^2(a + 0.42h\chi)^2}} \quad (2.10)$$

donde a es la longitud de delaminación y G_c^{est} es el valor estimado de la tenacidad a la fractura en modo mixto total. Así, la complianza del sistema de prueba MMB se puede medir como [106],

$$C_{sys} = \frac{1}{m_{cal}} - C_{cal} \quad (2.11)$$

donde m_{cal} es la pendiente de la curva de calibración. Las expresiones experimentales para las componentes modo I y modo II de la razón de liberación de energía de deformación, la razón de liberación de energía total y la relación modo mixto se pueden calcular mediante [106],

$$G_I = \frac{12P^2(3c - L)^2}{16b^2h^3L^2E_{1f}}(a + \chi h)^2 \quad (2.12)$$

$$G_{II} = \frac{9P^2(c + L)^2}{16b^2h^3L^2E_{1f}}(a + 0.42\chi h)^2 \quad (2.13)$$

$$G = G_I + G_{II} \quad (2.14)$$

$$\frac{G_{II}}{G} = \frac{G_{II}}{G_I + G_{II}} \quad (2.15)$$

donde P es la carga crítica al inicio de la delaminación, a es la longitud total de delaminación y E_{1f} es el módulo de flexión del laminado proporcionado por [106],

$$E_{1f} = \frac{8(a_0 + \chi h)^3(3c - L)^2 + [6(a_0 + 0.42\chi h)^3 + 4L^3](c + L)^2}{16L^2bh^3\left(\frac{1}{m} - C_{sys}\right)} \quad (2.16)$$

donde a_0 es la longitud de delaminación inicial y m es la pendiente de la curva experimental carga contra desplazamiento.

Las pruebas de fractura se realizaron en una máquina de pruebas mecánicas Instron 8872 con una celda de carga calibrada de 10 kN a una velocidad de desplazamiento de cabezal de 0.5 mm/min. Durante la prueba se registraron los valores de carga contra desplazamiento hasta producir la delaminación. Se usaron tres relaciones de modo mixto $G_{II}/G = 0.2$ (Fig. 2.7a), $G_{II}/G = 0.5$ (Fig. 2.7b) y $G_{II}/G = 0.8$ (Fig. 2.7c) y se realizó una reducción de datos de MMB para obtener la $G_{I/IIc}$ para cada tipo de material compuesto laminado fabricado.

2.3.5 Microscopía electrónica de barrido

Las superficies de fractura de los especímenes ensayados se analizaron utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM JEOL JSM-6610LV). Antes de la caracterización por SEM, las superficies de todas las muestras a examinar fueron recubiertas con una delgada capa de oro. Posteriormente, se obtuvieron varias micrografías SEM de las superficies de fractura a diferentes magnificaciones con la finalidad de analizar los mecanismos de daño producidos en los compuestos laminados reforzados con MWCNTs.

2.4 Resultados

2.4.1 Caracterización de nanotubos de carbono

La caracterización de los MWCNTs fue realizada por espectroscopia de infrarrojo y Raman. La Fig. 2.8 presenta los resultados del análisis por espectroscopia de infrarrojo (Fig. 2.8a) y Raman (Fig. 2.8b) de los MWCNTs tal y como se recibieron del proveedor. La Fig. 2.8a muestra las bandas de absorción características de los MWCNTs, las cuales aparecieron a $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$, 1795 cm^{-1} y 1048 cm^{-1} , lo que indica la presencia de grupos funcionales $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{CO})$, respectivamente. La presencia de estos grupos funcionales en los MWCNTs posiblemente esté relacionada con el proceso de su síntesis mediante deposición química de vapor como lo indican las especificaciones del proveedor. Por otro lado, la Fig. 2.8b muestra los resultados del análisis por espectroscopia Raman de los MWCNTs. El espectro Raman de los MWCNTs exhibe la banda D, la banda G y la banda 2D a $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$, 1570 cm^{-1} y 2635 cm^{-1} , respectivamente.

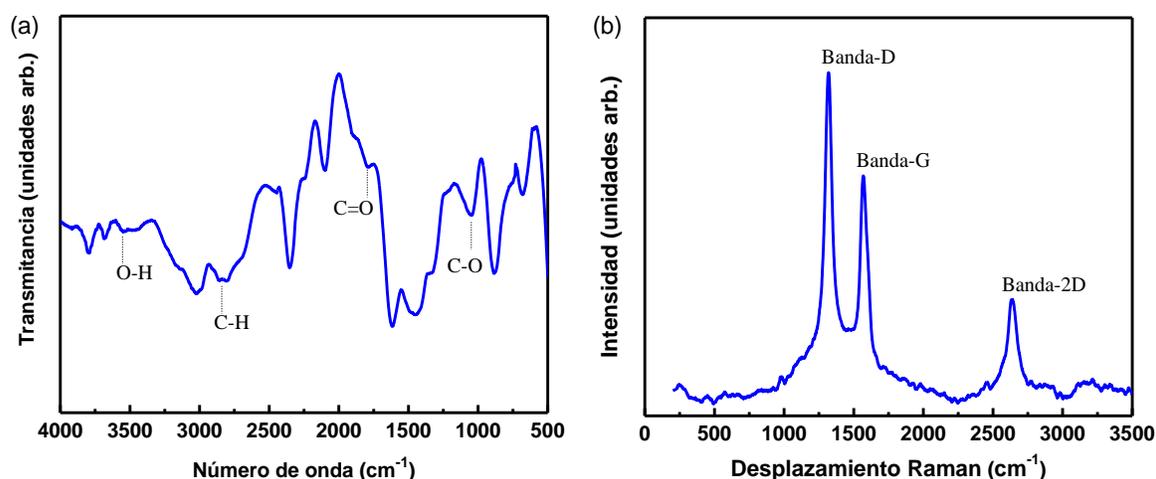


Figura 2.8. Caracterización de los MWCNTs. (a) Espectro FTIR, (b) espectro Raman.

Con base a la literatura, la banda G corresponde a las vibraciones de los átomos de carbono sp^2 y la banda D proporciona información de defectos estructurales, impurezas, presencia de carbono amorfo y grupos funcionales en los MWCNTs [107]. Además, la banda 2D en el espectro Raman de los MWCNTs puede asociarse a una banda de segundo orden de la banda D [108]. Es importante señalar que la relación de intensidad (I_D/I_G) entre las bandas D y G muestra un mayor grado de desorden por la presencia de defectos estructurales y grupos funcionales en los MWCNTs en concordancia con los resultados del espectro FTIR (Fig. 2.8a). Resultados similares en la caracterización de MWCNTs mediante análisis FTIR [109] y espectroscopia Raman [110] han sido

previamente reportados. Así, los resultados de espectroscopia de infrarrojo indican que los MWCNTs poseen grupos funcionales oxigenados en la superficie del CNT, lo que puede atribuirse a su proceso de síntesis. Dichos grupos funcionales pueden proporcionar la oportunidad de una funcionalización química (por ejemplo, silanización) y, por lo tanto, una dispersión más homogénea y una mejor adherencia interfacial entre los MWCNTs y la matriz polimérica [111].

2.4.2 Tenacidad a la fractura interlaminar modo I

La influencia de los MWCNTs en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de los compuestos laminados fue evaluada mediante ensayos de especímenes DCB. La Fig. 2.9 muestra curvas representativas de carga contra desplazamiento (Fig. 2.9a) y cargas críticas (Fig. 2.9b) obtenidas durante las pruebas DCB de especímenes con diferentes contenidos en peso de MWCNTs. Como se muestra en la Fig. 2.9a, la carga aumenta gradualmente de forma lineal hasta alcanzar un valor crítico (máximo). Cuando se alcanza esta carga crítica, la carga presenta una caída abrupta de ~35 N a un desplazamiento de aproximadamente 10 mm, indicando el inicio y propagación de la delaminación.

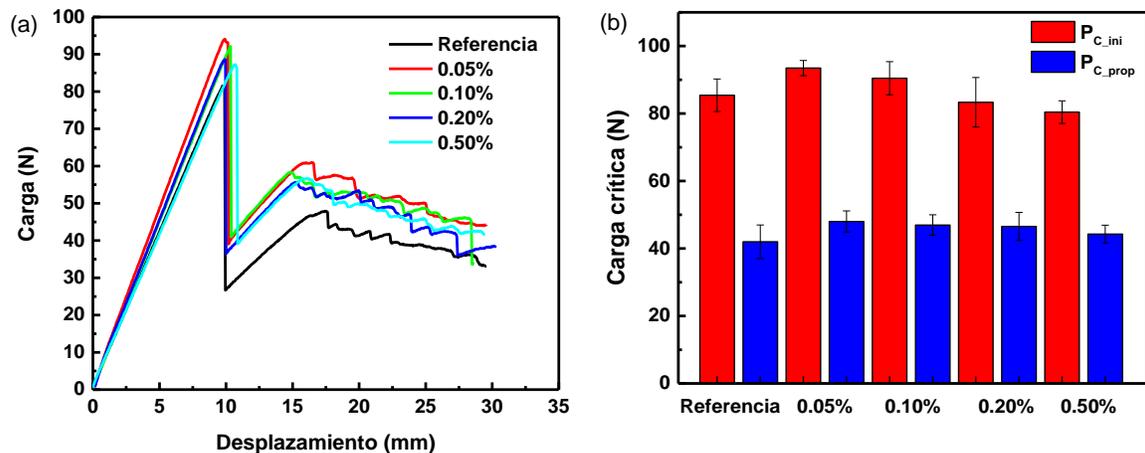


Figura 2.9. Curvas representativas carga-desplazamiento y cargas críticas de los compuestos laminados con diferentes contenidos en peso de MWCNTs. (a) $P-\delta$, (b) P_C .

En general, todos los especímenes ensayados mostraron un crecimiento de delaminación inestable en el primer crecimiento de grieta ($\delta = 10$ mm), lo cual podría atribuirse a la capa gruesa de resina generada en el frente la delaminación creada al colocar la película de Teflón en el plano medio del espécimen DCB. Sin embargo, una vez que la grieta ha iniciado su crecimiento, la delaminación propaga a lo largo de la interface central del espécimen y la carga disminuye gradualmente de

manera estable (de $\delta = 16$ mm en adelante), ver la Fig. 2.9a. En la Fig. 2.9b se presenta la comparación de las cargas críticas inicial (P_{C_ini}) y de propagación (P_{C_prop}) de las muestras de material compuesto con diferentes concentraciones de MWCNTs. En general, los valores de las cargas críticas medidas al inicio del crecimiento de la grieta son mayores en comparación con las obtenidas posteriormente a éste crecimiento. Sin embargo, como puede verse en la Fig. 2.9b, tanto la carga crítica inicial como la de propagación aumenta ligeramente a contenidos bajos de MWCNTs (0.05 y 0.1% en peso), y disminuyen a medida que el contenido de MWCNTs alcanza un 0.2% en peso, debido muy probablemente a la aglomeración de los MWCNTs a contenidos en peso elevados. La Fig. 2.10 presenta la curva de resistencia (curva-R) representativa (Fig. 2.10a) y la tenacidad a la fractura interlaminar modo I inicial (G_{IC}) y de resistencia (G_{IR}) de las muestras que contienen distintas concentraciones de MWCNTs (Fig. 2.10b).

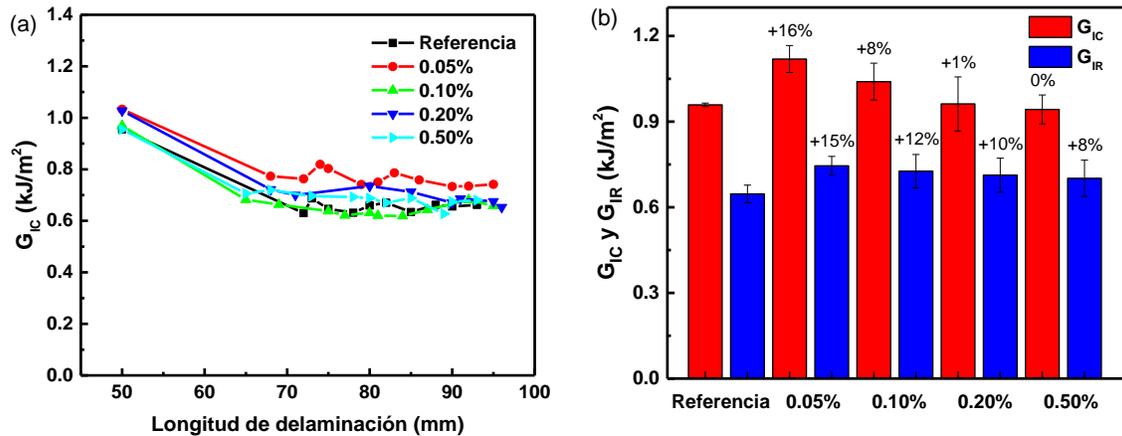


Figura 2.10. Comparación de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de especímenes con diferentes contenidos en peso de MWCNTs. (a) Curva-R, (b) G_{IC} y G_{IR} .

Los valores de G_{IC} se calcularon de acuerdo a la Ec. 2.1 considerando la carga y desplazamiento crítico inicial ($\delta = 10$ mm) y los de G_{IR} se promediaron a lo largo de las longitudes de delaminación entre 70 y 90 mm, ver Fig. 2.10a. Los valores promedio más altos de G_{IC} y G_{IR} se observan en especímenes con 0.05% en peso de MWCNTs con un incremento del 16% y 15% en comparación con la muestra de referencia. Cuando el contenido de MWCNTs aumenta de 0.2% a 0.5% en peso, los valores promedio de G_{IC} y G_{IR} disminuyen respecto a los valores con un contenido en peso de 0.05%. Esto indica que la aglomeración de los MWCNTs tiene una gran influencia en la tenacidad a la fractura interlaminar debido a la re-aglomeración de los MWCNTs en la matriz epóxica durante el curado de los laminados [112]. Otra observación importante es que los valores más elevados de G_{IC} y G_{IR} se presentan en especímenes con un contenido bajo de MWCNTs mejorando la resistencia contra la delaminación de los compuestos laminados multiescala.

2.4.3 Tenacidad a la fractura interlaminar modo II

En la Fig. 2.11 se muestran los resultados de carga contra desplazamiento de especímenes de prueba NPC y PC correspondientes a laminados con distintos contenidos en peso de MWCNTs. Se puede observar en las Figs. 2.11a y b que la respuesta de la curva carga contra desplazamiento es lineal hasta alcanzar un valor de carga crítica. Nuevamente, el espécimen con 0.05% en peso de MWCNTs presentó el mayor incremento en la carga crítica comparado con todas las muestras analizadas.

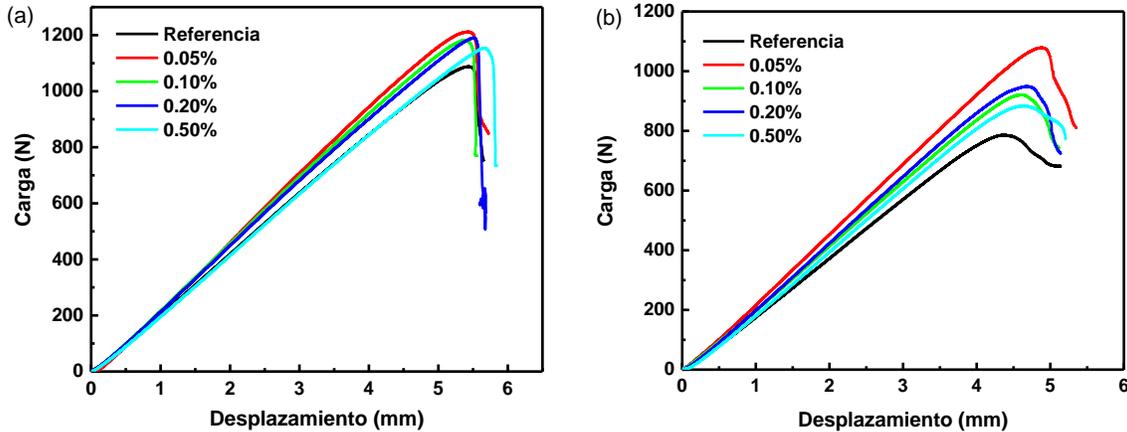


Figura 2.11. Curvas representativas carga-desplazamiento de compuestos laminados con diferentes contenidos de MWCNTs. (a) Especimen NPC, (b) espécimen PC.

Sin embargo, a medida que el contenido de MWCNTs aumenta hasta 0.2% en peso, la carga crítica tiende a disminuir. Este hecho está en concordancia con la tendencia observada en la prueba de fractura modo I, donde hay un aumento en la carga crítica a contenidos bajos en peso de MWCNTs. Para todos los especímenes ensayados, la respuesta de la curva carga contra desplazamiento es lineal y el comportamiento de delaminación observado durante la prueba es inestable cuando el espécimen alcanza una carga crítica inicial. Ambas muestras NPC y PC mostraron una fractura frágil durante el proceso de delaminación como lo evidencia la caída abrupta de la carga en la Fig. 2.11. La Fig. 2.12 muestra las cargas críticas promedio de especímenes NPC y PC (Fig. 2.12a) y la tenacidad a la fractura interlaminar modo II (Fig. 2.12b) de muestras que contienen diferentes contenidos de MWCNTs. La carga crítica más alta se observa en muestras con 0.05% en peso de MWCNTs en comparación con la muestra de referencia, ver Fig. 2.12a. La diferencia entre las cargas críticas de especímenes NPC y PC fue significativa, sin embargo la respuesta de la curva carga contra desplazamiento tiene la misma tendencia. La comparación de los resultados de la tenacidad a la fractura interlaminar modo II inicial (G_{II_NPC}) y de propagación (G_{II_PC}) se presenta en la Fig. 2.12b. Se observa que las muestras con 0.05% en peso de MWCNTs muestran valores de G_{II_NPC} y G_{II_PC}

más altos (7% y 17%) en comparación con la muestra de referencia y el resto de especímenes analizados.

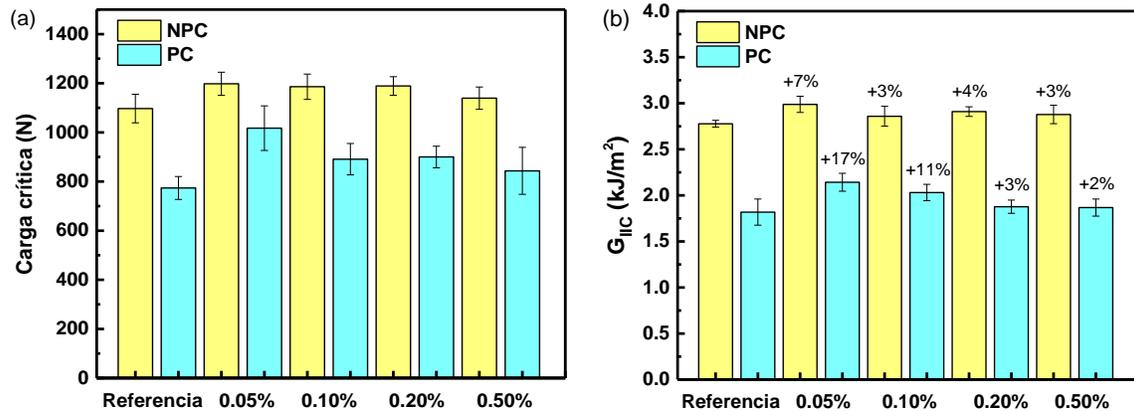


Figura 2.12. Comparación de las cargas críticas y la tenacidad a la fractura interlaminar modo II de especímenes con diferentes contenidos en peso de MWCNTs. (a) Carga crítica, (b) G_{IIc_NPC} y G_{IIc_PC} .

En el espécimen de referencia se obtuvo un valor promedio de $G_{II_NPC} = 2.7 \text{ kJ/m}^2$ y $G_{II_PC} = 1.8 \text{ kJ/m}^2$ mientras que en las muestras con 0.05% en peso de MWCNTs se obtuvieron valores promedio de $G_{II_NPC} = 2.9 \text{ kJ/m}^2$ y $G_{II_PC} = 2.1 \text{ kJ/m}^2$. Estos resultados obtenidos para especímenes con MWCNTs presentan un ligero aumento en la G_{II_NPC} y G_{II_PC} , indicando que la presencia de MWCNTs en el plano medio de los laminados tiende a mejorar la tenacidad a la fractura modo II. Los resultados obtenidos en esta prueba confirman que la tenacidad a la fractura interlaminar modo II de los materiales compuestos de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica pueden ser mejorados cuando el contenido de MWCNTs es inferior al 0.2% en peso.

2.4.4 Tenacidad a la fractura interlaminar modo mixto I/II

Con el fin de evaluar el efecto de los MWCNTs en la tenacidad de fractura interlaminar modo mixto I/II ($G_{I/IIc}$), se realizaron ensayos MMB a especímenes fabricados con compuestos laminados modificados con la adición de MWCNTs a diferentes contenidos en peso. La Fig. 2.13 presenta curvas representativas carga contra desplazamiento de especímenes MMB con MWCNTs (0.2% en peso) y sin MWCNTs ("Referencia") bajo diferentes relaciones de modo mixto. En general, todas las curvas presentaron un comportamiento lineal hasta alcanzar el inicio de la delaminación, como se muestra en la gráfica por una caída repentina en la carga. En este punto, el inicio de la delaminación puede asociarse directamente con los valores de carga crítica obtenidos en los ensayos de los especímenes MMB. Como se esperaba, las diferencias entre las tres relaciones de modo mixto se encuentran en los valores de las cargas críticas. Se puede observar que las cargas críticas de especímenes con 0.2%

en peso de MWCNTs para todas las relaciones de modo mixto fueron mayores en comparación con las muestras sin MWCNTs, ver Fig. 2.13. Para una relación de modo mixto de 0.2 (modo II < modo I), el valor de carga crítica obtenido en muestras con MWCNTs fue 36% más alto que el de la muestra de referencia, mientras que para las relaciones de modo mixto de 0.5 (modo II = modo I) y 0.8 (modo II > modo I) los valores de carga crítica fueron aproximadamente 35% y 15% mayores con respecto a los valores de carga crítica obtenidos en la muestra de referencia. Se observó una respuesta similar para el resto de muestras con MWCNTs (no mostrados en esta gráfica), lo que puede atribuirse al incremento en la resistencia contra la delaminación en los laminados debido a la presencia de MWCNTs en su interface central.

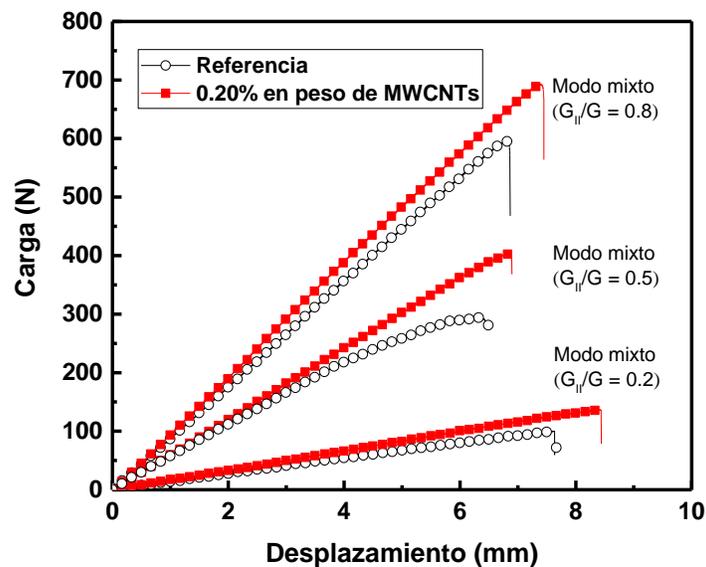


Figura 2.13. Curvas representativas carga-desplazamiento de especímenes MMB con y sin MWCNTs bajo diferentes relaciones de modo mixto.

Para determinar la $G_{I/IIIC}$ bajo diferentes relaciones de modo mixto, los resultados obtenidos en las pruebas experimentales de MMB se usaron como parte del proceso de reducción de datos. La Fig. 2.14 presenta la $G_{I/IIIC}$ de especímenes MMB con y sin MWCNTs en diferentes relaciones de modo mixto. Para su comparación, los valores promedio y la desviación estándar de $G_{I/IIIC}$ obtenidos de las pruebas MMB de tres muestras para cada relación de modo mixto también se muestran en la Fig. 2.14. Los resultados indican que los valores promedio de $G_{I/IIIC}$ de las muestras modificadas con MWCNTs para todas las relaciones de modo mixto mejoran moderadamente con respecto a la muestra de referencia. Los valores más altos de $G_{I/IIIC}$ se observan en muestras con 0.2% en peso de MWCNTs en concordancia con las cargas críticas. A pesar de la superposición de la desviación

estándar en algunos resultados (Fig. 2.14), la tendencia de los valores $G_{I/IIc}$ a aumentar es claramente evidente para las muestras con MWCNTs.

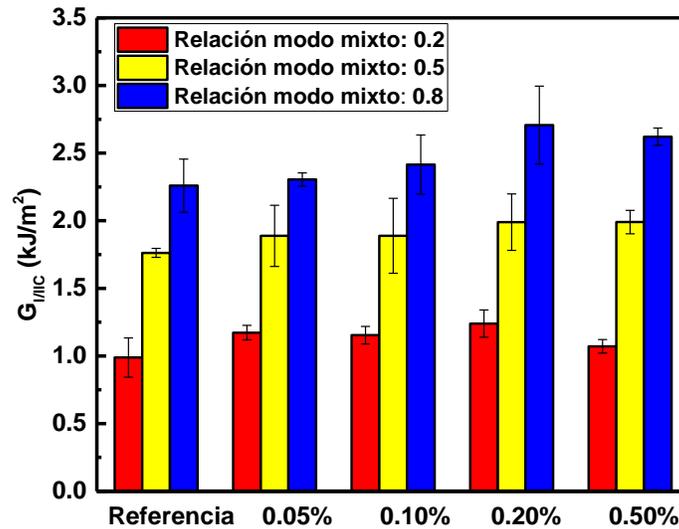


Figura 2.14. Tenacidad a la fractura interlaminar modo mixto I/II de compuestos laminados con y sin MWCNTs a diferentes relaciones de modo mixto.

Este comportamiento puede ser claramente evidente con la ayuda de la Fig. 2.15, donde los valores $G_{I/IIc}$ se expresan en términos de porcentaje de incremento.

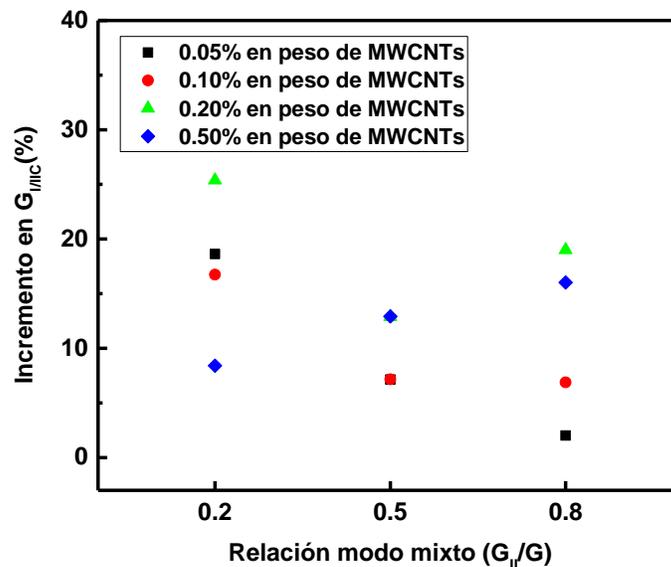


Figura 2.15. Incremento en la tenacidad a la fractura interlaminar modo mixto I/II de materiales compuestos laminados con y sin MWCNTs.

Se puede observar a partir de esta figura que la adición de MWCNTs en los compuestos laminados aumentó la $G_{I/IIc}$ para todas las relaciones de modo mixto debido a las interacciones entre los MWCNTs y la matriz epóxica en regiones localizadas de la interface de los laminados.

A bajas concentraciones de MWCNTs (0.05% en peso), $G_{I/III}$ es mayor cuando el modo I domina; sin embargo, a una concentración de MWCNTs alta (0.5% en peso), el resultado es el opuesto, es decir, $G_{I/III}$ es mayor cuando domina la carga modo II, ver Fig. 2.15. Estas diferencias pueden deberse probablemente al hecho de que a mayor concentración de MWCNTs existe una tendencia de los MWCNTs a formar aglomerados, lo cual pueden afectar la $G_{I/III}$ de los compuestos laminados, especialmente en una condición de carga modo I dominante. La adición de MWCNTs con un 0.2% en peso en compuestos laminados mejoró la tenacidad a la fractura interlaminar modo mixto I/II en aproximadamente 25%, 12% y 19% para relaciones de modo mixto de 0.2, 0.5 y 0.8, respectivamente. También se encontró que el incremento más alto en $G_{I/III}$ se obtuvo para una relación de modo mixto de 0.2 en comparación con las relaciones de modo mixto de 0.5 y 0.8, ver la Fig. 2.14 y Fig. 2.15. Esto se debe al hecho de que la relación de modo mixto de 0.2 proporciona a la muestra una condición de carga modo I elevada y dominante durante la prueba MMB. Los estudios de la influencia de los MWCNTs sobre la tenacidad a la fractura interlaminar de los compuestos laminados han demostrado que hay un mayor incremento en la tenacidad a la fractura interlaminar bajo una condición de carga modo I que el incremento observado en modo II. Por lo tanto, estos resultados confirman que la adición de MWCNTs en laminados a base de prepregs mediante la técnica de atomización puede usarse como una estrategia efectiva para mejorar la tenacidad de fractura interlaminar modo mixto I/II.

2.4.5 Análisis de superficie de fractura

La Fig. 2.16 muestra imágenes SEM a distintas magnificaciones de las superficies de fractura de especímenes con contenidos de 0%, 0.05% y 0.5% en peso de MWCNTs ensayados en fractura modo I. Como se muestra en la Fig. 2.16a, la superficie de fractura de la muestra de referencia (sin MWCNTs) es muy lisa, lo que indica una fractura frágil debido a la naturaleza frágil de la resina epóxica. Las micrografías izquierda y derecha de la Fig. 2.16b muestran superficies de fractura de especímenes con un contenido de MWCNTs de 0.05% en peso. Las micrografías revelan claramente la presencia de MWCNTs (indicado por flechas en la Fig. 2.16b) en regiones de las superficies de fractura ricas en resina. Las superficies de fractura de las muestras con el mayor contenido de MWCNTs (0.5% en peso) se muestran en las imágenes SEM de la Fig. 2.16c. En estas imágenes se puede ver que los MWCNTs se enredan en comparación a especímenes con un contenido de MWCNTs más bajo, manteniendo aparentemente su longitud después de la propagación de grieta con respecto a las muestras con 0.05% en peso, ver Figs. 2.16b y c. Tanto la presencia de MWCNTs

enredados como la preservación aparente de su longitud observados en las superficies de fractura indican un aumento en los aglomerados y una débil interacción con la matriz polimérica.

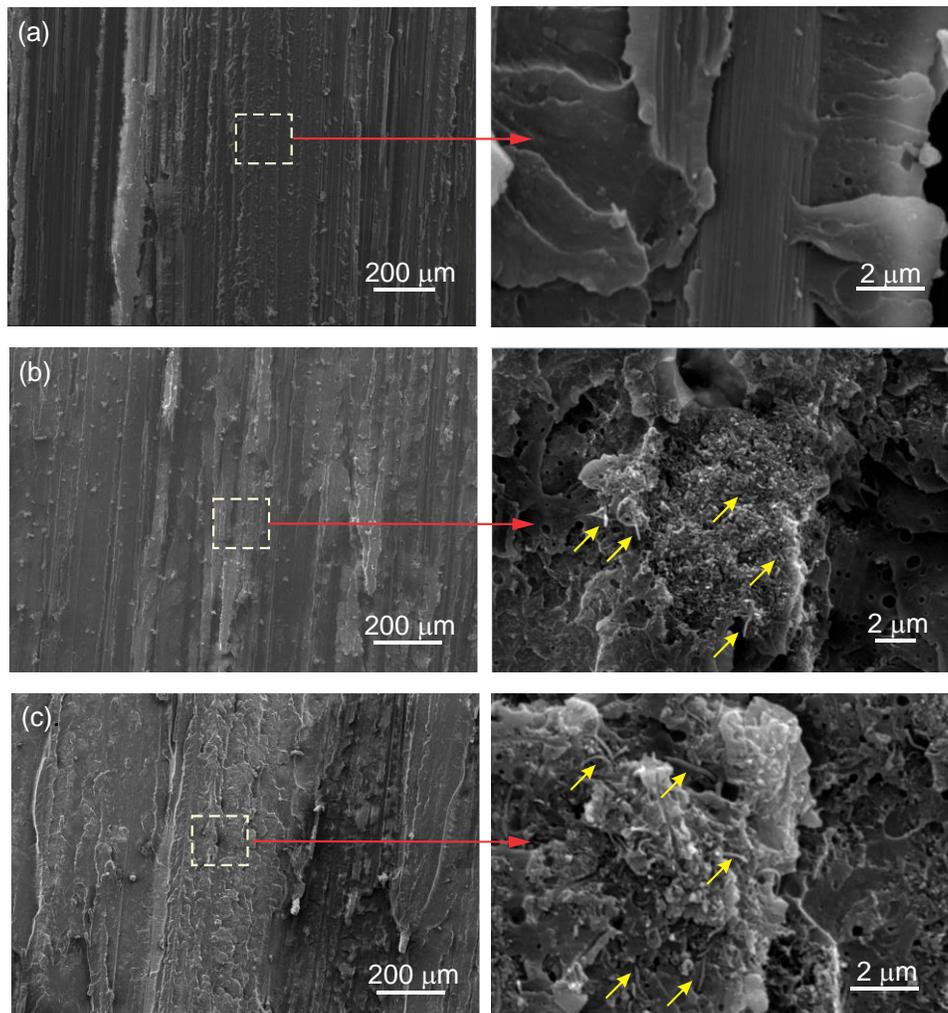


Figura 2.16. Imágenes SEM de las superficies de fractura de especímenes DCB con y sin MWCNTs. (a) Referencia, (b) 0.05% en peso de MWCNTs, (c) 0.5% en peso de MWCNTs.

La Fig. 2.17 muestra micrografías SEM a distintas magnificaciones de las superficies de fractura de especímenes con contenidos en peso de 0%, 0.05% y 0.5% de MWCNTs ensayados en fractura modo II. La Fig. 2.17a muestra imágenes SEM de muestras de referencia ensayadas bajo carga modo II. Las figuras evidencian el patrón común de corte de cizallamiento creado durante la prueba de fractura de especímenes bajo la aplicación de una carga transversal. En la Fig. 2.17b, los especímenes con MWCNTs mostraron la formación de micro-fisuras en la superficie fracturada, lo que confirmó un mecanismo de cizallamiento más prominente en comparación con la muestra de referencia. Cuando el contenido de MWCNTs fue de 0.5% en peso, las superficies de fractura de la muestra revelaron un mayor número de aglomerados de MWCNTs, como se muestra en la Fig. 2.17c. El uso de un

contenido mayor de MWCNTs en los compuestos laminados puede estar relacionado a la tendencia de los MWCNTs en formar aglomerados. Así, las observaciones y análisis SEM de las superficies de fractura de especímenes modo I y modo II concluyen que la cantidad de 0.05% en peso de MWCNTs es la más adecuada para incorporar en la superficie de los pre-impregnados.

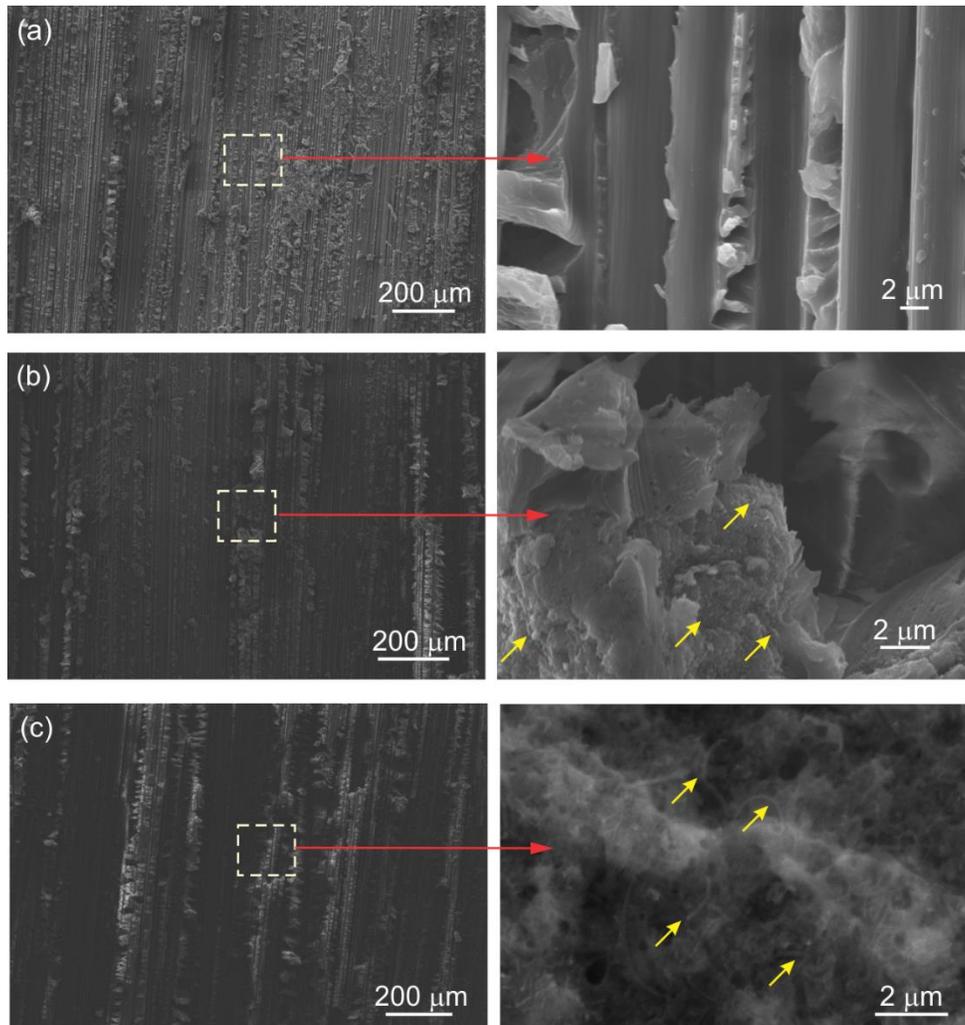


Figura 2.17. Imágenes SEM de las superficies de fractura de especímenes ENF con y sin MWCNTs. (a) Referencia, (b) 0.05% en peso de MWCNTs, (c) 0.5% en peso de MWCNTs.

La Fig. 2.18 muestra imágenes SEM de superficies de fractura de laminados con y sin 0.2% en peso de MWCNTs. Se seleccionaron imágenes SEM de laminados con 0.2% en peso de MWCNTs ya que a este contenido se obtuvieron los mejores resultados en este ensayo de fractura. La Fig. 2.18a revela la morfología de la superficie de fractura del laminado sin MWCNTs, evidenciando una superficie relativamente lisa (fractura frágil) en combinación con algunas áreas rugosas como resultado de la delaminación por fractura modo mixto. Por otro lado, algunas fibras de carbono se ven claramente

en la Fig. 2.18a, lo cual indica probablemente una débil adhesión interfacial entre la fibra de carbono y la matriz epóxica. En contraste, para el caso del laminado compuesto con MWCNTs (Fig. 2.18b), se pueden observar variaciones importantes en la morfología de la superficie, tales como una elevada rugosidad debida a la presencia de MWCNTs en la matriz epóxica así como la formación de marcas de corte de cizallamiento, indicando delaminación en modo mixto. Como consecuencia de la presencia de una cantidad importante de MWCNTs dentro de regiones ricas en la matriz (Fig. 2.18b), se observó menos exposición de fibra de carbono en la superficie de fractura, sugiriendo una buena adhesión interfacial fibra/matriz en comparación con los laminados sin MWCNTs (Fig. 2.18a).

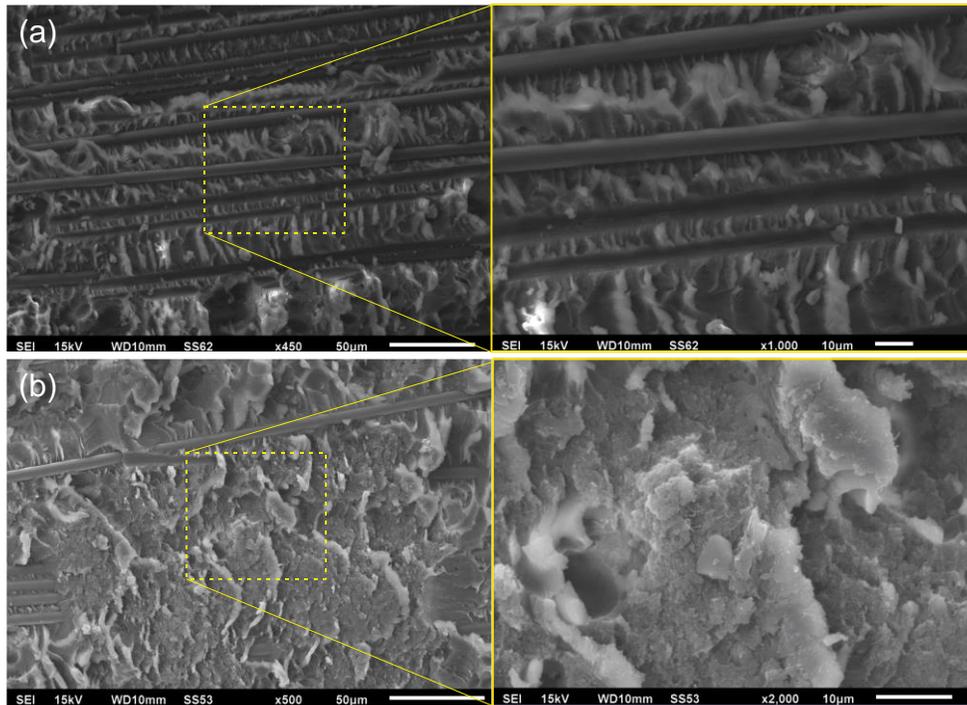


Figura 2.18. Imágenes SEM de las superficies de fractura de especímenes MMB con y sin MWCNTs. (a) Referencia, (b) 0.2% en peso de MWCNTs.

El análisis morfológico detallado de las superficies de fractura mediante SEM para especímenes fabricados con laminados reforzados con 0.2% en peso de MWCNTs y ensayado ante una relación de modo mixto de 0.5 se muestra en la Fig. 2.19. En general, como se muestra en la Fig. 2.19a, la morfología de la superficie de fractura revela características relacionadas a una elevada rugosidad con la presencia de marcas de cizallamiento. Las Figs. 2.19c-d muestran que las superficies de fractura de los especímenes MMB modificados con MWCNTs después de la falla modo mixto son el resultado de una combinación de mecanismos de daños por “puenteo”, desprendimiento y fragmentación de MWCNTs. Estos mecanismos de daño se pueden observar claramente en las micrografías SEM indicados por un cuadro de líneas punteadas (Fig. 2.19b) y flechas amarillas (Fig.

2.19c). El cuadro con líneas punteadas de la Fig. 2.19b muestra la presencia de una alta concentración de MWCNTs en las superficies de fractura del compuesto laminado, lo que confirma la efectividad de la técnica de recubrimiento por atomización para incorporar los MWCNTs en la interface del laminado.

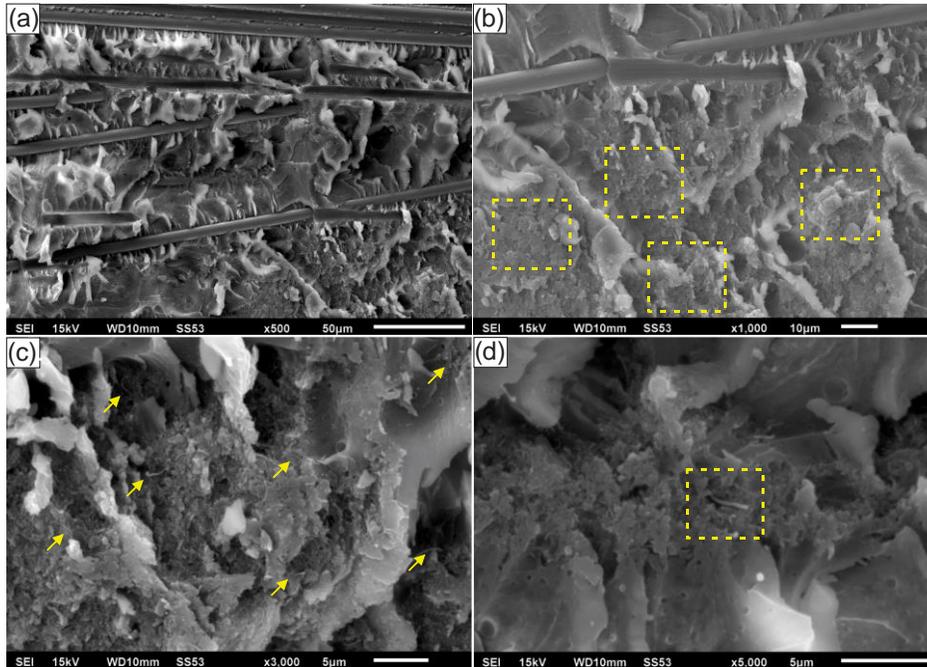


Figura 2.19. Imágenes SEM de las superficies de fractura de especímenes MMB con 0.2% en peso de MWCNTs a diferentes magnificaciones. (a) 500x, (b) 1000x, (c) 3000x, (d) 5000x.

A partir de la Fig. 2.19c, es posible localizar MWCNTs en áreas ricas de la resina en forma de puentes y fragmentaciones, mientras que la imagen SEM de la Fig. 2.19d a un mayor aumento muestra claramente MWCNTs desprendido de la matriz epóxica. Dichos mecanismos de daños observados en las superficies de fractura explican el aumento correspondiente en la tenacidad de fractura interlaminar modo mixto I/II de los compuestos laminados de fibra de carbono/resina epóxica. El análisis de la superficie de fractura de los especímenes DCB, ENF y MMB ensayados muestra que el incremento en los valores de la tenacidad a la fractura interlaminar es atribuido al incremento en la energía adicional durante el proceso de delaminación debido a mecanismos de falla por desprendimiento de MWCNTs y formación de puentes localizados en la interface central de los laminados, aunque cuando el contenido en peso de MWCNTs en el compuesto fue incrementando se observó una ligera tendencia hacia propiedades de fractura más bajas. Esta diferencia en los valores de la tenacidad a la fractura interlaminar señala una clara influencia de la aglomeración de los MWCNTs en la interface de los laminados, la cual ocasiona la formación de defectos, concentración de esfuerzos y crecimiento de grieta inestable [40,42]. Por lo tanto, una distribución

uniforme de MWCNTs sobre las superficies de los prepregs juega un papel dominante en las propiedades de fractura ya que favorece una mejor adherencia interfacial entre los prepregs de fibra de carbono/resina epóxica y MWCNTs a escala micro y nanométrica.

Para una mejor comprensión de los mecanismos de falla ocurridos en los especímenes sometidos a una condición de carga modo I, modo II y modo mixto I/II, las Figs. 2.20 a 2.22 muestran características de los mecanismos de falla producidos en los especímenes DCB, ENF y MMB, respectivamente. La Fig. 2.20 presenta una fotografía tomada durante el ensayo de fractura de un espécimen DCB y un esquema del mecanismo de falla producido en la interface central del compuesto ante una condición de carga modo I.

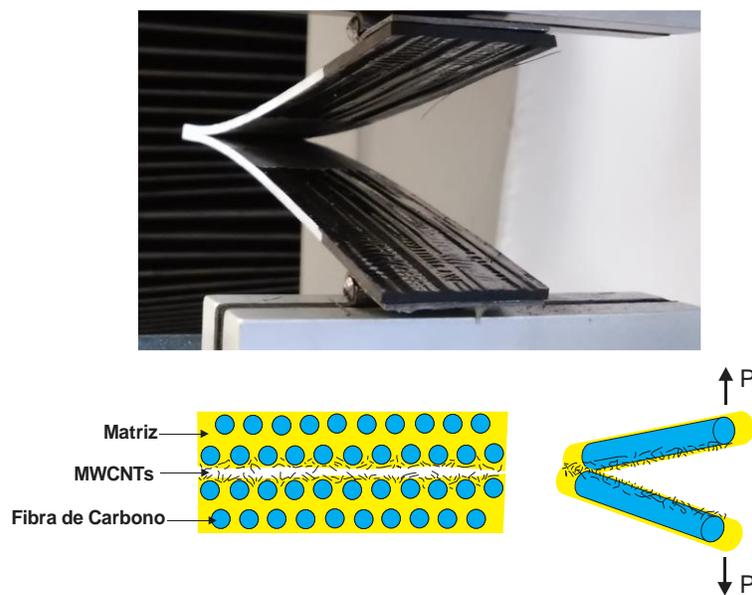


Figura 2.20. Fotografía tomada durante el ensayo de fractura modo I a un espécimen DCB y esquema del mecanismo de falla en la región interlaminar del espécimen con MWCNTs.

Como se observa, la delaminación producida en el laminado en una condición de carga modo I provoca la separación de las capas de prepregs localizadas en su interface central con cierto desprendimiento de fibras. En el esquema se observa que el principal mecanismo de falla ocurrido en la región interlaminar del material compuesto ante una condición de carga modo I es la generación de puentes y desprendimientos de MWCNTs de la matriz, lo cual promueve una energía adicional contra la delaminación modo I. La Fig. 2.21 presenta una fotografía tomada durante el ensayo de fractura de un espécimen ENF y un esquema del mecanismo de falla producido en la interface central del compuesto ante una condición de carga modo II. Como se observa en esta figura, la delaminación producida en el compuesto provoca el deslizamiento de las capas de prepregs localizadas en la interface central del laminado. En el esquema se observa que el principal

mecanismo de daño para una condición de carga modo II fue la generación de fragmentaciones de MWCNTs producida en la interface del laminado, lo cual contribuyó a incrementar el valor de la tenacidad a la fractura interlaminar modo II de los compuestos laminados.

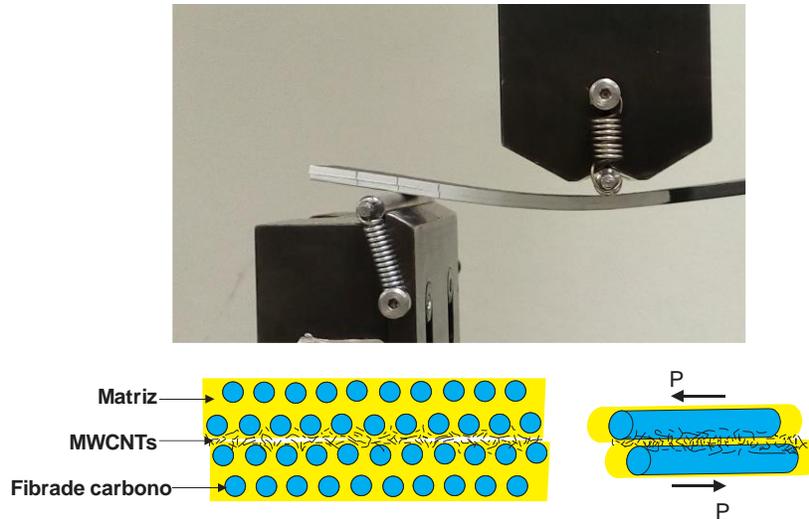


Figura 2.21. Fotografía tomada durante el ensayo de fractura modo II a un espécimen ENF y esquema del mecanismo de falla en la región interlaminar del espécimen con MWCNTs.

La Fig. 2.22 presenta un esquema del mecanismo de falla producido en la región interlaminar del compuesto fibra de carbono/epóxica-MWCNTs y una imagen SEM de la superficie de fractura, la cual muestra la presencia de MWCNTs en la matriz. Como puede verse en el esquema (Fig. 2.22), la presencia de MWCNTs localizados en la interface del plano medio del laminado provoca un incremento en la resistencia contra la delaminación modo mixto I/II debido a la formación de mecanismos de falla por puentes y desprendimiento de MWCNTs de la matriz. Esto es más evidente cuando el modo I de carga dominante está presente ($G_{II}/G = 0.2$).

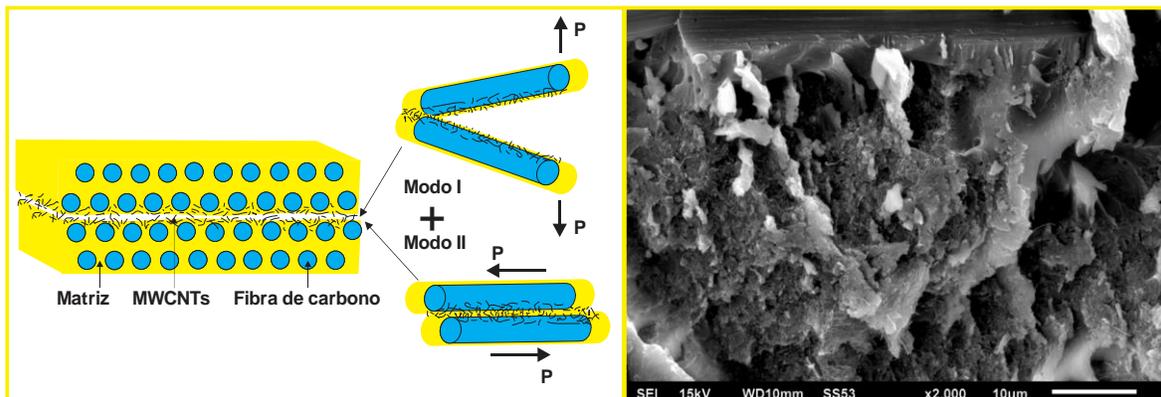


Figura 2.22. Esquema del mecanismo de falla en la región interlaminar de un material compuesto laminado modificado con MWCNTs y una imagen SEM de la superficie de fractura.

Para una condición de carga modo II dominante ($G_{II}/G = 0.8$), la presencia de los MWCNTs alrededor de la matriz proporciona la formación de mecanismos de daño asociados a la fragmentación de MWCNTs debido a la oposición de éstos a la delaminación a cortante producida por la aplicación de la carga transversal, lo cual contribuye también al incremento en las propiedades de fractura interlaminar. Por lo tanto, se puede concluir que el principal motivo del mejoramiento en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I, modo II y mixto I/II de los materiales compuestos laminados fue la contribución de mecanismos de falla asociados a la formación de puentes, desprendimientos y fragmentaciones de MWCNTs detectados en el compuesto laminado.

2.5 Conclusiones

Este capítulo presenta los resultados de la evaluación de las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados fabricados de pre-impregnados de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica modificados con nanotubos de carbono de pared múltiple en su interface central. La incorporación de los MWCNTs se realizó mediante la técnica de recubrimiento por atomización y la fabricación de los materiales compuestos laminados se realizó por autoclave. La caracterización de los MWCNTs (tal y como se recibieron del proveedor) por espectroscopia de infrarrojo evidenció la presencia de grupos funcionales oxigenados en sus superficies debido a su proceso de síntesis. El análisis Raman reveló que los MWCNTs contienen una cantidad significativa de defectos estructurales debido a su manufactura. Los resultados de fractura modo I y modo II mostraron que la G_{IC} y G_{IIC} de los compuestos laminados pueden ser moderadamente mejorados a medida que el contenido en peso de MWCNTs varía entre 0.05% y 0.2%. Los resultados de los ensayos de fractura modo mixto I/II mostraron que la adición de MWCNTs puede efectivamente mejorar la $G_{I/IIIC}$ de los compuestos laminados. En particular, con un contenido de 0.2% en peso de MWCNTs incorporados en la interface central de los laminados, la $G_{I/IIIC}$ incrementa un 25%, 12% y 19% bajo relaciones de modo mixto de 0.2, 0.5 y 0.8, respectivamente. Los resultados también mostraron que diferentes contenidos de MWCNTs pueden mejorar las propiedades de fractura interlaminar de los compuestos laminados con la adición de una pequeña cantidad de MWCNTs. El análisis por microscopia electrónica de barrido de las superficies de fractura demostró que el mejoramiento en la G_{IC} , G_{IIC} y $G_{I/IIIC}$ de los compuestos laminados se debe a los mecanismos de daño asociados a la extracción y fragmentación de MWCNTs y formación de puentes que ocurren en las regiones ricas de la resina y localizadas en la interface interlaminar de los compuestos laminados ante las pruebas de fractura interlaminar modo I, modo II y modo mixto I/II.

Capítulo 3

Aumento de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de compuestos laminados modificados con nanotubos de carbono oxidados y desaglomerados

3.1 Introducción

La incorporación de nanotubos de carbono (CNTs) [34,101, 102, 113] y grafeno [67] en compuestos laminados mediante la técnica de recubrimiento por atomización ha despertado un gran interés sobre los métodos basados en la modificación de fibras [114] y resinas [115] debido a su factibilidad para ser escalado a nivel industrial. Se ha observado que al adicionar CNTs a los compuestos laminados por atomización, pueden impartirle resistencia a la delaminación y mejorar sus propiedades mecánicas interlaminares. Por ejemplo, Thakre *et al.* [41], reportaron que la adición de nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados en la región interlaminar de compuestos poliméricos reforzados con fibras de carbono (CFRPs) utilizando la técnica de atomización aumenta su tenacidad a la fractura interlaminar modo I (G_{IC}) hasta un 14%. Joshi *et al.* [40] reportaron un incremento en G_{IC} de materiales compuestos modificados con MWCNTs a través de la incorporación de CNTs sobre una tela y su posterior transferencia sobre los prepregs. Shan *et al.* [42] también reportaron mejoras en el valor de G_{IC} de CFRPs con la adición de COOH-CNTs utilizando la técnica de atomización. Recientemente, el grupo de Lubineau [43] incorporó MWCNTs en láminas pre-impregnadas para mejorar la resistencia a la delaminación de compuestos laminados, mientras

que el grupo de Peijs [44] atomizó CNTs sobre pre-impregnados de fibra de carbono con el fin de mejorar la G_{IC} de los compuestos laminados y proveer capacidades de detección de daño en los mismos. Ambos grupos encontraron que G_{IC} mejora con la incorporación de CNTs en los laminados a concentraciones en peso de 0.5% y 0.05%. A pesar de estos avances en la investigación, aún es necesario realizar esfuerzos adicionales para obtener mejoras significativas en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de compuestos laminados a base de prepregs. En este sentido, es importante obtener una distribución homogénea y una mejor interacción con la matriz polimérica cuando se incorporan los CNTs en la superficie del pre-impregnado durante la técnica de atomización. Así, el uso de un método alternativo para mejorar la distribución de CNTs en prepregs basado en la reducción de aglomerados de CNTs previamente oxidados no ha sido reportado.

Por lo tanto, en este capítulo se presenta el estudio realizado sobre la influencia de MWCNTs oxidados y desaglomerados en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de materiales compuestos laminados a base de prepregs. Para llevar a cabo esto, se realizaron pruebas a especímenes de viga en voladizo doble fabricados de compuestos laminados. Las superficies de fractura y el mecanismo de daño de las muestras ensayadas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido.

3.2 Materiales

Los nanotubos de carbono utilizados en este trabajo fueron de pared múltiple, adquiridos comercialmente de la compañía Sunnano (Nanchang, China). De acuerdo al proveedor, los MWCNTs son sintetizados a través de la técnica de deposición química de vapor alcanzando una pureza mayor a 90%. Los MWCNTs tienen un diámetro externo promedio en el rango de 10-35 nm y una longitud con valores que van desde 1 hasta 10 μ m. El solvente utilizado para la dispersión de los MWCNTs fue etanol (J.T. Baker) con una pureza de 99%. Para el proceso de oxidación de MWCNTs, se empleó ácido sulfúrico (99% v/v) y ácido nítrico (30% v/v) de la marca J.T. Baker. Para la manufactura de los materiales compuestos laminados, se emplearon pre-impregnados de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica con un contenido de fibra de 52% en peso adquiridos en “Adhesive Prepregs for Composites Manufacturers” (Connecticut, EUA).

3.3 Métodos

3.3.1 Oxidación de nanotubos de carbono

La oxidación química fue realizada usando una concentración de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3) en un sistema de reflujo como se muestra en la Fig. 3.1.

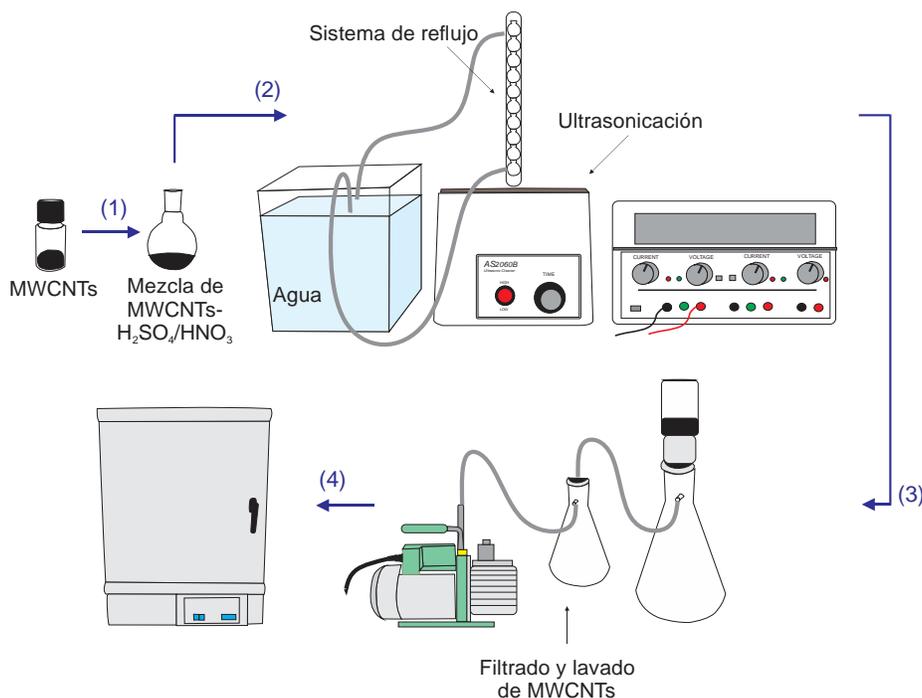


Figura 3.1. Procedimiento de oxidación de nanotubos de carbono de pared múltiple.

Para ello, 0.2 g de MWCNTs fueron mezclados en 7.2 mL de ácido sulfúrico y 2.4 mL de ácido nítrico (1) a una relación de volumen de 3:1 usando un sistema de reflujo con un matraz de bola y un baño ultrasónico convencional (2). La mezcla fue sonicada en un baño ultrasónico por 30 min a ~ 25 °C. La suspensión fue luego filtrada y lavada varias veces con agua destilada hasta obtener un pH de 7 (3). Finalmente, la mezcla fue secada en un horno convencional a 70 °C por 72 h (4). Este tratamiento oxidativo fue diseñado para purificar los MWCNTs, generar grupos funcionales hidroxilos (-OH) y carboxílicos (-COOH) en las paredes y extremos de los MWCNTs y mejorar la dispersión con otros materiales [116]. La presencia de esos grupos funcionales en la superficie de los MWCNTs fue caracterizada por espectroscopia de infrarrojo (FTIR, por sus siglas en inglés). EL equipo utilizado fue un espectrómetro de la marca PerkinElmer en un rango espectral de $4000-500\text{ cm}^{-1}$.

3.3.2 Desaglomeración de nanotubos de carbono

Se ha reportado que los nanotubos de carbono aglomerados producen propiedades mecánicas inferiores en los materiales compuestos respecto a lo esperado debido a la dificultad de depositar homogéneamente los MWCNTs en las matrices poliméricas [112]. En este sentido, el desarrollo de un método para reducir o separar los MWCNTs de los aglomerados de nanotubos de carbono juega un papel preponderante en su dispersión uniforme especialmente cuando se emplea la técnica de atomización. En este trabajo, el método utilizado para la reducción de aglomerados (desaglomeración) de MWCNTs consistió en la sonicación y tamizado vía húmeda y seca usando un baño ultrasónico y diferentes tamaños de malla, Fig. 3.2.

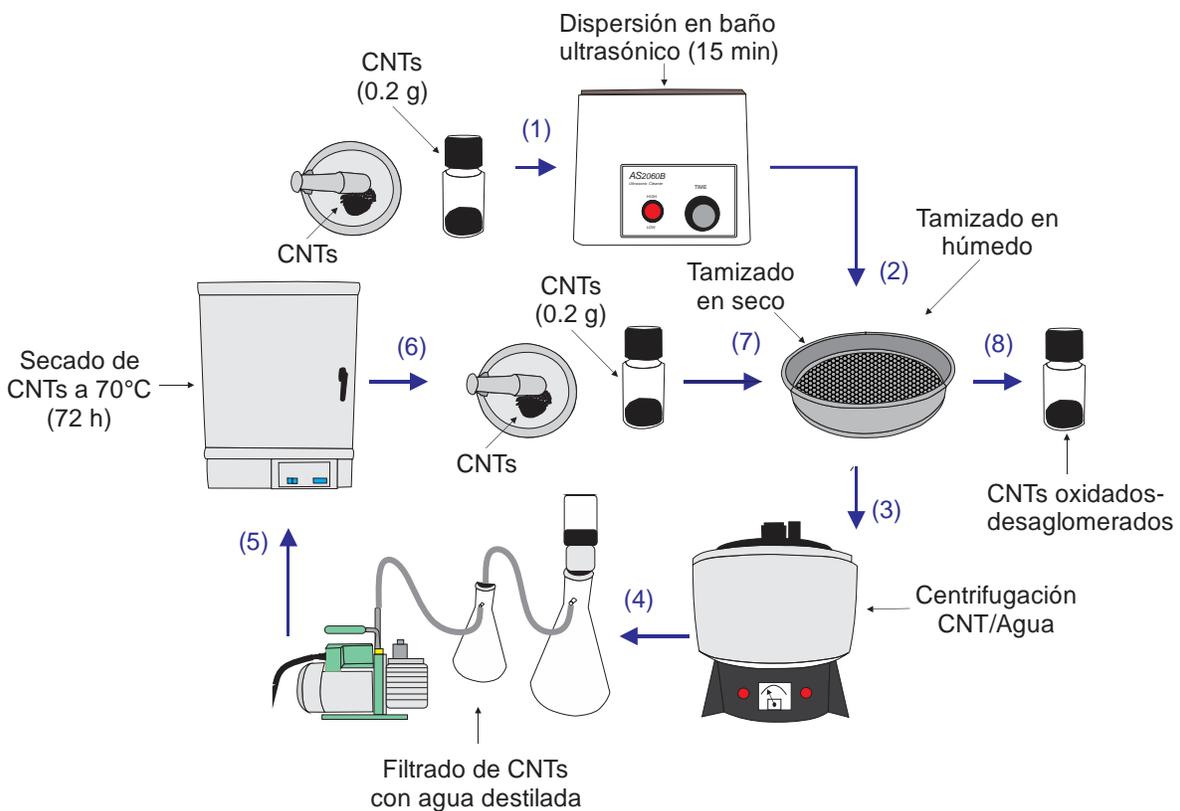


Figura 3.2. Esquema del procedimiento usado para la desaglomeración de MWCNTs.

La desaglomeración de CNTs fue realizada en primer lugar tamizando 0.2 g de MWCNTs oxidados en un mortero y luego los CNTs fueron dispersados en agua destilada (30 mL) por 15 min a temperatura ambiente usando un baño ultrasónico (1). La mezcla MWCNT/agua destilada fue filtrada a través de una malla con la finalidad de reducir los aglomerados de CNTs (2). Posteriormente, la mezcla fue agitada mediante una centrífuga a 3000 rpm por 10 min (3). Después de ello, la suspensión fue filtrada y lavada con agua destilada (4) y luego secada en un horno

convencional a 70 °C por 72 h (5). Este paso fue repetido bajo las mismas condiciones pero usando diferentes tamaños de malla (110, 48 y 25 μm). Finalmente, los MWCNTs fueron molidos con un mortero y luego tamizados en seco usando los mismos tipos de malla descritos previamente (6 y 7). Este método de reducción de aglomerados ha sido recientemente propuesto para su publicación en una patente [116] y por lo tanto los resultados no son discutidos en este capítulo.

3.3.3 Manufactura de compuestos laminados multiescala y preparación de espécimen

Para la preparación de los compuestos laminados multiescala se utilizó un método simple de atomizado mediante un aerógrafo como se presenta en la Fig. 3.3.

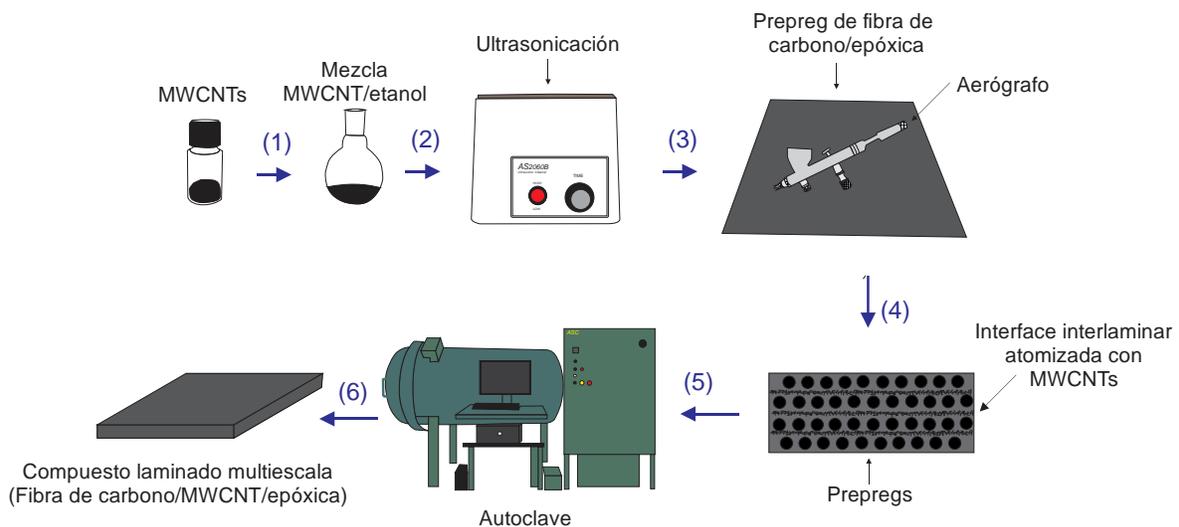


Figura 3.3. Esquema del método de atomizado usado para la incorporación de MWCNTs en preregs y manufactura del compuesto laminado multiescala.

Este procedimiento consistió en dispersar 0.05% en peso de MWCNTs previamente oxidados y desaglomerados en 15 mL de etanol (1) usando un baño ultrasónico por 15 min (2). Después de la sonicación, la mezcla CNT/etanol fue incorporada al depósito del aerógrafo de doble acción conteniendo una aguja de 0.3 mm de diámetro de salida. Antes del proceso de atomizado, el aerógrafo fue posicionado a 45° respecto a la horizontal y a una distancia de aproximadamente 10 cm entre la boquilla del aerógrafo y la superficie del prepeg. Luego, el proceso de atomizado de CNTs fue realizado a temperatura ambiente y usando un aerógrafo con una presión de aire de 30-45 psi. La deposición de CNTs en los preregs fue optimizado después de varios ensayos. Los compuestos laminados multiescala con MWCNTs atomizados sobre la superficie de los preregs de fibras de carbono unidireccional y resina epóxica fueron fabricados y curados en autoclave. Para ello, dieciséis láminas de preregs unidireccional ($[0^\circ]_{16}$) atomizadas con CNTs fueron apiladas

conformándolas a presión cada 4 y 8 láminas usando un sistema de bolsa de vacío como se muestra en la Fig. 3.3. La delaminación fue creada insertando durante el apilamiento de los prepregs una película de Teflón de $\sim 25 \mu\text{m}$ de espesor en el plano medio del laminado. El laminado de 300 mm x 300 mm fue curado en autoclave siguiendo las recomendaciones del fabricante para el curado de los prepregs. Una vez que los laminados fueron curados, se realizaron cortes a sus bordes y luego cortados paralelamente a la dirección de la fibra para obtener los especímenes tipo viga en voladizo doble (DCB, por sus siglas en inglés), como se muestra en la Fig. 3.4. Los especímenes de fractura tuvieron una longitud de 125 mm, 3.5 de espesor, 25 mm de ancho y una longitud de grieta inicial de 50 mm de acuerdo a las recomendaciones de las dimensiones del espécimen DCB de la norma ASTM D5528 [103].

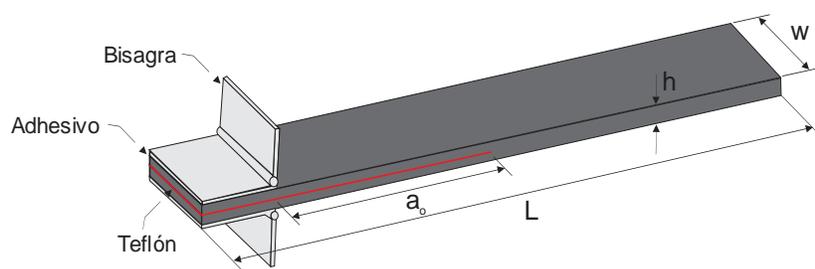


Figura 3.4. Esquema del espécimen de fractura interlaminar modo I.

La preparación final del espécimen DCB consistió en pegar con un adhesivo un par de bisagras a los extremos de la viga. Siguiendo este procedimiento, los especímenes DCB fueron preparados a partir de materiales compuestos laminados fabricados usando nanotubos de carbono tal y como fueron recibidos del proveedor (MW), así como también MWCNTs que fueron solamente oxidados (OX-MW), desaglomerados sin previa oxidación (DES-MW) y desaglomerados después de un tratamiento oxidativo (OXDES-MW). Como referencia, se fabricaron muestras de material compuesto laminado sin MWCNTs. En la Tabla 3.1 se lista la nomenclatura utilizada para identificar los materiales y tratamientos utilizados en este trabajo.

Tabla 3.1. Nomenclatura utilizada para los materiales compuestos laminados reforzados con MWCNTs y sus diferentes tratamientos.

Material	Descripción
Referencia	Compuesto laminado (sin MWCNTs)
MW	MWCNTs tal y como se recibieron
OX-MW	MWCNTs oxidados
DES-MW	MWCNTs desaglomerados sin previa oxidación
OXDES-MW	MWCNTs oxidados y desaglomerados

3.3.4 Ensayo de la viga en voladizo doble

La tenacidad a la fractura interlaminar modo I fue determinada mediante el espécimen de la viga en voladizo doble de acuerdo a la norma ASTM D5528 usando una máquina de pruebas electromecánica MTS con una celda de carga de 10 kN. Las pruebas se realizaron en modo de desplazamiento controlado a una velocidad de desplazamiento de cabezal de 1 mm/min. Antes de la prueba, se aplicó corrector líquido blanco en ambos lados del espécimen para visualizar el crecimiento de la grieta durante la prueba. Para una mejor observación, el crecimiento de la grieta fue monitoreada con la ayuda de líneas verticales pintadas cada milímetro (para los primeros 5 mm) y cada 5 mm (para el resto de la longitud del espécimen) a partir de la punta de la grieta y en cada borde del espécimen. El ensayo fue realizado aplicando la carga a través de las dos bisagras adheridas a los extremos del espécimen hasta propagar la grieta, registrando los datos de carga (P) y desplazamiento (δ) durante la prueba. La complianza del espécimen ($C = \delta/P$) fue determinada dividiendo el desplazamiento y la carga aplicada a partir de los valores críticos observados visualmente en el inicio de la delaminación y crecimiento de la grieta. La tenacidad a la fractura interlaminar modo I fue calculada usando el método de calibración por complianza de acuerdo a la siguiente ecuación [103,117],

$$G_{IC} = \frac{nP_C\delta_C}{2wa} \quad (3.1)$$

donde P_C es la carga crítica, δ_C es el desplazamiento crítico, w es el ancho del espécimen y n es la pendiente obtenida del ajuste lineal de datos en una gráfica $\log C$ versus $\log a$.

3.4 Resultados

3.4.1 Análisis de espectroscopia por infrarrojo

Para identificar la presencia de grupos funcionales en la superficie de los MWCNTs oxidados y compararlos con los MWCNTs de referencia (tal y como se recibieron), se obtuvieron espectros infrarrojos de los MWCNTs sometidos a distintos tratamientos como se muestra en la Fig. 3.5. En esta figura se muestran cuatro espectros infrarrojo representativos. Todos los espectros presentan bandas de absorción ubicadas a ≈ 2090 y 2780 cm^{-1} , revelando la presencia de cetenas $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})$ y aldehídos $\nu(\text{C}-\text{H})$, respectivamente [118]. La banda localizada a $\approx 3025 \text{ cm}^{-1}$ se deriva del estiramiento C-H $\nu(\text{C}-\text{H})$ de grupos de carbono hidrogenados tales como $=\text{C}-\text{H}$ y $=\text{CH}_2$. Además, las bandas ubicadas en ≈ 3550 , 3688 y 3796 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento O-H de fenoles $\nu(\text{O}-\text{H})$. Finalmente, todos los espectros muestran una banda ubicada a $\approx 1510 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a una

banda característica de estiramiento C=C (en anillo) de los CNTs. La Fig. 3.5a muestra el espectro de los MWCNTs de referencia. Aquí, la banda localizada a $\approx 1630\text{ cm}^{-1}$, derivada del estiramiento simétrico C=C $\nu(\text{C}=\text{C})$, es característica del alqueno; mientras que la banda localizada a 2855 cm^{-1} , se deriva de las funcionalidades de estiramiento C-H $\nu(\text{C}-\text{H})$ de -CH, -CH₂ y -CH₃. La presencia de estas bandas podría promover la formación de grupos oxigenados al intercambiar el hidrógeno por átomos de oxígeno. Finalmente, la banda observada a 2680 cm^{-1} , corresponde al estiramiento C-H $\nu(\text{C}-\text{H})$ de los aldehídos. Esto demuestra que los MWCNTs de referencia ya tienen grupos funcionales como resultado del proceso de su síntesis mediante deposición química de vapor. Resultados similares en el espectro FTIR de MWCNTs se han observado previamente en la literatura [119,109].

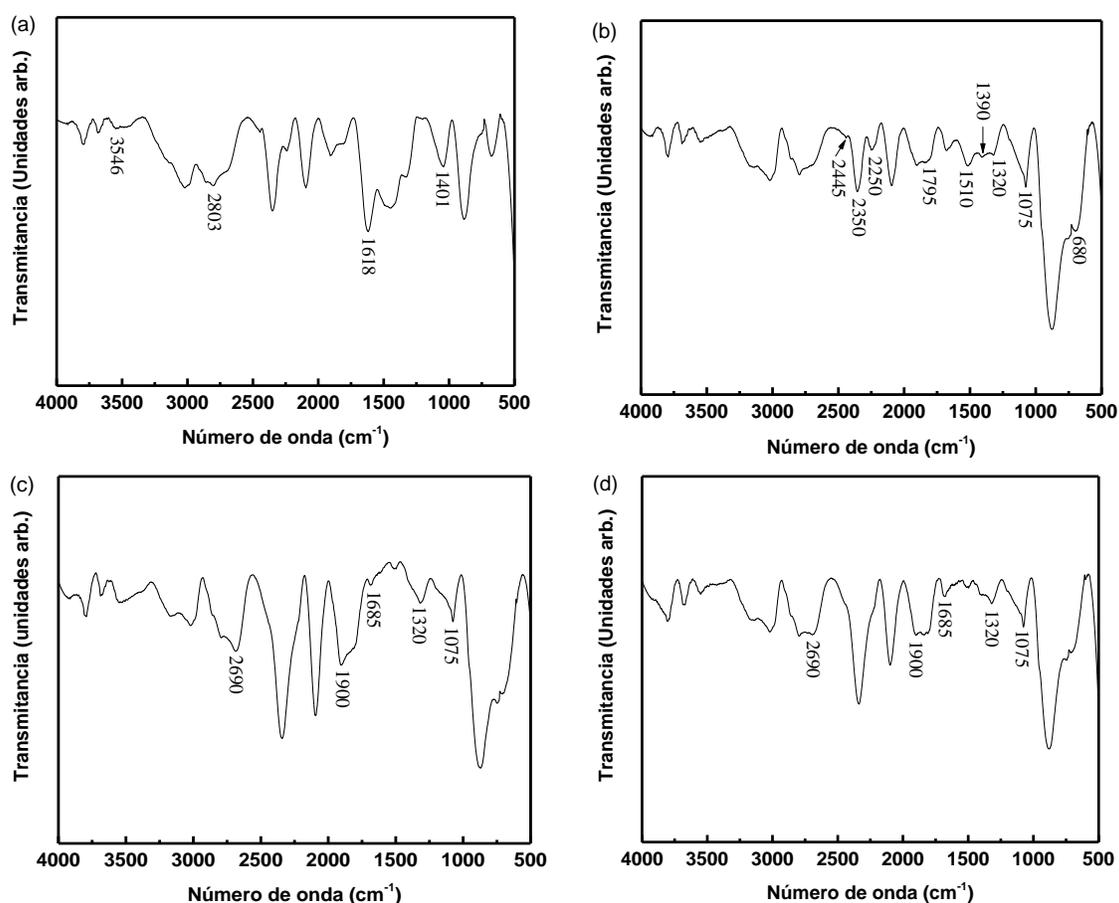


Figura 3.5. Espectros FTIR de MWCNTs con y sin tratamiento. (a) MW, (b) OX-MW, (c) DES-MW, (d) OXDES-MW.

En las Figs. 3.5a y b, es posible observar bandas ubicadas a $\approx 680, 1075, 1795, 2250$ y 2350 cm^{-1} que corresponden a la flexión CH de alquenos $\nu(\text{CH})$, estiramiento de CO del éter, grupos $\nu(\text{CO})$, C=O que se extiende en anhídridos $\nu(\text{C}=\text{O})$ y CO_2 , respectivamente. La presencia de todas estas bandas sugiere que los MWCNTs recibidos ya contienen grupos funcionales. Sin embargo, el espectro de la Fig. 3.5b muestra bandas ubicadas a ≈ 1320 y 1390 cm^{-1} debido a la flexión OH en el plano $\nu(\text{OH})$,

revelando la formación de fenoles, y una banda débil adicional, ubicada en $\approx 2445 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde al estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ de algún grupo nitrilo $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. Todas estas bandas son probablemente el resultado del tratamiento químico efectivo en la superficie de los MWCNTs debido al uso de un tratamiento oxidativo suave, así como una baja potencia de sonicación y un tiempo de exposición corto de los MWCNTs dentro de la solución ácida, como se describió anteriormente.

Por otro lado, los espectros de los MWCNTs después del método de desaglomeración con y sin oxidación previa, observados en las Figs. 3.5c y d, muestran características similares en comparación con MWCNTs recibidos y oxidados. Ambos espectros muestran las bandas ubicadas a ≈ 1075 y 1320 cm^{-1} descritas anteriormente. Pero también bandas presentes ubicadas en 1685 , 1900 y 2690 cm^{-1} que corresponden a $\text{C}=\text{O}$ estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ de cetonas, $\text{C}=\text{C}$ estiramiento asimétrico $\nu(\text{C}=\text{C})$ y CH estiramiento $\nu(\text{CH})$ de aldehídos. Por lo tanto, la oxidación ácida realizada en los MWCNTs promueve la formación de grupos funcionales oxigenados, minimizando la posibilidad de modificaciones estructurales durante una posterior funcionalización de los CNTs como se informa en las referencias [109,119,120].

3.4.2 Tenacidad a la fractura interlaminar modo I

En la Fig. 3.6 se muestran las curvas representativas carga contra desplazamiento de los compuestos laminados de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica con MWCNTs ensayados en fractura modo I. Para su comparación, esta figura incluye los resultados de las muestras de referencia y muestras para compuestos laminados multiescala etiquetados de acuerdo con la nomenclatura listada en la Tabla 3.1. Para todas las muestras analizadas, se observa un comportamiento lineal inicial hasta el inicio de la delaminación ($\delta > 8 \text{ mm}$). Cuando se acerca el inicio de delaminación, la carga disminuye significativamente más del 40% de su valor de carga crítica y la grieta crece alrededor de 10-15 mm de longitud, lo que está relacionado con un comportamiento de crecimiento de grieta inestable [41,121]. Esto se puede atribuir a la delaminación artificial inicial en las muestras DCB creadas por la colocación de la película de Teflón en su interface central. Debido a las pequeñas variaciones en la longitud inicial de la grieta (alrededor de 1-3 mm), se puede observar una ligera diferencia en la pendiente de la región lineal de la curva carga-desplazamiento para todas las muestras (con y sin MWCNTs). La carga requerida para la propagación de grieta disminuye a medida que aumenta la longitud de la grieta, como se muestra en la Fig. 3.6. La carga crítica más alta se observa en la muestra OXDES-MW, que es aproximadamente un 24% más alta que la muestra de

referencia. Solo la primera delaminación se propaga de manera inestable, el resto de la evolución de la delaminación es totalmente estable.

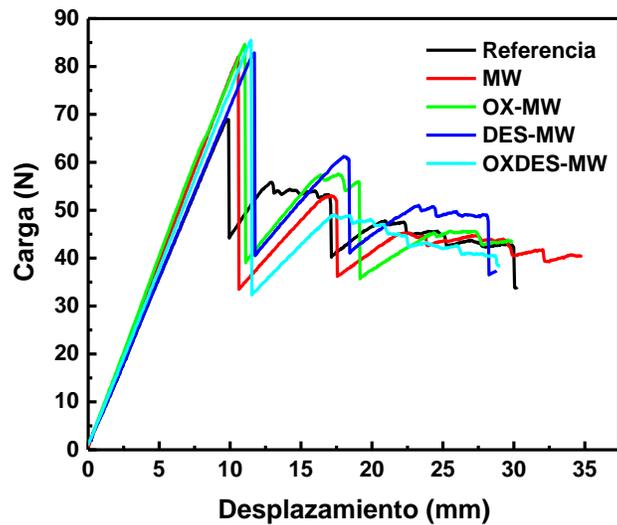


Figura 3.6. Curvas representativas carga-desplazamiento de especímenes DCB con y sin MWCNTs.

De cada curva carga contra desplazamiento se determinó la carga crítica (P_C) y el desplazamiento crítico (δ_C) para varias longitudes de grieta. Esta P_C y δ_C se sustituyó en la Ec. (3.1) y se determinó la tenacidad a la fractura interlaminar modo I (G_{Ic}). El valor de la G_{Ic} determinado para varias longitudes de grieta se graficó y se obtuvo la curva de resistencia (curva-R) de cada material. La Fig. 3.7 muestra la curva-R representativa de especímenes con y sin MWCNTs en función de la longitud de delaminación.

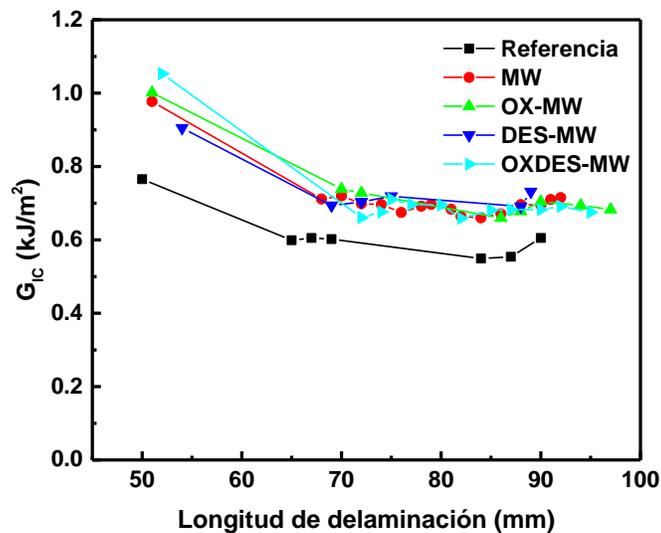


Figura 3.7. Curvas-R representativas de especímenes DCB con y sin MWCNTs.

En la curva-R se observa que los valores de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I en función de las longitudes de grieta de los materiales modificados con OXDES-MW son mayores con respecto al resto de los materiales, lo cual está en concordancia con los valores de cargas críticas presentadas en la Fig. 3.6. Para facilitar la interpretación de resultados, la Fig. 3.8 presenta los valores correspondientes a la tenacidad a la fractura interlaminar modo I inicial (G_{IC}) y de resistencia (G_{IR}) de los diferentes materiales fabricados. Los valores G_{IC} se obtuvieron a partir del valor inicial de las curvas-R y los valores G_{IR} se calcularon como el promedio de los valores de tenacidad a la fractura sobre un rango de longitudes de grieta entre 70 a 90 mm.

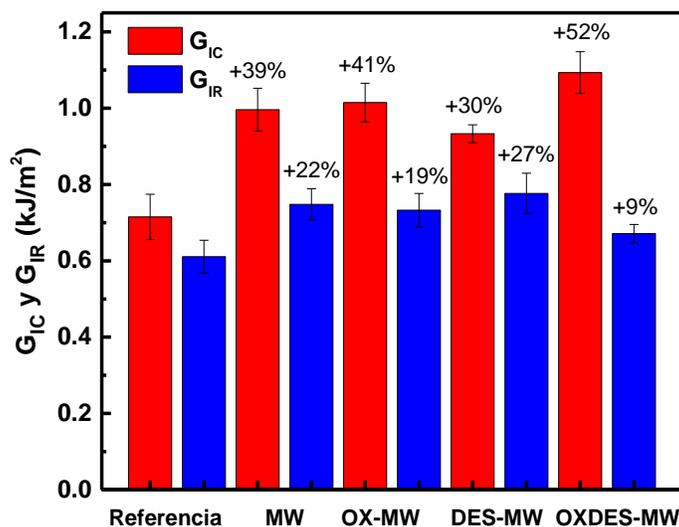


Figura 3.8. Comparación de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de especímenes DCB de material compuesto laminado con y sin MWCNTs tratados.

Para su comparación, la Tabla 3.2 presenta resultados de los valores promedio y de desviación estándar de G_{IC} y G_{IR} obtenidos a partir de los resultados experimentales de siete muestras para cada condición así como sus porcentajes de incremento.

Tabla 3.2. Promedio y desviación estándar de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de compuestos laminados con y sin MWCNTs tratados.

Material	G_{IC} inicial (J/m ²)	Incremento de G_{IC} (%)	G_{IR} propagación (J/m ²)	Incremento de G_{IR} (%)
Referencia	715 ± 59	-	611 ± 43	-
MW	996 ± 56	39.3	748 ± 40	22.4
OX-MW	1015 ± 50	41.8	733 ± 44	19.9
DES-MW	933 ± 23	30.4	776 ± 53	27.1
OXDES-MW	1093 ± 54	52.8	671 ± 24	9.8

En general, la magnitud de G_{IC} fue mayor en comparación con G_{IR} . Como se observa en la Fig. 3.8 y en la Tabla 3.2, los materiales compuestos laminados modificados con OXDES-MW exhiben un

aumento significativo de 52% en el valor promedio de G_{IC} con respecto a la muestra de referencia. Este incremento de G_{IC} fue 35% más alto que la tenacidad a la fractura modo I de un compuesto de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica reportado por Almuhammadi *et al.* [43] y 5% mayor que la tenacidad a la fractura modo I de un compuesto a base de prepregs de fibra de carbono/epóxica reportado por Zhang *et al.* [44]. En el caso del resto de compuestos que contienen nanotubos de carbono (MW, OX-MW y DES-MW) que se muestran en la Tabla 3.2, las mejoras de G_{IC} también fueron significativas. Este hecho confirma que la presencia de MWCNTs a lo largo de la región de la interface mejora la resistencia contra la delaminación de los compuestos laminados. Los resultados también muestran que la G_{IR} tiende a disminuir en comparación con G_{IC} y se observan diferentes tendencias en los valores de la tenacidad a la fractura de todos los compuestos que contienen MWCNTs con y sin tratamientos. Particularmente, la incorporación de MWCNTs en la región interfacial de los compuestos laminados aumenta la G_{IR} un 22%, mientras que la G_{IR} de los OX-MW, DES-MW y OXDES-MW aumentan un 19%, 27% y 9%, respectivamente. Tales diferencias pueden deberse al grado de aglomeración de los MWCNTs, al tipo de tratamiento y probablemente a la reducción de su longitud efectiva, el cual reduce su relación de aspecto (L/d) [122]. Sin embargo, a pesar de las diferencias en sus valores, las mejoras de G_{IC} y G_{IR} de los especímenes con MWCNTs con y sin tratamiento previo son significativamente superiores en comparación con el material de referencia.

3.4.3 Morfología y examinación de superficie de fractura

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó utilizando un microscopio JEOL JSM-6610LV a 15 kV con el objetivo de observar la morfología, los mecanismos de daño y la presencia de MWCNTs en las superficies de fractura de las muestras DCB ensayadas. La Fig. 3.9 muestra las micrográficas SEM de las superficies de fractura de especímenes de referencia (sin MWCNT) y OXDES-MW a diferentes magnificaciones. La superficie de fractura de la muestra de referencia es relativamente lisa, lo que indica una fractura frágil como se muestra en las Figs. 3.9a-c. Sin embargo, la morfología de la superficie de fractura del espécimen OXDES-MW muestra una superficie relativamente más rugosa en comparación con la muestra de referencia, ver Figs. 3.9 d-f. Esto puede deberse probablemente a la presencia de los MWCNTs oxidados y desaglomerados en las regiones interlaminares del compuesto. Los resultados también confirman la presencia de MWCNTs embebidos en la matriz epóxica a lo largo de la interface, particularmente en las regiones donde se observa una superficie relativamente lisa.

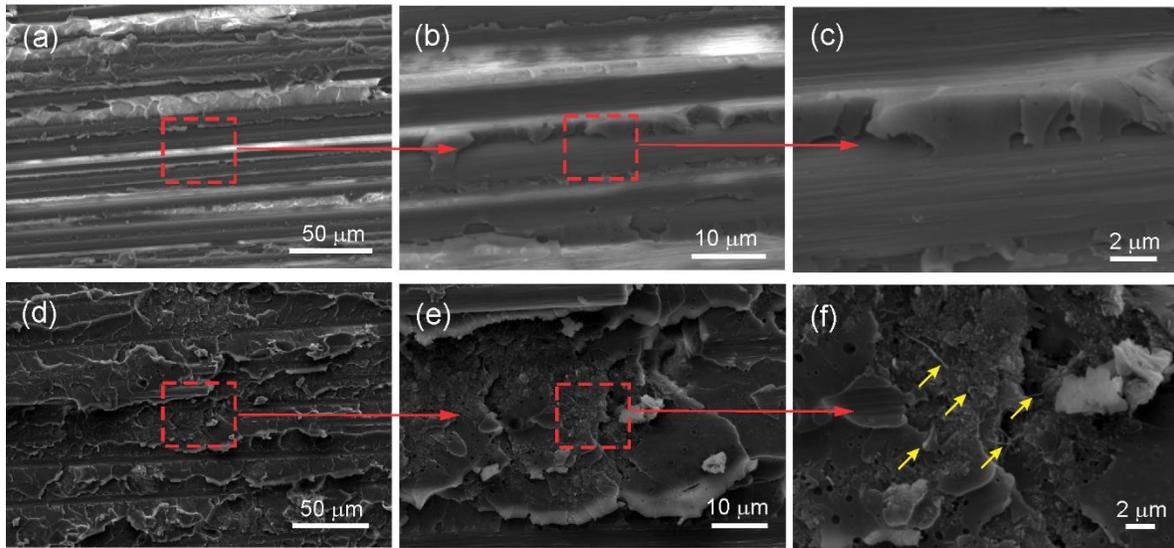


Figura 3.9. Micrografías SEM de las superficies de fractura de compuestos laminados modificados con y sin MWCNTs a diferentes magnificaciones. (a-c) Referencia, (d-f) OXDES-MW.

Por otro lado, las Figs. 3.9e y f muestran evidencia de una reducción en la cantidad de aglomerados de MWCNTs en la superficie de fractura debido a la mejora de la dispersión de los OXDES-MW en el pre-impregnado durante su depósito por atomizado. Asimismo, se puede observar mecanismos de daño relacionados a la formación de “puentes” y desprendimientos de MWCNTs en zonas fracturadas del compuesto laminado, ver Fig. 3.9. Esto sugiere una mejor interacción entre la matriz polimérica y los MWCNTs, la cual tiende a proveer un incremento en la resistencia contra la delaminación y a mejorar de manera significativa la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de los materiales compuestos laminados.

3.5 Conclusiones

En este capítulo se evaluó la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de materiales compuestos laminados de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica modificados con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) oxidados y desaglomerados. El análisis FTIR mostró la presencia de grupos funcionales oxigenados en las superficies de los MWCNTs tal y como se recibieron debido al proceso de síntesis. También se encontró que el tratamiento de oxidación basado en ácido nítrico y sulfúrico produce grupos funcionales oxigenados en los MWCNTs. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura mostraron que la formación de puentes y extracción de MWCNTs son los principales mecanismos de daño originados en los compuestos laminados reforzados con MWCNTs. Los resultados de las pruebas de fractura modo I para todos los compuestos laminados multiescala preparados con un 0.05% en peso de

MWCNTs mostraron un aumento en la resistencia a la fractura interlaminar. En particular, se obtuvo un aumento significativo del 52% en el valor promedio de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I para compuestos laminados modificados con MWCNTs oxidados y desaglomerados en comparación con la muestra de referencia (sin MWCNTs). Esta mejora puede atribuirse a la presencia de grupos funcionales en la superficie de los MWCNTs capaces de promover una mejor interacción y dispersión con la matriz epóxica de los prepregs.

Capítulo 4

Influencia de la combinación híbrida de nanotubos de carbono y óxido de grafeno en las propiedades de fractura interlaminar de compuestos laminados

4.1 Introducción

En los últimos años, el interés de los investigadores se ha centrado en el desarrollo de materiales compuestos laminados con la incorporación de nanoestructuras de carbono en una combinación híbrida para proveerle propiedades multifuncionales. Por ejemplo, Wang *et al.* [76] investigaron experimentalmente las propiedades mecánicas de polímeros reforzados con fibras de carbono con la adición de la combinación híbrida de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y nanoplaquetas de grafeno en diferentes proporciones. Observaron una mejora significativa en la resistencia a la tensión, resistencia a la flexión, resistencia a cortante interlaminar así como la tenacidad a la fractura interlaminar modo I debido a la combinación de propiedades mecánicas entre los MWCNTs y las nanoplaquetas de grafeno. Otros autores también han reportado los efectos sinérgicos de los CNTs y grafeno sobre la conductividad térmica y las propiedades mecánicas de nanocompuestos poliméricos [72,123,124]. Aunque hay una cantidad importante de investigación en la literatura, no se tiene reporte sobre la incorporación de la combinación híbrida de MWCNTs y óxido de grafeno (GO) en materiales compuestos laminados usando la técnica de atomizado con el fin de mejorar las propiedades mecánicas interlaminares de laminados fabricados a base de prepregs. Por lo tanto, este capítulo presenta el efecto de la combinación híbrida de MWCNTs y GO

en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I y modo II y la resistencia a cortante interlaminar de compuestos laminados de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica. Para ello, se fabricaron por autoclave compuestos laminados con nanoestructuras de carbono (MWCNTs y/o GO) depositadas en los prepregs correspondientes al plano medio de los laminados. Los ensayos de fractura modo I y modo II se realizaron mediante ensayos de viga en voladizo doble (DCB) y flexión con grieta en el borde (ENF) mientras que la resistencia a cortante interlaminar se realizó con la prueba de viga corta a cortante. Finalmente, las superficies de fractura de los especímenes de fractura ensayados fueron examinadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

4.2 Materiales

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) utilizados en este trabajo fueron adquiridos de Sunnano (Nanchang, China). De acuerdo al proveedor, los MWCNTs son sintetizados a través de la técnica de deposición química de vapor alcanzando una pureza mayor a 90%. Los MWCNTs tienen un diámetro externo promedio en el rango de 10-35 nm y una longitud con valores que van desde 1 hasta 10 μm . El óxido de grafeno fue obtenido a partir de la oxidación de grafito basado en el método Hummers siguiendo el procedimiento reportado previamente [125]. El solvente utilizado para la dispersión de las nanoestructuras de carbono fue etanol con una pureza de 99% de la marca J.T. Baker. Para la manufactura de los materiales compuestos laminados, se empleó un pre-impregnado de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica con un contenido de fibra de 52% en peso adquiridos en “Adhesive Prepregs for Composites Manufacturers” (Connecticut, EUA).

4.3 Métodos

4.3.1 Análisis de espectroscopia por infrarrojo y Raman

La caracterización de los MWCNTs y GO utilizados para depositar sobre las láminas de prepregs se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y Raman. El análisis por espectroscopia Raman se realizó en un espectrómetro XploRA Raman con una luz láser incidente de 532.4 nm de longitud de onda. Los espectros FTIR de las nanoestructuras de carbono (MWCNTs and GO) se obtuvieron usando un espectrómetro Bruker Tensor 37 en el rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3.2 Preparación de laminados con nanotubos de carbono y óxido de grafeno

La preparación de los compuestos laminados con MWCNTs y/o GO se realizó mediante recubrimiento por atomización por medio de un aerógrafo y curado por autoclave como se muestra en la Fig. 4.1.

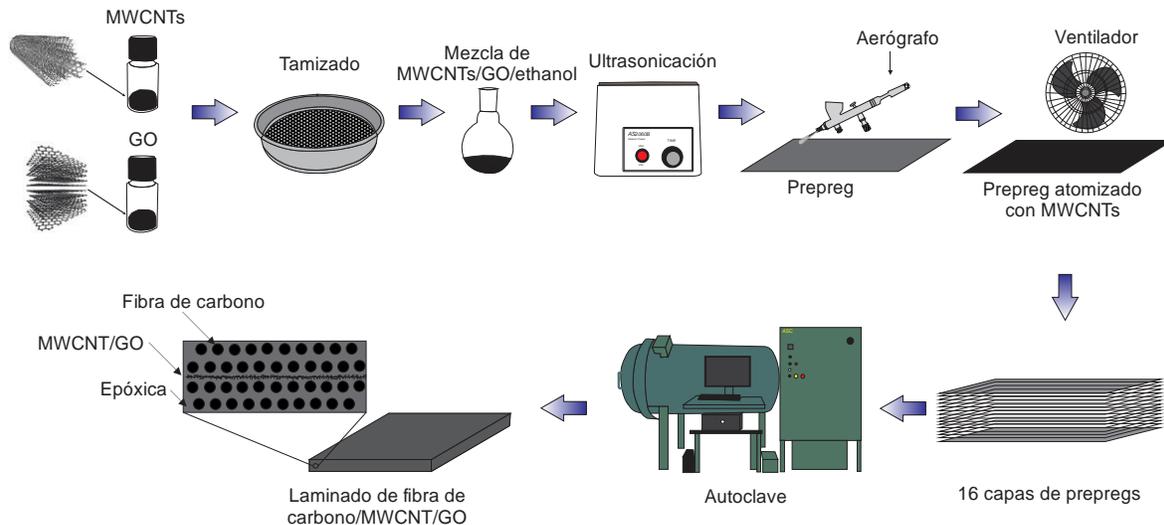


Figura 4.1. Esquema mostrando el procedimiento de fabricación de compuestos laminados con nanoestructuras de carbono.

Este procedimiento consistió en dispersar la cantidad requerida en peso de MWCNTs y/o GO en etanol usando un baño ultrasónico por 1 h. Después de la sonicación, la mezcla MWCNT/GO/etanol fue incorporada al depósito de un aerógrafo con una aguja de 0.3 mm de diámetro de salida. Luego, el aerógrafo fue posicionado a 45° respecto a la horizontal y a una distancia de aproximadamente 10 cm entre la boquilla de salida del aerógrafo y la superficie del prepeg, ver Fig. 4.1. El proceso de atomizado de MWCNT/GO fue realizado a temperatura ambiente y a una presión de aire de 30 psi. La deposición de la mezcla MWCNT/GO/etanol en los preregs fue optimizada después de varios ensayos. Los compuestos laminados fueron fabricados de preregs de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica usando autoclave. Para ello, dieciséis láminas de preregs ($[0^\circ]_{16}$) fueron apiladas y compactadas mediante la técnica de bolsa de vacío. La delaminación fue generada colocando una película de Teflón de $\sim 12.3 \mu\text{m}$ de espesor en el centro del laminado. El laminado fue curado en autoclave siguiendo las recomendaciones de temperatura y presión del fabricante. Una vez que los laminados fueron curados, sus bordes fueron cortados con un disco de diamante y luego cortados paralelamente a la dirección de la fibra para obtener los especímenes de prueba de fractura. En total, se prepararon 60 especímenes de prueba, 5 por cada condición de material y tipo de prueba.

4.3.3 Ensayo de la viga en voladizo doble

Con el fin de determinar la tenacidad a la fractura interlaminar modo I (G_{IC}) de los compuestos laminados, se realizaron ensayos de viga en voladizo doble utilizando una máquina de ensayos electromecánica MTS insight® con una celda de carga calibrada de 10 kN. Como se recomienda en la norma ASTM D5528 [103], el espécimen de fractura modo I tiene una longitud total (L) de 150 mm, ancho (w) de 25.4 mm, longitud de grieta inicial (a_0) de 50 mm y espesor (h) de 3.5 mm conteniendo una película de Teflón de 12.7 μm de espesor en la región central, como se muestra en la Fig. 4.2.

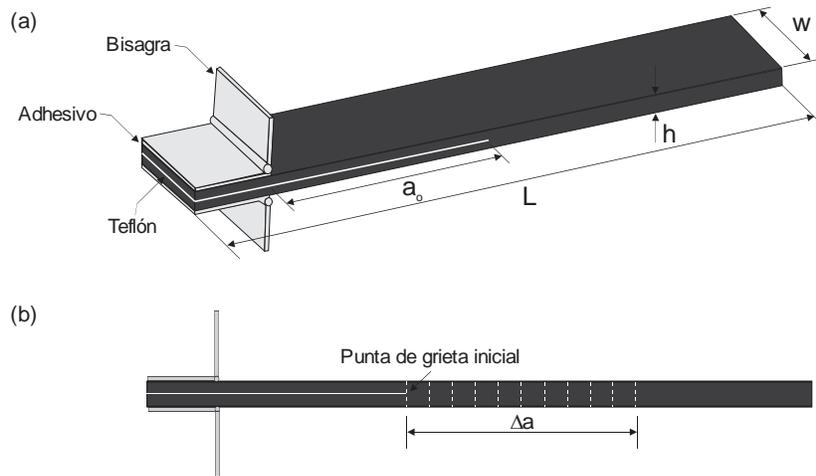


Figura 4.2. Esquema del espécimen de fractura modo I. (a) Vista isométrica, (b) vista lateral.

Con el fin de visualizar el crecimiento de la grieta durante los ensayos, se pintó un borde de la muestra con corrector líquido blanco y se marcaron líneas verticales cada 5 mm desde la punta inicial de la grieta hasta el extremo del espécimen. Luego, el espécimen se alineó y centró con respecto a su eje longitudinal para realizar el ensayo de fractura. La prueba se realizó mediante la introducción de carga a través de dos bisagras adheridas al extremo de la muestra hasta producir la propagación de la grieta. Las pruebas se realizaron en un modo de control de desplazamiento a una velocidad de desplazamiento de cabezal de 1 mm/min. Durante el ensayo se registraron los datos de carga (P) y desplazamiento (δ) producidos en la muestra. La complianza de la muestra (C) se determinó a partir del desplazamiento obtenido de la carga crítica dividido por la carga aplicada. Al menos cinco especímenes se ensayaron para cada tipo de material compuesto laminado fabricado. La tenacidad a la fractura interlaminar modo I se calculó usando la teoría de viga modificada de acuerdo con la siguiente ecuación [103],

$$G_{IC} = \frac{3P\delta}{2w(a + |\Delta|)} \quad (4.1)$$

donde P es la carga aplicada, δ es el desplazamiento en el punto de carga, w es el ancho de la muestra, a es la longitud de la grieta y $|\Delta|$ es un término de corrección para la longitud de la grieta.

4.3.4 Ensayo a flexión con grieta en el borde

Para el ensayo de fractura interlaminar modo II se utilizó la prueba denominada flexión con grieta en el borde (ENF), recientemente aceptada como estándar para evaluar la tenacidad a la fractura interlaminar modo II (G_{IIC}) en compuestos laminados. La configuración del espécimen de fractura modo II se puede ver en la Fig. 4.3. Las muestras para la prueba tienen una longitud total (L) de 165 mm, ancho (w) de 25.4 mm y espesor (h) de 3.5 mm como se ilustra en la Fig. 4.3a. La longitud entre apoyos (S) de los especímenes es de 100 mm con una longitud de grieta inicial (a_0) de 30 mm de acuerdo a la norma ASTM D7905 [104]. Para este método estándar, se pueden calcular dos valores de la tenacidad a la fractura interlaminar de modo II para la misma muestra, una con una grieta inicial definida por una película de Teflón (especimen sin pre-grieta, NPC) y otra con una grieta natural generada después de haber ensayado el espécimen por primera vez (especimen con pre-grieta, PC), dando como resultado la tenacidad a la fractura interlaminar modo II inicial (G_{IIC_NPC}) y de propagación (G_{IIC_PC}), respectivamente. Las pruebas de fractura modo II se realizaron usando una fijación para prueba de flexión a tres puntos. Antes de la prueba, los bordes de cada muestra se pintaron con un corrector líquido blanco y se marcaron tres líneas verticales con 10 mm de separación. Los ensayos se realizaron bajo control de desplazamiento a una velocidad de desplazamiento de cabezal de 0.5 mm/min utilizando una máquina de ensayos Instron 8872 equipada con una celda de carga calibrada de 10 kN. Para determinar los valores (G_{IIC_NPC}) y (G_{IIC_PC}), se empleó el método experimental de calibración de complianza (CC) especificado en la norma. Para ello, los ensayos de CC se realizaron considerando tres longitudes de grieta diferentes ($a = 20, 30$ y 40 mm) siguiendo el procedimiento utilizado en [105]. La primera prueba CC se realizó ajustando la muestra a una $a = 20$ mm y aplicando una carga hasta alcanzar ~ 840 N. Luego, la muestra se repositó para establecer una $a = 40$ mm y se volvió a cargar hasta alcanzar una carga de ~ 420 N. Finalmente, el espécimen se movió horizontalmente de manera que $a = 30$ mm y se aplicó una carga hasta que la grieta propagó (Fig. 4.3b). De este modo, se registraron datos de desplazamiento y de carga para determinar los parámetros CC de la muestra. Los datos de las tres longitudes de grieta se utilizaron para obtener los coeficientes de CC de acuerdo con la siguiente ecuación [104],

$$C = A + ma^3 \quad (4.2)$$

donde A es la intersección y m es la pendiente calculada a partir de un análisis de regresión lineal en una gráfica C vs. a^3 .

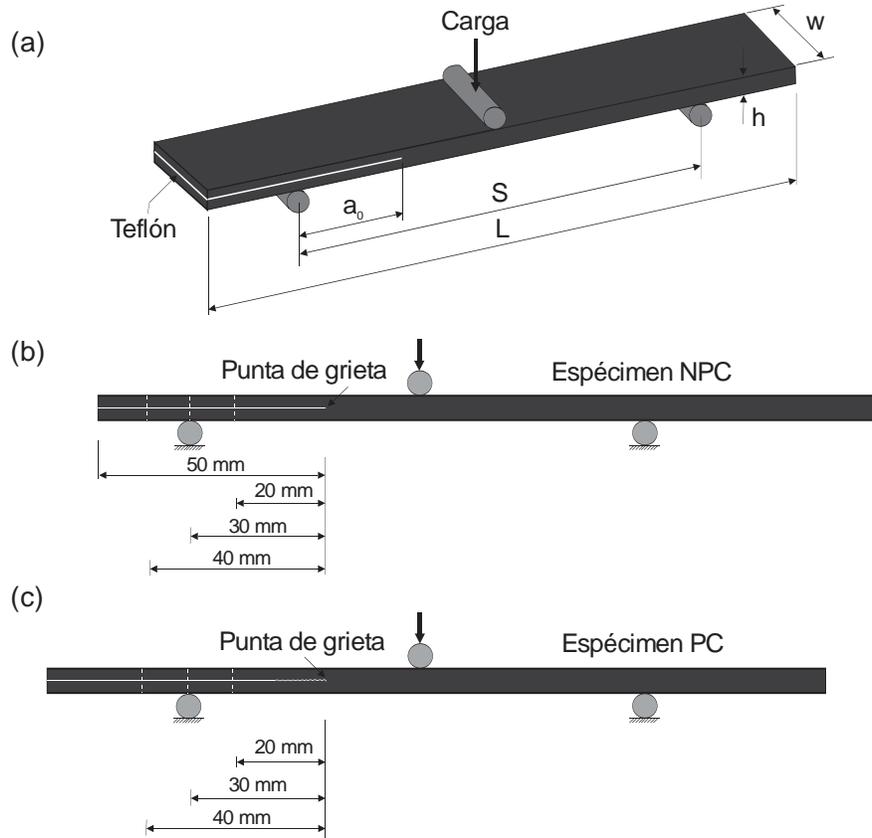


Figura 4.3. Esquema del espécimen de fractura modo II. (a) Vista Isométrica, (b) vista lateral del espécimen NPC, (c) vista lateral del espécimen PC.

Después de la prueba de fractura con grieta inicial, la nueva punta de grieta del espécimen se localizó con la ayuda de un microscopio óptico y se marcaron tres líneas verticales más en el borde de la muestra (Fig. 4.3c). Los parámetros CC de la muestra con la grieta natural se obtuvieron siguiendo el procedimiento explicado anteriormente. Tanto la tenacidad a la fractura interlaminaar modo II inicial (G_{IIC_NPC}) y de propagación (G_{IIC_PC}) se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación [104],

$$G_{IIC} = \frac{3mP_{Max}^2 a_0^2}{2w} \quad (4.3)$$

donde m es el coeficiente determinado a partir de la pendiente de la recta ajustada a los puntos de datos en un gráfico C en función de a , P_{Max} es la carga máxima originada en la prueba de fractura

correspondiente a la longitud de grieta definida a 30 mm, a_0 es la longitud de grieta inicial y w es el ancho de la muestra.

La resistencia a cortante interlaminar (ILSS, por sus siglas en inglés) de los compuestos laminados se midió usando el ensayo de viga corta a cortante de acuerdo con la norma ASTM D2344 [126]. La longitud, ancho y espesor de la muestra fueron de 21 mm, 9 mm y 3.5 mm, respectivamente. La relación de “span” a espesor utilizada fue igual a 4 y se probaron cinco muestras de viga corta por cada tipo de material. Los ensayos de viga corta a cortante se llevaron a cabo usando una máquina de pruebas mecánicas Instron 8872 a una velocidad de desplazamiento de cabezal constante de 1 mm/min. La ILSS de los materiales compuestos laminados se calculó mediante [126],

$$ILSS = 0.75 \times \frac{P_m}{wh} \quad (4.4)$$

donde P_m es la carga máxima, w y h son el ancho y espesor del espécimen respectivamente.

4.3.5 Microscopía electrónica de barrido

Las superficies de fractura de los especímenes de material compuesto laminado fueron caracterizadas usando un microscopio electrónico de barrido (SEM, JEOL JSM-6610LV) operado a 15 kV. Antes del análisis SEM, las superficies de fractura de los especímenes ensayados se recubrieron con oro por pulverización catódica. Posteriormente, se obtuvieron varias micrografías SEM de las superficies de fractura y se utilizaron para analizar la morfología y los mecanismos de daño en los compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono.

4.4 Resultados

4.4.1 Caracterización de nanotubos de carbono y óxido de grafeno

La Fig. 4.4 presenta espectros Raman de los MWCNTs y GO. Ambos espectros muestran la presencia de la banda D y la banda G a ~ 1340 y 1570 cm^{-1} , respectivamente. La banda G corresponde al fonón E_{2g} de los átomos de carbono sp^2 y la banda D proporciona información de los defectos estructurales, las impurezas y la presencia de carbono amorfo en las nanopartículas de carbono [107,127]. Además de estas dos bandas, la banda a $\sim 2670 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de los MWCNTs está asociada a una banda de segundo orden de la banda D. Estos resultados muestran que tanto los MWCNTs como las láminas de GO contienen una cantidad significativa de defectos estructurales debido a su síntesis. Los defectos presentes en los MWCNTs pueden estar asociados al proceso de manufactura basado en la deposición química de vapor. Sin embargo, la relación de intensidad (I_D/I_G) entre las bandas

D y G de los GO (1.03) es mayor que la de los MWCNTs (0.89), indicando que las nanoláminas de GO contienen un mayor grado de defectos estructurales en la red gráfica muy probablemente debido a su proceso de oxidación.

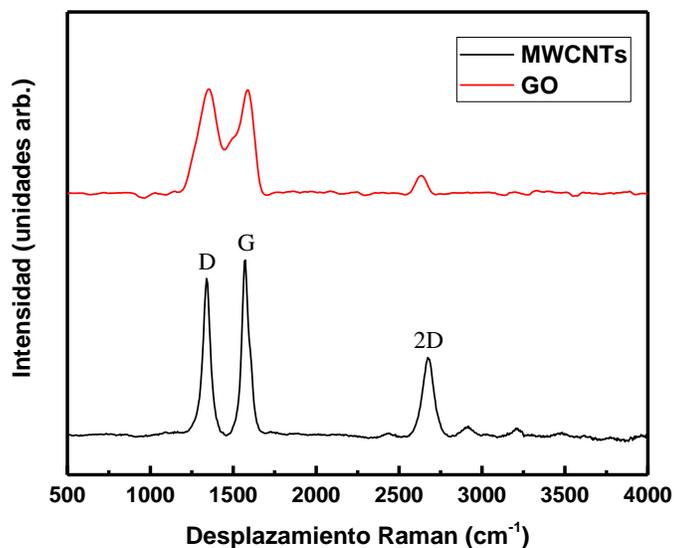


Figura 4.4. Espectros Raman de MWCNTs y GO.

La Fig. 4.5 muestra espectros representativos de los MWCNTs y GO obtenidos mediante espectroscopia de infrarrojo.

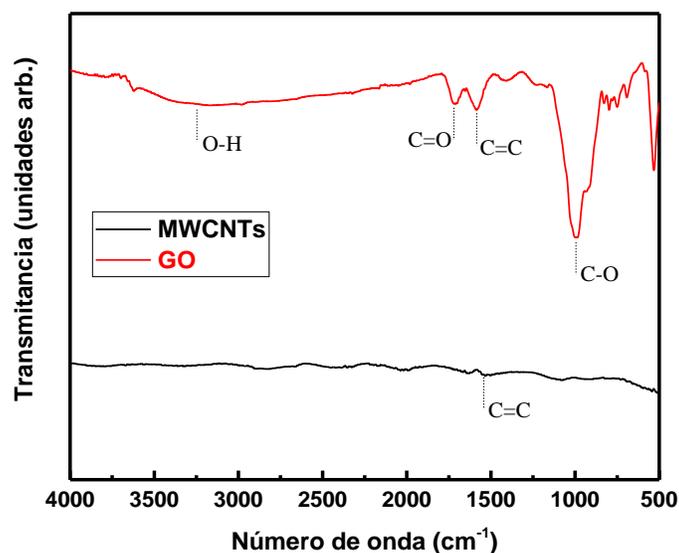


Figura 4.5. Espectros FTIR de MWCNTs y GO.

En la Fig. 4.5 se puede ver que el espectro de GO presenta bandas de absorción entre 3500-3100, ~1720 y ~1580 cm^{-1} que indican la presencia de grupos funcionales -OH (vibración de estiramiento), C=O (vibración de estiramiento) y C=C conjugado), respectivamente. La banda en el intervalo de

1100-900 cm^{-1} se puede asignar al estiramiento de grupos C-O, lo cual es un buen indicador de una oxidación eficaz de la superficie de los GO. Por otra parte, el espectro de los MWCNTs mostrado en la Fig. 4.5 exhibe bandas de absorción más débiles en comparación con los picos obtenidos de los GO. Estos resultados confirman el carácter hidrófobo de los MWCNTs e hidrofílico de los GO cuya combinación puede resultar en una mejor interacción con los materiales compuestos laminados. Trabajos previos han demostrado que existe una mayor compatibilidad entre las nanoestructuras de carbono y algunos polímeros cuando las nanoestructuras de carbono hidrofóbicas e hidrofílicas se combinan [125]. Por lo tanto, el espectro FTIR del GO indica la presencia de grupos funcionales de oxígeno en sus superficies, lo que es esencial no sólo para mejorar sus interacciones dentro de la matriz epóxica sino también para lograr una mejor dispersión y distribución en el compuesto laminado durante su atomización sobre la superficie de los prepregs.

4.4.2 Tenacidad a la fractura interlaminar modo I

La Fig. 4.6 muestra curvas representativas carga contra desplazamiento ($P-\delta$) de los especímenes de fractura modo I fabricados de compuestos laminados con y sin MWCNTs, GO e híbrido MWCNT/GO. La carga presenta una relación lineal con el desplazamiento hasta alcanzar un valor crítico donde cae instantáneamente debido al inicio de la grieta. Las curvas $P-\delta$ para todos los tipos de laminados con y sin nanoestructuras de carbono mostraron un inicio de fractura frágil e inestable, ver Fig. 4.6.

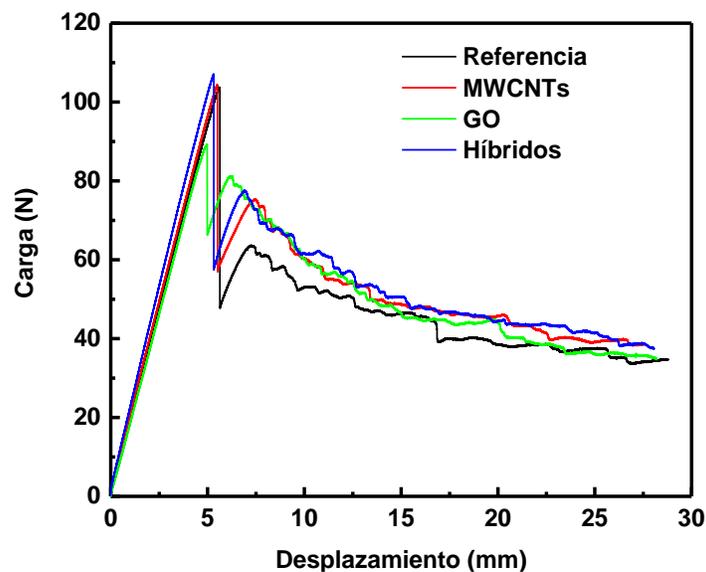


Figura 4.6. Curvas representativas carga-desplazamiento de compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono.

Esta fractura frágil-inestable sólo se observó al inicio del crecimiento de la grieta seguido de una reducción significativa de la carga ($\sim 50\%$), aunque después de este punto la grieta restante propagó de forma estable, como se muestra en la Fig. 4.6. Este comportamiento ya se ha observado en las curvas $P-\delta$ de ensayos de fractura interlaminar modo I en compuestos laminados de fibra unidireccional [128]. La carga máxima de los especímenes híbridos fue casi la misma con respecto a muestras con y sin MWCNTs, mientras que la carga para la muestra GO fue aproximadamente 10% inferior al resto. La pequeña diferencia obtenida en las cargas máximas de los especímenes DCB puede atribuirse a la formación de una capa de resina en la punta inicial de la grieta debida muy probablemente a la película de Teflón. Sin embargo, las cargas críticas de los laminados sin nanomateriales correspondientes a la zona de crecimiento de grieta fueron menores en comparación con los laminados con nanoestructuras de carbono.

La Fig. 4.7 muestra las curvas representativas de G_{IC} vs. a (Fig. 4.7a) y los valores promedio de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I (Fig. 4.7b) obtenidas en los especímenes ensayados.

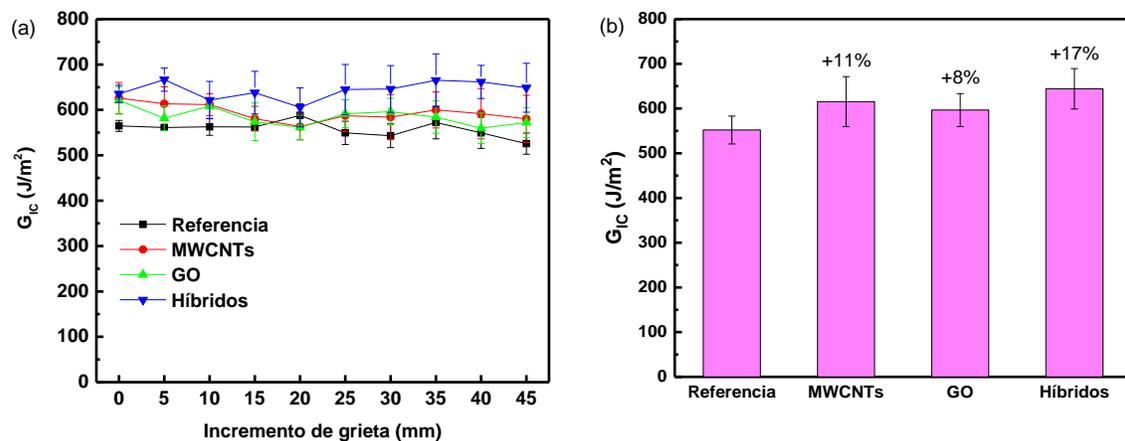


Figura 4.7. Tenacidad a la fractura interlaminar modo I de compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono. (a) Curvas-R, (b) G_{IC} .

Debido al inicio de grieta inestable obtenido en todos los especímenes ensayados, sólo los valores de propagación de G_{IC} fueron incluidos en los resultados mostrados en las Figs. 4.7a y b. Los valores mostrados las Figs. 4.7a y b representan los valores promedio y desviación estándar de G_{IC} obtenidos para diferentes longitudes de grieta. Los resultados de la relación entre G_{IC} y el incremento de la grieta muestran una tendencia ligeramente constante a lo largo de la propagación de la delaminación para todos los especímenes ensayados. Además, como se muestra en la Fig. 4.7a, las tres curvas-R de especímenes con nanoestructuras de carbono muestran valores G_{IC} superiores con respecto a los especímenes de referencia en concordancia con las curvas $P-\delta$. El resumen de las propiedades de fractura interlaminar de los materiales compuestos con y sin nanoestructuras de

carbono se encuentra en la Tabla 4.1, en donde se reportan los valores promedio y desviación estándar de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I (G_{IC}), la tenacidad a la fractura interlaminar modo II inicial (G_{II_NPC}), la tenacidad a la fractura interlaminar modo II de propagación (G_{II_PC}) y resistencia a cortante interlaminar (ILSS), obtenidos de 5 especímenes por material compuesto laminado.

Tabla 4.1. Promedio y desviación estándar de las propiedades de fractura interlaminar de compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono.

Propiedades (unidades)	Referencia	MWCNTs	GO	Híbridos
G_{IC} (J/m ²)	551.9 ± 31.1	615.4 ± 55.7	596.6 ± 36.8	644.1 ± 45.2
G_{II_NPC} (J/m ²)	2270.5 ± 92.5	2580.1 ± 66.2	2454.1 ± 48.5	2669.1 ± 87.4
G_{II_PC} (J/m ²)	1760.3 ± 48.6	1763.5 ± 25.7	1900.1 ± 83.7	2010.4 ± 38.9
ILSS (MPa)	72.2 ± 1.3	74.7 ± 1.1	74.4 ± 1.1	75.6 ± 0.6

Para el laminado de referencia, el promedio de G_{IC} fue de 551.9 ± 31.1 J/m². Con la incorporación de híbridos MWCNT/GO en el compuesto laminado, G_{IC} aumenta en un 17% (Fig. 4.7b) en comparación con el laminado de referencia, mientras que G_{IC} mejora en un 11% y 8% cuando se añaden MWCNTs y GO de forma individual, respectivamente. Estos resultados confirman el efecto positivo en las propiedades mecánicas interlaminares de los compuestos laminados por el uso de MWCNTs y GO como refuerzo interlaminar, siendo más evidente en laminados que contienen las nanoestructuras híbridas. La mejora en G_{IC} de especímenes híbridos puede ser atribuido al efecto sinérgico de las propiedades entre los MWCNTs y GO. La combinación de nanoestructuras unidimensionales (MWCNT) y bidimensionales (GO) durante el proceso de sonicación resultan en la formación de una estructura tridimensional (3-D) con grupos funcionales oxigenados [72]. Estas estructuras híbridas 3-D evitan la aglomeración durante la etapa de dispersión con etanol y probablemente re-aglomeraciones durante el curado de los prepregs además de conferirle una combinación de propiedades mecánicas que no es posible lograr cuando las nanoestructuras son incorporadas de manera individual.

4.4.3 Tenacidad a la fractura interlaminar modo II

La Fig. 4.8 presenta las curvas representativas de carga-desplazamiento ($P-\delta$) de los especímenes de fractura modo II (NPC y PC) con y sin nanoestructuras de carbono. Las curvas $P-\delta$ de todos los especímenes ensayados tienen casi la misma tendencia, la carga aumenta de manera lineal antes de alcanzar una carga crítica y luego cae repentinamente debido al inicio del crecimiento de la grieta, como se muestra en las Figs. 4.8a y b. Asimismo, las curvas carga contra desplazamiento de los

especímenes PC presentadas en la Fig. 4.8b muestran una tendencia similar a las presentadas en la Fig. 4.8a para especímenes NPC.

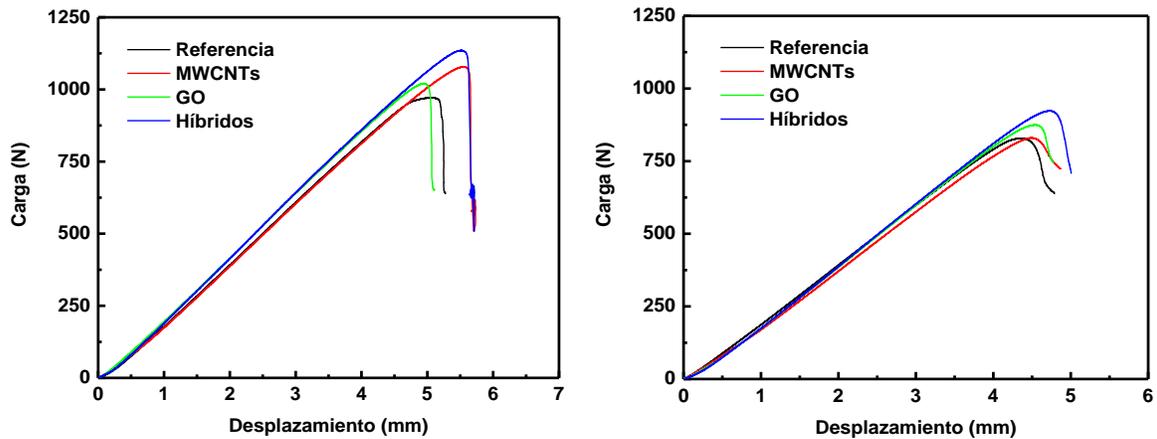


Figura 4.8. Curvas representativas carga-desplazamiento de especímenes ENF. (a) NPC, (b) PC.

La carga crítica mayor se presentó en especímenes NPC y PC con la combinación híbrida MWCNT/GO, ver Figs. 4.8a y b. Como se puede apreciar, los valores de carga crítica obtenidos en muestras PC disminuyen después de haber ensayado al espécimen por primera vez debido al uso de la misma probeta de ensayo con una grieta nueva producida de forma natural.

La Fig. 4.9 compara los valores de la G_{II_NPC} y G_{II_PC} determinados en especímenes de material compuesto laminado con y sin nanoestructuras de carbono. Los valores promedio de G_{II_NPC} y G_{II_PC} y su desviación estándar se muestran en la Tabla 4.1. Como se puede observar en la tabla, los valores G_{II_NPC} fueron mayores que los valores G_{II_PC} para todos los especímenes ensayados en concordancia con las cargas críticas obtenidas en los especímenes NPC y PC. En general, las diferencias entre los valores G_{II_NPC} y G_{II_PC} fueron aproximadamente en el rango de 20-30%. Estas diferencias pueden ser probablemente a la energía adicional requerida para propagar la grieta con punta aguda en una muestra NPC en comparación con la requerida para propagar la grieta con punta afilada en una muestra PC, consistente con las observaciones previas de Shivakumar *et al.* [105]. Los valores promedio de G_{II_NPC} y G_{II_PC} mayores se observaron en las muestras de ensayo con la combinación híbrida de MWCNT/GO, los cuales fueron un 17% y un 14% más altos en comparación con los especímenes de referencia. Además, se encontró que la tenacidad a la fractura interlaminar de especímenes con MWCNT y GO depositados de manera individual también fue mejorada. Al comparar las mejoras de G_{II_NPC} y G_{II_PC} en especímenes con la combinación híbrida de MWCNT/GO, una tendencia similar se pudo observar debido a la presencia de nanoestructuras de carbono. Estos resultados revelaron que se puede obtener una mejor adherencia interfacial e

interacción entre MWCNT/GO y la matriz epóxica, debido muy probablemente a la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie de los GO y la obtención de una distribución uniforme durante su incorporación en los prepregs mediante la técnica de atomización.

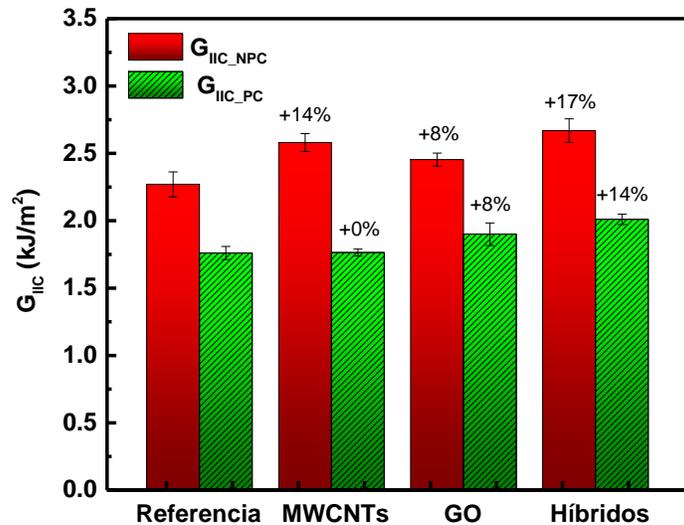


Figura 4.9. Tenacidad a la fractura interlaminar modo II de especímenes de material compuesto laminado reforzados con y sin nanoestructuras de carbono.

Este comportamiento puede también ser asociado al efecto sinérgico entre MWCNTs y GO y la formación de estructuras 3-D con elevada área superficial específica, los cuales al interactuar con la matriz epóxica proporcionan una transferencia de carga eficiente en el material compuesto.

4.4.4 Resistencia a cortante interlaminar

La resistencia a cortante interlaminar (ILSS) de laminados con y sin MWCNTs, GO y la combinación híbrida de MWCNT/GO se muestran en la Fig. 4.10. El promedio y la desviación estándar de los resultados de la ILSS se resumen en la Tabla 4.1. Como se observa en la Fig. 4.10, el valor ILSS de los laminados de referencia muestra una diferencia muy pequeña con respecto a los especímenes con MWCNT y GO. Aunque con el uso de una combinación híbrida de MWCNT/GO en los laminados, el valor de ILSS (75.6 ± 0.6 MPa) pudo ser moderadamente incrementado un 5% en comparación con los especímenes de referencia. Estas pequeñas diferencias pueden atribuirse al hecho de que las nanoestructuras de carbono sólo se depositaron en la interface del plano medio de los especímenes de viga corta. Trabajos previos encontrados en la literatura reportan valores de ILSS similares en laminados con CNTs depositados en su interface interlaminar [129]. Por lo tanto, se puede concluir que el uso de una combinación híbrida de MWCNT/GO representa una estrategia relativamente

efectiva para mejorar la resistencia interlaminar a cortante de compuestos laminados fabricados a base de pre-impregnados.

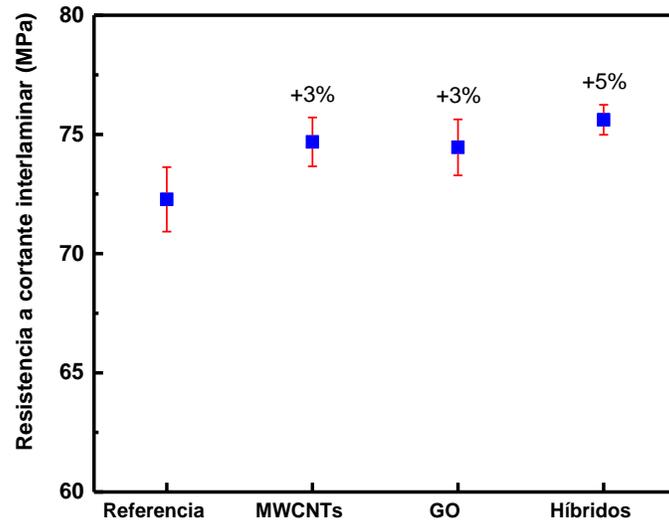


Figura 4.10. ILSS de compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono.

4.4.5 Análisis de superficie de fractura

La Fig. 4.11 presenta imágenes SEM de las superficies de fractura modo I de laminados con y sin MWCNTs, GO e híbridos MWCNT/GO obtenidas en las regiones de crecimiento de grieta de los especímenes ensayados. En la imagen SEM de la Fig. 4.11a, se puede observar una superficie de fractura relativamente lisa como resultado de una fractura frágil. En contraste, las superficies de fractura de los laminados compuestos con nanoestructuras de carbono muestran diferentes características morfológicas. Por ejemplo, la morfología superficial de la fractura del laminado reforzado con MWCNTs (Fig. 4.11b) muestra una alta concentración de MWCNTs en regiones ricas en resina. Además, la imagen SEM también muestra los detalles de una superficie rugosa con la presencia de MWCNTs extraídos y en forma de “puentes” típicos de una superficie de fractura modo I [43]. Estas observaciones sugieren una buena adherencia interfacial fibra/matriz que, como consecuencia, mejoran la tenacidad a la fractura interlaminar de los compuestos laminados. La Fig. 4.11c muestra micrografías SEM de la superficie de los laminados con GO. En este caso, se puede observar que los GO son recubiertos por la resina epóxica mientras que las fibras de carbono quedan embebidas en la matriz epóxica. También se observa la formación de micro-cavidades en la superficie de fractura de laminados con GO, lo que explica un bajo incremento en el valor de la G_{IC} en especímenes con GO. Por otra parte, las micrografías SEM de la superficie de fractura del laminado con la combinación híbrida de MWCNTs y GO revela características muy similares al

laminado con sólo MWCNTs (Fig. 4.11b), cuyas superficies de fractura contienen áreas más rugosas debido a la presencia de MWCNTs y GO en la interface, ver la Fig. 4.11d.

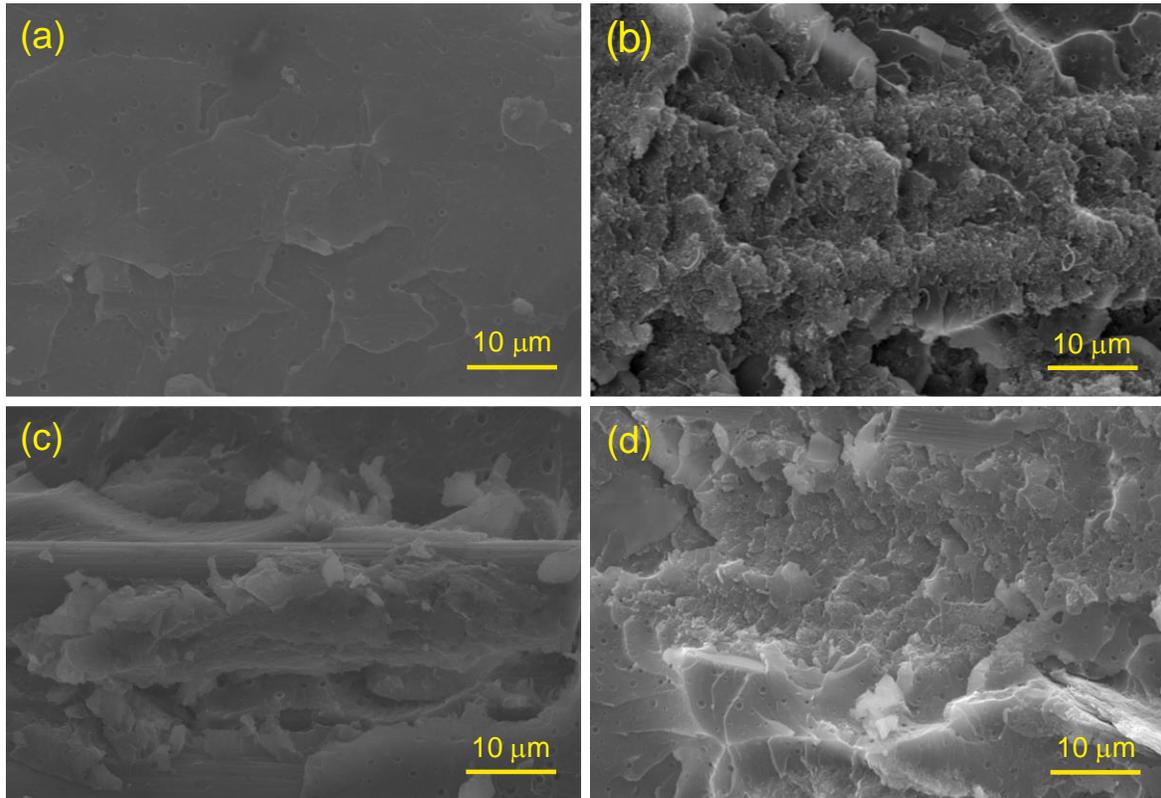


Figura 4.11. Imágenes SEM de superficies de fractura modo I de laminados con y sin nanoestructuras de carbono. (a) Referencia, (b) MWCNTs, (c) GO, (d) híbridos.

Sin embargo, la presencia de GO desempeña un papel importante en el aumento de la tenacidad a la fractura modo I como resultado de una buena interacción con la matriz epóxica. Esta observación indica que la incorporación del híbrido de MWCNT/GO en laminados proporcionan una mejor resistencia a la delaminación y como resultado un mayor incremento en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I.

La Fig. 4.12 muestra imágenes SEM de las superficies de fractura de especímenes PC con y sin nanoestructuras de carbono. En la micrografía SEM (Fig. 4.12a) se observa una superficie relativamente lisa y marcas típicas de corte de cizallamiento producidas por la prueba de fractura modo II ante una carga transversal dominante. En la Fig. 4.12b, la imagen SEM muestra claramente que la incorporación de MWCNTs en los laminados influye en la morfología de la superficie. Se observa un patrón superficial en corte y una morfología superficial más rugosa. En comparación con la superficie de especímenes de referencia, la superficie de fractura de los laminados modificados con GO (Fig. 4.12c) muestra la existencia de fragmentos de resina alrededor de las fibras.

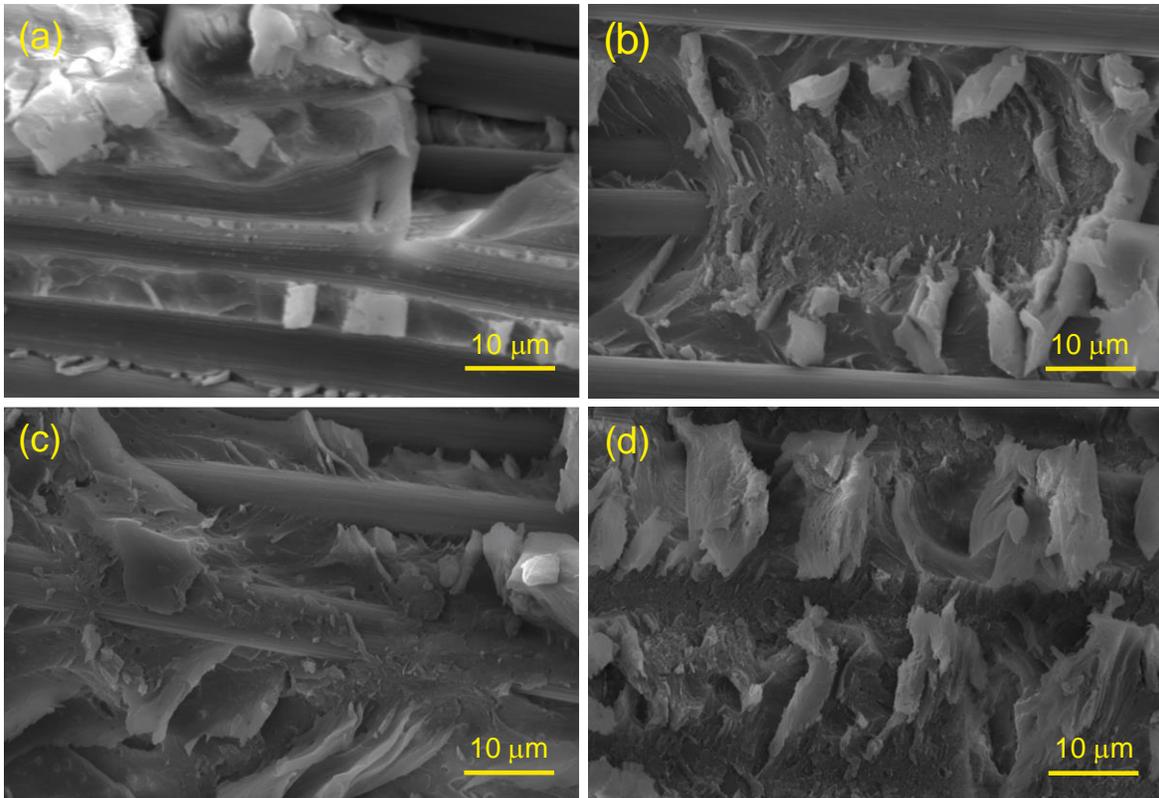


Figura 4.12. Imágenes SEM de superficies de fractura modo II de laminados con y sin nanoestructuras de carbono. (a) Referencia, (b) MWCNTs, (c) GO, (d) híbridos.

Además, las láminas de GO se injertan en algunas zonas de las fibras con una alta rugosidad superficial, lo que indica que la presencia de GO promueve una buena adhesión entre las fibras de carbono y la matriz polimérica. Además de esto, las superficies de fractura de laminados con MWCNTs y GO (Figs. 4.12b y c) muestran algunas fibras de carbono expuestas en comparación con la superficie de las fractura de laminados con MWCNT/GO sugiriendo que la grieta se propaga por una mezcla de fallas de tipo interfacial y cohesiva. La Fig. 4.12d muestra una micrografía SEM de la superficie de fractura de laminados con híbridos de MWCNT/GO. La morfología de la superficie es relativamente más rugosa y con mayores marcas de cizallamiento. Las superficies de fractura de laminados con MWCNTs y MWCNT/GO (Figs. 4.12b y d) comparten algunas similitudes en términos de su morfología superficial. Esto sugiere que el híbrido MWCNT/GO crea una mejor adhesión interfacial como resultado de las arquitecturas 3-D formadas a partir de los MWCNT y las nanoláminas de GO que contienen grupos funcionales oxigenados. Por lo tanto, los análisis SEM demuestran que el aumento en las propiedades mecánicas interlaminares de los laminados puede atribuirse a los mecanismos de endurecimiento producidos por la presencia de los MWCNTs y GO en la interface de los compuestos laminados.

4.5 Conclusiones

Se incorporó una combinación híbrida de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y óxido de grafeno (GO) en compuestos laminados fabricados de pre-impregnados de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica como una estrategia para mejorar su tenacidad a la fractura interlaminar modo I (G_{IC}), modo II (G_{IIC}) y resistencia a cortante interlaminar (ILSS).

Los análisis de espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier muestran que las láminas de GO contienen una importante cantidad de grupos funcionales oxigenados en sus superficies en comparación con los MWCNTs debido al proceso de síntesis, lo que resulta en una mejor interacción con la matriz epóxica. Los resultados de la pruebas mecánicas interlaminares indicaron que la G_{IC} y G_{IIC} , así como la ILSS para un compuesto laminado con MWCNTs y GO, pueden ser ligeramente mejorados en comparación con los especímenes de referencia, sin embargo, cuando la combinación híbrida de MWCNTs y GO se utiliza como refuerzo interlaminar del laminado, se puede obtener una mejora significativa. La G_{IC} y G_{IIC} aumentan un 17% y un 14% para los laminados compuestos con la incorporación de 0.25% en peso de contenido híbrido de MWCNT/GO. La ILSS presentó una mejora del 5% en laminados con la adición de híbridos de MWCNT/GO. Las observaciones por microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura de los especímenes modo I y modo II mostraron que la presencia de MWCNTs y GO cambia la morfología superficial de los laminados desde una superficie relativamente lisa a una superficie rugosa con mecanismos de daño donde las nanoestructuras de carbono forman puentes y fragmentaciones desde la matriz propiciando un incremento en la resistencia contra la delaminación. Estos resultados confirman la existencia de un efecto sinérgico de propiedades mecánicas entre MWCNTs y GO, lo cual podría ser una manera efectiva para mejorar la resistencia a la fractura interlaminar de laminados fabricados a base de pre-impregnados de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica.

Capítulo 5

Efecto del envejecimiento de agua de mar en la tenacidad a la fractura interlaminar de compuestos laminados modificados con nanoestructuras de carbono

5.1 Introducción

El uso de materiales compuestos laminados en aplicaciones marinas ha ido incrementando en los últimos años debido a su alta resistencia, rigidez y bajo peso [81]. Sin embargo, cuando los materiales compuestos laminados son expuestos a ambientes marinos, son propensos a sufrir degradación y por tanto afectan su desempeño mecánico [81]. Aunque muchas investigaciones han sido enfocadas en el estudio de los efectos de los ambientes marinos en las propiedades mecánicas de compuestos laminados [81], muy pocos han sido orientados en el estudio de la degradación de propiedades mecánicas en compuestos laminados con nanoestructuras de carbono. En este sentido, Wang *et al.* [85] investigaron cómo los nanotubos de carbono (CNTs) pueden influir en la absorción de humedad de los polímeros reforzados con fibras de carbono (CFRPs) y descubrieron que la incorporación de CNTs en compuestos aumenta su absorción de humedad. También se ha documentado un comportamiento similar de absorción de humedad en compuesto de fibra de vidrio/MWCNT/epóxica [86]. Por el contrario, Garg *et al.* [87] reportaron que los compuestos de

fibra de vidrio/epóxica modificados con CNT y expuestos al agua de mar conducen a una disminución significativa en la absorción de humedad debido a su hidrofobicidad y sus excelentes propiedades barrera. Otros estudios han demostrado que los nanotubos de carbono no solo pueden aumentar la absorción de humedad en los compuestos debido a la presencia de grupos hidrofílicos en los CNTs, sino también pueden evitar la absorción de humedad mediante la generación de barreras e inclusión en el volumen libre de la red polimérica [88,89]. Muy recientemente, se ha demostrado que los nanomateriales de carbono como los MWCNTs, negro de humo y nanoplaquetas de grafeno incorporados en forma separada pueden mejorar las propiedades de fractura interlaminar de los compuestos laminados en condiciones secas [130], hasta la fecha no se ha reportado el uso de una combinación híbrida de MWCNTs y óxido de grafeno reducido (RGO) como refuerzo interlaminar de laminados compuestos pre-impregnados expuestos al envejecimiento del agua de mar.

Así, en este capítulo se reporta el estudio del efecto del envejecimiento del agua de mar en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I (G_{IC}) y modo II (G_{IIC}) de compuestos laminados modificados con nanoestructuras de carbono. Los compuestos consistieron de pre-impregnados de fibra de carbono/resina epóxica fabricados en autoclave con una deposición previa de MWCNTs, RGO y combinación híbrida de MWCNT/RGO en su interface central mediante el uso de la técnica de recubrimiento por atomización. Las pruebas de fractura modo I y modo II se realizaron utilizando la viga en voladizo doble (DCB) y flexión con grieta en el borde (ENF). Para medir la absorción de humedad, las muestras DCB y ENF se sumergieron en agua de mar durante 1320 h a 70 °C. Finalmente, se empleó un microscopio electrónico de barrido para analizar la morfología de la superficie de fractura de las muestras DCB y ENF ensayadas antes y después de su inmersión en agua de mar.

5.2 Materiales

En este trabajo se emplearon dos tipos de nanoestructuras de carbono: nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y óxido de grafeno reducido (RGO). Los MWCNTs poseen un diámetro medio exterior de 10-35 nm, una longitud de 1-10 μm y una pureza >90%, adquiridos de la compañía Sunnano (Nanchang, China). El RGO se preparó utilizando el método Hummers a partir de grafito cristalino (Electron Microscope Science n.º 70230) siguiendo el procedimiento reportado previamente en la referencia [125]. Se usaron pre-impregnados de fibra de carbono unidireccional/resina epóxica (DA 409U / G35-150) para fabricar los compuestos laminados. Para la técnica de recubrimiento por atomización se utilizó etanol de la marca J.T. Baker.

5.3 Métodos

5.3.1 Caracterización de nanotubos de carbono y óxido de grafeno reducido

El análisis de las características estructurales de las nanoestructuras de carbono y los pre-impregnados de fibra de carbono/epóxica por espectroscopia Raman se realizó en un espectrómetro Horiba Xplora Raman equipado con una luz láser incidente de 532 nm de longitud de onda. Esta técnica también se usó para identificar la presencia de MWCNTs, RGO e híbridos MWCNT/RGO depositados en los preregs.

5.3.2 Manufactura de compuestos laminados con nanoestructuras de carbono

Los compuestos laminados de fibra de carbono unidireccional/resina epóxica se fabricaron en autoclave utilizando pre-impregnados con MWCNT y/o RGO depositados en la interface central mediante recubrimiento por atomización, siguiendo el procedimiento esquematizado en la Fig. 5.1.

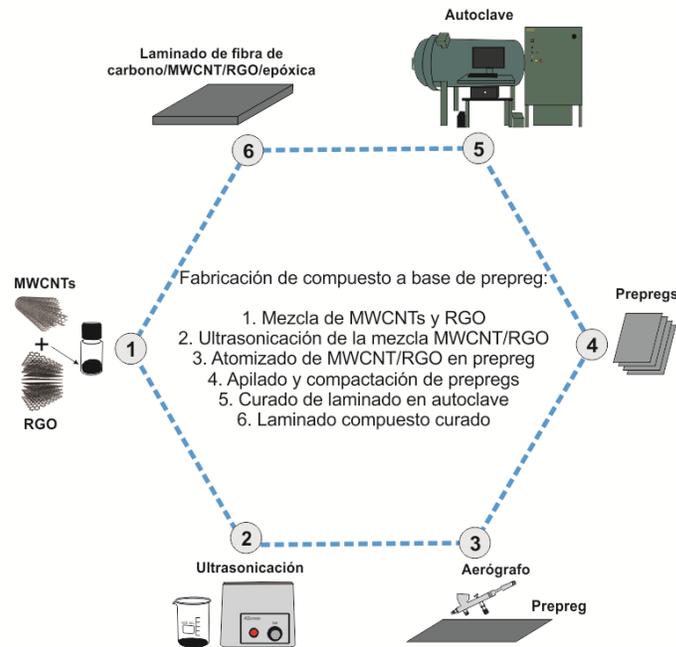


Figura 5.1. Esquema de la manufactura de compuestos laminados a base de preregs con la adición de nanoestructuras de carbono.

Los nanomateriales de carbono se incorporaron sobre la superficie de los preregs para lograr un contenido total de peso de 0.25% con respecto al peso de una lámina de prereg. Este contenido relativamente bajo de nanomaterial se seleccionó debido al hecho de que a esta concentración se

puede lograr una mejora significativa en la tenacidad a la fractura de nanocompuestos de resina epóxica y polímeros reforzados con fibras. Para la combinación híbrida de MWCNT/RGO, una proporción de mezcla de 1:2 se usó manteniendo el contenido en peso de nanomaterial a un 0.25%. El curado de los laminados compuestos se realizó en autoclave siguiendo el ciclo de curado descrito en nuestro trabajo previo [131]. Después del curado, los compuestos laminados se cortaron usando una sierra de diamante para obtener las dimensiones finales para las muestras DCB y ENF. En total, se prepararon 80 muestras, cinco para cada condición (seca y húmeda) y prueba de fractura (DCB y ENF).

5.3.3 Prueba de envejecimiento acelerado en agua de mar

Con el fin de medir el contenido de absorción de humedad de las muestras de fractura, los especímenes DCB y ENF se secaron en un horno de convección durante 24 horas a ~ 70 °C. Todas las muestras se colocaron en un desecador durante 24 horas y luego se sumergieron en agua de mar artificial durante 1320 h a 70 °C usando un baño termostático (Cole-Parmer), ver Fig. 5.2.



Figura 5.2. Fotografía del baño termostático usado para la inmersión de especímenes de fractura modo I y modo II en agua de mar.

La temperatura del agua de mar se seleccionó considerando un valor inferior al 80% de la temperatura de transición vítrea del compuesto laminado [132,133]. El agua de mar artificial tuvo un contenido de salinidad de aproximadamente 3.52% y un pH de 6.8, simulando el agua de mar del Golfo de México. A intervalos de tiempo regulares, las muestras DCB y ENF se retiraron del recipiente de agua de mar, se secaron con papel absorbente y luego se pesaron en una balanza analítica Mettler Toledo (AG204) con una precisión de 0.1 mg. El contenido de absorción de humedad (M_t) de la muestra se calculó mediante,

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (5.1)$$

donde W_0 es el peso de la muestra seca en el momento inicial (antes de la inmersión) y W_t es el peso de la muestra húmeda a intervalos de tiempo específicos.

5.3.4 Ensayos de fractura interlaminar modo I y modo II

Para determinar la tenacidad a la fractura interlaminar modo I (G_{IC}) se llevaron a cabo ensayos DCB de compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono de acuerdo a la norma ASTM D5528 [103]. Las dimensiones de la muestra DCB fueron de 138 mm de longitud, 25.4 mm de ancho y 3.5 mm de espesor con una longitud inicial de grieta de 38 mm creada por una película de Teflón de 12.7 μm de espesor. Las pruebas de fractura modo I se realizaron a temperatura ambiente utilizando una máquina de prueba electromecánica MTS insight® equipada con una celda de carga de 10 kN como se muestra en la Fig. 5.3.



Figura 5.3. Fotografías de un espécimen DCB tomadas durante la prueba de fractura modo I.

La prueba se realizó a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1 mm/min en modo de control de desplazamiento. Tanto el valor inicial (G_{IC_ini}) como de propagación (G_{IC_prop}) para la tenacidad a la fractura modo I se obtuvieron utilizando la teoría de viga modificada.

La tenacidad a la fractura interlaminar modo II (G_{IIC}) de los compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono se determinó mediante pruebas ENF de acuerdo a la norma ASTM D7905 [104]. Las dimensiones de la muestra ENF fueron de 165 mm de longitud, 25.4 mm de espesor, 3.5 mm de espesor y una longitud de grieta inicial de 30 mm. Las muestras ENF se ensayaron usando una fijación de prueba de flexión a tres puntos con una longitud entre apoyos de 100 mm. Las pruebas ENF se realizaron bajo control de desplazamiento a una velocidad de desplazamiento de cabezal de 0.5 mm/min usando una máquina de pruebas mecánicas Instron 8872 equipada con una celda de carga de 10 kN como se muestra en la Fig. 5.4.

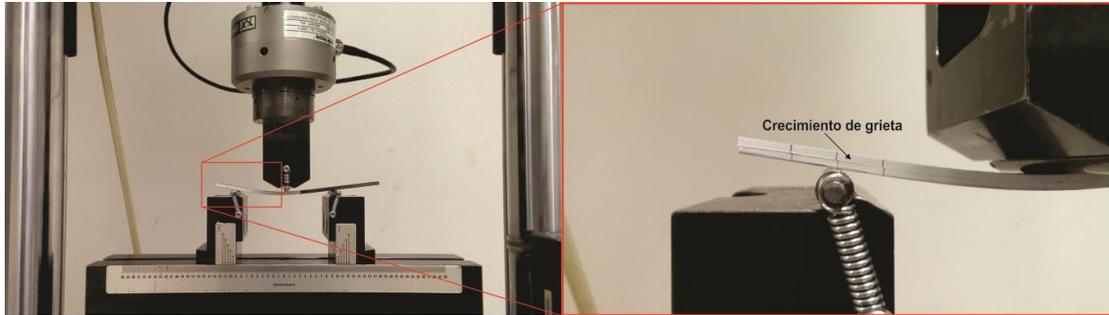


Figura 5.4. Fotografías de un espécimen ENF tomadas durante la prueba de fractura modo II.

Se calcularon dos valores de G_{IIC} para la misma muestra, uno sin pre-grieta (NPC) y otro con un espécimen de prueba con pre-grieta (PC), lo cual dio como resultado la medición de la tenacidad a la fractura interlaminar modo II inicial (G_{IIC_NPC}) y de propagación (G_{IIC_PC}). La reducción de datos experimentales empleada para las pruebas DCB y ENF se detalla en la sección 2.3.2 y 2.3.3 del capítulo 2, respectivamente.

5.3.5 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de la superficie de fractura de las muestras DCB y ENF en condiciones secas y húmedas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio JEOL JSM-6610LV operado a un voltaje de 15 kV. Cada superficie de fractura se recubrió con una capa delgada de oro por pulverización catódica antes del análisis. Las imágenes SEM se tomaron a un aumento de 5000x cerca del crecimiento inicial de la delaminación de las muestras ensayadas.

5.4 Resultados

5.4.1 Caracterización de nanoestructuras de carbono

Los espectros Raman de los MWCNTs y RGO antes y después de su deposición (pregreg-MWCNT, pregreg-RGO y pregreg-híbridos) sobre láminas de pre-impregnados de fibra de carbono/resina epóxica se muestran en la Fig. 5.5. En esta figura, se observan tres señales distintivas principales correspondientes a las bandas D, G y D' situadas a $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$, 1570 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , respectivamente. Como se muestra en la literatura, la banda D se asigna a la densidad de defectos estructurales y carbono amorfo en la muestra debido al modo de respiración fuera del plano de los átomos sp^2 , la banda G corresponde al fonón E_{2g} de los átomos de carbono sp^2 y la banda D' es una característica de Raman inducida por defectos [107,127,134]. Además de estas bandas, se pueden identificar tres bandas más (2D, D + G y 2D') a $2500\text{ cm}^{-1} < \text{desplazamiento Raman} < 3500\text{ cm}^{-1}$. La D + G (2875 cm^{-1}) es una banda de combinación que también está asociada a la concentración de

defectos y las bandas 2D y 2D' están relacionadas con una banda de segundo orden de las bandas D y D' [134], respectivamente.

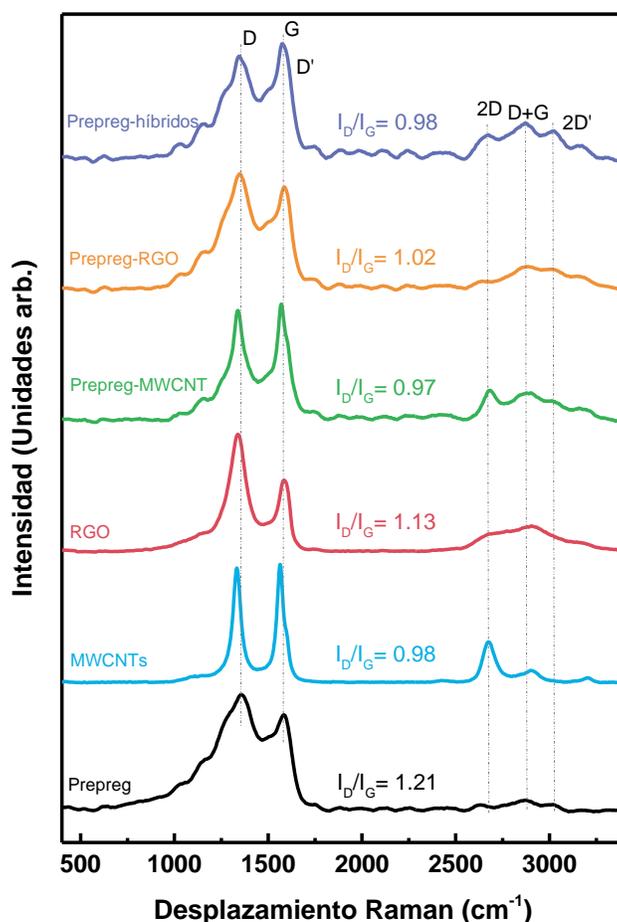


Figura 5.5. Espectros Raman de nanoestructuras de carbono antes y después de su incorporación en preregs de fibra de carbono/resina epóxica.

Esencialmente, la relación de intensidad (I_D/I_G) de la banda D con la banda G se puede usar para cuantificar la cantidad de desorden y defectos [127]. De acuerdo con esto, se encontró que los MWCNTs tienen una relación I_D/I_G de 0.98, mientras que la muestra de RGO tiene una relación I_D/I_G de 1.13, lo que indica que el RGO contiene un mayor grado de defectos estructurales en su red gráfitica debido a los grupos de oxígeno residuales en los planos basales y la formación de nuevos dominios gráfiticos de los grupos sp^2 . En el espectro del prepeg sin nanoestructuras de carbono, se observó que las bandas D y G son más anchas que el resto de las muestras, generando una relación I_D/I_G de 1.21. Además, el pico detectado a 1275 cm^{-1} corresponde al grupo epóxido que tiende a disminuir durante la reacción de curado [135]. Las relaciones I_D/I_G de prepeg de fibra de carbono/epóxica recubiertas con MWCNT y RGO se redujeron a valores de 0.97 y 1.02

respectivamente, ver la Fig. 5.5. Para la muestra híbrida MWCNT/RGO, la relación I_D/I_G fue similar en intensidad con los MWCNT pero diferente en anchura, como consecuencia de las interacciones de las cadenas poliméricas con las nanoestructuras de carbono [136,137]. De hecho, al comparar los espectros Raman de todos los nanomateriales de carbono después de su deposición sobre los preregs, se observaron variaciones en las posiciones, intensidades y anchuras de las bandas D y G en comparación con el prereg, lo que implica interacciones entre fibra de carbono/epóxica y los nanomateriales de carbono [136]. Por otro lado, hay un incremento importante en la intensidad de la banda D + G en los híbridos, lo que indica que la concentración de defectos es relativamente alto [134]. En el caso de las bandas 2D y 2D' para RGO y prereg-RGO, sus intensidades fueron pequeñas en comparación con el resto de las muestras, lo que sugiere que las láminas de grafeno tienen defectos significativos debido a su síntesis química [138]. Por lo tanto, los resultados de Raman confirman los cambios producidos en los preregs de fibra de carbono/epóxica debido a la presencia de nanomateriales de carbono en sus superficies, lo cual representa un buen indicador de las interacciones fisicoquímicas entre los nanomateriales de carbono y el pre-impregnado.

5.4.2 Absorción de humedad

La Fig. 5.6 presenta curvas del contenido de absorción de humedad (M_t) contra la raíz cuadrada del tiempo ($t^{1/2}$) de especímenes DCB (Fig. 5.6a) y ENF (Fig. 5.6b) con y sin nanomateriales de carbono después de 1320 h bajo inmersión en agua de mar a 70 °C.

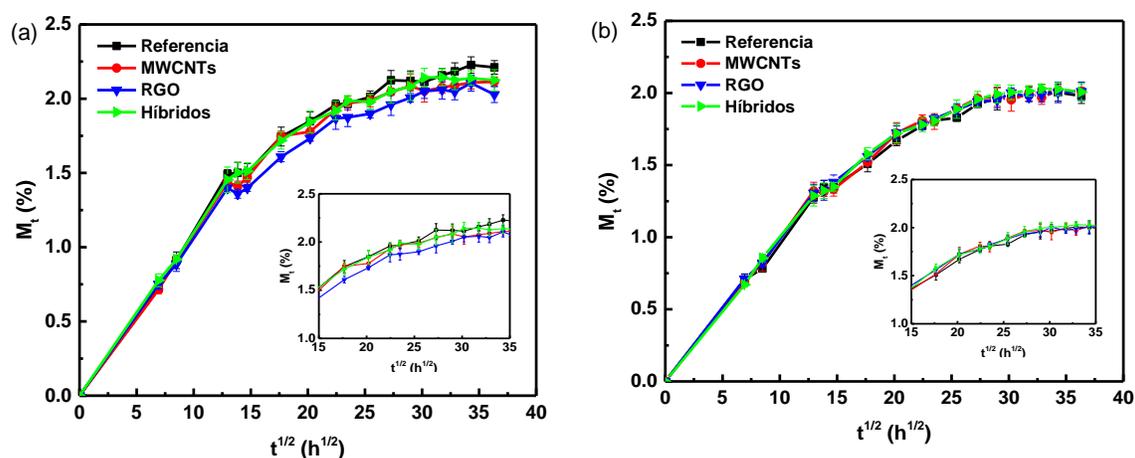


Figura 5.6. Contenido de absorción de humedad contra la raíz cuadrada del tiempo de compuestos laminados con y sin nanoestructuras de carbono. (a) Especímenes DCB, (b) especímenes ENF.

Se observa que todas las curvas en muestras DCB y ENF exhiben un comportamiento inicial lineal cuyo contenido de absorción de humedad aumenta linealmente en función de la raíz cuadrada del tiempo en la etapa inicial de inmersión seguida de un comportamiento no lineal antes de alcanzar

una región constante. Aproximadamente a $15 \text{ h}^{1/2}$ de exposición al agua de mar, las muestras DCB con y sin nanomateriales de carbono (Fig. 5.6a) mostraron un M_t promedio de $\sim 1.5\%$, mientras que para las muestras ENF (Fig. 5.6b) el contenido de absorción de humedad fue de $\sim 1.3\%$ por el mismo tiempo ($15 \text{ h}^{1/2}$), lo que indica un rápido aumento de M_t durante la primera etapa del envejecimiento en agua de mar. Este comportamiento se puede atribuir a las interacciones químicas entre las moléculas de agua y la matriz epóxica que tienen lugar cuando el agua de mar ingresa en los laminados compuestos [139,140]. Como se observa en la Fig. 5.6a, las muestras de referencia DCB (sin nanomateriales de carbono) absorbieron un contenido de humedad ligeramente más alto en comparación con aquellas que contienen nanomateriales de carbono. Por otro lado, las muestras DCB con RGO mostraron un M_t más bajo, mientras que las muestras con el híbrido MWCNT/RGO exhibieron una tendencia intermedia con respecto a todas las curvas. Para las muestras ENF con y sin nanomateriales de carbono (Fig. 5.6b), no se observaron diferencias significativas en sus valores de M_t durante el tiempo total de inmersión. Esta pequeña diferencia puede asociarse al hecho de que los nanomateriales de carbono solo se incorporaron en la interface central de los compuestos laminados y, por lo tanto, no mostraron cambios significativos en todas las curvas de absorción de humedad. Finalmente, los resultados mostraron que después de un tiempo de inmersión de $25 \text{ h}^{1/2}$, el contenido de absorción de humedad de las muestras DCB y ENF fue aproximadamente un 2% , y a partir de ese momento, las curvas alcanzaron un valor constante, ver Figs. 5.6a y b. Este valor es similar a lo reportado en la literatura sobre el contenido de absorción de humedad ($\sim 2\%$) en compuestos fabricados a base de prepregs de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica [141].

5.4.3 Tenacidad a la fractura interlaminar modo I

La Fig. 5.7 muestra curvas representativas de carga contra desplazamiento ($P-\delta$) de especímenes DCB en condición seca (Fig. 5.7a) y húmeda (Fig. 5.7b) preparadas a partir de laminados compuestos con y sin nanomateriales de carbono. Como se puede ver en la Figs. 5.7a y b, las curvas $P-\delta$ muestran una respuesta lineal inicial hasta alcanzar una carga crítica, lo que indica la propagación de grieta. Las curvas $P-\delta$ obtenidas de muestras DCB secas mostraron una propagación inestable de grieta (gran caída en la carga) seguida de una propagación de grieta estable (pequeña caída en la carga) como se muestra en la Fig. 5.7a, mientras que las curvas $P-\delta$ de especímenes DCB húmedos mostraron un inicio y propagación de grieta estable como resultado de la plastificación de la matriz epóxica (ver la Fig. 5.7b). Se observa en la Fig. 5.7a que la caída de la carga a $\delta = 5.7 \text{ mm}$ produce una reducción significativa de la carga crítica ($\sim 40\text{-}50\%$), lo que puede atribuirse a la capa gruesa de

resina producida en la proximidad del frente de la delaminación cerca de la película de Teflón, causando un comportamiento de crecimiento de grieta frágil e inestable. Sin embargo, posteriormente a este evento, la grieta propagó de manera estable como se observa claramente en la Fig. 5.7a.

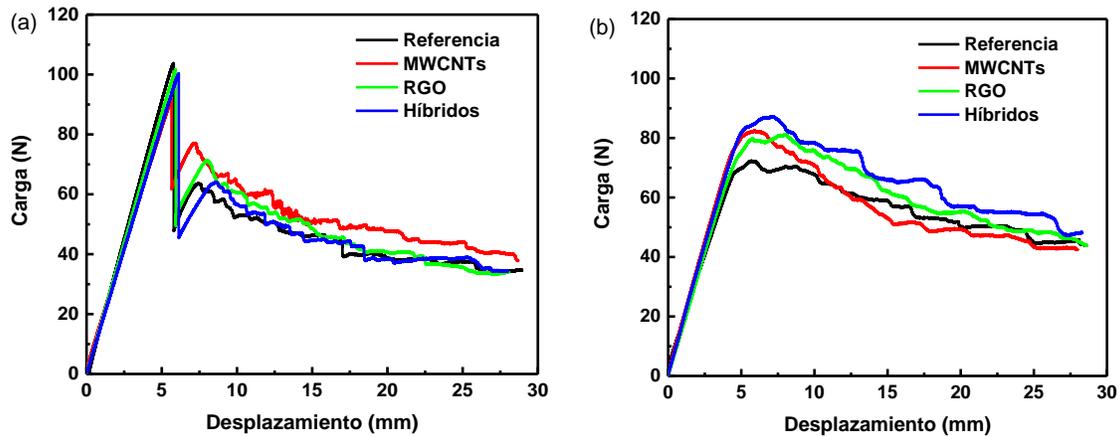


Figura 5.7. Curvas representativas carga contra desplazamiento de especímenes DCB con y sin nanoestructuras de carbono. (a) Condición seca, (b) condición húmeda.

Las cargas críticas más altas medidas en la región de propagación de grieta de las muestras DCB secas y húmedas corresponden a laminados compuestos que contienen MWCNTs e híbridos MWCNT/RGO, lo que sugiere que los nanomateriales de carbono mejoran la resistencia a la delaminación modo I, especialmente cuando se incorporan híbridos de MWCNT/RGO. La Fig. 5.8 muestra la tenacidad a la fractura interlaminar modo I inicial (G_{IC_ini}) y de propagación (G_{IC_prop}) de muestras DCB en condición seca y húmeda con y sin nanomateriales de carbono. Los valores G_{IC_ini} mostrados en la Fig. 5.8 se obtuvieron a partir de la longitud inicial de grieta ($a = 38$ mm) y los valores G_{IC_prop} se calcularon como el promedio de los valores G_{IC} correspondientes a una longitud de grieta de 43 mm a 88 mm. Además, en la Tabla 5.1 se resumen los valores promedio y las desviaciones estándar de la G_{IC} para todas las muestras DCB analizadas y su porcentaje de cambio con respecto al espécimen de referencia. En esta tabla, se observa que para las muestras DCB en condición seca, los valores G_{IC_ini} son más altos en comparación con los de la G_{IC_prop} , mientras que para el caso de las muestras DCB en condición húmeda los valores de G_{IC_ini} son más bajos con respecto a los de la G_{IC_prop} , en concordancia con las cargas críticas. Además, como se muestra en la Fig. 5.8 y la Tabla 5.1, los valores promedio de G_{IC_ini} de muestras DCB húmedas son menores en comparación con los valores G_{IC_ini} promedio de las muestras secas, lo que demuestra que la degradación de la matriz debido al envejecimiento del agua de mar disminuye la resistencia a la delaminación inicial.

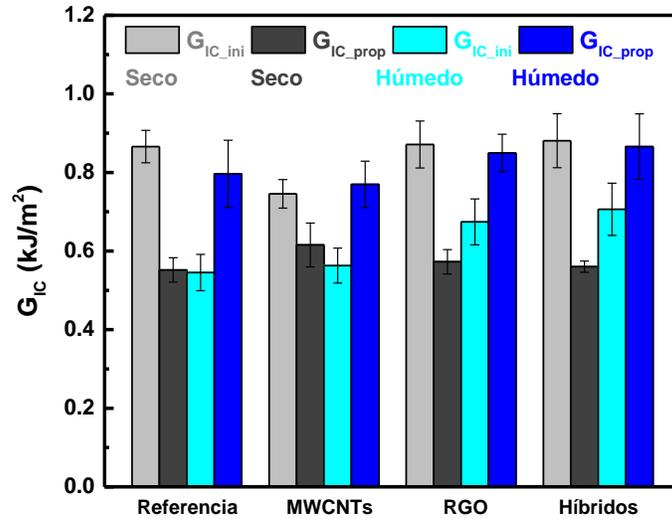


Figura 5.8. Tenacidad a la fractura interlaminar modo I de especímenes DCB secos y húmedos con y sin nanoestructuras de carbono.

También se observa que los valores promedio G_{IC_prop} de las muestras DCB húmedas son más altas que las de la G_{IC_prop} para las muestras secas. Esto significa que la absorción de humedad causa plastificación y aumenta la ductilidad de la matriz en las regiones interlaminares de los laminados compuestos como se informó en [142,143]. Asimismo, se observaron diferencias significativas en el valor de G_{IC_ini} y G_{IC_prop} de los laminados debido a la adición de nanomateriales de carbono en su interface central.

Tabla 5.1. Promedio y desviación estándar de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de especímenes DCB en condición seca y húmeda.

Material	Condición	G_{IC_ini} (kJ/m ²)	Cambio (%)	G_{IC_prop} (kJ/m ²)	Cambio (%)
Referencia	Seco	0.86 ± 0.04	-	0.55 ± 0.03	-
	Húmedo	0.54 ± 0.04	-37	0.79 ± 0.08	44
MWCNTs	Seco	0.74 ± 0.03	-14	0.61 ± 0.05	11
	Húmedo	0.56 ± 0.04	-35	0.76 ± 0.05	39
RGO	Seco	0.87 ± 0.05	1	0.57 ± 0.03	3
	Húmedo	0.67 ± 0.05	-22	0.84 ± 0.04	53
Híbridos	Seco	0.88 ± 0.06	1	0.56 ± 0.01	1
	Húmedo	0.70 ± 0.06	-18	0.86 ± 0.08	57

En el caso de muestras DCB húmedas con nanomateriales de carbono, los valores G_{IC_ini} se reducen significativamente, aunque la presencia de nanomateriales de carbono ayuda a reducir este efecto negativo, especialmente cuando se usan híbridos MWCNT/RGO (Fig. 5.8). Con la incorporación de MWCNTs, RGO e híbridos MWCNT/RGO para los mismos tipos de especímenes y después de la inmersión en agua de mar, los valores promedio de G_{IC_prop} aumentan en un 39%, 53% y 57% respectivamente con respecto al material de referencia como se muestra en Tabla 5.1. Además, las

muestras húmedas con híbridos MWCNT/RGO mostraron un incremento de 9% en comparación con el laminado de referencia envejecido en agua de mar, lo que sugiere que el híbrido MWCNT/RGO en laminados compuestos aumenta la resistencia a la propagación de la delaminación.

5.4.4 Tenacidad a la fractura interlaminar modo II

En la Fig. 5.9 presenta los resultados de las curvas $P-\delta$ para especímenes ENF NPC (Fig. 5.9a) y PC (Fig. 5.9b) con y sin nanoestructuras de carbono.

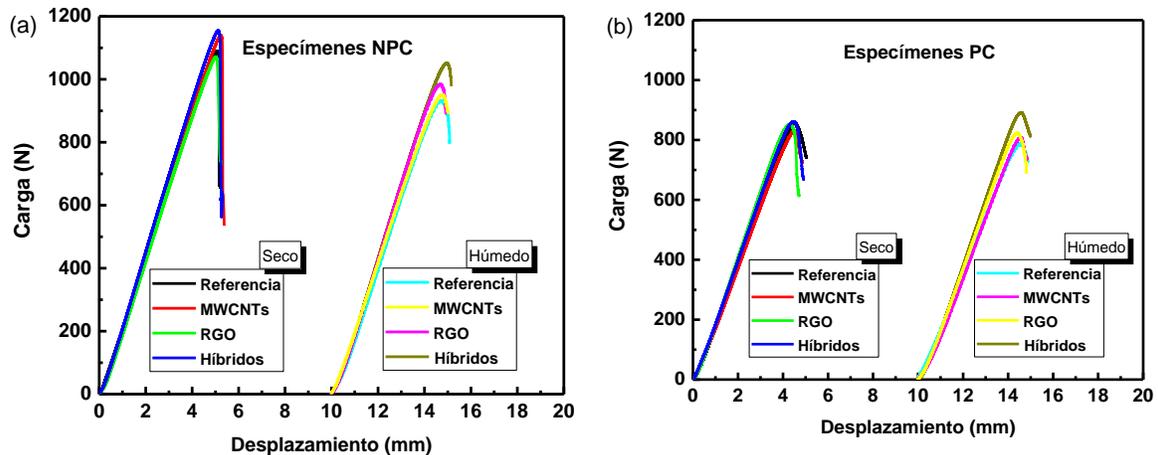


Figura 5.9. Curvas representativas carga contra desplazamiento de especímenes ENF secos y húmedos con y sin nanoestructuras de carbono. (a) NPC, (b) PC.

Para su comparación, cada figura incluye las respuestas $P-\delta$ representativas de las muestras ENF en condición seca y las muestras después del envejecimiento en agua de mar. En general, la carga aumenta siguiendo una tendencia lineal hasta alcanzar un valor crítico que corresponde al inicio de la propagación de la grieta, ver Fig. 5.9. Para las muestras ENF secas (NPC), una vez que se alcanza el valor de la carga crítica, la carga disminuye considerablemente un 40% (Fig. 5.9a) indicando una propagación de grieta inestable. Para las muestras húmedas ENF (NPC), la carga disminuye ligeramente después de alcanzar la carga crítica y la grieta se propaga de manera estable debido a un aumento en la ductilidad de la matriz [144]. Para el caso de las muestras ENF PC, se observó una propagación de grieta estable en condiciones secas y húmedas. Se observa que los especímenes PC secos y húmedos muestran una disminución en su carga crítica con respecto a los especímenes NPC. Esto se debe al uso de la misma muestra de prueba con una nueva (aguda) grieta generada después de realizar la prueba de fractura NPC. Como se ve en las Figs. 5.9a y b, al comparar las cargas críticas de todas las muestras, las muestras NPC y PC con híbridos MWCNT/RGO exhiben una carga crítica mayor tanto en condiciones secas como húmedas.

La Fig. 5.10 muestra los resultados de la G_{IC_NPC} y G_{IC_PC} de las muestras ENF con y sin nanoestructuras de carbono (MWCNT, RGO e híbridos MWCNT/RGO).

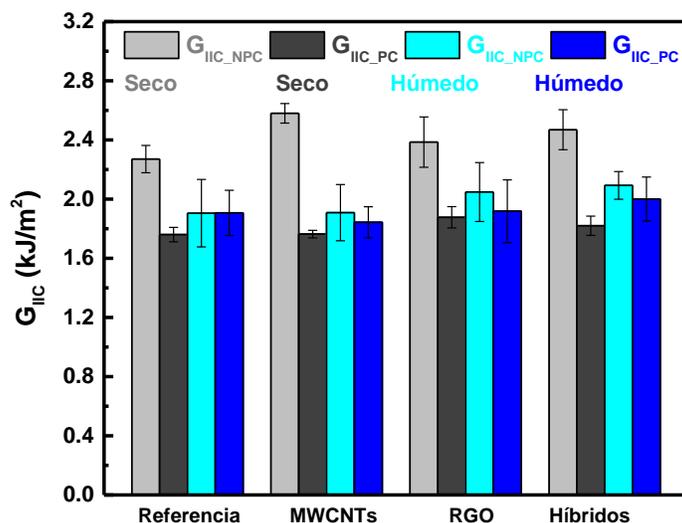


Figura 5.10. Tenacidad a la fractura interlaminar modo II de especímenes ENF secos y húmedos con y sin nanoestructuras de carbono.

Para su comparación, la figura también incluye los resultados de la G_{IC_NPC} y G_{IC_PC} de los especímenes ENF sometidos al envejecimiento por agua de mar. Los valores promedio G_{IC_NPC} y G_{IC_PC} , las desviaciones estándar y sus cambios porcentuales se resumen en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Promedio y desviación estándar de la tenacidad a la fractura interlaminar modo II de especímenes ENF en condición seca y húmeda.

Material	Condición	G_{IC_NPC} (kJ/m²)	Cambio (%)	G_{IC_PC} (kJ/m²)	Cambio (%)
Referencia	Seca	2.27 ± 0.09	-	1.76 ± 0.04	-
	Húmeda	1.90 ± 0.22	-16	1.90 ± 0.15	7
MWCNTs	Seca	2.58 ± 0.06	13	1.76 ± 0.02	0
	Húmeda	1.90 ± 0.18	-15	1.84 ± 0.10	4
RGO	Seca	2.53 ± 0.04	11	1.77 ± 0.05	1
	Húmeda	2.04 ± 0.19	-9	1.91 ± 0.21	8
Híbridos	Seca	2.46 ± 0.13	8	1.87 ± 0.14	6
	Húmeda	2.09 ± 0.09	-7	2.00 ± 0.14	13

En general, para todas las muestras ENF ensayadas los valores G_{IC_NPC} son mucho más altos (~20-30%) que los valores G_{IC_PC} lo cual están en concordancia con las cargas críticas obtenidas en los especímenes NPC y PC. Estas variaciones entre los valores G_{IC_NPC} y G_{IC_PC} pueden asociarse con la energía adicional requerida para propagar la capa gruesa de resina localizada en la punta de grieta de la muestra NPC en comparación con la grieta aguda en una muestra PC. Este comportamiento es similar a la delaminación en modo II de laminados compuestos basados en prepreps de fibra de

carbono unidireccional/resina epóxica previamente reportado [105]. De acuerdo a la Tabla 5.2, las muestras ENF húmedas con híbridos MWCNT/RGO lograron un G_{IC_PC} más alto (~13%) comparado con la muestra ENF de referencia en condición seca. Este resultado está en concordancia con el valor de la carga crítica obtenida en especímenes PC envejecidos en agua de mar, lo que provoca un aumento de la ductilidad de la matriz debido a la absorción de humedad. Además, se observa que la G_{IC_PC} de especímenes húmedos con MWCNTs y RGO también mejora (4% y 8%). Específicamente, en la Tabla 5.2 se puede observar una reducción significativa de los valores de G_{IC_NPC} para especímenes ENF húmedos, en concordancia con los valores G_{IC_ini} discutidos previamente. Sin embargo, esta reducción tiende a ser menor con la presencia de las nanoestructuras de carbono en los compuestos laminados. A partir de la Fig. 5.10 y Tabla 5.2, se observa que la incorporación de nanomateriales de carbono en los compuestos laminados, tanto G_{IC_NPC} como G_{IC_PC} tienden a mejorarse, particularmente para laminados que contienen híbridos de MWCNT/RGO. Estos resultados indican que la combinación híbrida de MWCNTs y RGO juega un papel relevante en la tenacidad a la fractura interlaminar modo II de los compuestos laminados como resultado de su efecto sinérgico de propiedades mecánicas.

5.4.5 Análisis de superficie de fractura

La Fig. 5.11 muestra micrografías SEM de superficies de fractura modo I de muestras DCB en condición seca y húmeda con y sin nanoestructuras de carbono. La Fig. 5.11a muestra una superficie de fractura lisa típica en materiales de naturaleza frágil. En general, se observa que la superficie de las muestras de referencia es relativamente más lisa que la de las muestras con nanopartículas de carbono. Sin embargo, la Fig. 5.11b muestra que después de la inmersión en agua de mar, los laminados forman micro-cavidades en las superficies de fractura debido a los efectos de la degradación de la matriz por la entrada de agua de mar. En la Fig. 5.11c, la morfología de la superficie de fractura de las muestras modificadas con MWCNTs es más rugosa que las de las muestras de referencia, lo que evidencia el mecanismo causante del aumento en la tenacidad de la interface del laminado donde los MWCNTs están embebidos dentro de la matriz. Además, se observan mecanismos de falla tales como formación de “puentes”, desprendimiento y fragmentación de MWCNTs, lo cual concuerda con observaciones previas de superficies de fractura modo I en compuestos laminados a base de prepreps [43].

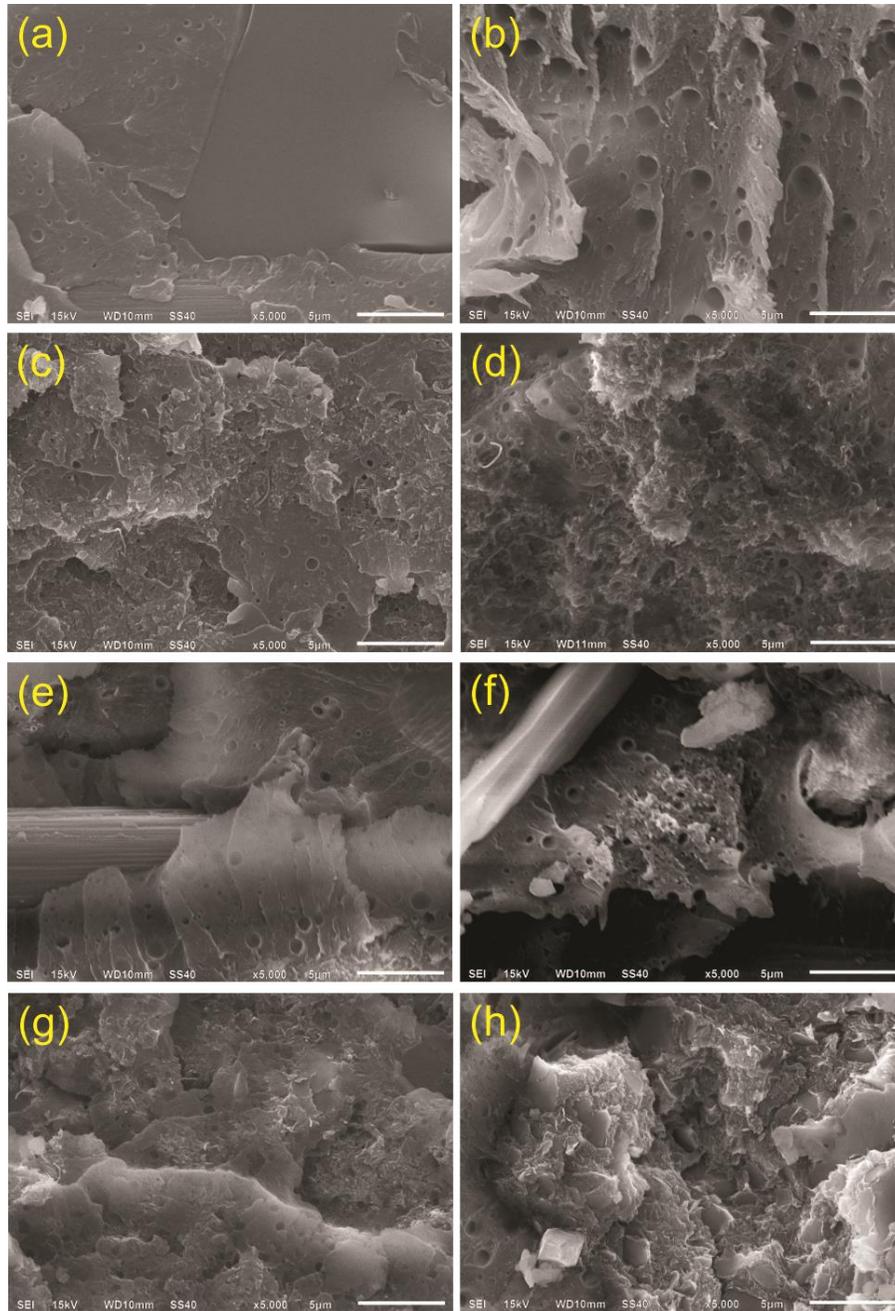


Figura 5.11. Imágenes SEM de superficies de fractura de especímenes DCB secos (izquierda) y húmedos (derecha). (a,b) Referencia, (c,d) MWCNTs, (e,f) RGO, (g,h) híbridos.

La imagen SEM de la superficie de fractura de muestras con MWCNTs y en condición húmeda se presenta en la Fig. 5.11d. En esta figura se observa una cantidad importante de MWCNTs en zonas ricas de resina con la presencia de mecanismos de daño típicos para estos materiales. Las Figs. 5.11e y f, por otro lado, presentan imágenes SEM para muestras con RGO en condiciones secas y húmedas. Al analizar las superficies de fractura, se observa que el RGO queda parcialmente cubierto por la matriz con algunas fibras de carbono incrustadas en la matriz epóxica. En el caso de especímenes

que contienen híbridos MWCNT/RGO, la presencia de los híbridos en el compuesto laminado produjo superficies de fractura más ásperas en comparación con el resto de las muestras, como se muestra en la Figs. 5.11g y h. También se observó la formación de caminos tortuosos y una mayor rugosidad en la superficie de fractura de las muestras con híbridos de MWCNT/RGO en condición húmeda, lo que confirma el incremento de la G_{IC} en comparación con todos los especímenes DCB. El análisis de las superficies de fractura indica que la plastificación de la matriz epóxica provoca una disminución de $G_{IC_{ini}}$ y aumenta $G_{IC_{prop}}$ en los laminados después del envejecimiento en agua de mar. Sin embargo, la formación de estructuras híbridas entre MWCNT y RGO proporciona un efecto adicional en el incremento de la resistencia a la delaminación modo I en los laminados tanto en condiciones secas como húmedas.

La Fig. 5.12 muestra micrografías SEM de las superficies de fractura de muestras ENF en condición seca y húmeda sin (Figs. 5.12a y b) y con MWCNT (Figs. 5.12c y d), RGO (Figs. 5.12e y f) y MWCNT/RGO (Figs. 5.12g y h). A partir de estas figuras, se observa que todas las superficies de fractura exhiben las marcas típicas de corte de cizallamiento producidas por una carga transversal dominada bajo una fractura modo II. Además, se observa una mayor exposición de fibras de carbono en las superficies de fractura de las muestras ENF en comparación con las muestras después de la fractura modo I, lo que indica que la grieta propaga por un modo de falla interfacial. Las Figs. 5.12a y b compara las superficies de fractura de la muestra de referencia antes y después de la exposición al agua de mar. Se puede observar claramente una cantidad importante de fibras de carbono en ambas superficies, lo que sugiere que el compuesto falla en la interface fibra/matriz, probablemente debido a la degradación producida por del agua de mar. La elevada rugosidad observada en las superficies de fractura de las muestras con nanomateriales de carbono (Figs. 5.12c-h) en comparación con el material de referencia (Figs. 5.12a y b), evidencia que la presencia de nanomateriales de carbono ubicados en la región de la interface modifica en gran medida el mecanismo de falla del laminado. En particular, las muestras ENF con MWCNT (Figs. 5.12c y d) muestran una superficie más fragmentada con marcas de cizallamiento creadas por la energía adicional producida durante la delaminación modo II. Con la adición de RGO en los compuestos laminados, la superficie de fractura (Figs. 5.12e y f) evidencia la existencia de fragmentos de resina alrededor de las fibras de carbono. Además, se observa que los RGO depositados sobre las fibras de carbono producen una superficie más rugosa, ver la Fig. 5.12e. El hecho que la superficie de las fibras cubiertas con RGO sea más rugosa significa que la adhesión fibra/matriz los compuestos laminados es fuerte.

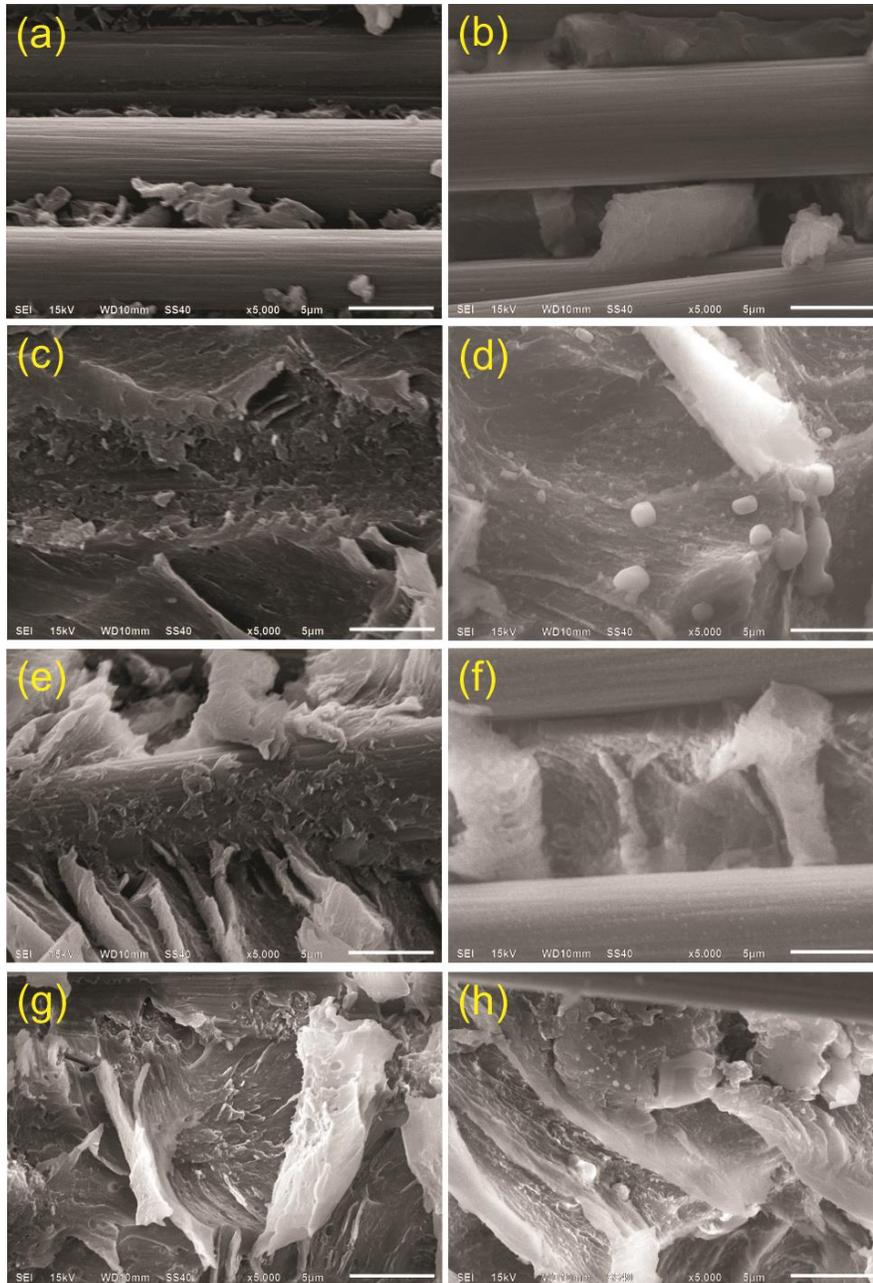


Figura 5.12. Imágenes SEM de superficies de fractura de especímenes ENF secos (izquierda) y húmedos (derecha). (a,b) Referencia, (c,d) MWCNTs, (e,f) RGO, (g,h) híbridos.

Para los compuestos laminados que contienen la combinación híbrida de MWCNT/RGO (Figs. 5.12g y h), las superficies de fractura muestran una matriz fragmentada y algunas áreas con exposición de fibras de carbono. Además, la morfología de la superficie es bastante rugosa con muchas marcas de cizallamiento. Esto se atribuye al hecho de que durante la evolución de la grieta, se genera una mezcla de fallas interfacial fibra/matriz y cohesivas. La mezcla híbrida de MWCNT/RGO produce una mejor adhesión interfacial fibra/matriz como resultado de la formación de estructuras 3D que

tienen lugar durante el proceso de sonicación, la cual cuando son incorporados en la interface del laminado son capaces de aumentar la resistencia a la delaminación modo II.

5.5 Conclusiones

En este capítulo se presentaron los resultados obtenidos sobre la influencia del envejecimiento del agua de mar en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I y modo II (G_{IC} y G_{IIC}) de laminados de fibra de carbono/resina epóxica reforzados con nanoestructuras de carbono. Los resultados de las pruebas de fractura de los modos I y II indicaron que el envejecimiento del agua de mar tiene un efecto positivo en la G_{IC} y G_{IIC} de los compuestos laminados. Con la adición de un contenido de 0.25% en peso de MWCNTs, RGO y MWCNT/RGO en su región central interlaminar de los compuestos laminados y después de la inmersión en agua de mar, la tenacidad a la fractura modo I aumenta un 39%, 53% y 57% respectivamente en comparación con los laminados sin nanoestructuras de carbono en condición seca. Los resultados también muestran que el uso de MWCNTs y RGO en una forma separada puede mejorar moderadamente la tenacidad a la fractura modo II (G_{IIC}) de los compuestos laminados (4% y 8%), sin embargo, con la adición de una combinación híbrida MWCNT/RGO la tenacidad a la fractura modo II aumenta en un 13%. El análisis mediante microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura de las muestras indican que la plastificación de la matriz epóxica debido al envejecimiento del agua de mar es la principal responsable de los incrementos en la G_{IC} y G_{IIC} de los compuestos laminados. Asimismo, se encontró que la incorporación de MWCNT, RGO y MWCNT/RGO en regiones interlaminares localizadas en la interface central de los laminados compuestos crea mecanismos de endurecimiento que juegan un papel importante en la mejora de la tenacidad a la fractura interlaminar. El efecto sinérgico de las propiedades de los MWCNT y RGO en su combinación híbrida proporciona una contribución positiva adicional en la tenacidad a la fractura interlaminar en modo I y modo II de los compuestos laminados antes y después del envejecimiento por agua de mar.

Capítulo 6

Monitoreo de deformación y detección de daño en compuestos laminados de fibra de vidrio/epóxica empleando nanotubos de carbono

6.1 Introducción

El uso combinado de materiales a diferentes escalas ha permitido la obtención de una clase importante de materiales conocidos como polímeros reforzados con fibras (FRPs, por sus siglas en inglés). Estos materiales se caracterizan por tener excelentes propiedades mecánicas específicas, de las cuales destacan su elevada resistencia y rigidez a bajo peso [145]. Estas características han incentivado el uso de los FRPs en una gran variedad de aplicaciones industriales como la aeroespacial, aeronáutica, automotriz, energía, entre otras [145]. Recientemente, los avances en la nanotecnología han demostrado que el uso de materiales a escala nanométrica pueden ser usados para mejorar las propiedades de los FRPs. Ejemplo de ello son los nanotubos de carbono (CNTs), los cuales poseen excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas así como también elevada razón de aspecto y área superficial [146]. Los CNTs pueden ser usados como refuerzo multifuncional en FRPs tanto para mejorar sus propiedades mecánicas como sus propiedades eléctricas y

sensoriales [99]. Una manera versátil y efectiva de incorporar CNTs en FRPs puede ser logrado utilizando la técnica de recubrimiento por atomización, la cual tiene la ventaja de poder ser escalado a nivel industrial. Recientes estudios reportados por nuestro grupo de trabajo confirman que la técnica de recubrimiento por atomización es una estrategia efectiva para incorporar CNTs en compuestos laminados a base de pre-impregnados y mejorar sus propiedades mecánicas interlaminares [131]. Una de las propiedades de reciente estudio en los FRPs modificados con CNTs es la piezorresistividad. La piezorresistividad puede ser definida como el cambio producido en la resistencia eléctrica de un material cuando éste es mecánicamente deformado. Aunque las propiedades piezorresistivas de compuestos laminados modificados con CNTs han sido reportadas en la literatura [90,91], muy pocos trabajos han sido publicados sobre la respuesta piezorresistiva de FRPs con CNTs ante carga a flexión, siendo ésta un tipo de carga más común en las estructuras comparado con cargas de tensión o compresión en condiciones puras. Por ejemplo, Pinto *et al.* desarrollaron un sensor hecho de una película polimérica de CNTs con la capacidad de auto-monitorear y detectar daño en FRPs ante carga a flexión monotónica y cíclica [92]. Por otro lado, Alexopoulos *et al.* [94] embebieron fibras con CNTs en FRPs con el fin de monitorear su daño. Estos autores encontraron que el daño en los FRPs puede ser detectado y monitoreado debido al cambio de resistencia eléctrica de las fibras embebidas ante cargas a tensión y flexión. Muy recientemente, Aly *et al.* [95] estudiaron el uso de películas poliméricas con CNTs embebidas dentro de FRPs para monitorear su deformación y daño ante carga a flexión monotónica y dinámica. Sin embargo, trabajos sobre el uso de la técnica de recubrimiento por atomización para la fabricación de materiales compuestos laminados multiescala y el estudio de sus capacidades piezorresistivas ante carga a flexión aún no han sido reportados.

Por lo tanto, este capítulo presenta el estudio de la respuesta piezorresistiva de un material compuesto multiescala ante carga a flexión monotónica y cíclica. Para tal fin, capas de fibras de vidrio fueron atomizadas con nanotubos de carbono de pared múltiple y luego inyectadas con resina epóxica mediante la técnica de infusión de resina asistida por vacío. Luego, especímenes en geometría de viga fueron electromecánicamente caracterizadas mediante ensayos de flexión a tres puntos y mediciones de resistencia eléctrica. Finalmente, las superficies de fractura de los diferentes especímenes ensayados fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido.

6.2 Materiales

Para este estudio se emplearon nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Los MWCNTs fueron comprados de la compañía Sunnano (China). De acuerdo al proveedor, los MWCNTs cuentan con un diámetro exterior promedio, longitud y pureza de 10-35 nm, 1-10 μm y $>90\%$, respectivamente. El material utilizado como matriz fue una resina epóxica (Epolam 5015). El material de refuerzo fue fibra de vidrio unidireccional con un peso específico de 2.59 g/cm^3 . Tanto la fibra como la resina epóxica fueron comprados en Axon (EUA). Para la técnica de recubrimiento por atomización se utilizó etanol y para el pegado de los electrodos a las muestras se usó pintura de plata de la marca Ted Pella (EUA).

6.3 Métodos

6.3.1 Fabricación de compuestos laminados multiescala

El compuesto laminado multiescala fue manufacturado usando el proceso de infusión de resina asistida por vacío, ver Fig. 6.1. Antes de la infusión de la resina, las capas de fibra de vidrio fueron recubiertas con la cantidad requerida de MWCNTs usando la técnica de recubrimiento por atomización. Como primer paso, los MWCNTs fueron pesados en una balanza analítica y luego mezclados en etanol.

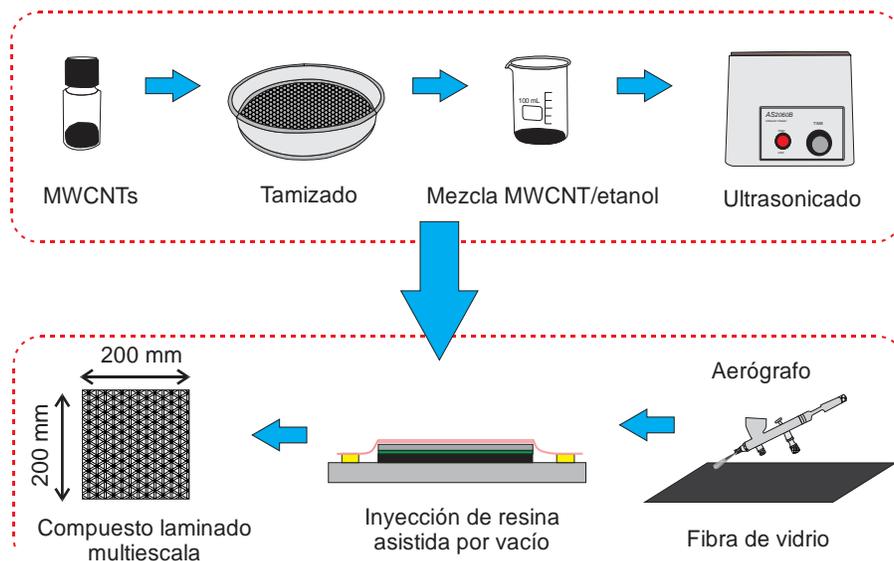


Figura 6.1. Esquema del proceso de manufactura de compuestos laminados multiescala.

Posteriormente, la mezcla MWCNT/etanol fue ultrasonificada durante 90 min para la reducción de los aglomerados de los CNTs. Después de ello, la mezcla fue atomizada en ambos lados de la capa de fibra de vidrio y luego secada a temperatura ambiente por 24 h. La resina epóxica fue preparada

mezclándola con el catalizador a una razón en peso de 100:30. Luego de realizar la inyección de la resina, el laminado fue curado a temperatura ambiente (24 °C) manteniendo una presión de vacío constante durante 24 h. El laminado curado fue cortado en especímenes de prueba usando corte por chorro de agua. Los especímenes para prueba de flexión fueron preparados de acuerdo a la norma ASTM D7264 [147]. Las dimensiones del espécimen de prueba a flexión en tres puntos fueron una longitud de 85 mm por 13 mm de ancho y 3.2 mm de espesor, como se muestra en la Fig. 6.2.

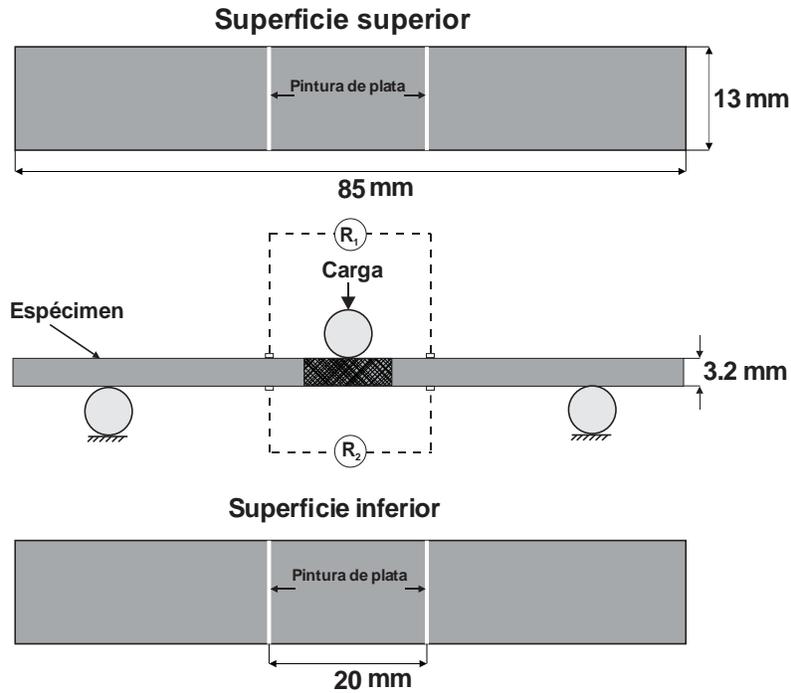


Figura 6.2. Esquema del espécimen tipo viga para prueba de flexión en tres puntos.

Para las mediciones de resistencia eléctrica, dos pares de alambres de cobre fueron adheridos en las superficies superior e inferior del espécimen usando pintura de plata eléctricamente conductora. Los electrodos se colocaron en la zona central de la muestra a una separación de 20 mm como se muestra en la Fig. 6.2.

6.3.2 Ensayo electromecánico

Las pruebas electromecánicas se realizaron ensayando especímenes tipo viga a flexión en tres puntos y registrando mediciones de resistencia eléctrica simultáneamente, como se muestra en la Fig. 6.3. El ensayo mecánico fue realizado en una máquina de pruebas mecánicas Instron (8872) equipada con una celda de carga de 10 kN. La longitud entre apoyos fue de 54 mm y tres

especímenes fueron ensayados para cada concentración de MWCNTs (0.25, 0.50, 0.75 y 1.00% en peso).

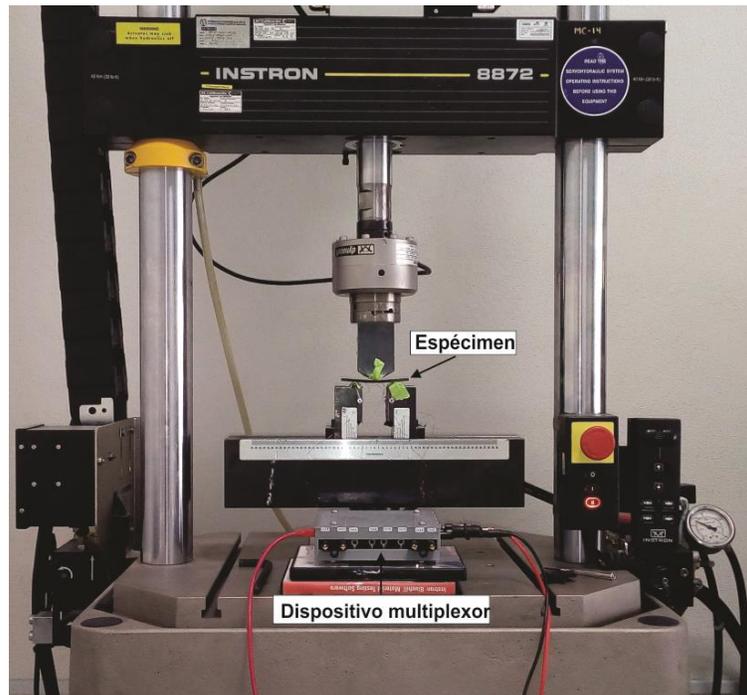


Figura 6.3. Fotografía del ensayo electromecánico de un espécimen ante carga a flexión.

El espécimen fue colocado en la fijación de prueba y luego se aplicó carga en la dirección vertical al espécimen a una velocidad de desplazamiento de cabezal de un 1 mm/min. Los valores de resistencia eléctrica fueron medidos en la superficie sometida a tensión (lado inferior) y en la superficie sometida a compresión (lado superior) de la viga usando un multímetro digital (Agilent 34401A). La medición simultánea de la resistencia eléctrica en los dos lados de la viga se obtuvo a través de un dispositivo multiplexor conectado al multímetro digital. Los valores de deformación a flexión fueron calculados por la siguiente ecuación [147].

$$\varepsilon = \frac{6\delta h}{L^2} \quad (6.1)$$

donde δ es la deflexión (obtenida del desplazamiento del cabezal de la máquina) en el centro de la viga, h es el espesor y L es la longitud entre apoyos del espécimen.

6.4 Resultados y discusión

6.4.1 Depósito de MWCNTs en fibras de vidrio

Con el objetivo de analizar la distribución de MWCNTs sobre la superficie de la fibras de vidrio después del proceso de atomización, muestras de fibra de vidrio unidireccional recubiertas con

MWCNTs fueron analizadas. La Fig. 6.4 muestra imágenes SEM de tejidos de fibra de vidrio con diferentes contenidos de MWCNTs a aumentos de 2500x (izquierda) y 10000x (derecha).

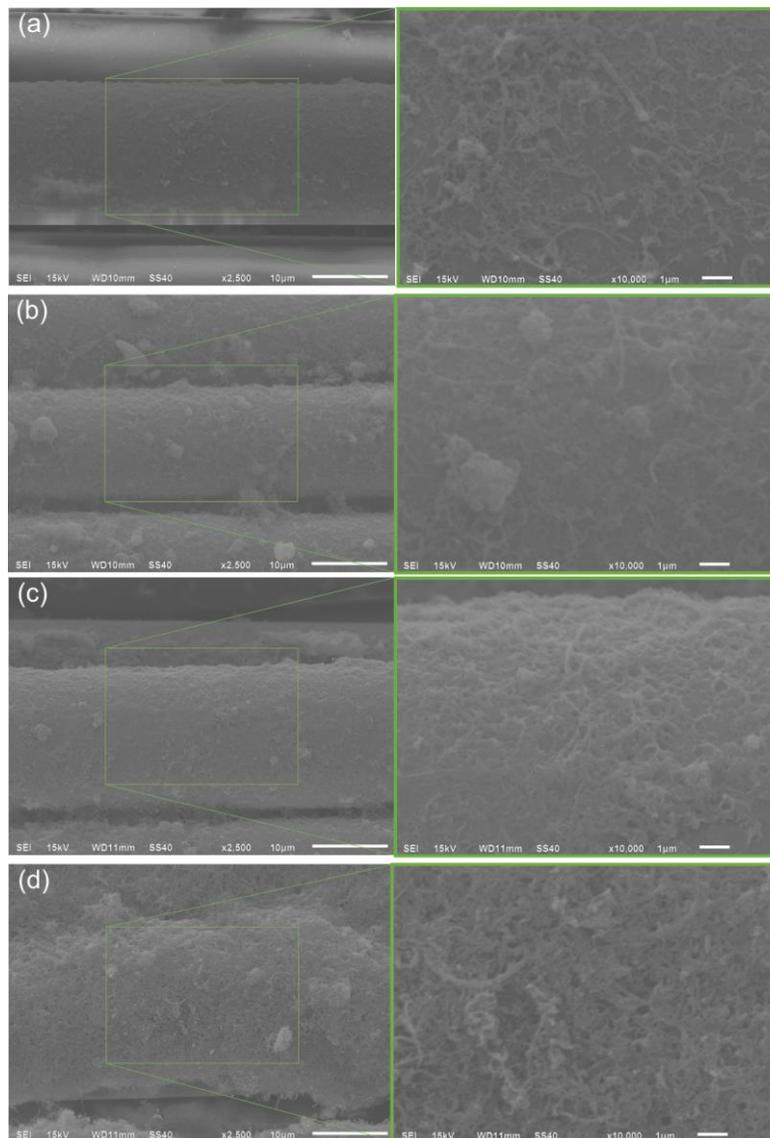


Figura 6.4. Micrografías SEM de fibras de vidrio recubiertas con MWCNTs a diferentes contenidos en peso. (a) 0.25%, (b) 0.50%, (c) 0.75%, (d) 1.00%.

La Fig. 6.4a muestra imágenes SEM de la superficie de las fibras de vidrio con el contenido en peso de MWCNTs más bajo (0.25%), mostrando una distribución relativamente homogénea y con algunas áreas sin la presencia de MWCNTs. En la Fig. 6.4b, se puede observar una distribución similar de MWCNTs en las fibras de vidrio pero con la presencia de aglomerados de MWCNTs en algunas regiones de la superficie. Sin embargo, las imágenes SEM de fibras de vidrio recubiertas con 0.75% en peso de MWCNTs (Fig. 6.4c) presentan superficies completamente cubiertas con MWCNTs,

mostrando una distribución bastante homogénea de MWCNTs sobre las fibras de vidrio. Esto se puede ver claramente con la ayuda de la micrografía SEM a un mayor aumento (imagen derecha en la Fig. 6.4c). Esta imagen evidencia una distribución más uniforme de MWCNTs en la superficie de la fibra de vidrio con respecto a las muestras recubiertas con 0.25 (Fig. 6.4a) y 0.50% (Fig. 6.4b) en peso de MWCNTs. Para las fibras de vidrio recubiertas con el contenido más alto de MWCNTs (Fig. 6.4d), se puede observar que la distribución de MWCNTs también es bastante homogénea. Además, como en el caso de la fibra de vidrio con 0.75% en peso de MWCNTs, la superficie de la fibra de vidrio con 1.00% en peso de MWCNTs se ve completamente cubierta con MWCNTs como se muestra en la Fig. 6.4d. A partir del análisis SEM de la distribución de MWCNTs, se puede concluir que el recubrimiento por atomización es un método eficaz y sencillo para la incorporación de MWCNTs en fibras de vidrio y la formación eficiente de redes conductoras de CNTs.

6.4.2 Monitoreo y detección de movimiento

Con el fin de demostrar la capacidad piezorresistiva y la sensibilidad de las redes eléctricas formadas sobre las fibras de vidrio recubiertas con MWCNTs antes de la manufactura del laminado, una tira cortada de la capa de fibras de vidrio previamente atomizada con MWCNTs fue adherida sobre la superficie del dedo índice de una mano cubierta con un guante de nitrilo como se muestra en la Fig. 6.5. La Fig. 6.5a muestra la tira adherida en la parte superior del dedo índice de la mano para inducir un movimiento a flexión en el cual la superficie es sometida a tensión y la Fig. 6.5b muestra la tira adherida a la parte inferior del dedo de la mano para inducir un movimiento a flexión en el cual la superficie es sometida a compresión.

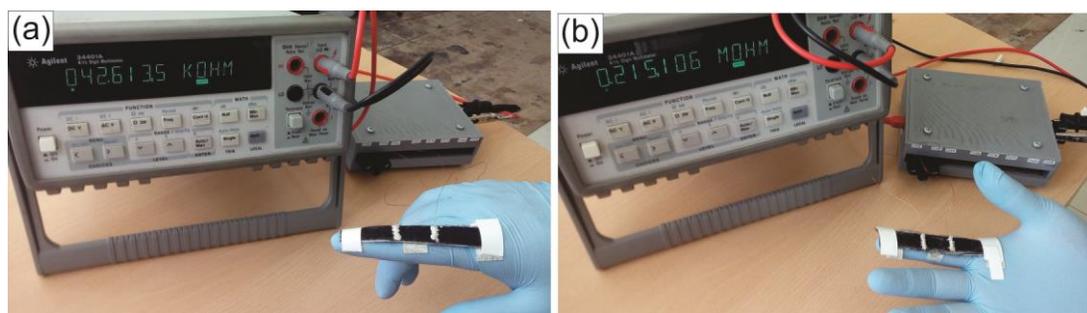


Figura 6.5. Fotografías mostrando el sensor piezorresistivo de fibra de vidrio con MWCNTs adherido a un guante de nitrilo para el registro de señal eléctrica inducido por el movimiento de un dedo índice. (a) Superficie superior, (b) superficie inferior.

Los resultados de la prueba se presentan en la Fig. 6.6. En esta figura se muestra el comportamiento de la resistencia eléctrica relativa en función del tiempo registrada para 5 ciclos de flexión en cada

condición. Cuando el dedo índice de la mano es flexionado, $\Delta R/R_0$ aumenta para el lado de tensión y disminuye para el lado de compresión, debido al cambio que se produce en las redes eléctricas de los MWCNTs formadas sobre las superficies de las fibras de vidrio.

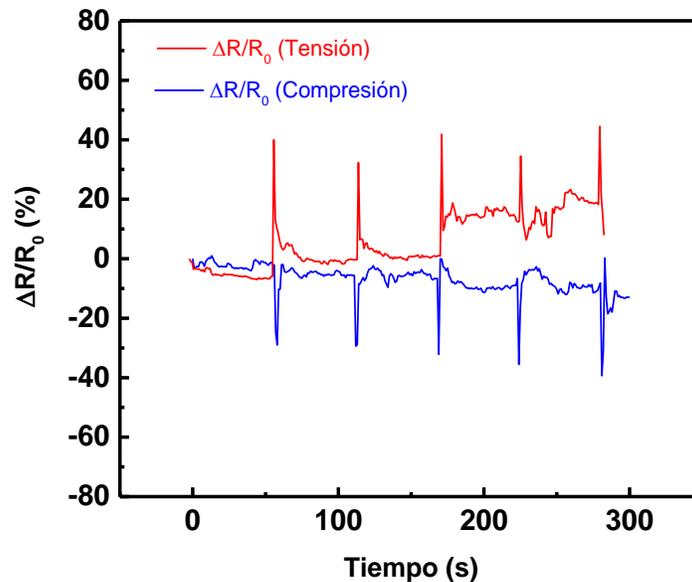


Figura 6.6. Respuesta del cambio de la resistencia eléctrica en función del tiempo generada por el estímulo de la flexión de un dedo.

Éste cambio puede atribuirse al mecanismo de resistencia por contacto entre las redes eléctricas formadas por los nanotubos de carbono. Si $\Delta R/R_0$ es positivo significa que las redes eléctricas se separan y si $\Delta R/R_0$ es negativo significa que las redes de MWCNTs se juntan, confirmando la habilidad de detectar el movimiento del dedo de la mano por medio de la señal eléctrica de los CNTs en la superficie de las fibras.

6.4.3 Respuesta piezorresistiva ante carga a flexión monotónica

La Fig. 6.7 muestra curvas representativas de esfuerzo (σ) y deformación (ε) a flexión y la respuesta piezorresistiva ($\Delta R/R_0$ - ε) de especímenes con diferentes contenidos de MWCNTs ensayados ante carga a flexión monotónica. En estas figuras, el eje vertical derecho e izquierdo corresponden al esfuerzo de flexión y cambio de resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) respectivamente, mientras que el eje horizontal corresponde a los resultados de deformación calculados a partir de la ecuación 6.1. Todas estas gráficas incluyen las mediciones de $\Delta R/R_0$ registradas simultáneamente en la superficie inferior (eje vertical rojo) y superior (eje vertical azul) del espécimen. En general se observó una respuesta lineal en la curva esfuerzo-deformación a flexión hasta la falla en todas las muestras examinadas, ver la Fig. 6.7. Una vez que se alcanzó el esfuerzo máximo a flexión, la curva σ - ε

presentó una caída repentina debido al inicio de generación de daño en el espécimen (agrietamiento de matriz y ruptura de fibra). Posteriormente, se pudo identificar un ligero aumento en el esfuerzo de flexión seguido de caídas subsiguientes en la curva σ - ε , indicando una segunda etapa de daño en el material compuesto (separación fibra/matriz y delaminación). Como puede verse en la Fig. 6.7, los resultados de la resistencia a la flexión y la deformación a falla no presentan diferencias significativas en sus valores, aunque para el espécimen con un contenido de 0.75% en peso de MWCNTs, la curva σ - ε muestra la mayor resistencia a la flexión (429 ± 10 MPa) y la deformación a falla ($2.5 \pm 0.3\%$) en comparación con los otros materiales.

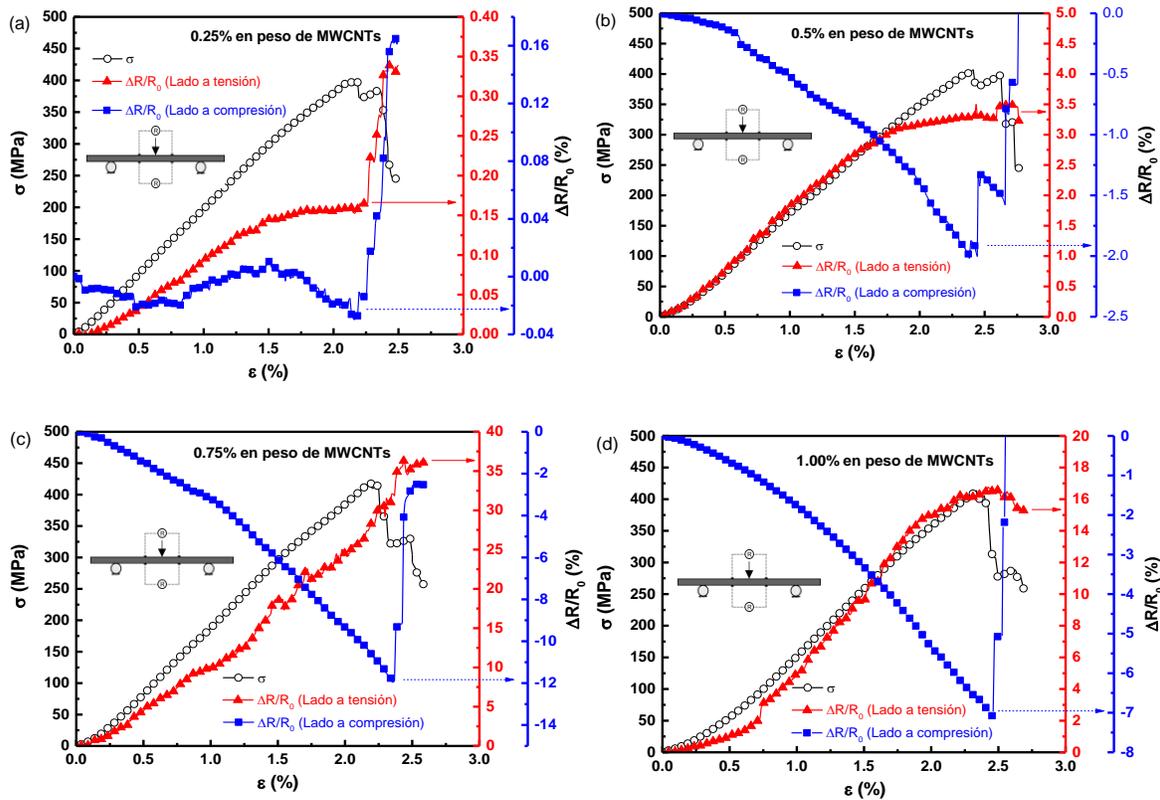


Figura 6.7. Curvas piezorresistivas de compuestos laminados multiescala con diferentes contenidos en peso de MWCNTs ante carga a flexión monótonica. (a) 0.25%, (b) 0.50%, (c) 0.75%, (d) 1.00%.

Por otro lado, las mediciones del cambio de resistencia eléctrica en la superficie inferior (lado de tensión) y superior (lado de compresión) de las muestras tipo viga exhiben un comportamiento global (lineal y no lineal) en el que $\Delta R/R_0$ aumenta en función del esfuerzo/deformación a flexión aplicado (Fig. 6.7). Para deformaciones pequeñas ($0.25\% < \varepsilon < 1.0\%$), $\Delta R/R_0$ aumenta linealmente a medida que ε aumenta, lo que puede atribuirse al comportamiento elástico de los compuestos laminados, donde el cambio de los valores de resistencia eléctrica son a causa de la deformación a

flexión. Por el contrario, para niveles de deformación superiores al 1.5%, $\Delta R/R_0$ muestra un comportamiento no lineal, probablemente debido al inicio del daño en el material compuesto laminado. Al comparar los valores de $\Delta R/R_0$ para todas las muestras examinadas, se puede observar que la muestra con un 0.75% en peso de MWCNTs presenta los valores más altos registrados en ambos lados de la muestra (tensión y compresión), lo cual significa que el umbral de percolación eléctrica se presenta a concentraciones de MWCNTs entre 0.50 y 1.00% en peso. Estudios previos han reportado que el uso de MWCNTs en materiales compuestos con capacidades de detección de deformación presenta umbrales de percolación a contenidos menores al 1% en peso de CNTs [148]. La respuesta piezorresistiva de todas las muestras sometidas a carga de flexión en su parte inferior fue positiva, mientras que en su parte superior fue negativa, debido a la influencia de los esfuerzos de tensión y compresión experimentados en las capas cercanas a las superficies superior e inferior de la muestra, respectivamente. Las respuestas positivas y negativas en el cambio de resistencia eléctrica de muestras que contienen MWCNTs pueden estar relacionadas con las variaciones de distancia entre MWCNTs en la red conductora, el cual es modificado durante la deformación mecánica. Durante una carga de flexión, los MWCNTs ubicados en los lados convexo y cóncavo de la muestra experimentan un aumento y una reducción de sus distancias respectivamente, lo que provoca la generación e interrupción de las redes conductoras internas [149]. Además, se encontró que la cantidad de contenido de MWCNTs incorporado al compuesto influye en su respuesta piezorresistiva resultante. Para muestras con 0.25% en peso de MWCNTs (Fig. 6.7a), los cambios en la resistencia eléctrica en la superficie superior de la muestra presentan fluctuaciones (señal ruidosa) con variaciones positivas y negativas en los valores de resistencia. Esta respuesta puede atribuirse al efecto de tunelamiento de los MWCNTs y una baja conductividad eléctrica, que se observan a bajas concentraciones de MWCNTs [150]. Sin embargo, la respuesta piezorresistiva observada experimentalmente en muestras con contenidos de MWCNTs superiores al 0.25% en peso fue altamente sensible al esfuerzo aplicado como resultado de una formación muy densa de redes eléctricas, ver Figs. 6.7b-d. Al comparar las curvas de resistencia eléctrica en el momento de la falla de la muestra (Fig. 6.7), se observa que se produce una disminución considerable de la resistencia eléctrica en la superficie superior (lado de compresión) de la muestra en comparación con la superficie inferior (lado de tensión). Por lo tanto, es posible concluir que la superficie sometida a compresión es más propensa al daño que la superficie sometida a tensión cuando las muestras se analizan bajo condiciones de carga a flexión. La falla de la muestra se ubica aproximadamente en $2.25\% \leq \varepsilon \leq 2.5\%$ y se puede identificar por una caída notable en el cambio de

resistencia eléctrica. Estas observaciones confirman las capacidades de auto-monitorización de deformación y detección de daño de los compuestos multiescala de MWCNT/fibra de vidrio/epóxica.

La Fig. 6.8 muestra el factor de galga (FG) correspondiente al lado de tensión (superficie inferior) de especímenes de material compuesto laminado con diferentes contenidos de MWCNTs.

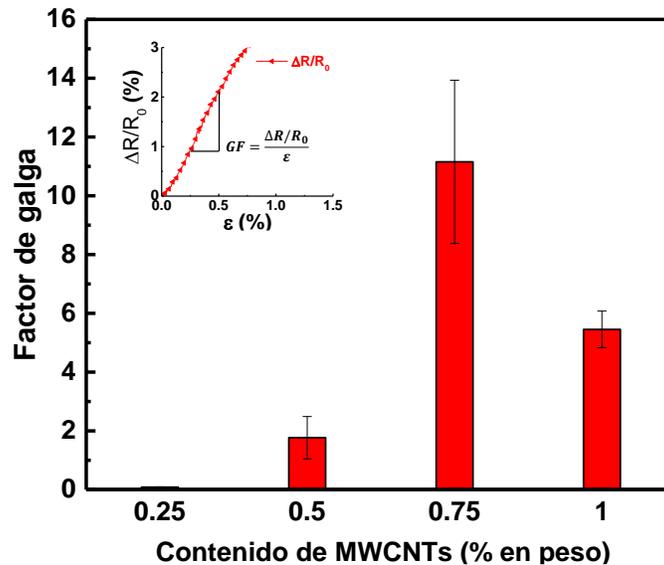
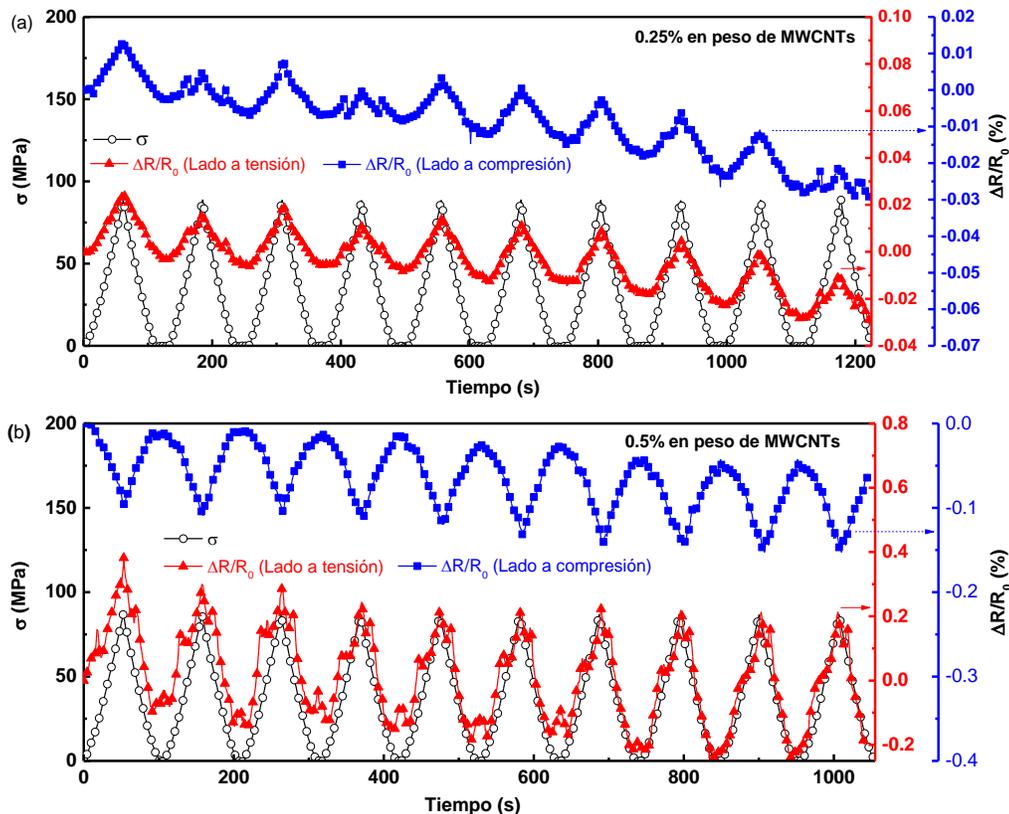


Figura 6.8. Factor de galga de materiales compuestos laminados multiescala en función del contenido de MWCNTs.

Los valores de FG se obtuvieron como la pendiente de la relación lineal resistencia eléctrica contra deformación en la zona de bajas deformaciones ($0.25\% \leq \varepsilon \leq 0.5\%$), ver Fig. 6.8. Los valores promedio y la desviación estándar del FG obtenido para compuestos laminados con diferentes contenidos de MWCNTs se muestran en la Fig. 6.8. En esta figura se puede observar que la sensibilidad (factor de galga) de las muestras con MWCNTs ante carga a flexión es positiva en el lado de tensión y aumenta en función de la concentración de MWCNTs. El valor del factor de galga alcanzado en muestras con 0.75% en peso de MWCNTs fue el más alto, indicando que la sensibilidad es mayor cuando el contenido de MWCNTs está cercano al umbral de percolación [151]. El factor de galga de los materiales compuestos con 0.75% en peso de MWCNTs obtenidos en el lado de tensión fue $FG = 11 \pm 2$, el cual es aproximadamente 5 veces más alto con respecto al de las galgas metálicas convencionales. Por lo tanto, una concentración de 0.75% en peso de MWCNTs proporciona redes conductoras adecuadas con altas capacidades de detección de deformación en comparación con el resto de materiales compuestos laminados multiescala.

6.4.4 Respuesta piezorresistiva ante carga a flexión cíclica

Con el fin de examinar la capacidad de los compuestos laminados reforzados con MWCNTs para detectar y monitorear deformación por sí mismos ante carga a flexión cíclica, muestras en geometría de viga fueron sujetas a carga y descarga durante 10 ciclos hasta una amplitud de esfuerzo de ~85 MPa ($P = 300$ N). La Fig. 6.9 compara los resultados del esfuerzo a flexión cíclico y el cambio de resistencia eléctrica en función del tiempo en muestras con contenidos de 0.25 (Fig. 6.9a), 0.50 (Fig. 6.9b), 0.75 (Fig. 6.9c) y 1.00% (Fig. 6.9d) en peso de MWCNTs. Las líneas rojas y azules indican los valores de $\Delta R/R_0$ registrados de modo *in situ* durante las pruebas de flexión en el lado de tensión y compresión de la muestra, respectivamente. Los resultados de la muestra con un contenido de 0.25% en peso de MWCNTs muestran que $\Delta R/R_0$ aumenta en el lado de tensión al aumentar el esfuerzo de flexión y disminuye cuando el esfuerzo de flexión regresa a cero, como se muestra en la Fig. 6.9a. Al mismo tiempo, los resultados obtenidos en el lado de compresión muestran un comportamiento similar al del lado de tensión, pero siendo $\Delta R/R_0$ inestable en ciclos repetidos.



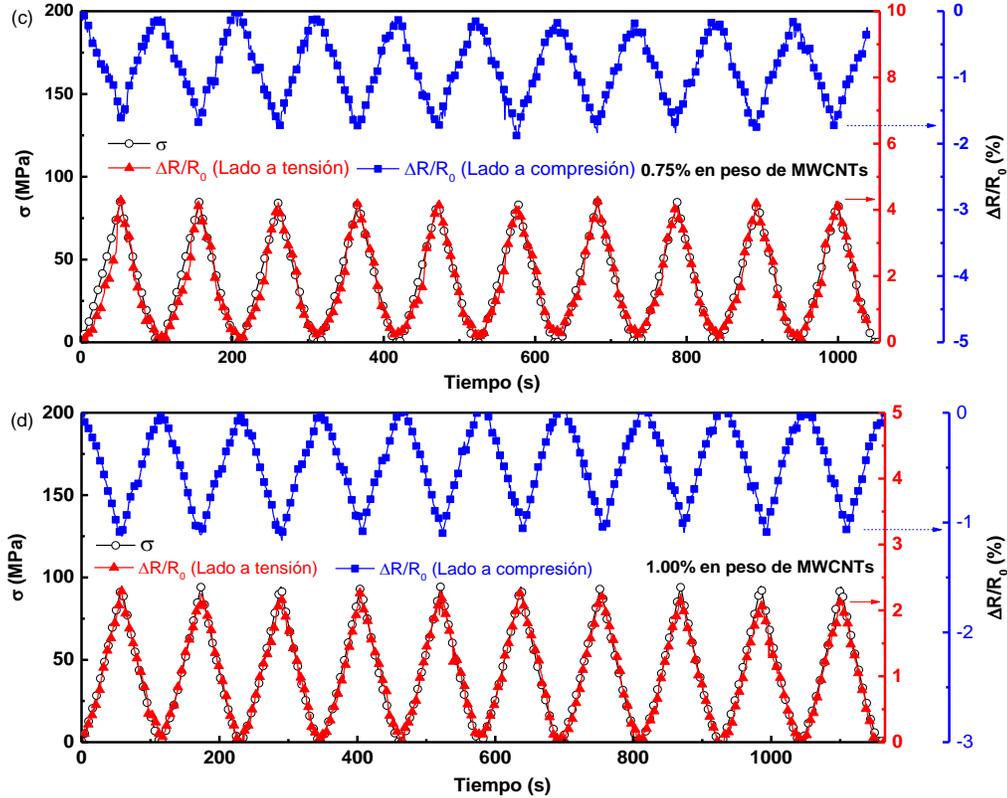


Figura 6.9. Respuesta piezorresistiva ante carga cíclica a flexión hasta $\sigma=85$ MPa de compuestos laminados con diferentes contenidos en peso de MWCNTs. (a) 0.25%, (b) 0.50%, (c) 0.75%, (d) 1.00%.

Este comportamiento puede atribuirse a una baja sensibilidad a la deformación ($FG = 0.1 \pm 0.01$) en el compuesto debido a la falta de una generación efectiva de redes eléctricas en las superficies de las fibras, ver Fig. 6.9. Para muestras con 0.50% en peso de MWCNTs (Fig. 6.9b), los resultados muestran que en la etapa inicial del ciclo $\Delta R/R_0$ aumenta en el lado de tensión y luego disminuye después del esfuerzo de flexión aplicado. Después del tercer ciclo, la respuesta $\Delta R/R_0$ tiende a ser irreversible, es decir, $\Delta R/R_0$ no vuelve a cero. El comportamiento de $\Delta R/R_0$ en el lado de compresión es muy similar al lado de tensión pero con valores negativos. Sin embargo, la respuesta $\Delta R/R_0$ para especímenes que contienen 0.75 y 1.00% en peso de MWCNTs muestran una excelente capacidad para seguir el esfuerzo de flexión aplicado en cada ciclo de carga y descarga tanto en el lado de tensión como el de compresión de la viga, ver Figs. 6.9c y d. Como también se puede observar en estas figuras, los valores de $\Delta R/R_0$ en el lado de compresión y tensión son numéricamente diferentes pero estables y reversibles en ambos casos. Esta capacidad puede asociarse al hecho de que a contenidos de MWCNTs cercanos al umbral de percolación, existe una alta posibilidad de formación de redes eléctricamente conductoras dentro de los compuestos laminados, en contraste con las observaciones para muestras con 0.25 y 0.50% en peso de MWCNTs, ver Figs. 6.9a y b.

Con el fin de evaluar la respuesta piezorresistiva de los materiales compuestos multiescala a un mayor número de ciclos, se realizaron pruebas a flexión cíclica de 50 ciclos de carga y descarga a niveles de esfuerzo de 85 y 250 MPa. La Fig. 6.10 presenta los resultados de $\Delta R/R_0$ en función del tiempo obtenido en el lado de tensión y compresión de un espécimen con 0.75% en peso de MWCNTs sometido a flexión cíclica con amplitudes de 85 (Fig. 6.10a) y 250 MPa (Fig. 6.10b).

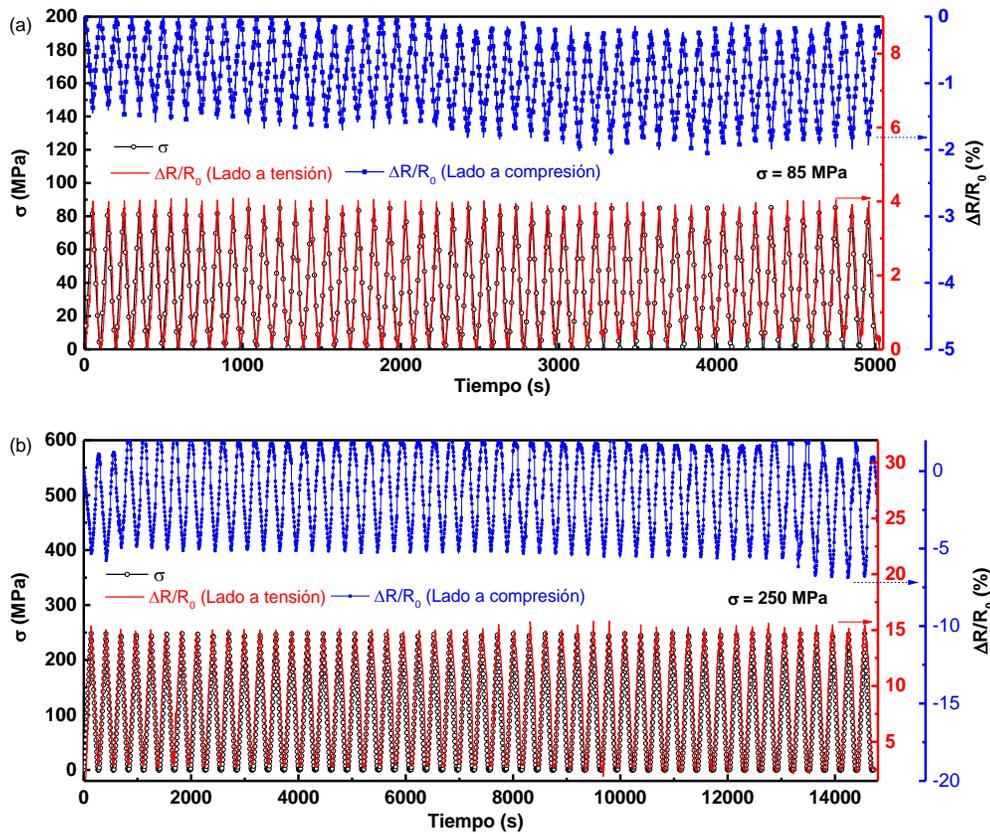


Figura 6.10. Respuesta piezorresistiva de un espécimen con 0.75% en peso de MWCNTs sujeto a 50 ciclos de carga y descarga a flexión para dos niveles de esfuerzo. (a) $\sigma = 85$ MPa, (b) $\sigma = 250$ MPa.

Este valor fue seleccionado debido a que a este contenido de MWCNTs se encuentra el umbral de percolación eléctrica. Se puede ver en la Fig. 6.10a que $\Delta R/R_0$ en el lado de tensión y compresión aumenta y sigue fielmente el esfuerzo de flexión hasta alcanzar el nivel máximo de flexión aplicado, luego la señal eléctrica disminuye hasta alcanzar cero, lo que demuestra un comportamiento $\Delta R/R_0$ estable durante los 50 ciclos de carga y descarga. En la Fig. 6.10b se observa también que con la aplicación de un nivel de esfuerzo de 250 MPa ($P = 900$ N) y después de un gran número de ciclos, la resistencia eléctrica presenta un buen seguimiento de la señal mecánica, siendo estable y permaneciendo en fase con el esfuerzo a flexión aplicado. No se observa pérdida de sensibilidad en la señal piezorresistiva σ durante los 50 ciclos de carga y descarga tanto para un nivel de esfuerzo de

85 MPa como de 250 MPa, lo cual indica que los compuestos laminados con 0.75% en peso de MWCNTs tienen buenas capacidades para monitoreo de deformación ante carga a flexión cíclica. La Fig. 6.11 presenta los resultados del ensayo electromecánico de un espécimen ante ciclos incrementales a flexión tanto en la superficie sometida a tensión (Fig. 6.11a) como la sometida a compresión (Fig. 6.11b). El nivel de carga (300 N) en los ciclos 1 y 2 está por debajo de la región donde se producen micro-grietas en la matriz, y se puede observar como $\Delta R/R_0$ sigue la forma de la carga aplicada. Un comportamiento similar es observado en los ciclos 4 y 5 correspondientes a nivel de carga de 600 N. Sin embargo, en los ciclos 6 y 7 donde el nivel de carga es de 900 N, se observa claramente como los valores del cambio de resistencia eléctrica no retornan al valor inicial, lo cual implica la presencia de daño en el material debido muy probablemente al inicio de micro-grietas en la matriz y delaminación. Resultados similares fueron observados por Gao y colaboradores [152] en compuestos fabricados de fibra de vidrio/resina viniléster con MWCNTs sometidos a cargas de tensión cíclicas incrementales.

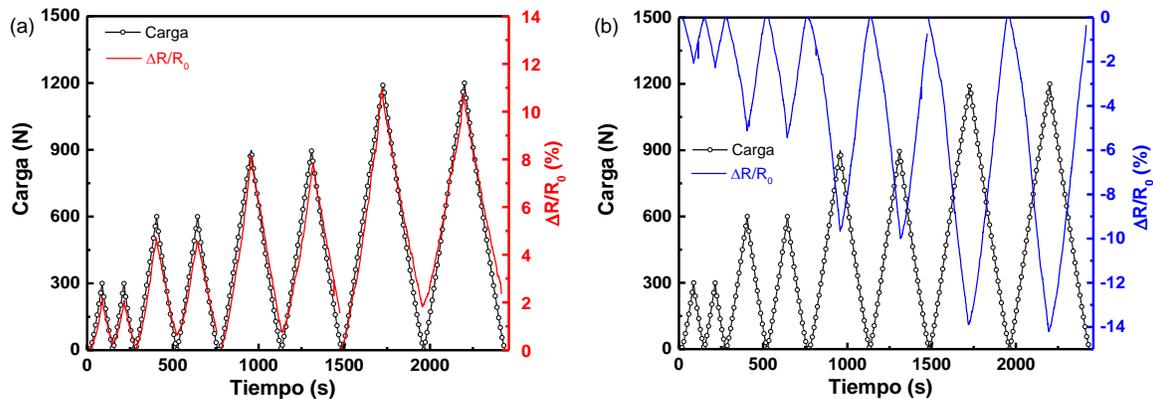


Figura 6.11. Respuesta piezorresistiva de un espécimen con MWCNTs ante ciclos incrementales de carga a flexión. (a) Superficie inferior (lado a tensión), (b) superficie superior (lado a compresión).

Para el caso de los ciclos 7 y 8, se puede notar aún más el efecto anterior. Lo cual es esperado ya que a este nivel de carga ($P = 1200$ N), la falla del material se encuentra muy cercana a este valor de carga. La respuesta piezorresistiva de la superficie sometida a compresión presenta un comportamiento ligeramente distinto al de tensión, los ciclos 1-5 siguen la forma de la carga, pero los ciclos 6 y 8 no retornan al valor inicial, lo cual implica que el material ha sufrido daño por la formación de grietas internas. De acuerdo a los resultados obtenidos tanto en las gráficas del comportamiento piezorresistivo de los materiales compuestos laminados multiescala ante carga a flexión monótonica como en la cíclica se puede concluir que la red conductora formada por los MWCNTs de forma no invasiva en los laminados es una estrategia viable para monitorear su

deformación y daño de modo *in situ*. Sin embargo, aún es necesario realizar una mayor cantidad de experimentos y análisis para perfeccionar el método. Para ello es recomendable realizar un estudio correlacionando la respuesta eléctrica obtenida de los ensayos ante carga a flexión de los compuestos laminados multiescala con la señal obtenida a través de la técnica de emisión acústica, como lo reporta el grupo de Thostenson [153] y Avilés [154,155].

6.4.5 Imágenes SEM de especímenes ensayados

Se tomaron imágenes de la superficie de fractura de los especímenes fracturados a flexión en un microscopio electrónico de barrido para evaluar los modos de falla producidos en los compuestos laminados multiescala. En la Fig. 6.12 se presentan las imágenes SEM de las superficies de fractura de los especímenes con 0.25 (Fig. 6.12a), 0.50 (Fig. 6.12b), 0.75 (Fig. 6.12c) y 1.00% (Fig. 6.12d) en peso de MWCNTs obtenidas a una ampliación de 100x y cerca de la superficie superior (lado a compresión) de la viga, ver la superficie sombreada en la Fig. 6.2.

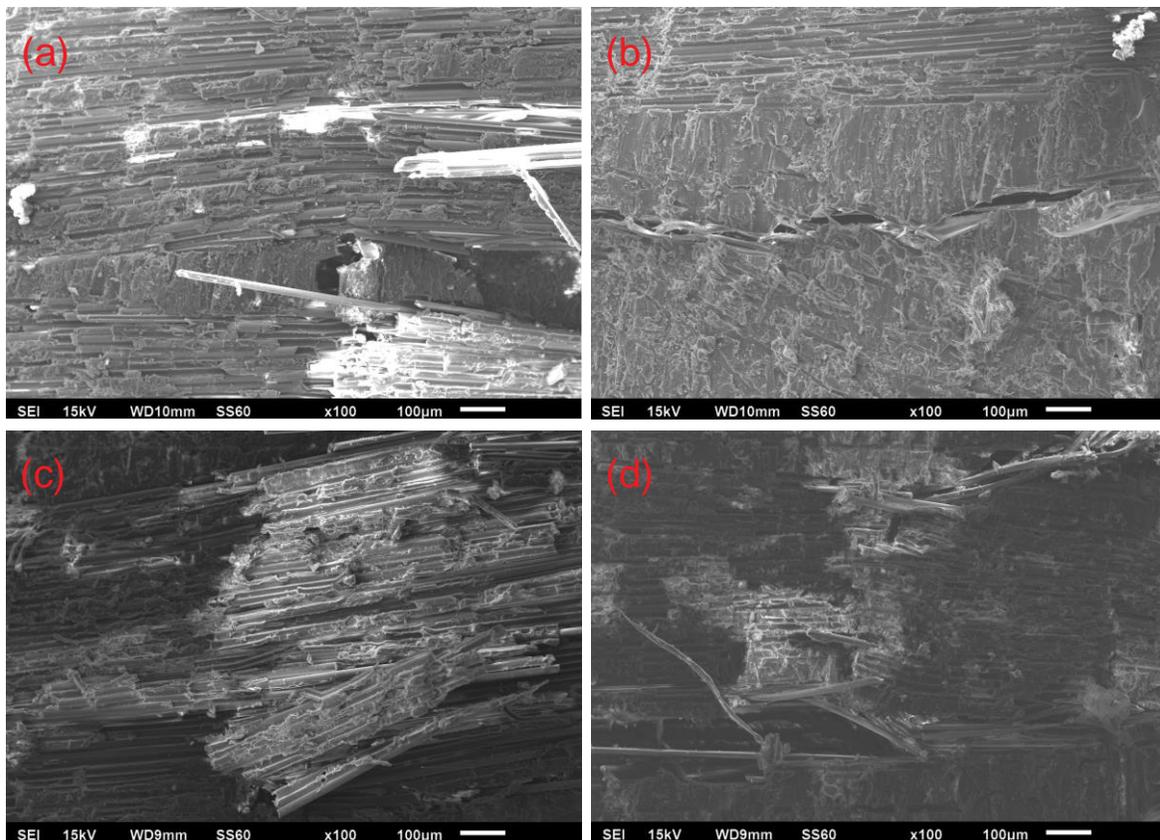


Figura 6.12. Micrografías SEM de la superficie de fractura especímenes con diferentes contenidos en peso de MWCNTs. (a) 0.25%, (b) 0.50%, (c) 0.75%, (d) 1.00%.

Después del ensayo a flexión, la superficie de fractura (cercana a la superficie sometida a compresión) de las muestras fracturadas revelan diferentes tipos de modos de falla asociados a ruptura de fibras, agrietamiento de matriz, desunión interfacial fibra/matriz y delaminación. La muestra con 0.25% en peso de MWCNTs, Fig. 6.12a, muestra un pandeo local con evidencia de ruptura de fibras de vidrio y agrietamiento de la matriz. Para muestras con 0.50% en peso de MWCNTs, Fig. 6.12b, se observa claramente una falla de transversal sin evidencia de ruptura de la fibras. La Fig. 6.12c muestra el modo de falla de la muestra con 0.75% en peso de MWCNTs, lo que sugiere que el inicio de la falla se concentra en el lado central (superficie superior) de la muestra donde hay un esfuerzo a compresión dominante. En la Fig. 6.12d, se puede ver que el modo de falla es una combinación de falla de compresión y cortante cerca de la superficie superior de la muestra. Las imágenes SEM de la superficie de fractura revelan que las muestras son más propensas a daños cerca de la superficie superior de las muestras, probablemente porque la superficie superior de la viga está sometida a esfuerzos de compresión localizados. Además de esto, la Fig. 6.13 muestra imágenes SEM de la superficie de fractura de un espécimen con un contenido de 0.75% en peso de MWCNTs a magnificaciones de 1500x y 3500x.

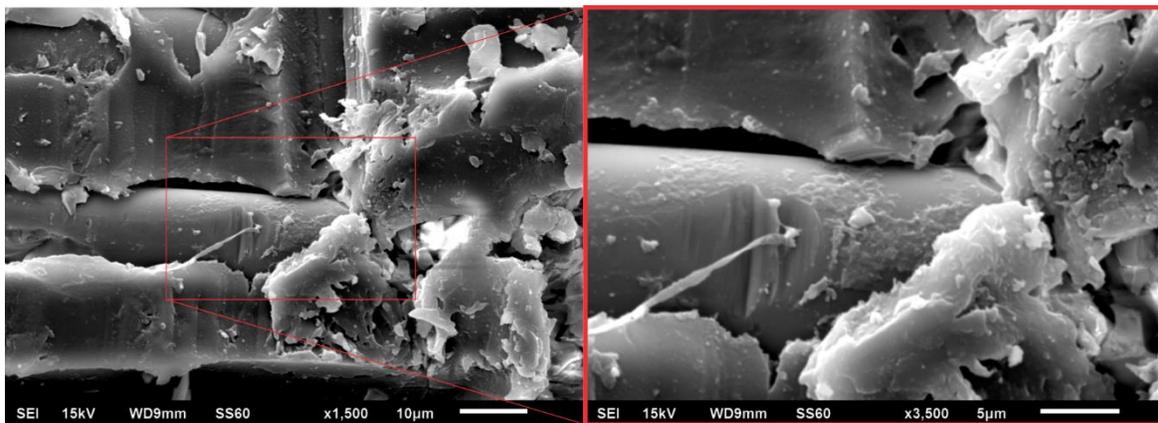


Figura 6.13. Micrografías SEM de la superficie de fractura de un espécimen con 0.75% en peso de MWCNTs después del ensayo de flexión a tres puntos.

En la Fig. 6.13 se observa que los MWCNTs están depositados tanto en la superficie de la fibra de vidrio como en la matriz polimérica debido a su migración después del curado del material. También se puede observar que la morfología de la superficie de fractura es relativamente rugosa debido a la presencia de los MWCNTs en el material compuesto. Esto nos indica que la incorporación de los MWCNTs en las fibras de vidrio mediante recubrimiento por atomización es una estrategia factible para el desarrollo de materiales compuestos laminados multiescala.

6.5 Conclusiones

Materiales compuestos laminados de fibra de vidrio/epóxica con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) recubiertos por atomización en sus fibras fueron fabricados con el propósito de investigar su capacidad de detección de deformación y daño ante carga a flexión monotónica y cíclica. Los laminados MWCNT/fibra de vidrio/epóxica se fabricaron mediante infusión de resina asistida por vacío y empleando diferentes contenidos de MWCNTs (0, 0.25, 0.50, 0.75 y 1.00% en peso). La caracterización de la respuesta piezorresistiva de los especímenes de material compuesto laminado se realizó a través de los cambios de resistencia eléctrica en el lado de tensión y compresión de la muestra medidos de manera simultánea. Los MWCNTs recubiertos por atomización sobre fibras de vidrio y el modo de falla de las muestras después de las pruebas de flexión se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En las imágenes SEM se observó que los MWCNTs están relativamente bien dispersos sobre la superficie de las fibras de vidrio. Al comparar las imágenes SEM de las fibras de vidrio recubiertas con diferentes contenidos de MWCNTs, se observó claramente una distribución relativamente homogénea de los MWCNTs para muestras con 0.75% en peso de MWCNTs. Los resultados de las pruebas electromecánicas mostraron que los MWCNTs depositados por atomizado sobre las fibras de vidrio forman redes eléctricas capaces de proveer en los compuestos laminados la capacidad para detectar su daño de modo *in situ*. Por otro lado, el umbral de percolación eléctrica en los materiales compuestos de MWCNT/fibra de vidrio/epóxica se observó a un contenido en peso de MWCNTs de 0.75%. También se observó una alta sensibilidad a la deformación (factor de galga = 11 ± 2) para la muestra con un contenido de 0.75% en peso de MWCNTs, lo que indica la existencia de una buena red eléctrica en el material compuesto en comparación con el uso de otras concentraciones. Los resultados obtenidos en las pruebas de flexión cíclica mostraron que para cada ciclo de carga y descarga, el cambio de resistencia eléctrica presenta una relación lineal con el esfuerzo a flexión aplicado, lo que demuestra una señal estable incluso para un número mayor de ciclos (50). Se observaron diferentes tipos de modos de falla en la superficie de fractura de las muestras ensayadas. Específicamente, se observó agrietamiento de la matriz, ruptura de fibras y delaminación cerca de la superficie superior del espécimen en concordancia con las caídas posteriores registradas en las curvas piezorresistivas. Estos resultados confirman que los MWCNTs recubiertos por atomizado sobre las fibras de vidrio son una ruta prometedora hacia el desarrollo de materiales estructurales con capacidades para el monitoreo de la salud estructural de modo *in situ*.

Conclusiones

Las propiedades de fractura interlaminar de materiales compuestos laminados fabricados a base de pre-impregnados (“prepregs”) de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica modificados con nanoestructuras de carbono fueron investigadas. Para llevar a cabo esta investigación, primero se incorporaron las nanoestructuras de carbono sobre la superficie de los prepregs mediante la técnica de recubrimiento por atomización y luego se fabricaron por autoclave los materiales compuestos laminados conteniendo en su interface central éstas nanoestructuras. Las nanoestructuras de carbono utilizadas en este trabajo fueron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO), las cuales fueron previamente caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo y Raman. Las propiedades de fractura interlaminar evaluadas fueron la tenacidad a la fractura interlaminar modo I (G_{IC}), modo II (G_{IIC}), modo mixto I/II ($G_{I/IIIC}$) y resistencia a cortante interlaminar (ILSS). Para su comparación, especímenes de compuestos laminados sin nanoestructuras de carbono también fueron preparados y ensayados. Una vez realizados los ensayos de fractura, las superficies de fractura de los especímenes fueron examinadas y analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

La caracterización de los MWCNTs por espectroscopia por infrarrojo mostró la existencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie de los MWCNTs debido a su proceso de síntesis. Los resultados de los ensayos de fractura indicaron que tanto la tenacidad a la fractura interlaminar modo I como modo II pueden ligeramente mejorarse en compuestos laminados con 0.5% en peso de MWCNTs en comparación con las muestras de referencia. Sin embargo, con un contenido en peso de 0.05% de MWCNTs atomizados en la interface central de los laminados, se obtuvo incrementos significativos en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I y modo II como consecuencia de una mejor distribución de los MWCNTs en la superficie de los prepregs durante el proceso de atomización. Las imágenes SEM de las superficies de fractura de especímenes de fractura modo I y modo II revelaron mecanismos de daño y la formación de puentes y extracciones de MWCNTs desde la matriz de la interface del laminado. Los resultados sugieren que el porcentaje en peso óptimo de MWCNTs para aumentar la tenacidad a la fractura interlaminar modo I y modo II de compuestos laminados de fibra de carbono unidireccional/resina epóxica es de 0.05%. Los resultados de las pruebas de fractura modo mixto I/II indicaron que los MWCNTs tienen un efecto positivo en la $G_{I/IIIC}$ de los compuestos laminados de fibra de carbono/resina epóxica fabricados por prepregs. Con la adición de un contenido de 0.2% en peso de MWCNTs en el plano medio de los

laminados, la $G_{I/IIIC}$ bajo relaciones de modo mixto de 0.2, 0.5 y 0.8 aumenta en un 25%, 12% y 19% en comparación con laminados sin MWCNTs. Los resultados también mostraron que diferentes contenidos en peso de MWCNTs pueden mejorar la $G_{I/IIIC}$ de los laminados con solo la adición de una pequeña cantidad de MWCNTs. El análisis y examinación de las superficies de fractura demostraron que la mejora en la $G_{I/IIIC}$ de los laminados es el resultado de mecanismos de daños relacionados a la formación de puentes, extracciones y desprendimiento de MWCNTs desde la matriz y producidos en regiones ricas en resina localizadas en la interface de los laminados ante la aplicación de carga modo mixto.

Con la finalidad de lograr una distribución homogénea de los MWCNTs sobre las superficies de los prepregs, se implementó un método basado en la oxidación y desaglomeración de MWCNTs para lograr la reducción de los aglomerados de MWCNTs antes de su incorporación en la superficie de los prepregs por atomización. En la oxidación de MWCNTs se encontró un ligero aumento en la cantidad de grupos funcionales oxigenados en sus superficies debido al tratamiento basado en ácido nítrico y sulfúrico. Los resultados de las pruebas de fractura modo I de los compuestos laminados fabricados con un 0.05% en peso de MWCNTs tal y como se recibieron mostraron un aumento en el valor promedio de la tenacidad a la fractura interlaminar modo I. En particular, los compuestos laminados modificados con MWCNTs oxidados y desaglomerados se logró un aumento significativo del 52% en el valor promedio de la G_{IC} en comparación con la muestra de referencia. Esta mejora puede atribuirse a los mecanismos de daño producidos por la presencia de los MWCNTs en la interface de los laminados así como también a la mejora en la interacción y dispersión de los MWCNTs con la matriz epóxica debido al método de oxidación y desaglomeración, el cual produce un aumento en la cantidad de grupos funcionales en la superficie de los MWCNTs y a su vez la reducción de la cantidad de los aglomerados.

Se incorporó una combinación híbrida de MWCNTs y GO en materiales compuestos laminados fabricados por pre-impregnados de fibra de carbono unidireccional y resina epóxica como una estrategia para mejorar su tenacidad a la fractura interlaminar modo I (G_{IC}), modo II (G_{IIC}) y resistencia a cortante interlaminar (ILSS). El análisis de espectroscopia por infrarrojo mostraron que las láminas de GO contienen una importante cantidad de grupos funcionales oxigenados en sus superficies en comparación con los MWCNTs debido al proceso de síntesis, lo que resultó en una mejor interacción con la matriz epóxica. Los resultados de la pruebas de fractura indicaron que la G_{IC} y G_{IIC} , así como la ILSS para un laminado con MWCNTs y GO, pueden ser ligeramente mejoradas en comparación con los laminados de referencia, sin embargo, cuando la combinación híbrida de

MWCNTs y GO es utilizada como refuerzo interlaminar del compuesto laminado, se pueden obtener mejoras significativas. La ILSS, G_{IC} y G_{IIC} aumentan un 5%, 17% y 14% respectivamente, cuando a los compuestos laminados se les incorpora un contenido de 0.25% en peso de híbridos de MWCNT/GO en su interface central. Las observaciones por microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura de los especímenes modo I y modo II mostraron que la presencia de MWCNTs y GO cambia la morfología superficial de los laminados desde una superficie relativamente lisa a una superficie altamente rugosa con mecanismos de daño donde las nanoestructuras de carbono forman puentes y se fragmentan desde la matriz. Estos resultados confirman la existencia de un efecto sinérgico de propiedades mecánicas entre MWCNTs y GO, lo cual es una manera efectiva de mejorar la resistencia a la fractura interlaminar de compuestos laminados fabricados de prepregs de fibra de carbono y resina epóxica.

Se investigó la influencia del envejecimiento de agua de mar en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I y modo II (G_{IC} y G_{IIC}) de laminados de fibra de carbono/resina epóxica con nanoestructuras de carbono (MWCNTs y RGO) incorporadas en su interface central en forma individual y combinada. Los resultados de las pruebas de fractura de los modos I y II indicaron que el envejecimiento del agua de mar tiene un efecto positivo en la G_{IC} y G_{IIC} de los compuestos laminados debido a la plastificación de la matriz polimérica. Con la adición de un contenido de 0.25% en peso de MWCNTs, RGO y MWCNT/RGO en la región central interlaminar de los compuestos laminados y después de su inmersión en agua de mar, la tenacidad a la fractura interlaminar modo I aumenta un 39%, 53% y 57% respectivamente en comparación con los laminados sin nanoestructuras de carbono en condición seca. Los resultados también mostraron que cuando los materiales son sometidos al agua de mar, la tenacidad a la fractura interlaminar modo II (G_{IIC}) de los laminados con MWCNTs y RGO aumentan un 4% y 8%, mientras que con la adición de una combinación híbrida MWCNT/RGO la tenacidad a la fractura modo II aumenta un 13% debido al efecto sinérgico de sus propiedades. Los análisis mediante microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura de las muestras después del ensayo de fractura modo I y modo II indicaron que la plastificación de la matriz epóxica debido al envejecimiento del agua de mar es la principal responsable de los incrementos en las propiedades de fractura de los compuestos laminados. Sin embargo, se observó que la incorporación de MWCNT, RGO y MWCNT/RGO en regiones interlaminares localizadas en la interface central de los compuestos laminados genera mecanismos de endurecimiento que juegan un papel importante en el incremento de la tenacidad a la fractura interlaminar. Asimismo, el efecto sinérgico de las propiedades de los MWCNT y RGO en su

combinación híbrida proporciona una contribución positiva adicional en la tenacidad a la fractura interlaminar en modo I y modo II de los compuestos laminados antes y después del envejecimiento en agua de mar.

Finalmente, nanotubos de carbono de pared múltiple fueron depositados sobre las superficies de las fibras de vidrio con el objetivo de formar redes eléctricas en los materiales compuestos laminados y así evaluar sus capacidades piezorresistivas ante carga a flexión. Los resultados confirmaron que la técnica de recubrimiento por atomización es un método simple y versátil para depositar CNTs sobre la superficie de las fibras de vidrio. Asimismo, se demostró que los MWCNTs incorporados en las fibras forman redes eléctricamente conductoras capaces de proveer propiedades piezorresistivas a los materiales compuestos laminados de fibra de vidrio/epóxica. Los resultados del ensayo electromecánico de los especímenes tipo viga ante carga monotónica a flexión mostraron que la respuesta de la resistencia eléctrica de material es lineal a deformaciones menores a 1 % y no lineal a deformaciones mayores a este valor. También se observó una alta sensibilidad a la deformación (factor de galga de 11 ± 2) para la muestra con un contenido de 0.75% en peso de MWCNTs, lo que indica la existencia de una buena red eléctrica en el material compuesto en comparación con el uso de otras concentraciones. Los resultados obtenidos en las pruebas de flexión cíclica mostraron que para cada ciclo de carga y descarga, el cambio de resistencia eléctrica presenta una relación lineal con el esfuerzo a flexión aplicado, lo que demuestra una señal estable incluso para un número mayor de ciclos (50). Se observaron diferentes tipos de modos de falla en la superficie de fractura de las muestras ensayadas. Específicamente, se observó agrietamiento de la matriz, ruptura de fibras y delaminación cerca de la superficie superior del espécimen en concordancia con las caídas posteriores registradas en las curvas piezorresistivas. En los ensayos cíclicos se mostró que la resistencia eléctrica sigue la forma de los ciclos de carga y descarga a flexión para los diferentes niveles y ciclos incrementales de carga. Así, desde un contexto piezorresistivo, podemos concluir entonces que el material compuesto multiescala de fibra de vidrio/MWCNT/epóxica puede ser usado por ejemplo en aplicaciones estructurales con la ventaja de proveer en tiempo real información sobre su integridad estructural.

Bibliografía

- [1] Jones RM. Mechanics of composite materials. Philadelphia, Taylor and Francis, 1999.
- [2] Taheri F. Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) composites for structural applications. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [3] Glover BM. History of development of commercial aircraft and 7E7 dreamliner. *Aviat Eng* 2004;592:16-21.
- [4] Thomsen OT. Sandwich materials for wind turbine blades-present and future. *J Sandw Struct Mater* 2009;11:7-26.
- [5] Wicks SS, de Villoria RG, Wardle BL. Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes. *Compos Sci Technol* 2010;70:20-28.
- [6] Wicks SS, Wang W, Williams MR, Wardle BL. Multi-scale interlaminar fracture mechanisms in woven composite laminates reinforced with aligned carbon nanotubes. *Compos Sci Technol* 2014;100:128-135.
- [7] Volder MD, Tawfick S, Baughman R, Hart A. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science* 2013;339:535-539.
- [8] Hull D. An introduction to composites materials. New York, Cambridge University Press, 1987.
- [9] Ashbee KHG. Fundamental principles of fiber reinforced composites. Pennsylvania, Taylor & Francis, 1993.
- [10] Beaumont PWR, Soutis C, Hodzic A. The structural integrity of carbon fiber composites. Cham, Springer International Publishing Switzerland, 2017.
- [11] Lubineau G, Rahaman A. A review of strategies for improving the degradation properties of laminated continuous-fiber/epoxy composites with carbon-based nanoreinforcements. *Carbon* 2012;50:2377-2395.
- [12] Knops M. Analysis of failure in fiber polymer laminates. New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [13] Mongillo J. Nanotechnology 101. Connecticut, Greenwood Press, 2007.
- [14] Korotcenkov G. Chemical sensors. Fundamentals of sensing materials: Nanostructured Materials. New York, Momentum Press, 2010.
- [15] Hu Y, Shenderova O, Hu Z, Padgett C, Brenner D. Carbon nanostructures for advanced composites. *Rep Prog Phys* 2006;69:1847-1895.

- [16] Fiedler B, Gojny FH, Wichmann MH, Nolte MC, Schulte K. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Compos Sci Technol* 2006;66:3115-3125.
- [17] Chen YP, Yu Q. Graphene rolls off the press. *Nat Nanotechnol* 2010;5:559-560.
- [18] Geim A, Novoselov K. The raise of graphene. *Nat Mater* 2007;6:186-191.
- [19] Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol* 2009;4:217224.
- [20] An X, Simmons T, Shah R, Wolfe C, Lewis KM, Washington M, Nayak SK, Talapatra S, Kar S. Stable aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications. *Nano Letters* 2010;10:4295-4301.
- [21] Tjong SC. Carbon nanotube reinforced composites: metal and ceramic matrices. Neu-Ulm, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [22] Fisher J. Carbon nanotubes: structure and properties. En: *Nanomaterials handbook* (Editor: Gogotsi Y). Florida, CRC Press, 2006.
- [23] Thostenson E, Ren Z, Chou T-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos Sci Technol* 2001;61:1899-1912.
- [24] Han J. Structure and properties of carbon nanotubes. *Carbon Nanotubes Science and Applications*, CRC Press, 2005.
- [25] Thostenson E, Chunyu L, Chou T-W. Composites in context. *Compos Sci Technol* 2005;65:491-516.
- [26] Technology update: prepregs. *Reinf Plast* 2003;47:20-21.
- [27] Siddiqui NA, Khan SU, Ma P-C, Li CY, Kim J-K, Manufacturing and characterization of carbon fiber/epoxy composite prepregs containing carbon nanotubes. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2011;42:1412-1420.
- [28] Griffith AA. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions, Series A* 1920;221:163-168.
- [29] Irwin GR. Fracture dynamics. In *fracture of metals*. Cleveland, American Society for Metals, 1948.
- [30] Anderson TL. Fracture mechanics: fundamentals and applications. New York, CRC Press, 1994.
- [31] Sridharan S. Delamination behaviour of composites. New York, CRC Press, 2008.

- [32] Ahmadi-Moghadam B, Taheri F. Influence of graphene nanoplatelets on modes I, II and III interlaminar fracture toughness of fiber-reinforced polymer composites. *Eng Fract Mech* 2015;143:97-107.
- [33] Yokozeki T, Iwahori Y, Ishiwata S, Enomoto K. Mechanical properties of CFRP laminates manufactured from unidirectional prepregs using CSCNT-dispersed epoxy. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:2121-2130.
- [34] Davis DC, Wilkerson JW, Zhu J, Hadjiev VG. A strategy for improving mechanical properties of a fiber reinforced epoxy composite using functionalized carbon nanotubes. *Compos Sci Technol* 2011;71:1089-1097.
- [35] Davis DC, Whelan BD. An experimental study of interlaminar shear fracture toughness of a nanotube reinforced composite. *Compos Part B-Eng* 2011;42:105-116.
- [36] Garcia EJ, Wardle BL, Hart J. Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:1065-1070.
- [37] Yu B, Jiang Z, Tang X-Z, Yue CY, Yang J. Enhanced interphase between epoxy matrix and carbon fiber with carbon nanotube-modified silane coating. *Compos Sci Technol* 2014;99:131-140.
- [38] Fan Z, Santare MH, Advani SG. Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:540-554.
- [39] Seyhan AT, Tanoglu M, Schulte K. Mode I and mode II fracture toughness of E-glass non-crimp fabric/carbon nanotube (CNT) modified polymer based composites. *Eng Fract Mech* 2008;75:5151-5162.
- [40] Joshi S, Dikshit V. Enhancing interlaminar fracture characteristics of woven CFRP prepreg composites through CNT dispersion. *J Compos Mater* 2012;46:665-75.
- [41] Thakre P, Lagoudas D, Riddick J, Gates T, Frankland S, y Ratcliffe J. Investigation of the effect of single wall carbon nanotubes on interlaminar fracture toughness of woven carbon fiber-epoxy composites. *J Compos Mater* 2011;45:1091-107.
- [42] Shan F, Gu Y, Li M, Liu Y, Zhang Z. Effect of deposited carbon nanotubes on Interlaminar properties of carbon fiber-reinforced epoxy composites using a developed spraying processing. *Polym Compos* 2013;34:41-50.
- [43] Almuhammadi K, Alfano, M, Yang Y, Lubineau G. Analysis of interlaminar fracture toughness and damage mechanisms in composite laminates reinforced with sprayed multi-walled carbon nanotubes. *Mater Des* 2014;53:921-927.

- [44] Zhang H, Liu Y, Kuwata M, Bilotti E, Peijs T. Improved fracture toughness and integrated damage sensing capability by spray coated CNTs on carbon fibre prepreg. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;70:102-110.
- [45] Gojny F, Wichmann M, Fiedler B, Bauhofer W, Schulte K. Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2005;36:1525-35.
- [46] Wichmann M, Sumfleth J, Gojny F, Quaresimin M, Fiedler B, Schulte K. Glass-fibre-reinforced composites with enhanced mechanical and electrical properties – benefits and limitations of a nanoparticle modified matrix. *Eng Fract Mech* 2006;73:2346-2359.
- [47] Li Y, Hori N, Arai M, Hu N, Liu Y, Fukunaga H. Improvement of interlaminar mechanical properties of CFRP laminates using VGCF. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2009;40:2004-2012.
- [48] Yokozeki T, Iwahori Y, Ishibashi M, Yanagisawa T, Imai K, Arai M. Fracture toughness improvement of CFRP laminates by dispersion of cup-stacked carbon nanotubes. *Compos Sci Technol* 2009;69:2268-2273.
- [49] Arai M, Noro Y, Sugimoto K, Endo M. Mode I and mode II interlaminar fracture toughness of CFRP laminates toughened by carbon nanofiber interlayer. *Compos Sci Technol* 2008;68:516-525.
- [50] Khan S, Kim JK. Improved interlaminar shear properties of multiscale carbon fiber composites with bucky paper interleaves made from carbon nanofibers. *Carbon* 2012;50:265-2677.
- [51] Novoselov K, Geim A, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004;306:666-669.
- [52] Rafiee M, Rafiee J, Yu Z, Koratkar N. Buckling resistant graphene nanocomposites. *Appl Phys Lett* 2009;95:223-103.
- [53] Rafiee M, Rafiee J, Srivastava I, Wang Z, Song H, Yu Z. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites. *Small* 2010;6:179-183.
- [54] Ramanathan T, Abdala A, Stankovich S, Dikin D, Herrera-Alonso M, Piner R. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat Nanotechnol* 2008;3:327-31.
- [55] Stankovich S, Dikin D, Dommett G, Kohlhaas K, Zimney E, Stach E. Graphene-based composite materials. *Nature* 2006;442:282-286.
- [56] Pang H, Chen T, Zhang G, Zeng B, Li Z-M. An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold. *Mater Lett* 2010;64:2226-2229.
- [57] Yu A, Ramesh P, Itkis M, Bekyarova E, y Haddon R. Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials. *J Phys Chem C* 2007;111:7565-7569.

- [58] Teng C-C, Ma C-C, Lu C-H, Yang S-Y, Lee SH, Hsiao M-C. Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites. *Carbon* 2011;49:5107-5116.
- [59] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008;321:385-388.
- [60] Berger C, Song Z, Li T, Li X, Ogbazghi A, Feng R. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *J Phys Chem B* 2004;108:19912-6.
- [61] Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett* 2008;8:902-907.
- [62] Rafiee M, Rafiee J, Wang Z, Song H, Yu Z-Z, Koratkar N. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano* 2009;3:3884-3890.
- [63] Wan Y-J, Tang L-C, Gong L-X, Yan D, Li Y-B, Wu L-B. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. *Carbon* 2014;69:467-80.
- [64] Wang R, Li Z, Liu W, Jiao W, Hao L, Yang F. Attapulgite graphene oxide hybrids as thermal and mechanical reinforcements for epoxy composites. *Compos Sci Technol* 2013;87:29-35.
- [65] Fan Y, Estili M, Igarashi G, Jiang W, Kawasaki A. The effect of homogeneously dispersed few-layer graphene on microstructure and mechanical properties of Al₂O₃ nanocomposites. *J Eur Ceram Soc* 2014;34:443-451.
- [66] Mannov E, Schmutzler H, Chandrasekaran S, Viets C, Buschhorn S, Tölle F. Improvement of compressive strength after impact in fibre reinforced polymer composites by matrix modification with thermally reduced graphene oxide. *Compos Sci Technol* 2013;87:36-41.
- [67] Yavari F, Rafiee M, Rafiee J, Yu Z, Koratkar N. Dramatic increase in fatigue life in hierarchical graphene composites. *ACS Appl Mater Interfaces* 2010;2:2738-43.
- [68] Zhang X, Fan X, Yan C, Li H, Zhu Y, Li X. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012;4:1543-1552.
- [69] Ahmadi-Moghadam B, Sharafimasooleh M, Shadlou S, Taheri F. Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites. *Mater Des* 2014;66:142-149.
- [70] Ning H, Li J, Hu N, Yan C, Liu Y, Wu L, Liu F, Zhang J. Interlaminar mechanical properties of carbon fiber reinforced plastic laminates modified with graphene oxide interleaf. *Carbon* 2015;91:224-233.

- [71] Kamar NT, Hossain MM, Khomenko A, Haq M, Drzal LT, Loos A. Interlaminar reinforcement of glass fiber/epoxy composites with graphene nanoplatelets. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;70:82-92.
- [72] Yang SY, Lin WN, Huang YL, Tien HW, Wang JY, Ma CCM, Li SM, Wang YS. Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon* 2015;49:793-803.
- [73] Kwon YJ, Kim Y, Jeon H, Cho S, Lee W, Lee JU. Graphene/carbon nanotube hybrid as a multi-functional interfacial reinforcement for carbon fiber-reinforced composites. *Compos Part B-Eng* 2017;122:23-30.
- [74] Hua Y, Li F, Liu Y, Huang G-W, Xiao H-M, Li Y-Q, Hu N, Fu S-Y. Positive synergistic effect of graphene oxide/carbon nanotube hybrid coating on glass fiber/epoxy interfacial normal bond strength. *Compos Sci Technol* 2017;149:294-304.
- [75] Gao B, Zhang R, He M, Sun L, Wang C, Liu L, Zhao L, Cui H, Cao A. Effect of a multiscale reinforcement by carbon fiber surface treatment with graphene oxide/carbon nanotubes on the mechanical properties of reinforced carbon/carbon composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2016;90:433-440.
- [76] Wang PN, Hsieh TH, Chiang CL, Shen MY. Synergetic effects of mechanical properties on graphene nanoplatelet and multiwalled carbon nanotube hybrids reinforced epoxy/carbon fiber composites. *J Nanomater* 2015;1-9. Article ID 838032.
- [77] Kostagiannakopoulou C, Tsilimigkra X, Sotiriadis G, Kostopoulos V. Synergy effect of carbon nano-fillers on the fracture toughness of structural composites. *Compos Part B-Eng* 2017;129:18-25.
- [78] Sela N, Ishai O. Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials: a review. *Composites* 1989;20:423-435.
- [79] Shen C-H, Springer GS. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. *J Compos Mater* 1976;10:2-20.
- [80] Tual N, Carrere N, Davies P, Bonnemains T, Lolive E. Characterization of sea water ageing effects on mechanical properties of carbon/epoxy composites for tidal turbine blades. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;78:380-389.
- [81] Davies P, Rajapakse Y. Durability of composites in a marine environment. Amsterdam, Springer, 2014.
- [82] Kootsookos A, Mouritz AP. Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites. *Compos Sci Technol* 2004;64:1503-1511.

- [83] Zhao Y, Liu W, Seah LK, Chai GB. Delamination growth behavior of a woven E-glass/bismaleimide composite in seawater environment. *Compos Part B-Eng* 2016;106:332-343.
- [84] Sloan FE, Seymour RJ. The Effect of seawater exposure on Mode I interlaminar fracture and crack growth in graphite/epoxy. *J Compos Mater* 1992;26:2655-2673.
- [85] Wang B, Zhou X, Yin J, Wang L. Investigation on some matrix-dominated properties of hybrid multiscale composites based on carbon fiber/carbon nanotube modified epoxy. *J Appl Polym Sci* 2013;128:990–996.
- [86] Zulfli NHM, Abu Bakar A, Chow WS. Mechanical and water absorption behaviors of carbon nanotube reinforced epoxy/glass fiber laminates. *J Reinfor Plastic Compos* 2013;32:1715-1721.
- [87] Garg M, Sharma S, Mehta R. Carbon nanotube-reinforced glass fiber epoxy composite laminates exposed to hygrothermal conditioning. *J Mater Sci* 2016;51:8562-8578.
- [88] Guadagno L, Vertuccio L, Sorrentino A, Raimondo M, Naddeo C, Vittoria V, Iannuzzo G, Calvi E, Russo S. Mechanical and barrier properties of epoxy resin filled with multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2009;47:2419-2430.
- [89] Prolongo SG, Gude MR, Ureña A. Water uptake of epoxy composites reinforced with carbon nanofillers. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2012;43:2169–2175.
- [90] Hao B, Ma P. Carbon nanotubes for defect monitoring in fiber-reinforced polymer composites. *Industrial applications of carbon nanotubes*. Amsterdam, Elsevier, 2017.
- [91] Doshi S, Thostenson E. Self-sensing carbon nanotube composites: processing and characterization. En: *Plastics Design Library Handbooks Multifunctionality of Polymer Composites* (Eds. Friedrich K, Brewer U). Amsterdam, William Andrew, 2015.
- [92] Pinto B, Kern S, Ku-Herrera JJ, Yasui J, La Saponara V, Loh K. A comparative study of a self strain-monitoring carbon nanotube film and carbon fibers under flexural loading by electrical resistance changes. *J Phys Conf Ser* 2015;628:012098-012104.
- [93] Mahmood H, Vanzetti L, Bersani M, Pegoretti A. Mechanical properties and strain monitoring of glass-epoxy composites with graphene-coated fibers. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2018;107:112-123.
- [94] Alexopoulos ND, Bartholome C, Poulin P, Marioli-Riga Z. Structural health monitoring of glass fiber reinforced composites using embedded carbon nanotube (CNT) fibers. *Compos Sci Technol* 2010;70:260-271.
- [95] Aly K, Li A, Bradford PD. In-situ monitoring of woven glass fiber reinforced composites under flexural loading through embedded aligned carbon nanotube sheets. *J Compos Mater* 2018;52:2777-2788.

- [96] Moriche R, Jimenez-Suarez A, Sanchez M, Prolongo SG, Ureña PA. Graphene nanoplatelets coated glass fibre fabrics as strain sensors. *Compos Sci Technol* 2017;146:59-64.
- [97] Soutis C. Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction. *Mater Sci Eng A* 2005;412:171-176.
- [98] Heth J. From art to science: a prepreg overview. *High Perform Compos* 2000;8:32–36.
- [99] Zhang H, Bilotti E, Peijs T. The use of carbon nanotubes for damage sensing and structural health monitoring in laminated composites: a review. *Nanocomposites* 2015;1:167-184.
- [100] Zhang H, Kuwata M, Bilotti E, Peijs T. Integrated damage sensing in fibre-reinforced composites with extremely low carbon nanotube loadings. *J Nanomater* 2015:1-7. Article ID 785834.
- [101] Kim HS, Hahn HT. Graphite fiber composites interlayered with single-walled carbon nanotubes. *J Compos Mater* 2011;45:1109-1120.
- [102] Mujika F, Vargas G, Ibarretxe J, Gracia J, Arrese A. Influence of the modification with MWCNT on the interlaminar fracture properties of long carbon fiber composites. *Compos Part B-Eng* 2012;43:1336-1340.
- [103] ASTM D5528. Standard test method for mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites. West Conshohocken (PA): ASTM International, 2007.
- [104] ASTM D7905. Standard test method for determination of the mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites. West Conshohocken (PA): ASTM International, 2014.
- [105] Shivakumar KN, Panduranga R, Skujins J, Miller S. Assessment of mode-II fracture tests for unidirectional fiber reinforced composite laminates. *J Reinf Plast Comp* 2015;34:1905-1925.
- [106] ASTM D6671. Standard test method for mixed mode I-mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber reinforced polymer matrix composites. West Conshohocken (PA): ASTM International, 2006.
- [107] Katagiri G, Ishida H, Ishitani A. Raman spectra of graphite edge planes. *Carbon* 1998;26:565-571.
- [108] Behler K, Osswald S, Ye H, Dimovski S, Gogotsi Y. Effect of thermal treatment on the structure of multiwalled carbon nanotubes. *J Nanopart Res* 2006;8:615-625.
- [109] Avilés F, Cauich-Rodríguez JV, Rodríguez-González JA, May-Pat A. Oxidation and silanization of MWCNTs for MWCNT/vinyl ester composites. *Express Polym Lett* 2011;5:766-776.

- [110] Schönfelder R, Avilés F, Bachmatiuk A, Cauich-Rodríguez, Knupfer M, Büchner B, Rummeli MH. On the merits of Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis to assess carbon nanotube structural modifications. *Appl Phys A* 2012;106:843-852.
- [111] Ma PC, Kim J-K, Tang B Z. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2007;67:2965-2972.
- [112] Ma PC, Siddiqui NA, Marom G, Kim JK. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2010;41:1345-1367.
- [113] Davis DC, Wilkerson JW, Zhu J, Ayewah DOO. Improvements in mechanical properties of a carbon fiber epoxy composite using nanotube science and technology. *Compos Struct* 2010;92:2653-2662.
- [114] Veedu V, Cao A, Li X, Ma K, Soldano C, Kar S, Ajayan PM, Ghasemi-Nejhad MN. Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests. *Nat Mater* 2006;5:457-462.
- [115] Saeed K, Park SY, Haider S, Baek JB. In situ polymerization of multi-walled carbon nanotube/nylon-6 nanocomposites and their electrospun nanofibers. *Nanoscale Res Lett* 2009;4:39-46.
- [116] Meneses Nochebuena CA, Rubio-González C. Método para la desaglomeración de nanotubos de carbono atomizados sobre la superficie de un pre-impregnado. No. de solicitud de patente MX/a/2016/000237.
- [117] Whitney JM, Browning CE, Hoogsteden W. A double cantilever beam test for characterizing mode I delamination of composite materials. *J Reinf Plast Compos* 1982;1:297-313.
- [118] Bandosz TJ, Ania CO. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. En: *Activated carbon surfaces in environmental remediation* (Editor: Bandosz TJ). New York, Elsevier Ltd, 2006.
- [119] Avilés F, Cauich-Rodríguez JV, Moo-Tah L, May-Pat A, Vargas-Coronado R. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon* 2009;47:2970-2975.
- [120] Xing Y, Li L, Chusuei CC, Hull RV. Sonochemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Langmuir* 2005;21:4185-4190.
- [121] Alif N, Carlsson LA, Boogh L. The effect of weave pattern and crack propagation direction on mode-I delamination resistance of woven glass and carbon composites. *Compos Part B-Eng* 1998;29:603-611.
- [122] Ayatollahi MR, Shadlou S, Shokrieh MM. Correlation between aspect ratio of MWCNTs and mixed mode fracture of epoxy based nanocomposites. *Mater Sci Eng A* 2011;528:6173-6178.

- [123] Shen MY, Chang TY, Hsieh TH, Li YL, Chiang CL, Yang H, Yip MC. Mechanical properties and tensile fatigue of graphene nanoplatelets reinforced polymer nanocomposites. *J Nanomaterials* 2013;1-9. Article ID 565401.
- [124] Chatterjee S, Nafezarefi F, Tai NH, Schlagenhaut L, Nüesch FA, Chu BTT. Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites. *Carbon* 2012;50:5380-5386.
- [125] Ramos-Galicia L, Mendez LN, Martínez-Hernández AL, Espindola-Gonzalez A, Galindo-Esquivel IR, Fuentes-Ramirez R, Velasco-Santos C. Improved performance of an epoxy matrix as a result of combining graphene oxide and reduced graphene. *Int J Polym Sci* 2013;1-7. Article ID 493147.
- [126] ASTM D2344. Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates. West Conshohocken (PA): ASTM International, 2016.
- [127] Malard LM, Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Raman spectroscopy in graphene. *Phys Rep* 2009;473:51-87.
- [128] Smiley AJ, Pipes RB. Rate effects on mode I interlaminar fracture toughness in composite materials. *J Compos Mater* 1987;21:670-687.
- [129] Zhang H, Liu Y, Bilotti E, Peijs T. In-situ monitoring of interlaminar shear damage in carbon fibre composites. *Adv Compos Lett* 2015;24:92-97.
- [130] Srivastava VK, Gries T, Veit D, Quadflieg T, Mohr B, Kolloch M. Effect of nanomaterial on mode I and mode II interlaminar fracture toughness of woven carbon fabric reinforced polymer composites. *Eng Fract Mech* 2017;180:73-86.
- [131] Rodríguez-González J, Rubio-González C, Jiménez-Mora M, Ramos-Galicia L, Velasco-Santos C. Influence of the hybrid combination of multiwalled carbon nanotubes and graphene oxide on interlaminar mechanical properties of carbon fiber/epoxy laminates. *Appl Compos Mater* 2018;25:1115-1131.
- [132] Carra G, Carvelli V. Long-term bending performance and service life prediction of pultruded Glass Fibre Reinforced Polymer composites. *Compos Struct* 2015;127:308-315.
- [133] Bazli M, Ashrafi H, Oskouei AV. Effect of harsh environments on mechanical properties of GFRP pultruded profiles. *Compos Part B-Eng* 2016;99:203-215.
- [134] Xu L, Cheng L. Graphite Oxide under High Pressure: A Raman Spectroscopic Study. *J Nanomater* 2013;1-5. Article ID 731875.
- [135] Hardis R, Jessop JLP, Peters FE, Kessler MR. Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;49:100-108.

- [136] McClory C, McNally T, Baxendale M, Pötschke P, Blau W, Ruether M. Electrical and rheological percolation of PMMA/MWCNT nanocomposites as a function of CNT geometry and functionality. *Eur Polym J* 2010;46:854-868.
- [137] Pantoja-Castro MA, Pérez-Robles JF, González-Rodríguez H, Vorobiev-Vasilievitch Y, Martínez-Tejada HV, Velasco-Santos C. Synthesis and investigation of PMMA films with homogeneously dispersed multiwalled carbon nanotubes. *Mater Chemis Phys* 2013;140:458-464.
- [138] Cuong TV, Pham VH, Tran QT, Hahn SH, Chung JS, Shin EW, Kim EJ. Photoluminescence and Raman studies of graphene thin films prepared by reduction of graphene oxide. *Mater Lett* 2010;64:399-401.
- [139] Choi HS, Ahn KJ, Nam J-D, Chun HJ. Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2001;32:709-720.
- [140] Nogueira P, Ramírez C, Torres A, Abad MJ, Cano J, López J, López-Bueno I, Barral L. Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. *J Appl Polym Sci* 2001;80;71-80.
- [141] Walker L, Hu XZ. Mode I delamination behaviour of short fibre reinforced carbon fibre/epoxy composites following environmental conditioning. *Compos Sci Technol* 2003;63:531-537.
- [142] Alessi S, Pitarresi G, Spadaro G. Effect of hydrothermal ageing on the thermal and delamination fracture behaviour of CFRP composites. *Compos Part B-Eng* 2014;67:145-153.
- [143] Nash NH, Ray D, Young TM, Stanley WF. The influence of hydrothermal conditioning on the Mode-I, thermal and flexural properties of Carbon/Benzoxazine composites with a thermoplastic toughening interlayer. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;76:135-144.
- [144] Nash NH, Young TM, Stanley WF. The influence of a thermoplastic toughening interlayer and hydrothermal conditioning on the Mode-II interlaminar fracture toughness of Carbon/Benzoxazine composites. *Compos Part A* 2016;81:111-120.
- [145] Linganiso L, Anandjiwala R. Fibre-reinforced laminates in aerospace engineering. *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*. En: *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering: Processing, Properties and Applications* (Eds. Rana S, Figueiro R) Amsterdam, Woodhead Publishing, 2016.
- [146] Ma P-C, Kim JK. Carbon nanotubes for polymer reinforcement. Florida, Taylor & Francis, 2011.
- [147] ASTM D7264. Standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials West Conshohocken (PA): ASTM International, 2006.
- [148] Alamusi, Hu N, Fukunaga H, Atobe S, Liu Y, Li J. Piezoresistive strain sensors made from carbon nanotubes based polymer nanocomposites. *Sensors* 2011;11:10691-10723.

- [149] Vertuccio L, Guadagno L, Spinelli G, Lamberti P, Tucci V, Russo S. Piezoresistive properties of resin reinforced with carbon nanotubes for health-monitoring of aircraft primary structures. *Compos Part B-Eng* 2016;107:192-202.
- [150] Sanli A, Müller C, Kanoun O, Elibol C, Wagner MF-X. Piezoresistive characterization of multi-walled carbon nanotube-epoxy based flexible strain sensitive films by impedance spectroscopy. *Compos Sci Technol* 2015;122:18-26.
- [151] Meeuw H, Viets C, Liebig WV, Schulte K, Fiedler B. Morphological influence of carbon nanofillers on the piezoresistive response of carbon nanoparticle/epoxy composites under mechanical load. *Eur Polym J* 2016;85:198-210.
- [152] Gao L, Chou T-W, Thostenson ET, Zhang Z. A comparative study of damage sensing in fiber composites using uniformly and non-uniformly dispersed carbon nanotubes. *Carbon* 2010;48:3788-3794.
- [153] Gao L, Thostenson ET, Zhang Z, Chou T-W. Coupled carbon nanotube network and acoustic emission monitoring for sensing of damage development in composites. *Carbon* 2009;47:1381-1388.
- [154] Kú-Herrera JJ, Pacheco-Salazar OF, Ríos-Soberanis CF, Domínguez-Rodríguez G, Avilés F. Self-sensing of damage progression in unidirectional multiscale hierarchical composites subjected to cyclic tensile loading. *Sensors* 2016;16:400.
- [155] Kú-Herrera JJ, La Saponara V, Avilés F. Selective damage sensing in multiscale hierarchical composites by tailoring the location of carbon nanotubes. *J Intell Material Syst Struct* 2018;29:553-562.

Productos académicos

Publicaciones en revistas internacionales

1. Rodríguez-González JA, Rubio-González C, Meneses-Nochebuena CA, González-García P, Licea-Jiménez L. Enhanced interlaminar fracture toughness of unidirectional carbon fiber/epoxy composites modified with sprayed multi-walled carbon nanotubes. **Composite Interfaces** 2017;24(9):883-896.
2. Rodríguez-González JA, Rubio-González C, Jiménez-Mora M, Ramos-Galicia L, Velasco-Santos C. Influence of the hybrid combination of multiwalled carbon nanotubes and graphene oxide on interlaminar mechanical properties of carbon fiber/epoxy laminates. **Applied Composite Materials** 2018;25(5):1115-1131.
3. Rodríguez-González JA, Rubio-González C. Mixed-mode I/II interlaminar fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites with the addition of multiwalled carbon nanotubes by spraying technique. **Journal of Composite Materials** 2018;52(22):3045-3052.
4. Rodríguez-González JA, Rubio-González C. Influence of sprayed multi-walled carbon nanotubes on mode I and mode II interlaminar fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites. **Advanced Composite Materials** 2019;28(S1):19-36.
5. Rodríguez-González JA, Rubio-González C, Ku-Herrera JJ, Ramos-Galicia L, Velasco-Santos C. Effect of seawater ageing on interlaminar fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites containing carbon nanofillers. **Journal of Reinforced Plastics and Composites** 2018;37(22):1346-1359.
6. Rodríguez-González JA, Rubio-González C, Ku-Herrera JJ. Influence of seawater ageing on the mechanical and damage self-sensing capability of glass fiber-MWCNT/epoxy laminates subjected to flexural loading by means of the electrical resistance approach. **Smart Materials and Structures** 2018;27(12):125002.
7. Rodríguez-González JA, Rubio-González C, Soto-Cajiga JA. Piezoresistive response of spray-coated multiwalled carbon nanotube/glass fiber/epoxy composites under flexural loading. **Fibers and Polymers**. Sometido a revisión en enero de 2019.

Co-autor de publicación en revista internacional

1. José-Trujillo E, Rubio-González C, Rodríguez-González JA. Seawater ageing effect on mechanical properties of composites with different fiber and matrix types. **Journal of Composite Materials** 2018. DOI: 10.1177/0021998318811514.

Publicaciones en revistas nacionales

1. Rodríguez-González JA, Rubio-González C, Ramos Galicia L, Velasco Santos C. Efecto sinérgico de nanotubos de carbono y óxido de grafeno en la tenacidad a la fractura interlaminar de laminados de fibra de carbono y resina epóxica. **Nthe** 2017;19:83-85.

2. Rodríguez-González JA, Rubio-González C, Hernández-Santos M. Monitoreo de deformación y detección de daño en un compuesto de fibra de vidrio/epoxi empleando nanotubos de carbono. **Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica** 2018;33(6):1-9.

Participación en congresos

1. “Aumento en la tenacidad a la fractura interlaminar en un material compuesto laminado a base de prepregs atomizados con nanotubos de carbono”, Rodríguez-González JA, Rubio-González C, Meneses-Nochebuena CA. **4to Encuentro de Jóvenes Investigadores del Estado de Querétaro**, Querétaro, Qro., México, 6 de octubre de 2016. Presentación Oral.
2. “Evaluación de la tenacidad a la fractura interlaminar de un material compuesto laminado a base de prepregs atomizados con nanotubos de carbono”, Rodríguez-González JA, Rubio-González C, Meneses-Nochebuena CA. **Segundo Simposium en Ciencia y Tecnología e Innovación de Materiales y su Impacto en la Industria (CITEMIIN 2016)**, Querétaro, Qro., México, 24-25 de noviembre de 2016. Presentación de cartel. Reconocimiento de primer lugar.
3. “Influencia del contenido de nanotubos de carbono en la tenacidad a la fractura interlaminar modo I de compuestos laminados a base de prepregs”, Rodríguez-González JA, Rubio-González C, **VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales**, Cuernavaca, Morelos, México, 8-12 de marzo de 2017.
4. “Efecto sinérgico de nanotubos de carbono y óxido de grafeno en la tenacidad a la fractura interlaminar de laminados de fibra de carbono y resina epoxi”, Rodríguez-González JA, Rubio-González C, Ramos Galicia L, Velasco Santos C. **5to Encuentro de Jóvenes Investigadores del Estado de Querétaro**, Querétaro, Qro., México, 5 de octubre de 2016. Presentación Oral. Reconocimiento de segundo lugar a nivel doctorado en el área de tecnología e ingeniería.
5. “Efecto sinérgico de nanotubos de carbono de paredes múltiples y óxido de grafeno en la tenacidad a la fractura interlaminar de compuestos laminados de fibra de carbono/epoxi”, Rodríguez-González JA, Rubio-González C, Ramos Galicia L, Velasco Santos C. **Conferencia Internacional en Aeronáutica**, Querétaro, Qro., México, 17-18 de octubre de 2017. Presentación de cartel.
6. “Piezoresistive response under flexural loading of glass fiber/carbon nanotube/epoxy composites exposed to seawater ageing”, Rodríguez-González JA, Rubio-González C. **4to Congreso Internacional en Mecánica de Compuestos**, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España, 9-12 de julio de 2018. Presentación Oral.