

Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería Mexicali

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



TESIS

“Desarrollo de un material compuesto reforzado con fibra de vidrio molida recubierta de óxido de grafeno y análisis de su comportamiento mecánico”

Que para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias

Presenta:
Arlí Cárdenas Robles

Director:
Dr. Francisco David Mateos Anzaldo

Co-director:
Dr. Juan de Dios Ocampo Díaz

Contenido

| | |
|--|-----------|
| I. Dedicatoria | 1 |
| II. Agradecimientos | 2 |
| III. Lista de Figuras | 3 |
| IV. Lista de Tablas | 6 |
| V. Resumen | 7 |
| VI. Abstract | 8 |
| Capítulo I | |
| Introducción | 9 |
| 1.1 Estado del arte..... | 9 |
| 1.2 Objetivo general | 13 |
| 1.3 Objetivos específicos | 13 |
| 1.4 Hipótesis..... | 14 |
| 1.5 Metas..... | 14 |
| 1.6 Justificación | 15 |
| Capítulo II | |
| Marco Teórico | 17 |
| 2.1 Grafeno..... | 17 |
| 2.2 Definición | 18 |
| 2.3 Propiedades y aplicaciones del grafeno | 20 |
| 2.3.1 Conductividad eléctrica | 21 |
| 2.3.2 Conductor térmico | 22 |
| 2.3.3 Ópticas y optoelectrónicas..... | 22 |
| 2.3.4 Mecánicas..... | 23 |
| 2.4 Métodos de obtención | 24 |
| 2.4.1 Métodos Top-down | 24 |
| 2.4.1.1 Exfoliación mecánica de grafito | 24 |
| 2.4.1.2 Exfoliación química del grafito..... | 25 |
| 2.4.1.3 Reducción de óxido de grafito | 26 |
| 2.4.1.4 Descompresión de nanotubos de carbono..... | 27 |

| | |
|---|----|
| 2.4.2 Métodos Bottom-up..... | 28 |
| 2.4.2.1 Deposición química de vapor (CVD)..... | 28 |
| 2.4.2.2 Crecimiento epitaxial usando sustratos de SiC a UHV..... | 29 |
| 2.4.2.3 Ensamble molecular (PAH)..... | 30 |
| 2.5 Óxido de grafeno..... | 31 |
| 2.5.1 Síntesis del óxido de grafeno..... | 31 |
| 2.5.1.1 Oxidación del grafito..... | 32 |
| 2.5.1.2 Exfoliación del óxido de grafito..... | 33 |
| 2.5.2 Propiedades y aplicaciones del óxido de grafeno..... | 34 |
| 2.6 Materiales compuestos..... | 36 |
| 2.6.1 Definición de material compuesto..... | 37 |
| 2.6.2 Funciones de la matriz y refuerzo..... | 38 |
| 2.6.3 Clasificación de materiales compuestos según su matriz..... | 40 |
| 2.6.4 Clasificación de materiales compuestos según su refuerzo..... | 43 |
| 2.7 Micromecánica de materiales de fibra larga..... | 48 |
| 2.7.1 Microfallas bajo tracción longitudinal..... | 48 |
| 2.7.2 Clasificación según el comportamiento del material compuesto..... | 50 |
| 2.8 Descripción de resinas..... | 51 |
| 2.8.1 Termoestables..... | 51 |
| 2.8.2 Termoplásticos..... | 52 |
| 2.9 Características de materiales compuestos..... | 52 |
| 2.9.1 Esfuerzos térmicos..... | 52 |
| 2.9.2 Propiedades elásticas de láminas unidireccionales..... | 53 |
| 2.10 Fabricación de materiales compuestos..... | 56 |
| 2.10.1 Bobinado de filamento..... | 57 |
| 2.10.2 Pultrusión..... | 59 |
| 2.10.3 Moldeo por transferencia de resina (RTM)..... | 62 |
| 2.10.4 Spray-up..... | 63 |
| 2.10.5 Hand lay-up..... | 64 |

Capítulo III

| | |
|--|-----------|
| Metodología y Experimentación | 66 |
| 3.1 Materia prima | 66 |
| 3.2 Preparación de materiales | 72 |
| 3.2.1 Homogeneizador ultrasónico | 73 |
| 3.2.2 Proceso de adhesión de OG en MGF | 74 |
| 3.2.3 Microscopía electrónica de barrido | 77 |
| 3.2.4 Caracterización de MGF + OG | 78 |
| 3.3 Elaboración de probetas..... | 80 |
| 3.3.1 Fracciones volumétricas de los compuestos..... | 81 |
| 3.3.2 Proceso de fabricación de probetas..... | 85 |

Capítulo IV

| | |
|---|-----------|
| Resultados y Discusiones | 92 |
| 4.1 Evaluación de propiedades mecánicas..... | 92 |
| 4.1.1 ASTM D-3039 | 92 |
| 4.1.2 Ensayo de tracción..... | 95 |
| 4.1.2.1 Modos de falla | 97 |
| 4.1.3 ASTM D-790 | 99 |
| 4.1.4 Ensayo de flexión | 100 |
| 4.2 Caracterización del laminado | 103 |
| 4.2.1 Microanálisis de energía dispersiva de Rayos X (EDS o EDX) .. | 107 |
| 4.2.2 Análisis puntual en Test1 1190 - Fibra de vidrio molida | 108 |
| 4.2.3 Análisis puntual en Test1 1191 - Óxido de grafeno..... | 109 |
| 4.2.4 Análisis puntual en Test1 1192 - Resina epoxi | 110 |

Capítulo V

| | |
|---|------------|
| Conclusiones y Trabajo Futuro..... | 111 |
| 5.1 Conclusiones | 111 |
| 5.2 Recomendaciones para trabajo futuro | 113 |
| Referencias Bibliográficas | 114 |

I. Dedicatoria

A mis padres, Armando y Lidia

Porque con su dedicación, comprensión y apoyo me dieron la fuerza para cumplir esta meta en mi vida, siempre agradeceré su ejemplo de amor en nuestra familia para lograr los objetivos, la bendición más grande siempre serán ustedes, la luz que ilumina y guía mi camino.

A mis hermanos, Manuel Alejandro y Beatriz Adriana

Por ser mi motivación constante, mis amigos incondicionales, mi ejemplo a seguir que como hermana menor, son y serán invariablemente mi mayor admiración.

A mi esposo, Andrés

Por tu amor y comprensión en cada decisión que tomo, por crecer como familia, formar un hogar y decidir recorrer juntos este bello camino todos estos años.

A mi hija, Romina Rosalía

Porque cada amanecer formas una sonrisa en mi rostro y verte crecer es el anhelo más grande que puedo tener como madre, eres mi inspiración constante, mi amor infinito.

II. Agradecimientos

Primeramente a mi director de tesis Dr. Francisco David Mateos Anzaldo y a mi co-director Dr. Juan de Dios Ocampo Díaz, por su dedicación, conocimientos y consejos que ayudaron en mi formación tanto profesional como personal.

Agradezco al Dr. Israel Saucedo Meza y Dr. Mario Alberto Curiel Álvarez por su vital contribución, orientación y amistad, excelentes seres humanos que me motivaron día con día en la elaboración de este proyecto.

Al Dr. Rogelio Ignacio Ballesteros Llanes, por su invaluable apoyo en la realización de estudios y análisis, así como al Ing. Oscar Daniel Cardoza Leyva, sin duda fueron pilares fundamentales para el desarrollo de esta investigación.

De igual forma al Ing. Enrique Álvarez Beltrán, quien considero mi amigo y parte esencial en la realización de este trabajo.

Al personal técnico, administrativo y compañeros catedráticos del Instituto de Ingeniería y la Facultad de Ingeniería, tanto del Programa Educativo de Ingeniería Mecánica, Aeroespacial y Bioingeniería, Dr. Álvaro González Angeles, Dr. Miguel Enrique Bravo Zanoguera y Mtro. José Luis Becerra Buenrostro, por permitirme hacer uso de la infraestructura y equipos necesarios para desarrollar el estudio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) le brindo un especial agradecimiento por haber confiado en esta investigación y apoyarla desde el inicio hasta su culminación.

A todos los que de forma directa o indirecta estuvieron involucrados en este proyecto.

De corazón, Gracias.

III. Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Formas alotrópicas de carbono. | 18 |
| Figura 2. Representación de la estructura bidimensional del grafeno. | 19 |
| Figura 3. Analogía utilizada de una sábana de grafeno admitiendo tensiones | 20 |
| Figura 4. Imagen de grafeno depositado sobre un metal en la que se aprecia la transmitancia del grafeno. | 23 |
| Figura 5. Exfoliación mecánica de grafeno utilizando scotch tape..... | 25 |
| Figura 6. Proceso de exfoliación química del grafito..... | 26 |
| Figura 7. Reducción química de óxido de grafeno..... | 27 |
| Figura 8. Esquema del proceso de deposición química en fase vapor (CVD). | 29 |
| Figura 9. Crecimiento epitaxial de grafeno sobre sustrato de carburo de Si. | 30 |
| Figura 10. Representación gráfica en la utilización de un catalizador | 31 |
| Figura 11. Preparación del óxido de grafeno..... | 31 |
| Figura 12. Matriz y refuerzo de un material compuesto..... | 38 |
| Figura 13. Clasificación de matriz utilizada en materiales compuestos. ... | 41 |
| Figura 14. Clasificación del material compuesto según su refuerzo. | 43 |
| Figura 15. Ejemplo hormigón: cemento-matriz, arena y grava-refuerzo con partículas grandes..... | 44 |
| Figura 16. Diagrama esquemático de la fabricación de un panel tipo sándwich..... | 45 |
| Figura 17. Ejemplo de laminado con una dirección preferente..... | 45 |
| Figura 18. Orientaciones posibles del refuerzo en un material compuesto: a) fibras continuas y alineadas, b) fibras discontinuas y alineadas, y c) fibras discontinuas orientadas aleatoriamente. | 46 |
| Figura 19. Relación esfuerzo - deformación entre la fibra y la matriz. | 47 |
| Figura 20. Deformación generada en la matriz alrededor de una fibra sometida a una carga de tensión..... | 48 |
| Figura 21. Lámina unidireccional que muestra direcciones 1, 2 y 3..... | 55 |
| Figura 22. Procesado de materiales compuestos según su materia prima. | 57 |
| Figura 23. Proceso de bobinado de filamentos con fibra de vidrio. | 58 |
| Figura 24. a) Bobinado helicoidal, b) Bobinado circular, c) Bobinado polar. | 59 |
| Figura 25. Acabados resultantes del proceso de pultrusión. | 60 |
| Figura 26. Esquema del proceso de pultrusión..... | 61 |
| Figura 27. Esquema del RTM a) Cámara de transferencia b) Cavidad de moldeo C) Espigas extractoras. | 62 |
| Figura 28. Rociado de resina y fibra de vidrio cortada. | 63 |
| Figura 29. Esquema del proceso de hand lay-up. | 65 |
| Figura 30. Resina 2000 y catalizador 2020. | 68 |

Figura 31. Fibra de vidrio (2903) cosida unidireccional.69

Figura 32. Fibra de vidrio molida 1/32 in.70

Figura 33. Óxido de grafeno concentrado a 0.4 wt%.71

Figura 34. Relación entre el área superficial/volumen en función de la geometría de la carga.72

Figura 35. Homogeneizador ultrasónico SCIENTZ JY98-IIIN.74

Figura 36. Baño maría en la solución MGF + OG.75

Figura 37. Proceso de secado y exfoliación de la mezcla homogeneizada. .76

Figura 38. Proceso de elaboración de MGF + OG.76

Figura 39. Componentes de un microscopio electrónico de barrido.78

Figura 40. Microscopio electrónico de barrido ZEISS EVO MA15.79

Figura 41. Micrografía SEM de MGF con OG.79

Figura 42. Representación esquemática de las diferentes matrices. a) Muestra 1: Epoxi, b) Muestra 2: Epoxi con MGF, c) Muestra 3: Epoxi con MGF + OG.80

Figura 43. Evaluación de los porcentajes de fracción volumétrica muestra 1.82

Figura 44. Evaluación de los porcentajes de fracción volumétrica muestra 2.83

Figura 45. Evaluación de los porcentajes de fracción volumétrica muestra 3.84

Figura 46. Proceso de medición y corte de la fibra de refuerzo.85

Figura 47. Placa de metal pulida y cinta selladora.86

Figura 48. Peso de resina epoxi y mezclado con agitador magnético.87

Figura 49. Laminado de la muestra 2 y 3.87

Figura 50. Colocación del bleeder/breather.88

Figura 51. Bolsa de vacío.88

Figura 52. Colocación de válvula de vacío y eliminación de resina excedente.89

Figura 53. Acabado superficial.90

Figura 54. Muestras obtenidas después del proceso de fabricación.90

Figura 55. Probetas cortadas para la elaboración de ensayos.91

Figura 56. Dimensionamiento de probetas en base a la norma ASTM D-3039.94

Figura 57. Tinius Olsen H25KT.95

Figura 58. Resultados promedio de resistencia a la tracción y alargamiento para los tres tipos de probetas.96

Figura 59. Representación de los códigos de los modos de falla típicos. ...97

Figura 60. Código de los modos de falla.97

Figura 61. Tipos de falla mostradas en matriz: a) Epoxi, b) Epoxi con MGF, c) Epoxi con MGF + OG.98

Figura 62. a) Diagrama de prueba de flexión b) Controlador de flexión MTS de tres puntos.101

Figura 63. Resultados promedio de la resistencia a la flexión para los tres tipos de probetas.102

| | |
|--|-----|
| Figura 64. Morfología SEM de epoxi con MGF + OG. | 104 |
| Figura 65. Caracterización de la resina epoxi con MGF + OG. | 104 |
| Figura 66. Micrografía SEM de modo de falla XAT. | 105 |
| Figura 67. Micrografía SEM de fibra de vidrio unidireccional. | 106 |
| Figura 68. Análisis puntal para determinar los elementos constituyentes del material compuesto. | 107 |
| Figura 69. Análisis puntal EDS Test1 1190 - Fibra de vidrio molida. | 108 |
| Figura 70. Análisis puntal EDS Test1 1191 - Óxido de grafeno. | 109 |
| Figura 71. Análisis puntal EDS Test1 1192 - Resina epoxi. | 110 |

IV. Lista de Tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 1. Descripción de las formas alotrópicas del carbono. | 19 |
| Tabla 2. Materias primas que componen un material compuesto. | 38 |
| Tabla 3. Composición de fibras de vidrio y propiedades. | 40 |
| Tabla 4. Comportamiento del material compuesto según su refuerzo..... | 50 |
| Tabla 5. Propiedades de los componentes de la resina epóxica. | 68 |
| Tabla 6. Propiedades de la Fibra E-glass. | 69 |
| Tabla 7. Propiedades de óxido de grafeno (Graphenea). | 71 |
| Tabla 8. Análisis elemental de OG (Graphenea). | 71 |
| Tabla 9. Especificaciones establecidas para el proceso de unión de MGF + OG. | 75 |
| Tabla 10. Peso y composición de la resina para cada una de las muestras. | 81 |
| Tabla 11. Densidades constituyentes de la matriz. | 81 |
| Tabla 12. Fracciones volumétricas para la muestra 1..... | 82 |
| Tabla 13. Fracciones volumétricas para la muestra 2..... | 83 |
| Tabla 14. Fracciones volumétricas para la muestra 3..... | 84 |
| Tabla 15. Análisis EDS para fibra de vidrio molida..... | 108 |
| Tabla 16. Análisis EDS para óxido de grafeno. | 109 |
| Tabla 17. Análisis EDS para resina epóxica. | 110 |

V. Resumen

Este trabajo de tesis analiza el comportamiento mecánico cuando se utiliza óxido de grafeno (OG) como agente de refuerzo en las fibras de vidrio molidas, milled glass fibers por sus siglas en inglés (MGF) en el material compuesto, fabricado mediante una técnica manual utilizando un polímero termoestable.

El objetivo de esta investigación es comprender la influencia del agente de refuerzo en un material compuesto. En este caso, los materiales compuestos se fabricaron bajo una técnica de colocación manual llamada hand lay-up.

Se prepararon tres tipos de muestras de prueba, la principal diferencia es el material de refuerzo en la matriz. Muestra 1: solo resina epoxi, Muestra 2: epoxi con MGF y Muestra 3: epoxi con MGF recubiertos con OG.

Todas las muestras se evaluaron con análisis de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía, para evaluar el recubrimiento y los elementos presentes en las muestras. Las propiedades mecánicas se obtuvieron bajo las pruebas estándar de tracción y flexión de la Sociedad Americana de Materiales de Prueba (ASTM).

Nuestros resultados muestran que la adición de 0.4% en peso de OG como recubrimiento al epóxico con MGF mejora la resistencia a la tracción con un 8.64% con respecto a la resistencia de la resina epóxica con MGF con un refuerzo de fibra de vidrio cosida unidireccionalmente. El compuesto desarrollado puede ser empleado en la industria aeroespacial debido a sus propiedades mecánicas.

VI. Abstract

This work analyzes the mechanical behavior when Graphene Oxide (GO) is added as a reinforcing agent to Milled Glass Fibers (MGFs) in composite material, manufactured by hand lay-up technique using a thermoset polymer.

The objective of this investigation is to comprise the influence of reinforcement agent in a composite material. In this case, the composites were fabricated under hand lay-up technique.

Three types of test specimens were prepared, the main difference being the reinforcement material in the matrix. Sample 1: epoxy resin only, Sample 2: epoxy with MGFs and Sample 3: epoxy with GO coated MGFs.

All specimens were assessed with Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy analysis, to evaluate the coating and elements present in the samples. Mechanical properties were obtained under American Society of Testing Materials (ASTM) standard tensile and flexural tests.

Our results show that the addition of 0.4 wt% GO as a coating to epoxy with MGFs improves the tensile strength with 8.64% concerning the strength of epoxy resin with MGFs and a unidirectional stitched fiberglass reinforcement. The developed compound can be used in the aerospace industry due to its mechanical properties.

Capítulo I

Introducción

1.1 Estado del arte

Entre todos los materiales, los materiales compuestos tienen el potencial de reemplazar el acero y el aluminio ampliamente utilizados, con frecuencia con resultados superiores [1,2]. Reemplazar las piezas de aluminio con componentes compuestos puede ahorrar un promedio de 20-50% en peso y 70% al reemplazar los componentes de acero. Hoy en día, los compuestos son una alternativa innovadora para los materiales tradicionales aplicados en ingeniería [3,4].

Actualmente, existe una competencia en el mercado global de compuestos livianos con mayores propiedades para un rendimiento adecuado, lo que provoca el desarrollo y crecimiento de estos materiales en la industria aeroespacial. La necesidad de reducir el peso y aumentar la funcionalidad, combinada con un mantenimiento mínimo [4,5] ha provocado la búsqueda de materiales alternativos [6]. Para lograr un alto rendimiento mecánico con el uso de materiales compuestos reforzados con materiales aditivos [4,7], se deben considerar aspectos como el tipo de fibra, la orientación de la fibra y la unión de la matriz en la interfaz para aumentar las propiedades mecánicas de los compuestos poliméricos [8,9].

El grafeno está formado por una estructura cristalina bidimensional, que consiste en una monocapa plana de átomos de carbono unidos covalentemente y dispuestos en una red hexagonal [10,11]. El óxido de grafeno (OG) es un grafeno modificado químicamente que contiene grupos funcionales de oxígeno, como epoxis, alcoholes y ácidos carboxílicos [12].

El análisis químico muestra que la relación carbono/oxígeno es aproximadamente de tres a uno [13]. Debido a esta propiedad, las láminas de OG podrían mejorar la resistencia y la tenacidad en la región de la interfaz entre la matriz de fibra y el material compuesto [14,15]. Los polímeros termoestables ofrecen mayor estabilidad térmica y dimensional, mejor rigidez, mayor resistencia eléctrica y química [16].

La resina epóxica es un sistema muy versátil, que permite una amplia gama de propiedades y capacidades de procesamiento [17]. Exhibe baja contracción, así como una excelente adhesión a una variedad de materiales de sustrato [18,19]. Los epóxicos pueden funcionar bien hasta altas temperaturas y ofrecen una excelente resistencia química y a la corrosión [20]. Cuando se aplica como una matriz, genera una interfaz de comunicación entre las propiedades de la matriz y el refuerzo de fibra [21]. Los esfuerzos que actúan sobre la matriz se transmiten a las fibras a través de la interfaz [22].

Debido a estas propiedades, la resina epóxica tiene una amplia gama de aplicaciones, uso en componentes eléctricos, aisladores eléctricos de alta tensión, recubrimientos metálicos, adhesivos estructurales y materiales plásticos reforzados con fibra [23]. Aunque son más caros debido al aumento de las propiedades mecánicas [24], vale la pena la inversión para cualquier aplicación en la que la resistencia al peso sea crítica, reduciendo así el peso final y por lo tanto, disminuyendo el consumo de combustibles, por ejemplo cuando se usan en aeronáutica [25,26].

Las excelentes propiedades del grafeno, y la predicción de que este material pueda dar solución a todas las necesidades tecnológicas del futuro, han creado un gran interés y revolución en el ramo científico.

Dada la versatilidad de este material, como consecuencia de los distintos métodos de producción disponibles que genera un material final con propiedades muy distintas, este se postula como un candidato idóneo para el desarrollo de distintas aplicaciones. Uno de los productos derivados del grafeno más usados, es el óxido de grafeno, que día con día crece y se desarrollan aplicaciones en todos los ámbitos.

Por otro lado, los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras, para aplicaciones estructurales, presentan un gran interés por su alta aplicación de propiedades mecánicas, debido a sus excelentes resultados en proporción de peso y costo. Debido a esto, los materiales compuestos pueden sustituir el uso extendido del acero y aluminio, reduciendo así, el peso final, y por lo tanto disminuyendo el consumo de combustibles, por ejemplo cuando se usan en la industria aeroespacial, automotriz, eólica, entre otras.

A pesar de sus excelentes propiedades mecánicas estos materiales presentan algunas limitaciones como puede ser la falta de adhesión interlaminar que ocasiona fallas por deslaminación, y otros. Por lo que es importante mejorar este aspecto optimizando la adherencia denominada interfaz entre la matriz y el refuerzo.

De esta manera, en la primera parte de este trabajo, se realiza el marco teórico sobre el grafeno y sus propiedades, así como los materiales compuestos, clasificaciones y métodos de fabricación. En los siguientes capítulos se presentan la metodología y experimentación, donde se revisa la materia prima, y los pasos a seguir para el desarrollo del proyecto en la elaboración de las probetas.

Posteriormente, se muestran los resultados obtenidos utilizando fibra de vidrio unidireccional como refuerzo y resina epoxi con partículas de fibra de vidrio molidas (MGF) recubiertas con óxido de grafeno, así como el efecto en las propiedades mecánicas utilizando material aditivo en la matriz del compuesto, y la mejora en las propiedades interlaminares de los materiales compuestos.

Los resultados obtenidos mediante pruebas mecánicas, son analizados mediante su caracterización y corroborando el desarrollo óptimo de ellos; por último se muestran las conclusiones y el trabajo futuro para dar continuidad a este proyecto. Los resultados mostrados en esta Tesis Doctoral revelan que el óxido de grafeno (OG) tiene un efecto positivo y contribuye positivamente en la mejora de las propiedades de los materiales compuestos.

1.2 Objetivo general

Desarrollar un material compuesto de matriz polimérica que al combinar con una resina epóxica con óxido de grafeno y material aditivo, permita mejorar sus propiedades mecánicas mediante pruebas estándares.

1.3 Objetivos específicos

- Fabricar tres diferentes muestras, empleando un material compuesto de matriz polimérica, donde se modifique la unión de la interfaz utilizando material aditivo y óxido de grafeno como variante. Las muestras a estudiar son:
 - a) Fibra de vidrio unidireccional mezclada con resina epóxica.
 - b) Muestra (a) agregando fibra de vidrio molida (MGF).
 - c) Muestra (a) mezclada con MGF+OG.
- Elaborar probetas de las diferentes muestras a través de técnicas de laminado manual (hand lay-up), conforme a las especificaciones de las normas establecidas: ASTM D-3039 y ASTM D-790.
- Analizar las propiedades mecánicas de las probetas fabricadas para cada tipo de muestra, mediante pruebas de: i) resistencia a la tracción y alargamiento, y ii) resistencia a la flexión; de acuerdo a las normas establecidas por los estándares ASTM D-3039 y ASTM D-790, respectivamente.
- Evaluar los resultados obtenidos y definir las características que proveen el óxido de grafeno y el material aditivo en la matriz.

1.4 Hipótesis

La hipótesis generada para esta investigación plantea que el uso de óxido de grafeno mezclado con un material aditivo, incrementa las propiedades mecánicas de un compuesto a base de fibra de vidrio unidireccional reforzada con resina epóxica.

1.5 Metas

- Aprovechar las propiedades mecánicas del óxido de grafeno.
- Especificar la cantidad de material aditivo en la elaboración de probetas.
- Determinar la concentración específica de óxido de grafeno.
- Realizar el proceso de adhesión de óxido de grafeno en la fibra de vidrio molida.
- Establecer el proceso de fabricación del material compuesto para optimizar la distribución uniforme del material aditivo mezclado con OG en el compuesto.
- Mejorar el comportamiento estructural del material compuesto.
- Desarrollar nuevos materiales aplicables en la industria aeroespacial o áreas afines.

1.6 Justificación

La importancia y finalidad de este proyecto es desarrollar un material compuesto que contribuya a la reducción del peso e incrementar la funcionalidad, combinada con un mínimo mantenimiento en diversas áreas como son: automoción, aeronáutica, electrónica, energía renovable, entre otras aplicaciones ingenieriles.

Existe una competencia en el mercado global de crear materiales compuestos livianos con mayores propiedades para un rendimiento adecuado, lo que provoca el desarrollo y crecimiento de estos materiales en la industria.

Resulta esencial para un alto rendimiento, que un material compuesto se adecúe específicamente, personalizando sus componentes para adaptar aplicaciones, logrando mejorar las propiedades mecánicas requeridas de manera eficiente.

A pesar de sus excelentes propiedades mecánicas, la búsqueda de nuevos materiales compuestos continúa, debido a que estos materiales presentan algunas limitaciones como puede ser la falta de adhesión interlaminar que ocasiona fallas por deslaminación, por lo que es importante mejorar este aspecto optimizando la adherencia denominada interfaz, que es la unión entre la matriz y el refuerzo.

Las excelentes propiedades del grafeno, y la predicción de que este material puede dar solución a diversas necesidades tecnológicas del futuro, han ocasionado un gran interés y revolución en el ramo científico. Dada la versatilidad de este material, como consecuencia de los distintos métodos de producción disponibles que genera un material final con propiedades

muy distintas, este se postula como un candidato idóneo para el desarrollo de distintas aplicaciones. Uno de los productos derivados del grafeno más usados, es el óxido de grafeno, que día con día crece y se desarrollan aplicaciones en todos los ámbitos.

Por lo anteriormente mencionado y expuesto en este trabajo de investigación se busca incursionar en el desarrollo de un material compuesto utilizando como matriz, resina epoxi con fibra de vidrio molida reforzada con óxido de grafeno con la finalidad de mejorar su comportamiento y propiedades mecánicas para sus posibles aplicaciones en la industria aeroespacial.

Capítulo II

Marco Teórico

2.1 Grafeno

Desde que en 2010 la Real Academia de Ciencias de Suecia concedió el premio Nobel de Física a Konstantin Novoselov y Andre Geim [27,28] por sus trabajos pioneros sobre el aislamiento de una lámina de grafeno y la medida de sus propiedades, existe un interés creciente por estudiar las propiedades de este material y la aplicación del mismo en el campo de los materiales avanzados y en la química.

En 1986, Boehm y col. [29] propusieron la estandarización del término grafeno, que tiene su raíz en las palabras “grafito” y “alqueno”, y consideraban que una capa simple de carbono es el miembro de dimensiones infinitas dentro de esta serie de compuestos. Así mismo, el grafeno como tal ha sido objeto de estudio teórico durante más de 60 años en diferentes trabajos [30–32] con el fin de predecir y describir las propiedades del grafito, material de gran interés estratégico al ser el material que mayor temperatura soporta y que se está empleando en instalaciones y cámaras de reactores nucleares y armamento.

El grafeno es un material emergente y prometedor, que se ha movido rápidamente de los laboratorios de investigación al tejido empresarial, debido al gran interés de los mercados que requieren el desarrollo de nuevos materiales avanzados. De esta forma, éste último es uno de los grandes retos que tiene que superarse en la comercialización del grafeno, conseguir un método de producción a gran escala, con un bajo coste y con el que se obtenga un grafeno de alta calidad.

2.2 Definición

El grafeno, es una de las formas alotrópicas¹ del carbono (Figura 1), a su vez es un material bidimensional, donde cada átomo de carbono se encuentra unido a otros tres átomos de carbono mediante enlaces sp^2 para formar una lámina plana con una estructura semejante a la de un panal de abeja [33], lo que le confiere una elevada conductividad y gran resistencia mecánica en el plano. Éste se puede encontrar de forma estable suspendido en un líquido [11,27], depositado sobre un sustrato no cristalino y como membranas [34–36].

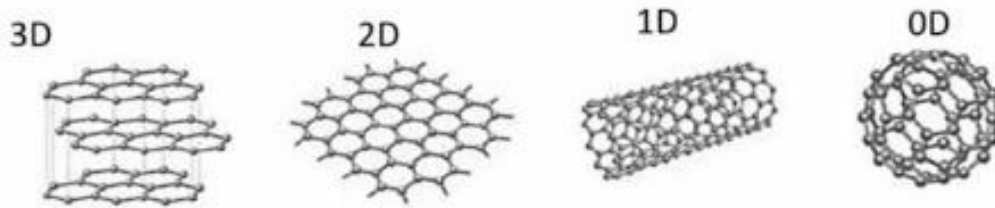


Figura 1. Formas alotrópicas de carbono.

En la Tabla 1, podemos observar la descripción alotrópica de las estructuras derivadas del carbono. Los cristales 2D se mantienen en estado metaestable² ya que han sido extraídos de un material 3D. Además, su pequeño tamaño y los fuertes enlaces interatómicos aseguran que las fluctuaciones térmicas no generan dislocaciones u otros defectos incluso a elevadas temperaturas [37].

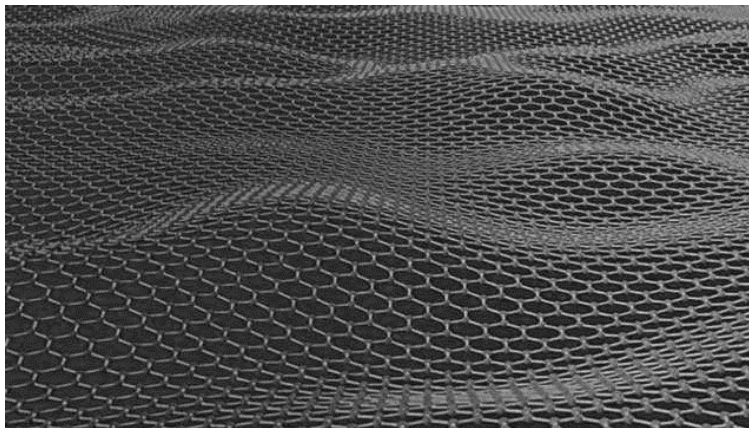
¹ Compuesto donde se tiene la misma fórmula química, y propiedades diferentes es su estructura interna.

² Propiedad de un sistema de exhibir durante un relativamente prolongado espacio de tiempo un estado de equilibrio débil o ligeramente estable.

Tabla 1. Descripción de las formas alotrópicas del carbono.

| | |
|-----------|--|
| 0D | Fullerenos, aquel que no puede crecer en ninguna dimensión en el espacio. |
| 1D | Nanotubos, aquel que puede crecer en una dimensión del espacio. |
| 2D | Grafeno, aquel que puede crecer a lo largo de dos dimensiones del espacio. |
| 3D | Grafito, mallas con geometría trigonal plana y elevada anisotropía. |

La estabilidad en su estructura laminar, el arreglo hexagonal casi libre de defectos o impurezas y las interacciones de los electrones desplazándose a través de esta planicie bidimensional (Figura 2), se han visto reflejadas en un conjunto de propiedades, sobre todo electrónicas, que hacen del grafeno un material único [38].

*Figura 2. Representación de la estructura bidimensional del grafeno.*

Según las capas que lo conformen, el grafeno puede ser clasificado en tres tipologías: monocapa (1 capa), bicapa (2 capas), pocas capas (de 3 a 4 capas) y multicapa (entre 5 y 10 capas). Aunque sus propiedades están en función de su dimensionalidad, los cuatro tipos presentan un conjunto de propiedades comunes que permiten caracterizarlos como grafeno [39].

2.3 Propiedades y aplicaciones del grafeno

El grafeno tiene el espesor de un átomo (monocapa) significa que es extremadamente fino (0.00000000001 metros, o bien, 10×10^{-12} m), de modo que solo posee las otras dos dimensiones: la longitud y la anchura, puesto que la tercera, la altura, es sumamente pequeña que parece no existir. De ahí que se le considere un material bidimensional. El único material bidimensional que es capaz de mantenerse estable hasta con el grosor de un átomo.

Una lámina de grafeno de 1 m^2 pesa solo 0.77 mg , lo que, en comparación con el acero (con la misma superficie), supondría un peso 200 veces menor. Sin embargo, tiene una gran superficie específica de $2600 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que le confiere cierta capacidad de auto enfriamiento que, a pesar de su resistencia, lo hace extremadamente ligero y flexible.

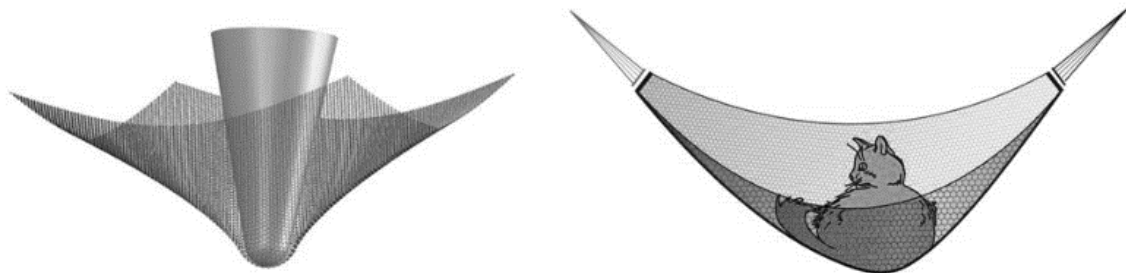


Figura 3. Analogía utilizada de una sábana de grafeno admitiendo tensiones elevadas y mostrando flexibilidad de manera simultánea.

Utilizando el ejemplo que los descubridores usaron en su discurso de entrega del premio Nobel, este material es tan fuerte que una hipotética hamaca casi invisible de un metro cuadrado de superficie hecha con grafeno sería capaz de soportar el peso de un gato de 4 kg sin romperse. La hamaca pesaría menos de 1 mg como se muestra en la Figura 3. Puede estirarse un 10% de su tamaño normal de forma reversible y puede doblarse hasta un 20% sin sufrir daño alguno, el grafeno es un material que supera la dureza del diamante y es más de 100 veces más fuerte y resistente que el acero estructural con su mismo espesor. Es altamente rígido, con lo que soporta grandes fuerzas sin apenas deformarse. Tiene una resistencia mecánica de 42 N/m (tensión de rotura), mientras que una lámina del acero más resistente y del mismo espesor que el grafeno, tendría aproximadamente una resistencia de 0.40 N/m.

2.3.1 Conductividad eléctrica

Por otro lado, el grafeno conduce la electricidad tan bien como el cobre: su conductividad eléctrica es $0.96 \times 10^8 (\Omega \cdot m)^{-1}$, de acuerdo con sus propiedades electrónicas, el grafeno se encuentra entre los conductores y los semiconductores.

En la categoría de los conductores porque no existe brecha energética entre la banda de valencia y la de conducción (como ocurre con los semiconductores y aislantes, “la banda prohibida”).

Dentro de los semiconductores porque cuenta con dos tipos de portadores de carga: los electrones y los huecos. Una de las aplicaciones que más nos podría interesar son los diodos de emisión de luz.

Es posible crear diodos a base de grafeno gracias a que es capaz de transportar los dos tipos de carga. Estos dispositivos se basan en zonas de coexistencia de electrones y huecos: cuando un electrón cae en un hueco y se recombinan se produce la emisión de un fotón [40].

2.3.2 Conductor térmico

Otra propiedad única del grafeno es su elevada capacidad de transmisión del calor. La conductividad térmica a temperatura ambiente encontrada para las láminas de grafeno suspendidas y depositadas sobre un sustrato de Si/SiO₂, se encuentra entre las más altas de los materiales conocidos, con un valor aproximado de 5000 W/mK, lo que lo convierte en un candidato ideal para la fabricación de disipadores térmicos y de materiales compuestos de gran conductividad térmica. Sin embargo, el flujo de calor en la dirección del plano transversal del grafeno o grafito está muy limitado por los enlaces de Van der Waals entre planos [41].

2.3.3 Ópticas y optoelectrónicas

Debido a que el grafeno es una capa de un único átomo de espesor se trata de un material con una elevada transparencia óptica en todo el rango de longitudes de onda de la zona visible y ultravioleta. Como se puede observar en la Figura 4, una monocapa de grafeno trasmite alrededor del 97.7% en la zona visible y por tanto son altamente transparentes. Esta elevada transparencia, junto con su elevada conductividad eléctrica, sitúa al grafeno y sus derivados como un candidato ideal para aplicaciones como conductor transparente, como por ejemplo en pantallas táctiles, células fotovoltaicas y LEDs orgánicos.

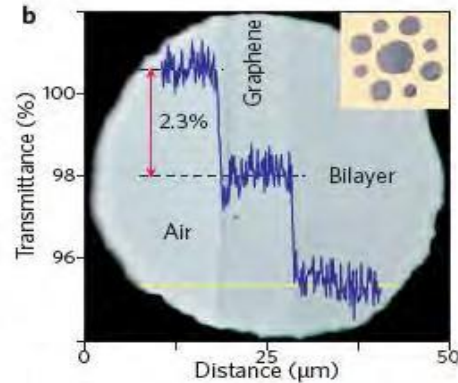


Figura 4. Imagen de grafeno depositado sobre un metal en la que se aprecia la transmitancia del grafeno.

El óxido de grafeno reducido (r-GO) es altamente transparente en el espectro visible ya que es atómicamente delgado. La menor resistencia superficial encontrada para el r-GO a una transmitancia del 80% es $1 \text{ k}\Omega/\square$ [42]. Estos valores lo colocan como un posible futuro competidor del óxido de indio y estaño (ITO), que cuenta con un valor típico de resistencia superficial de $10\text{-}25 \text{ }\Omega/\square$ para una transparencia del 90% [43].

2.3.4 Mecánicas

Las propiedades mecánicas del grafeno también son destacadas aunque estas hayan sido menos investigadas que el resto de sus propiedades. Mediante técnicas de microscopía de fuerza atómica se ha llegado a determinar la resistencia a la tracción, 130 GPa , y el módulo de Young, 1 TPa , que se encuentra entre los valores más altos de todos los materiales [44]. El elevado valor del módulo de Young nos indica que el grafeno es un material sumamente elástico que puede soportar grandes presiones modificando su elongación sin sufrir ruptura. Esta elevada resistencia deriva de su estructura, formada por enlaces dobles que provienen de la estructura sp^2 y de la nube π . Así, a pesar de ser un material muy ligero es un material que introduce una alta resistencia mecánica en materiales compuestos cuando se usa como aditivo en polímeros. [5]

2.4 Métodos de obtención

En los últimos años se han desarrollado distintas tecnologías para la producción de grafeno, cuyos productos presentan diferencias tanto en composición, como en tamaño y número de capas. Los métodos de obtención de grafeno pueden dividirse en dos grupos principales, el primero denominado *top-down* o descendentes que consisten en la exfoliación de grafito para obtener grafeno y *bottom-up* ascendentes los cuales se llevan a cabo en la construcción de grafeno a partir de bloques moleculares.

2.4.1 Métodos Top-down

En estos métodos, la obtención se lleva a cabo mediante procesos químicos o mecánicos aplicados a materiales grafiticos que tienen como unidad estructural básica al grafeno. Estos métodos incluyen típicamente la exfoliación mecánica de grafito, exfoliación química de grafito y la reducción química de óxido de grafeno.

2.4.1.1 Exfoliación mecánica de grafito

El primer método con el que se obtuvo grafeno (2004) se basaba en la exfoliación micro mecánica de piezas macroscópicas de grafito [27,35]. Este método se ha ido perfeccionando y en la actualidad se produce la exfoliación frotando directamente grafito pirolítico³ altamente orientado contra una superficie (generalmente de Si/SiO₂). Así, se consigue la obtención de láminas de grafeno monocapa o bicapa (espesores no mayores de 3 nm) de gran tamaño (hasta 0.2 mm) y de una calidad tanto estructural como electrónica muy alta (Figura 5).

³ Descomposición química de materia orgánica y todo tipo de materiales, excepto metales y vidrios, causada por el calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno.

El problema radica en que, al ser un proceso manual, la obtención del material es bastante compleja y el rendimiento que se obtiene es muy bajo. Este proceso que puede llevar varias horas da como resultado la identificación de sólo unas pocas láminas de grafeno por área de sustrato.



Figura 5. Exfoliación mecánica de grafeno utilizando scotch tape.

2.4.1.2 Exfoliación química del grafito

Se basa en la intercalación de moléculas entre láminas de grafito. Se prepara una solución de grafito en un surfactante y se somete a un proceso de sonificación. Mediante la sonificación se aplican ultrasonidos al grafito para romper las fuerzas de Van der Waals de los enlaces interlaminares, lo que permite a las moléculas de surfactante introducirse entre las capas como se muestra en la Figura 6.

Se obtienen láminas de grafeno de gran calidad, aunque el área superficial obtenida es demasiado pequeña. La ventaja de este método radica en que se evitan los procesos previos de oxidación y reducción lo que implica una mejor calidad estructural del grafeno obtenido.

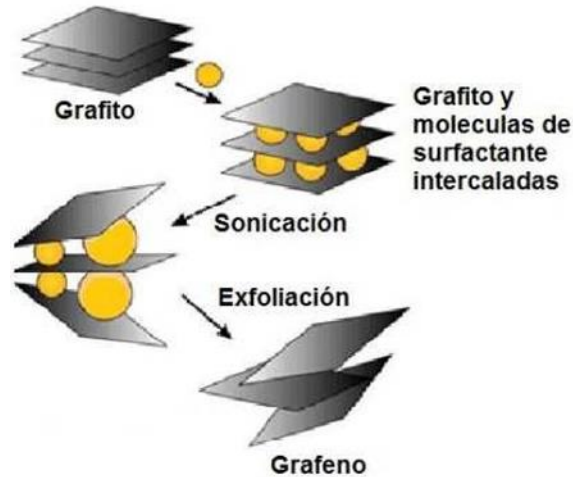


Figura 6. Proceso de exfoliación química del grafito.

2.4.1.3 Reducción de óxido de grafito

Implica la oxidación y posterior exfoliación de grafito en fase líquida, obteniéndose láminas de óxido de grafeno que pueden ser reducidas para obtener dispersiones de grafeno. Este método resulta prometedor con vistas a su producción y procesado a gran escala debido a que se obtiene una gran cantidad de material estable en forma de dispersión acuosa u orgánica sin la necesidad de emplear surfactantes o estabilizadores, y con un bajo coste económico, como se muestra en la Figura 7.

La exfoliación del óxido de grafito se ve favorecida por los grupos funcionales oxigenados (grupos hidroxilo, epoxi y carboxílicos), ya que estos aumentan la distancia entre las capas de grafeno, facilitando su separación mediante la aplicación de ultrasonidos. Sin embargo, estos grupos funcionales no se eliminan del todo, lo que implica una disminución de la calidad estructural de las láminas de grafeno.

Debido a la presencia de todos estos grupos oxigenados, tanto el óxido de grafeno como el óxido de grafito son eléctricamente poco conductores, lo que limita su aplicabilidad. Por eso, se llevan a cabo tratamientos de reducción para poder obtener láminas conductoras (la hidracina⁴ es el agente reductor más extendido).

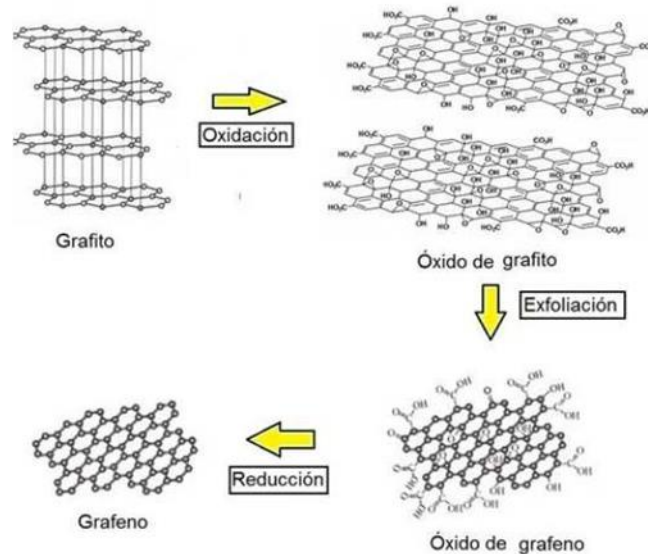


Figura 7. Reducción química de óxido de grafeno.

2.4.1.4 Descompresión de nanotubos de carbono

Permite la obtención de nanocintas de grafeno desenrollando tubos de carbono. Para ello, se están desarrollando varios métodos experimentales para abrir los nanotubos, entre los que cabe destacar los métodos de corte de nanotubos por la acción de ácidos [45].

⁴ Es un compuesto químico cuya fórmula química condensada es N_2H_4 . Se trata de un líquido incoloro y oleoso, con un olor similar al del amoníaco y que libera vapores cuando está expuesto al aire.

2.4.2 Métodos Bottom-up

Estos métodos se basan en la descomposición de precursores orgánicos o moleculares, generalmente utilizando altas temperaturas. Incluyen el crecimiento epitaxial (CVD), descomposición térmica de sustratos y síntesis orgánica.

2.4.2.1 Deposición química de vapor (CVD)

El grafeno puede crecerse directamente sobre sustratos metálicos o cerámicos, mediante deposición química en fase vapor, Chemical Vapor Deposition por sus siglas en inglés (CVD) de un hidrocarburo o mediante la descomposición térmica de SiC.

La técnica de CVD es la más adecuada para la obtención a gran escala de películas de grafeno mono o bicapa de elevada pureza. Este método consiste, tal como se indica en la Figura 8, en la descomposición a alta temperatura, superior a 1000°C, de hidrocarburos sobre un sustrato metálico, los más usados son el cobre y el níquel, donde los átomos de carbono resultantes de la descomposición se reorganizan, produciendo así una o varias láminas de grafeno [46,47]. Mediante el control de las orientaciones cristalográficas del sustrato metálico se puede obtener grafeno con un tamaño considerable, en teoría limitado por el tamaño de grano del sustrato. Este método permite obtener láminas de grafeno de muy alta calidad y de buenas dimensiones, sin embargo el uso de altas temperaturas, el alto costo de la técnica y la precaución que se debe de tomar en las condiciones de crecimiento son una limitante para su empleo en la producción a gran escala para aplicaciones en la industria.

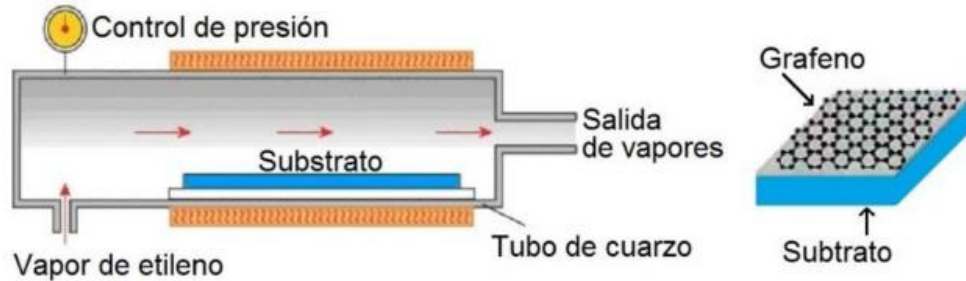


Figura 8. Esquema del proceso de deposición química en fase vapor (CVD).

2.4.2.2 Crecimiento epitaxial usando sustratos de SiC a UHV

La descomposición térmica de SiC mostrado en la Figura 9, consiste en someter los cristales de carburo de silicio a un tratamiento térmico a unos 1250-1350°C a ultra alto vacío (UHV-Ultra High Vacuum por sus siglas en inglés), de forma que los átomos de Si se subliman realizando un crecimiento epitaxial⁵ por haces moleculares que son removidos del sustrato, dejando únicamente átomos de carbono en la superficie, provocando así una grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono que permanecen en la superficie que se enlazan para formar las capas de grafeno [48].

La producción de grafeno en la superficie de sustratos de SiC es especialmente apropiada para la industria de los semiconductores, puesto que, tras la formación del grafeno, no se requiere una transferencia de sustrato para su uso en dispositivos electrónicos, ya que el SiC proporciona el soporte aislante. Sin embargo el control sobre el número de láminas, la separación de las láminas del sustrato y/o transferencia de la mismas a otros sustratos, son etapas que aún necesitan ser mejoradas para poder aplicar esta técnica a gran escala [49].

⁵ Depósito de una sobrecapa cristalina sobre un sustrato cristalino, donde hay registro entre la sobrecapa y el sustrato.

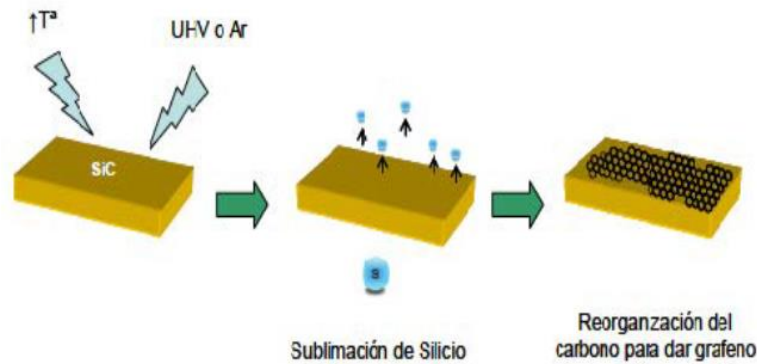


Figura 9. Crecimiento epitaxial de grafeno sobre sustrato de carburo de Si.

2.4.2.3 Ensamble molecular (PAH)

Para la síntesis química se parte del uso de moléculas policíclicas aromáticas de hidrocarburo (PAH) que se van uniendo de forma controlada formando el grafeno. Se usan pequeñas moléculas de hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) mayores y, finalmente, grafenos de pequeño tamaño, que actúen como monómeros en polimerizaciones bidimensionales [50] mostrado en la Figura 10.

Entre las ventajas de esta técnica destaca que se puede controlar el tamaño de las láminas de grafeno, y que los PAHs son muy versátiles y pueden sustituirse por cadenas alifáticas para modificar la solubilidad [29]. El reto ante esta técnica es conseguir grandes tamaños de grafeno al mismo tiempo que se evita la baja solubilidad y las reacciones secundarias, que tienen lugar cuando los PAHs alcanzan grandes pesos moleculares [51].

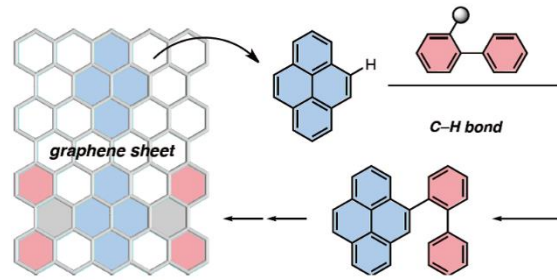


Figura 10. Representación gráfica en la utilización de un catalizador para sintetización de fragmentos de nanografeno.

2.5 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (OG) es una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados, que se puede emplear como precursor del grafeno o como un material grafénico en sí mismo. Es aislante, higroscópico, con alto contenido en oxígeno y muy hidrofílico [52].

2.5.1 Síntesis del óxido de grafeno

Este proceso se suele llevar a cabo partiendo de grafito y sometiéndolo a una oxidación con agentes químicos en medio ácido para obtener así el óxido de grafito, que posteriormente se exfolia como se muestra en la Figura 11.

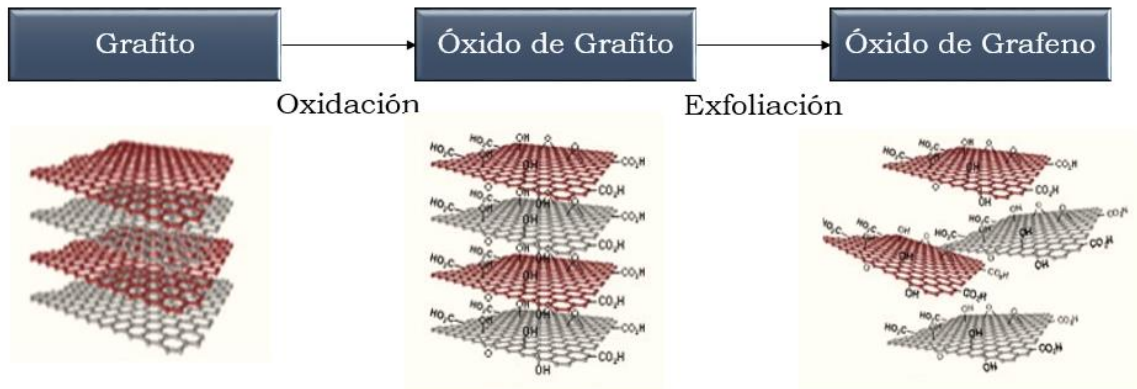


Figura 11. Preparación del óxido de grafeno.

2.5.1.1 Oxidación del grafito

Existen diferentes métodos para llevar a cabo la oxidación del grafito. El primero fue desarrollado por el químico británico B.C. Brodie en el año 1859 cuando se propuso estudiar la estructura del grafito a través de su reactividad. Una de las reacciones que empleó implicaba la adición de clorato potásico (KClO_3) en una mezcla de grafito y ácido nítrico fumante (HNO_3). El resultado fue un sólido marrón compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno que tenía una masa total superior a la del grafito de partida. Brodie observó que este material se dispersaba en agua neutra o básica, pero no en medio ácido, lo que le llevó a denominarlo ácido grafitico [53,54].

Años después Staudenmaier [55] mejoró el método de Brodie añadiendo ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), del tal forma que la acidez de la reacción aumentaba. Además, el KClO_3 lo añadió en múltiples proporciones durante el transcurso de la reacción en vez de en un solo paso. Estas modificaciones le permitieron obtener un compuesto con una estequiometría⁶ diferente a la que años atrás había obtenido Brodie. Posteriormente, en el año 1937 Hofmann introdujo una nueva modificación en el método de oxidación del grafito, sustituyendo el HNO_3 fumante por HNO_3 concentrado. Fue finalmente en el año 1985 cuando Hummers y Offeman [56] desarrollaron un método de oxidación alternativo, que hoy en día es el más empleado para preparar OGs. En este método se hace reaccionar grafito con una mezcla de permanganato potásico (KMnO_4), nitrato sódico (NaNO_3) y H_2SO_4 concentrado. Aunque el KMnO_4 es un oxidante ampliamente empleado, la especie reactiva es en realidad el óxido de manganeso (VII) o Mn_2O_7 que se forma al reaccionar el KMnO_4 con el H_2SO_4 [57].

⁶ Cálculo para una ecuación química balanceada que determinará las proporciones entre reactivos y productos en una reacción química.

Los métodos de oxidación química del grafito que se emplean en la actualidad presentan algunas variaciones respecto a los originales, aunque en lo fundamental no han cambiado, ya que todos ellos emplean agentes oxidantes en medio ácido. Así, por ejemplo, para el caso del método Hummers se ha llegado a duplicar la cantidad de KMnO_4 [58] empleado, o bien, además de esto, se ha empleado como medio ácido una mezcla de H_2SO_4 y ácido fosfórico (H_3PO_4). La mayor parte de estas pequeñas modificaciones se llevaron a cabo con el fin de lograr un mayor grado de oxidación del grafito, o con la intención de reducir la emisión de gases tóxicos (NO_2 , N_2O_4 , ClO_2 , entre otros) durante el desarrollo de la reacción. Los óxidos de grafito preparados por los métodos descritos anteriormente tienen un alto grado de oxidación, siendo los más estables los preparados por el método Brodie. Es importante señalar que las características estructurales, tanto del óxido de grafito como del OG resultante, estarán fuertemente influenciadas por el método de oxidación empleado [59].

2.5.1.2 Exfoliación del óxido de grafito

El óxido de grafito, al igual que el de grafeno es higroscópico⁷ e hidrofílico, por lo que las moléculas de agua se pueden intercalar entre sus láminas, pudiendo aumentar en función de la humedad la distancia entre ellas, de forma reversible. Los grupos funcionales introducidos entre los planos basales del grafito aumenta la distancia interlaminar, lo que hace que disminuyan las fuerzas de Van der Waals, de tal forma que las capas se separan al aplicar ultrasonidos. Además, estos grupos funcionales aumentan el carácter hidrofílico de las láminas separadas y provocan fuerzas de atracción y repulsión electrostáticas que hacen que las suspensiones de OG sean estables.

⁷ Capacidad de algunas sustancias de absorber humedad del medio circundante.

Por esta razón, para obtener OG de forma sencilla se puede introducir el óxido de grafito en un baño de ultrasonidos en agua o en un disolvente adecuado [60]. Otra alternativa consiste en agitar mecánicamente la mezcla durante un tiempo suficiente para producir la deslaminación. Es importante controlar el tiempo de ultrasonidos o de agitación mecánica, ya que la energía externa aplicada sobre las láminas de OG reduce su tamaño por acumulación de tensiones [61,62].

2.5.2 Propiedades y aplicaciones del óxido de grafeno

El OG no sólo se emplea como precursor de materiales grafénicos por ser susceptible de ser reducido y funcionalizado, sino que además es un material bidimensional al igual que el grafeno, con muchas propiedades atrayentes y posibles aplicaciones derivadas de ellas. Algunas de estas propiedades y posibles aplicaciones se describen a continuación:

- El OG se dispersa fácilmente en agua mediante ultrasonidos o agitación mecánica. Además, también puede suspenderse en otros disolventes orgánicos ya que es anfifílico, una propiedad de los tensoactivos⁸ que pueden tanto atraer como repeler el agua.
- Los grupos hidroxilo, epoxi y carbonilo presentes en la estructura del OG hacen que éste sea muy hidrofílico, de tal forma que las moléculas de agua adsorbidas tienden a acumularse entre las láminas del OG incluso después de largos periodos de secado. Esto puede dar lugar a la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos oxigenados y las moléculas de agua, lo que tendrá gran influencia en sus propiedades electrónicas, mecánicas y estructurales [63].
- El OG es en general un aislante, aunque su conductividad depende de sus propiedades químicas y estructurales, especialmente del

⁸ Sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases.

desorden producido por los grupos C_{sp^3} . Sin embargo, al reducirlo para obtener grafeno o bien r-GO, sus propiedades cambian, por lo que puede llegar a ser un semiconductor o incluso un semi-metal como el grafeno. Además, las láminas de OG se puede depositar básicamente sobre cualquier sustrato para ser utilizadas en la fabricación de elementos electrónicos flexibles, sensores químicos, células solares, entre otras [64].

- Se ha demostrado que las películas de OG son antibacterianas [65], por lo que podrían tener múltiples aplicaciones en el campo de la medicina o de la industria alimentaria, entre otros.
- Recientes estudios han comprobado que las membranas hechas de OG son impermeables a todos los gases y líquidos, a excepción del agua [66].
- Puede emplearse para eliminar residuos radiactivos de aguas [67].
- El OG es fácilmente funcionalizable, tanto covalentemente como no covalentemente, lo que abre una puerta a un sinfín de aplicaciones, entre las que se encuentra el campo de la biomedicina para su empleo, por ejemplo, como portador de fármacos, o el área de la fotocatalisis⁹ [68].
- Se ha encontrado que el OG es fluorescente, y por ello ya ha sido empleado para crear biosensores fluorescentes que se utilizan en biomedicina para la detección del ADN y de proteínas, con la esperanza de que mejorar el diagnóstico del VIH [69].

De acuerdo con lo anterior, el OG es un material con un gran potencial, que además puede obtenerse en grandes cantidades de forma relativamente sencilla y económica.

⁹ Convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador o sustrato, consistente en un material semiconductor que acelera la velocidad de reacción.

2.6 Materiales compuestos

Analizando la evolución de la humanidad basándonos en diferentes aspectos, ya sean éstos sociales, culturales o técnicos, podremos observar que dicha evolución siempre ha estado condicionada por el descubrimiento de nuevos materiales.

Las edades de piedra, del cobre, del bronce, del hierro, constituyen etapas en la historia de la humanidad en las cuales el hombre, a través de conocimiento y el manejo de nuevos materiales y técnicas, supo desarrollar nuevas estructuras políticas y sociales. Al contrario de lo que se pudiera pensar, el concepto de material compuesto es tan antiguo como la naturaleza misma. Un buen ejemplo de ello lo podemos observar en la madera, la cual combina fibras de celulosa de estructura tubular con una matriz de lignina¹⁰.

Otro ejemplo de material compuesto confeccionado por el hombre en los inicios de la civilización lo constituyen las chozas de adobe y paja, moradas que sentaron las bases de las construcciones actuales. El secreto de los materiales compuestos reside en la elección de un sistema de matriz adecuado y su asociación con fibras de refuerzo, obteniéndose como resultado un nuevo material con cualidades diferentes que no son alcanzables por cada uno de los materiales predecesores de manera aislada. El reto de los materiales compuestos, en cualquiera de sus variantes, consiste en dar con las mejores asociaciones de fibra-matriz, para proporcionar cada vez materiales con mejores contribuciones para el fin que son concebidos ya que el desarrollo tecnológico está fuertemente ligado al mundo de los materiales [5].

¹⁰ Sustancia natural que forma parte de la pared celular de muchas células vegetales, a las cuales da dureza y resistencia.

2.6.1 Definición de material compuesto

Se define como material compuesto (MC) todo sistema o combinación de materiales constituido a partir de una unión de dos o más componentes, que da lugar a uno nuevo con propiedades y características específicas, siendo estas propiedades nuevas superiores a las de sus componentes por separado.

Podemos identificar dos fases: una continua, constituida por la matriz, y otra fase discontinua, denominada refuerzo. Los componentes de un material compuesto dependen de esta combinación y no deben disolverse ni fusionarse completamente unos con otros. La identificación de los materiales y la de su interfaz debe ser posible de distinguir por medios físicos.

Las propiedades del nuevo material dependen, entonces, del tipo de interfaz y de las características de los componentes, en la Tabla 2 se muestran las materias primas más frecuentes que componen un material compuesto [70].

Tabla 2. Materias primas que componen un material compuesto.

Fibras

- Fibras Cerámicas (Carburo de Silicio, Alúmina)
- Fibras Metálicas
- Fibras Inorgánicas (Carbono, Vidrio, Boro)
- Fibras Orgánicas (Aramida, Polietileno)

Matrices

- Matrices Inorgánicas (Cemento, Geopolimeros, Yeso)
- Matrices Termoestables (Epoxi, Viniléster, Poliéster, Fenólica, Esterescianato, Bismaleimidas, Polimidas, Polieteramida)
- Matrices Termoplásticas (ABS, Polipropileno, Policarbonato, Acetato, PBT, Polietirimida, PET, Nilon, Poliamida, PEEK, PEKK, PAI, PAS)

Núcleos

- Nidos de Abeja (Aluminio, Nomex, Polipropileno)
- Espumas (Poliuretano, Poliestileno, PVC)
- Sandwich, Tejido 3D, Madera de Balsa

Adhesivos

- Epoxi, Poliuretano, Acrílicos

Recubrimientos

- Cerámicos, Fenólicos, Epoxi + Arena, Intumescentes, Mats

2.6.2 Funciones de la matriz y refuerzo

Este tipo de materiales presentan dos elementos principales: matriz y refuerzo en la que se encuentra la fibra (Figura 12). La combinación apropiada de estos dos componentes da lugar a materiales con mejores propiedades que las partes que los componen por separado.

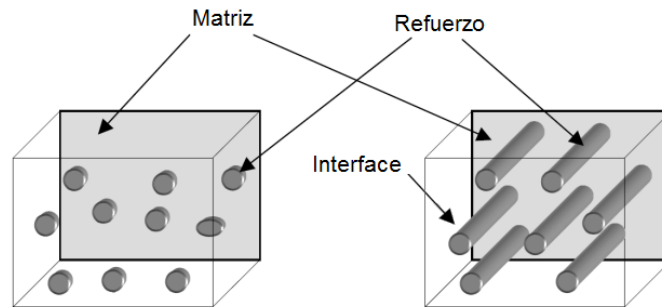


Figura 12. Matriz y refuerzo de un material compuesto.

La matriz cumple varias funciones en el material compuesto ya que configura geométricamente la pieza, da cohesión al material, suele ser flexible y poco resistente y su función principal es soportar la carga aplicada y transmitirla al refuerzo a través de la interfaz. Para ello la matriz debe ser deformable, a su vez protege las fibras del medio externo y las mantiene unidas. Esta función requiere una buena compatibilidad entre matriz y refuerzo.

Las fibras brindan resistencia y rigidez al compuesto, mientras que la matriz da unión y resistencia al ambiente. Cada una de las configuraciones que se fabrican da lugar a propiedades diferentes, que dependen de cómo las fibras están dispuestas en el compuesto. Ya que son las fibras las que soportan las cargas, por tanto, la rigidez de un material compuesto siempre será mayor en la dirección en la que están orientadas las fibras.

Fibras continuas y largas en la dirección de la carga dan lugar a una resistencia mecánica elevada, mientras que el mismo material con las fibras cortas da lugar a un descenso en dicha propiedad. Dependiendo del tipo de aplicación, estructural o no estructural, y del modo de fabricación se determinará una disposición para las fibras u otra. Para aplicaciones de tipo estructural, se recomienda el uso de fibras continuas o largas, mientras que para aplicaciones no estructurales se prefiere el uso de fibras cortas.

El compuesto principal de las fibras de vidrio es el Óxido de Silicio (SiO_2) que sometido a diferentes procesos de calentamiento y enfriamiento pierde su estructura cristalina transformándose en una estructura vídriosa o amorfa, y dependiendo de los materiales que se incorporen a su estructura molecular, el producto final adquiere propiedades y utilidades diferentes.

La fibra de vidrio ha sido una parte esencial en el desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica, en la Tabla 3, se muestran características de distintos tipos de fibra de vidrio utilizadas las cuales tienen un tratamiento para mejorar sus cualidades y capacidades.

Tabla 3. Composición de fibras de vidrio y propiedades.

| Clase | Composición | Características |
|--------------|---------------------------------------|--|
| E | Vidrio aluminio-borosilicato | Elevada conductividad eléctrica |
| E-CR | Vidrio aluminio-cálcico | Elevada conductividad eléctrica y alta resistencia a la corrosión por ácidos |
| C | Vidrio sódico-cálcico y óxido de boro | Alta resistencia a productos químicos y corrosión por ácidos |
| D | Vidrio borosilicato | Elevada constante dieléctrica |
| R | Vidrio aluminosilicato | Alta resistencia mecánica |
| S | Vidrio aluminosilicato y magnesio | Alta resistente a la tracción |
| AR | Composición variada | Alta resistencia a álcalis |

2.6.3 Clasificación de materiales compuestos según su matriz

De las diferentes clasificaciones que podemos hacer de los materiales compuestos, en cuanto a su matriz, se pueden identificar tres grupos principales mostrados en la Figura 13.

1. Materiales compuestos de matriz metálica (MMC)
 - a) Metales y sus aleaciones
2. Materiales compuestos de matriz orgánica (OMC)
 - a) Materiales compuestos de matriz polimérica (PMC)
 - b) Materiales compuestos de carbono-carbono (MCC/C)
 - c) Elastómeros
3. Materiales compuestos de matriz cerámica (CMC)
 - a) Cemento y hormigón

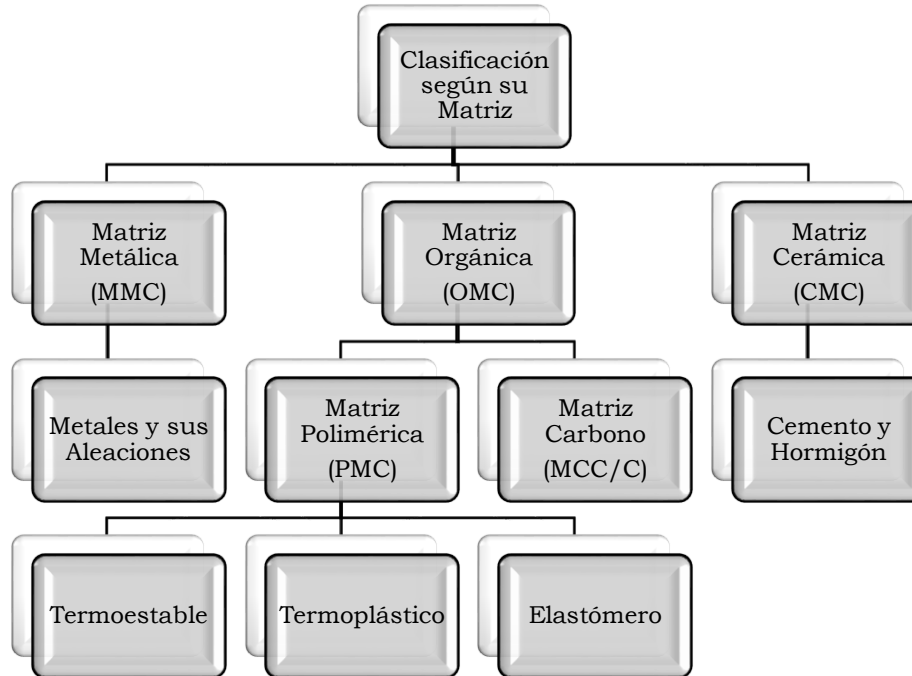


Figura 13. Clasificación de matriz utilizada en materiales compuestos.

Los MMC han sido desarrollados principalmente para componentes aeroespaciales y de motores de automoción. Poseen alta resistencia y bajo peso. Se clasifican en tres grandes grupos, de acuerdo con el tipo de refuerzo incorporado: reforzados con fibra continua, reforzados con fibras discontinuas y reforzados con partículas. Encontramos como ejemplos de los materiales compuestos de matriz metálica las aleaciones de aluminio con refuerzo de fibras de boro, aleaciones de aluminio reforzados con partículas de alúmina y carburo de silicio, etcétera.

Los CMC son más recientes, y mejoran las propiedades mecánicas como la resistencia y la tenacidad de los materiales cerámicos tradicionales, especialmente en rangos de bajas temperaturas. También se clasifican de acuerdo con el tipo de refuerzo incorporado: reforzados con fibras continuas, reforzadas con fibras discontinuas y reforzadas con partículas.

Las principales fibras de refuerzo que se combinan con las matrices cerámicas son las de carburo de silicio y las de óxido de aluminio, y en el caso de fibras discontinuas y partículas se utilizan como refuerzo agujas cerámicas de carburo de silicio.

En los OMC se incluyen dos clases de compuestos los PMC y los MCC/C. En cuanto los PMC, podemos definirlos como materiales con buenas propiedades mecánicas, resistentes a la corrosión y a los agentes químicos, y que dadas sus particulares características, pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas. Son aquellos materiales en los cuales la matriz está constituida por un polímero y el refuerzo es algún tipo de fibra ya sea sintética o inorgánica [71].

Podemos destacar entre estos los materiales compuestos termoestables, con sus principales grupos de matrices, las resinas de poliéster, viniléster, epoxi y fenólicas; y como materiales de refuerzo, las fibras de vidrio, las aramídicas (kevlar) y las de carbono, tomando la forma de numerosos tipos de estructuras textiles simples o combinadas [70].

El MCC/C (Compuesto de fibra de Carbono/Carbono reforzado) es un material compuesto de carbono-carbono reforzado con fibra de carbono de alta resistencia, que tiene propiedades superiores, como peso liviano, alta fuerza mecánica y alta elasticidad. Debido a sus características únicas, se utilizan en una amplia gama de campos como en la electrónica, el medio ambiente y la energía, los hornos industriales generales y los automóviles y otros medios de transporte.

2.6.4 Clasificación de materiales compuestos según su refuerzo

Las propiedades del material compuesto dependen de las características de las fases que lo conforman, sus cantidades relativas y la geometría de la fase dispersa. El refuerzo permite absorber las tensiones e incrementar la rigidez y la resistencia del conjunto (Figura 14).

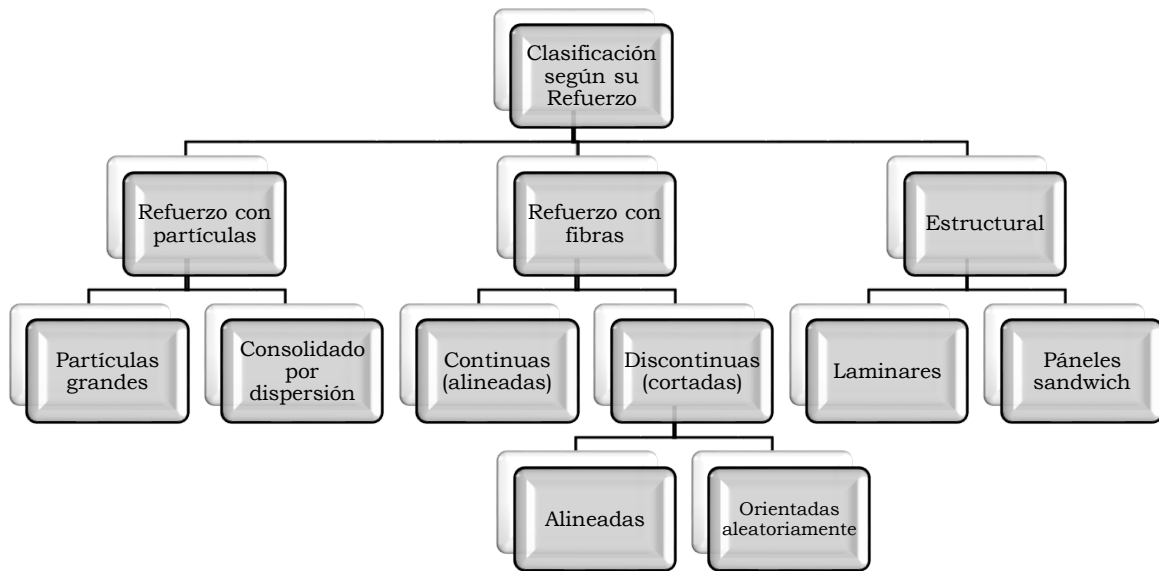


Figura 14. Clasificación del material compuesto según su refuerzo.

❖ Materiales compuestos reforzados con partículas

Se subdividen en reforzados con partículas grandes y consolidadas por dispersión, esta distinción se fundamenta en el mecanismo de consolidación o de reforzamiento. El término partículas grandes, se utiliza para indicar que las interacciones matriz-partícula no se pueden describir a nivel atómico o molecular, sino mediante la mecánica continua, como se muestra en el ejemplo de la Figura 15.



Figura 15. Ejemplo hormigón: cemento-matriz, arena y grava-refuerzo con partículas grandes.

En la mayoría de los materiales compuestos la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en las proximidades de cada partícula. En esencia, la matriz transfiere parte del esfuerzo aplicado a las partículas, las cuales soportan una parte de la carga. El grado de reforzamiento o de mejora del comportamiento mecánico depende de la fuerza de cohesión en la interfaz matriz-partícula [2].

El reforzamiento es tanto más efectivo cuantas más pequeñas sean las partículas y cuanto mejor distribuidas estén en la matriz. Además, la fracción de volumen de las dos fases influye en el comportamiento; las propiedades mecánicas aumentan al incrementarse el contenido de partículas.

Las partículas de los materiales compuestos consolidados por dispersión normalmente son mucho más pequeñas, los diámetros tienen de 10 a 100 nm. Las interacciones matriz-partícula que conducen a la consolidación ocurren a nivel atómico o molecular. Mientras la matriz soporta la mayor parte de la carga aplicada, las pequeñas partículas dispersas dificultan o impiden el desplazamiento de dislocaciones. De este modo se restringe la deformación plástica de tal manera que aumenta el límite elástico, la resistencia a la tracción y la dureza [72].

❖ Materiales compuestos estructurales

Están formados tanto por materiales compuestos como por materiales homogéneos y sus propiedades no sólo dependen de los materiales constituyentes sino de la geometría del diseño de los elementos estructurales. Los compuestos laminares, los cuales poseen una dirección preferente con elevada resistencia (tal como ocurre en la madera), y los paneles sándwich, también llamados “honeycomb”, que poseen caras externas fuertes separadas por una capa de material menos denso, o núcleo como se muestra en la Figura 16, es uno de los compuestos estructurales más comunes.

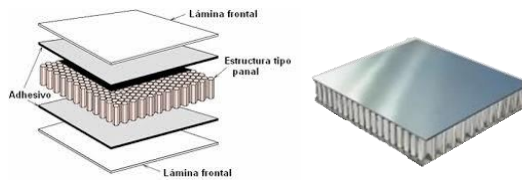


Figura 16. Diagrama esquemático de la fabricación de un panel tipo sándwich.

En base al tipo de esfuerzo que se presenta en un laminado se generan distintos tipos de arreglos para aprovechar las características mecánicas de los laminados, así como para reducir o incluso aprovechar algunas de las desventajas de un tipo de laminado sometido a un tipo de esfuerzo como se muestra en la Figura 17, apiladas y pegadas entre sí de modo que la orientación de la dirección de elevada resistencia varía en cada una de las capas sucesivas.

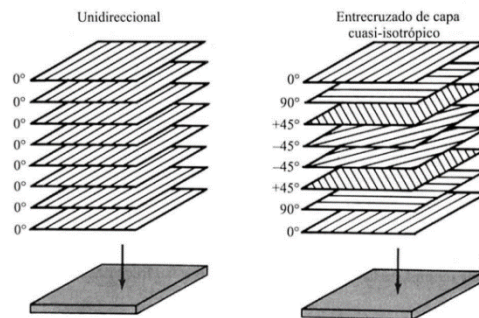


Figura 17. Ejemplo de laminado con una dirección preferente.

❖ Materiales compuestos reforzados con fibras

Tecnológicamente, los materiales compuestos más importantes son aquellos en los cuales la fase dispersa existe en la forma de fibras [73]. Los objetivos de diseño de los materiales compuestos reforzados con fibras con frecuencia incluyen alta resistencia y alta rigidez según el peso. Los compuestos reforzados con fibras se subdividen según la longitud de la fibra como se muestra en la Figura 18.

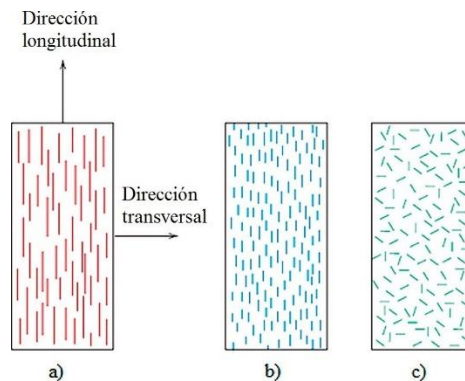


Figura 18. Orientaciones posibles del refuerzo en un material compuesto: a) fibras continuas y alineadas, b) fibras discontinuas y alineadas, y c) fibras discontinuas orientadas aleatoriamente.

Existen diversas posibles alineaciones, en cuanto a la arquitectura de este tipo de refuerzos, la orientación de la fibra es muy importante para las propiedades finales del material compuesto. De manera general, si se analizan el esfuerzo y la deformación en un material compuesto reforzado con fibras (unidireccionales continuas) y en sus componentes, se pueden visualizar los resultados que se muestran en la Figura 19. En este caso se presentan las curvas *esfuerzo vs. deformación* para un material compuesto por fibras frágiles y una matriz dúctil; tomando en cuenta que la gran mayoría de las fibras sintéticas se comportan de esta manera. Además, cabe indicar que las fibras se encuentran alineadas longitudinalmente y las cargas aplicadas también son longitudinales.

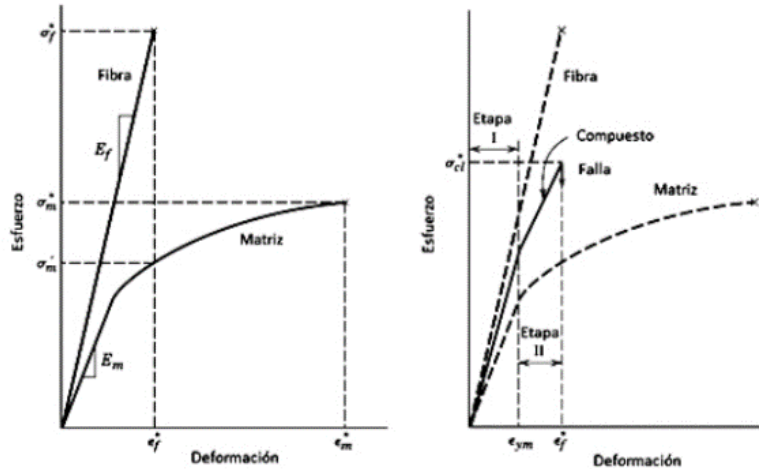


Figura 19. Relación esfuerzo - deformación entre la fibra y la matriz.

Como se puede observar, la fibra tiene un esfuerzo de tracción σ_f y la matriz σ_m . A estos esfuerzos les corresponden elongaciones ϵ_f y ϵ_m , siendo $\epsilon_m > \epsilon_f$. El comportamiento del compuesto es una combinación de éstos dos. En primera instancia, ambos materiales se deforman elásticamente, mostrando un comportamiento lineal. Típicamente la matriz fluye antes que la fibra, pues la resistencia de la fibra es mayor. El compuesto tiene un comportamiento lineal con un módulo más bajo que el de las fibras y donde la cantidad de la carga que soporta la fibra es mayor, por lo que la fractura tendrá lugar cuando las fibras comiencen a fallar, lo cual ocurre en ϵ_f , según la Figura 19. Esta falla no es catastrófica por dos razones: la primera es que no todas las fibras fallan al mismo tiempo y además la matriz soporta aún los esfuerzos por encontrarse intacta ($\epsilon_f < \epsilon_m$). Por otro lado, también se presenta un fenómeno en el cual, al fallar la fibra, ésta se divide y cada uno de sus segmentos toma parte de la carga, obviamente, menor a la que soportaba una fibra larga y unida. Es necesario asumir que las fibras y la matriz están perfectamente unidas, de tal modo que la deformación sea la misma para ambas partes. Bajo esta premisa, la carga es parcialmente tomada por cada uno de los componentes [74].

Las características del material compuesto no solo dependen de las propiedades de la fibra, sino del grado en el cual una carga aplicada puede ser transmitida de la matriz a las fibras. Para ello, es muy importante asegurar la unión entre la fibra y la matriz, debido a que la carga es transferida por un mecanismo de corte. La deformación de la matriz es mayor que la de las fibras adyacentes. Si existe una perfecta unión entre fibra y matriz, la diferencia en la deformación crea un esfuerzo de corte en la sección transversal. En la Figura 20, se ilustra la deformación cortante generada debido a la transferencia de la carga [74].

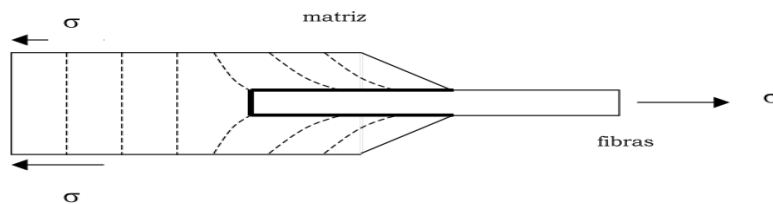


Figura 20. Deformación generada en la matriz alrededor de una fibra sometida a una carga de tensión.

2.7 Micromecánica de materiales de fibra larga

Una lámina puede fallar de modos diferentes dependientes de las condiciones de carga exteriores. Para la finalidad de diseño probablemente es suficiente con conocer las tensiones de rotura para diferentes sistemas de resina – fibra y para un intervalo de fracciones de volumen de fibra.

2.7.1 Microfallas bajo tracción longitudinal

Anteriormente se asumió que las fibras tienen igual resistencia y que el compuesto falla en el momento que una de las fibras falla. En realidad esto no ocurre así. El valor de resistencia no es único, muchas fibras fallan por debajo del valor esperado, por lo que las fibras restantes soportan un mayor nivel de esfuerzo [75].

Cuando una fibra se rompe, el valor de esfuerzo se distribuye a los pedazos restantes de la fibra, lo cual puede generar:

- Una concentración de esfuerzos creada por el espacio dejado.
- Una alta concentración de esfuerzo cortante en la matriz cercana a la fibra.
- Un incremento en el esfuerzo normal de todas las fibras adyacentes.

De esta forma se pueden presentar las siguientes fallas:

- Desunión total o parcial de la fibra rota de la matriz.
- Inicio de una micro grieta en la matriz.
- Deformación plástica de la matriz.
- Falla de otras fibras.

Las microfallas de la matriz pueden causar que la fibra rota actúe como puente entre las secciones de la matriz. Esto sucede cuando el esfuerzo de corte es grande entre la fibra y la matriz o la longitud de la fibra es más grande que el valor crítico dividido para dos. Este tipo de falla hace que la fractura se deforme significativamente antes de la ruptura.

El aumento en la resistencia a la tracción significa que la carga o esfuerzo ha sido transferida exitosamente desde la matriz polimérica hacia el refuerzo. La resistencia a la tracción de muchos polímeros reforzados aumenta mediante elementos promotores de adhesión, compatibles, que mejoran la adhesión y la naturaleza de la interfaz entre refuerzo y matriz [76].

Los tipos de materiales se clasifican según el comportamiento para una condición de carga en particular como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Comportamiento del material compuesto según su refuerzo.

| Refuerzo | Material compuesto | Propiedades |
|------------------------|---------------------------|---|
| Partículas | Particulado | Isotrópico |
| Fibras cortas | De fibra discontinua | Aleatorio-Isotrópico Alineado- Anisotrópico |
| Fibra continua | De fibra continua | Ortotrópico |
| Láminas o capas | Laminados | Anisotropía en todo el espesor Isotropía/anisotropía en el plano |

2.7.2 Clasificación según el comportamiento del material compuesto

a) Materiales anisotrópicos

Es aquel donde no hay planos de simetría de propiedad del material. Por lo tanto, tiene diferentes propiedades físicas en diferentes direcciones en relación con la orientación de la estructura de los cristales, es decir; sus propiedades son dependientes de la dirección.

b) Materiales ortotrópicos

Existen tres planos ortogonales de simetría en las propiedades de un material ortotrópico. Los compuestos reforzados con fibra, en general, contienen los tres planos ortogonales de las propiedades de los materiales, las interacciones de estos tres planos se denominan direcciones principales de material, el comportamiento del material se llama especialmente ortotrópico cuando las tensiones normales son aplicadas en las mismas direcciones del material. De otra manera se le llama material generalmente ortotrópico, cuando su comportamiento es casi equivalente a un material anisotrópico. Las tensiones normales aplicadas en cualquier dirección que no sea la dirección del material principal crea deformaciones extensionales y de cortante.

c) *Materiales isotrópicos.*

En un material isotrópico, las propiedades son las mismas en todas las direcciones (axial, lateral y entre). Por lo tanto, el material contiene un número infinito de planos de simetría de propiedades de material, pasando por un punto. Es decir, las propiedades del material son direccionalmente independientes. Como las propiedades del material son direccionalmente independientes, el material isotrópico tiene la misma resistencia en todas direcciones. Como tal, no es posible una estructura eficiente (sin desperdiciar material estructuralmente). Un ejemplo de esto es en una viga, si la carga se aplica en la dirección transversal, la viga se doblará extendiéndose y contrayéndose en la dirección longitudinal. En la dirección lateral no se aplica carga y la resistencia en la dirección lateral está infrutilizada.

2.8 Descripción de resinas

2.8.1 Termoestables

En los polímeros termoestables, las resinas líquidas se convierten en sólidos duros y frágiles por uniones químicas cruzadas que llevan a la formación de una red tridimensional fuertemente unida de cadenas de polímeros. Las propiedades mecánicas dependen de las unidades moleculares que forman la red y de la extensión y densidad de los enlaces cruzados. Lo primero está determinado por los productos químicos iniciales usados y lo segundo por el control de los procesos de unión reticular que están involucrados en el curado. El curado puede conseguirse a la temperatura ambiente, pero es normal usar un sistema de curado que suponga el calentamiento a una o más temperaturas durante tiempos preestablecidos para alcanzar unas uniones cruzadas óptimas y por tanto unas mejores propiedades.

A menudo se da un tratamiento de postcurado a una temperatura final relativamente alta para minimizar cualquier posterior curado y cambio de propiedades en servicio. La contracción durante el curado y la contracción térmica por enfriamiento posterior al curado pueden provocar tensiones internas en los materiales compuestos [77].

2.8.2 Termoplásticos

Al contrario que las resinas termoestables, los termoplásticos no tienen enlaces cruzados. Obtienen su resistencia y rigidez de las propiedades inherentes a las unidades monoméricas y de su peso molecular muy elevado. Esto asegura que en los termoplásticos amorfos haya una alta concentración de entramados moleculares que actúan como enlaces cruzados y que en los materiales cristalinos haya un alto grado de orientación y ordenación molecular. En los materiales amorfos, el calentamiento conduce al desentramado y al cambio de sólido rígido a líquido viscoso. En los materiales cristalinos el calentamiento da como resultado la fusión de la fase cristalina para dar un líquido amorfo y viscoso.

2.9 Características de materiales compuestos

2.9.1 Esfuerzos térmicos

Los esfuerzos de contracción durante el curado y los esfuerzos térmicos debidos a la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica de la matriz y la fibra pueden tener un efecto principal sobre los microesfuerzos internos en un material compuesto, sumándose a los esfuerzos producidos por las cargas externas. Los microesfuerzos son a menudo suficientes para producir microgrietas incluso en ausencia de cargas externas.

Los esfuerzos debidos al curado surgen de la combinación de contracción en la resina durante procesos de curado y la contracción térmica diferencial después de un postcurado a una alta temperatura. La mayor parte de las contracciones de la resina se producen cuando está todavía líquida, de forma que no se desarrollan estas tensiones. Esta contracción puede ocasionar variaciones y otros efectos superficiales no deseados en los productos plásticos. Por esta razón se ha prestado atención al desarrollo de sistemas de resina que tengan unas características de contracción bajas. La contracción de la resina en las últimas etapas del curado ocasiona microtensiones que no pueden ser eliminadas.

2.9.2 Propiedades elásticas de láminas unidireccionales

Una buena adherencia en la zona de la interfaz fibra – matriz se obtiene a través de una buena transmisión de esfuerzos de la matriz a la fibra. Para poder plantear de manera teórica los esfuerzos que se transmiten, es necesario apoyarse en las siguientes hipótesis:

- a) *La matriz y la fibra se comportan como materiales elásticos.*
- b) *La interfaz es infinitamente delgada.*
- c) *La unión entre la fibra y la matriz es perfecta, lo cual implica que no hay discontinuidad en la deformación a través de la interfaz.*
- d) *El material cercano a la fibra tiene las mismas propiedades que el material en forma bruta.*
- e) *Las fibras están ordenadas en una disposición repetitiva o regular.*

Las anteriores hipótesis son necesarias para obtener soluciones de los modelos matemáticos, siendo los resultados obtenidos de los modelos matemáticos una importante guía para determinar lo que pasa probablemente en un sistema compuesto real. Sin embargo ninguna de las suposiciones (b) a (d) es estrictamente correcta porque la interfaz real tiene una estructura física y química complicada.

Las hipótesis (a) y (e) requieren ser verificadas según los materiales que componen el compuesto. Sin embargo, teóricamente nos apoyaremos en las hipótesis anteriores sobre las propiedades de la interfaz para poder calcular la distribución de esfuerzos y deformaciones en un material compuesto en función de la forma, la distribución y fracción de volumen de las fibras y las propiedades elásticas de las fibras y de la matriz y, a partir de la distribución de los esfuerzos y deformaciones, pueden calcularse las propiedades elásticas del material compuesto [78].

Cuando se aplica una carga a tracción o compresión paralela a las fibras de una lámina unidireccional (Figura 21), la deformación ε_1 en la matriz será la misma que la deformación en la fibra si la unión entre la fibra y la matriz es perfecta. Si ambas, la fibra y la matriz, se comportan elásticamente los esfuerzos correspondientes vienen dados entonces, aproximadamente:

$$\sigma_f = E_f \varepsilon_1, \sigma_m = E_m \varepsilon_1 \quad (2.1)$$

Se sigue que si $E_f > E_m$, la tensión en las fibras es mayor que en la matriz. Esto es, por supuesto, la base subyacente del refuerzo con fibras, puesto que las fibras soportan la parte principal de la carga aplicada P . Para un material compuesto con una sección recta de superficie total A , el refuerzo medio viene dado por:

$$P = \sigma_1 A \quad (2.2)$$

$$P = P_f + P_m \quad (2.3)$$

$$P_f = \sigma_f A_f, P_m = \sigma_m A_m \quad (2.4)$$

$$P = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m \quad (2.5)$$

Donde A_f y A_m son las áreas de las secciones de la fibra y la matriz respectivamente y P_f y P_m las cargas correspondientes. Sustituyendo por las ecuaciones (2.1) y la relación:

$$\sigma_1 = E_1 \varepsilon_1 \tag{2.6}$$

El resultado es el siguiente:

$$E_1 = \frac{E_f A_f}{A} + \frac{E_m A_m}{A} \tag{2.7}$$

$$V_f = \frac{A_f}{A} \text{ y } V_m = \frac{A_m}{A} \tag{2.8}$$

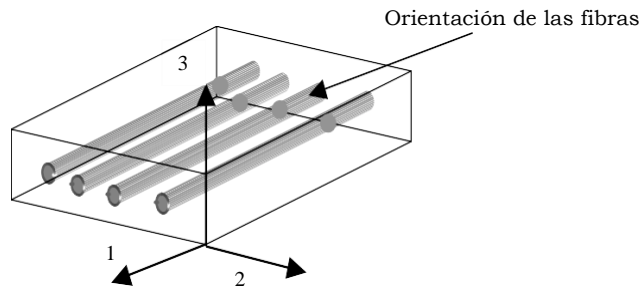


Figura 21. Lámina unidireccional que muestra direcciones 1, 2 y 3.

Por lo tanto: $E_1 = E_f V_f + E_m V_m \tag{2.9}$

Y puesto que: $V_m = 1 - V_f$

O bien: $E_1 = E_f V_f + E_m (1 - V_f)$

A esto se hace referencia con frecuencia como ecuación de la “regla de mezclas” [75].

2.10 Fabricación de materiales compuestos

Los materiales compuestos se fabrican transformando la materia prima en forma final utilizando uno de los procesos de fabricación. Los productos así fabricados se mecanizan y luego se unen con otros miembros según sea necesario para la aplicación. La fabricación completa del producto es dividido en los siguientes cuatro pasos:

❖ **Formado**. En este paso, la materia prima se cambia a la forma deseada y tamaño, generalmente bajo la acción de la presión y el calor. Dependiendo de la materia prima con el que se cuenta se realiza la clasificación mostrada en la Figura 22.

❖ **Maquinado**. Las operaciones de mecanizado se utilizan para eliminar extra o material no deseado. Taladrar, torneado, cortar y esmerilar vienen en esta categoría. Las operaciones de mecanizado de compuestos requieren diferentes herramientas y condiciones de operación que las requeridas por los metales.

❖ **Ensamblado**. La unión y montaje se realiza para unir diferentes componentes de manera que pueda realizar una tarea. Unión adhesiva, unión por fusión, sujeción mecánica, etc. se utilizan comúnmente para combinar dos componentes. Estas operaciones consumen mucho tiempo y cuestan dinero. Unión y montaje debe evitarse tanto como sea posible para reducir los costos del producto.

❖ **Acabado**. Las operaciones de acabado se realizan por varias razones, como para mejorar la apariencia exterior, para proteger el producto contra la degradación ambiental, para proporcionar una resistencia al desgaste revestimiento, y/o para proporcionar un revestimiento de metal que se asemeja al de un metal [72].

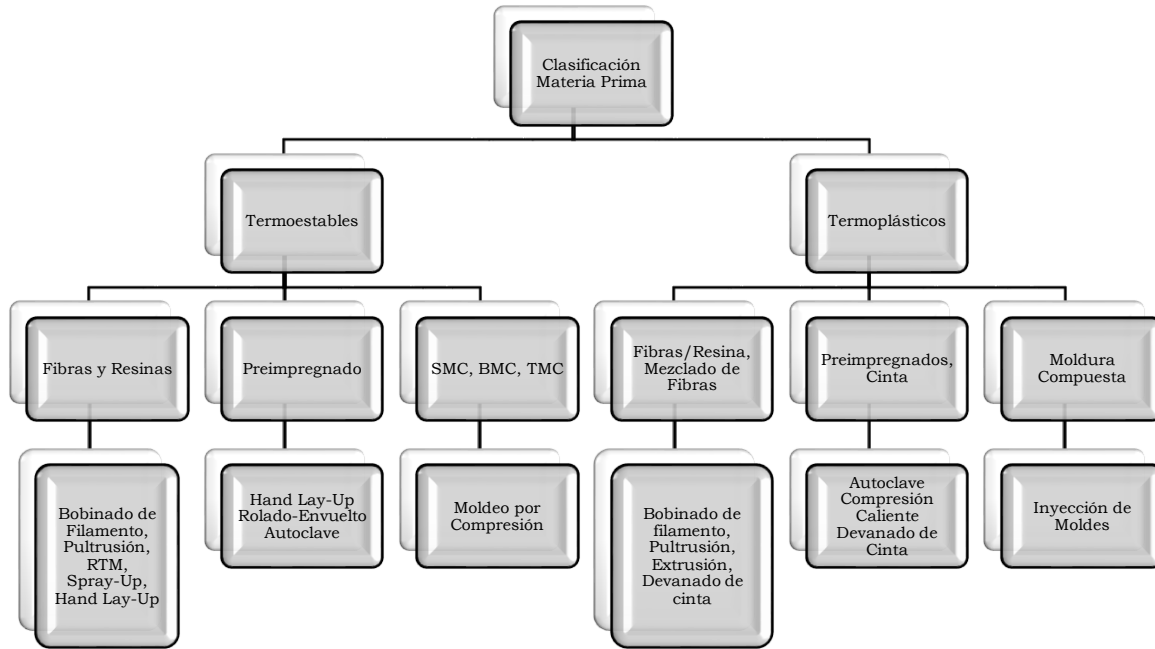


Figura 22. Procesado de materiales compuestos según su materia prima.

2.10.1 Bobinado de filamento

El bobinado, devanado o enrollamiento de filamento es una técnica de fabricación para la creación de estructuras de material compuesto. El proceso consiste en enrollar filamentos y/o cintas tensados, impregnados con una resina termoestable, sobre un molde macho cilíndrico o mandril. El mandril gira, mientras que un carro se mueve en sentido horizontal, el cual establece las fibras en el patrón deseado. Los filamentos más comunes son de carbono o de fibra de vidrio y son recubiertos con una resina sintética mientras se enrollan. Una vez que el mandril está completamente cubierto con el espesor deseado, se coloca en un horno para solidificar (curado) de la resina.

Una vez que la resina se haya curado, el mandril se retira (desmolde), dejando el producto final hueco como se muestra en la Figura 23 [72].



Figura 23. Proceso de bobinado de filamentos con fibra de vidrio.

Existen tres modelos básicos de bobinado:

❖ Bobinado helicoidal: El movimiento de rotación del mandril se combina con el movimiento de traslación longitudinal del cabezal de impregnación. La banda de filamentos se aplica en una forma espiral alrededor del mandril con un ángulo Q . si la banda se bobina con un ángulo de hélice que se aproxima a los 90° , y el avance de bobinado es un ancho de banda por revolución, se denomina bobinado de aro ya que los filamentos forman aros casi circulares alrededor del mandril; es un caso especial de bobinado helicoidal. Este método es el más frecuentemente utilizado, Figura 24 a).

❖ Bobinado circunferencial: Se trata de una variante del bobinado helicoidal pero con un ángulo de enrollado de 90° , Figura 24 b).

❖ Bobinado polar o plano: Tanto el movimiento de rotación como el de traslación longitudinal es realizado por el mandril, permaneciendo fijo el cabezal de impregnación. El filamento se enrolla alrededor del eje mayor del mandril, después de cada revolución longitudinal, el mandril se corre (gira

parcialmente) en un ancho de banda de manera que se va creando gradualmente una forma hueca. Los patrones polares y de aros se pueden combinar en bobinados sucesivos del mandril para producir capas adyacentes con direcciones del filamento aproximadamente perpendiculares; a esto se le llama bobinado biaxial, Figura 24 c)[79].

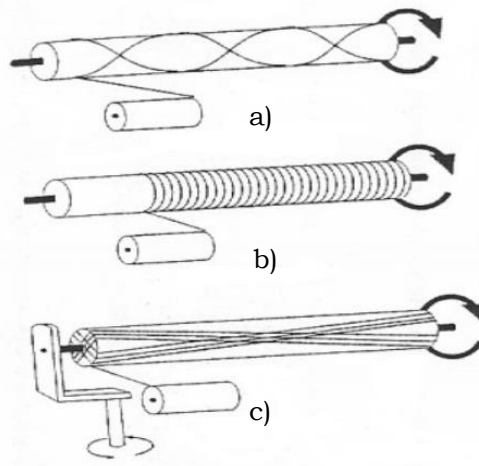


Figura 24. a) Bobinado helicoidal, b) Bobinado circular, c) Bobinado polar.

2.10.2 Pultrusión

El proceso de pultrusión es un proceso de fabricación de alto volumen y bajo costo en qué fibras impregnadas de resina se pasan a través de un troquel para fabricar la pieza. El proceso es similar al proceso de extrusión de metal, con la diferencia siendo que en lugar de que el material sea empujado a través de la matriz en el proceso de extrusión, se tira a través de la matriz en un proceso de pultrusión. La pultrusión crea partes de sección constante y longitud continua. Es un proceso simple, de bajo costo, continuo y automático.

La Figura 25, muestra los diversos acabados que se obtienen en un proceso típico de pultrusión en el que la resina impregnada los hilos se pasan a través de una matriz calentada a velocidad constante. A medida que pasa el material a través de la matriz calentada, se cura parcial o completamente. Pultrusión produce piezas con un acabado liso que normalmente no requieren procesamiento posterior.

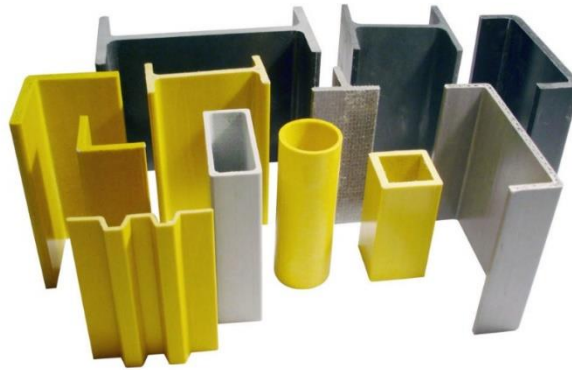


Figura 25. Acabados resultantes del proceso de pultrusión.

Elementos del proceso de pultrusión:

❖ Dispensador de refuerzo: Consta de estanterías de hilo, dispensadores, en algunos casos se pueden usar también bobinadoras o trenzadoras si la trama de refuerzo axial es necesaria.

❖ Impregnador de resina: Esto puede consistir en un baño de resina simple o de un dispositivo de impregnación con a presión o vacío. El impregnador de resina satura (humedece) el refuerzo con una solución que contiene la resina, cargas, pigmentos y catalizadores, además de los otros aditivos necesarios. El interior de impregnador de resina es cuidadosamente diseñado para optimizar el "wet-out" (saturación completa) de los refuerzos.

❖ Dado de preformado: Estos sirven de guía para que el refuerzo impregnado adopte la posición correcta, quite el exceso de resina, ofrecer precompactación aproximado del perfil con el fin de ayudar a la eliminación del aire, humedad y para reducir la presión en la matriz principal. Los materiales comúnmente utilizados para la formación de guías son: teflón, polietileno de ultra alto peso molecular, acero cromado y diversas aleaciones de acero.

❖ Dado de pultrusión: Este es una matriz de acero mecanizado o de cerámica que se calienta y produce el perfil final. El dado es calentado generalmente por un sistema de resistencias eléctricas. Al pasar el material a través de la matriz, la transferencia de calor, inicia la reacción de curado y la velocidad de tracción dependerá de que la resina se haya curado completamente en el momento en que deja el dado.

❖ Dispositivo de tiro: El producto es atrapado por el dispositivo de tracción. Esto puede ser un mecanismo de rodillos, un transporte tipo oruga o un sistema de rodillos reciprocantes. Las velocidades de tiro dependerán, además del tiempo y temperatura de curado, del tipo de resina y el tamaño y la forma del producto. Debido al tiro, los filamentos de fibra se encuentran en tensión cuando el curado ocurre en el molde calentado.

❖ Dispositivo de corte: Se trata de un corte con sierra que está programado para cortar el producto a la longitud deseada, como se muestra en la Figura 26 [78].

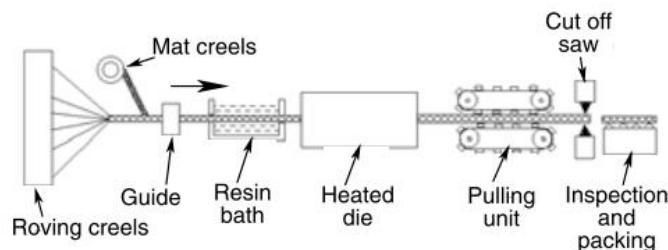


Figura 26. Esquema del proceso de pultrusión.

2.10.3 Moldeo por transferencia de resina (RTM)

El proceso de moldeo por transferencia de resina (RTM), es también conocido como un proceso de transferencia de líquido moldeado. Aunque el moldeo por inyección y el moldeo por compresión han ganado popularidad como los métodos de producción de volumen alto, su uso está limitado para las aplicaciones poco estructurales por el uso de compuestos moldeados (compuestos de fibra corta). En contraste este proceso RTM ofrece producción de partes estructurales eficientes en base a costos en cantidades de volumen mediano usando bajo costo. RTM ofrece la fabricación de partes de formas complejas, con dirección de fibras controladas y fibras continuas.

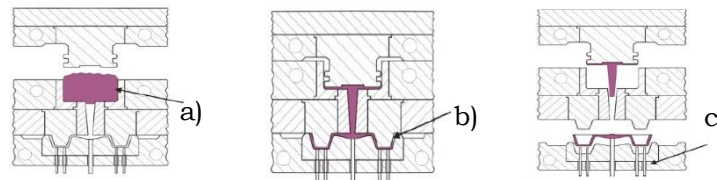


Figura 27. Esquema del RTM a) Cámara de transferencia
b) Cavidad de moldeo c) Espigas extractoras.

Para este proceso una preforma es colocada dentro de la cavidad del molde (Figura 27). Una mitad del molde es utilizada para el primer tiempo y los dos son sujetados conjuntamente, luego usando equipo abastecedor, una mezcla presurizada de resina termoestable, catalizador, color, pasta de relleno, etc. es bombeado al molde usando puertos solos o múltiples.

El molde después de curar de 6 a 30 min, dependiendo de la cinética de la cura de la mezcla, la parte es removida. El proceso involucra inyectar una resina termoestable pre catalizada bajo presión en una cavidad caliente del molde que contiene una fibra porosa preforme. Durante el llenado del molde la resina fluye en el molde y se llevan a cabo las reacciones de curado exotérmicas, causando viscosidad al aumentar con el tiempo y finalmente la solidificación. Después de la fibra preforme está completamente saturada

de resina las reacciones de la cura continúan después del punto de gel formando un polímero híbrido.

El proceso RTM es una operación cerrada del molde en la cual una fibra seca preforme es colocada en el interior del molde y luego la resina del termoestable es inyectada a través de un puerto hasta que el molde se llene de resina. La resina es curada y la parte es removida del molde.

En este proceso el flujo de resina y la humectación de la fibra son fundamentales. El flujo de resina dentro del molde RTM está determinado por varios parámetros, incluida la inyección, presión, vacío en el molde, temperatura de la resina, viscosidad y preforma. La permeabilidad de la preforma depende del tipo de material de fibra, arquitectura, fracción de volumen de fibra, flujo a través de capas frente a flujo en el plano, y varios otros factores. Durante el llenado del molde, la resina sigue el camino de menor resistencia y experimenta dificultades al impregnar hilos apretados y fibras de refuerzo [80].

2.10.4 Spray-up

El moldeo por spray o esparado (spray lay-up) es un proceso de fabricación de compuestos de molde abierto, donde se rocía resina y refuerzos en un molde reutilizable (Figura 28).



Figura 28. Rociado de resina y fibra de vidrio cortada.

La resina y la fibra pueden ser aplicadas por separado o simultáneamente, picadas por un flujo combinado desde una pistola dosificadora de resina y cortadora de fibra. Posteriormente el laminado de fibra y resina formado sobre el molde puede ser compactado manualmente con rodillos. Se pueden añadir núcleos de madera, espuma u otro material y se aplica una segunda capa por aspersión, quedando el núcleo entre los dos laminados. La pieza es entonces curada a temperatura ambiente o mediante calefacción, se enfría y se retira del molde.

El curado de la resina puede tomar de dos a cuatro horas, dependiendo de la formulación de la resina. Después del curado, la pieza se saca del molde y puede someterse a un acabado estructural. En métodos más avanzados el rociado puede ser realizado en forma automatizada mediante el uso de robots, lo que permite un mayor control del espesor y propiedades uniformes de las capas de material compuesto, sin embargo, el proceso no es adecuado para zonas donde la precisión dimensional y la repetibilidad del proceso son las principales preocupaciones.

2.10.5 Hand lay-up

El moldeo o laminación manual es el método más sencillo para preparar una pieza reforzada con fibra. El proceso se lleva a cabo en un molde abierto, debidamente acondicionado (pulido y agentes desmoldantes). La resina utilizada se mezcla con un catalizador o endurecedor, de lo contrario, el curado puede llevar días o incluso semanas. A continuación, el molde se moja con la mezcla mediante vertido o brochas (inicialmente se puede aplicar una capa de gel en el molde, lo que da un mejor acabado a la pieza terminada). Las láminas de fibra de vidrio o carbono se colocan sobre el molde y se asientan en el molde con rodillos de acero, mostrada en la Figura 29.

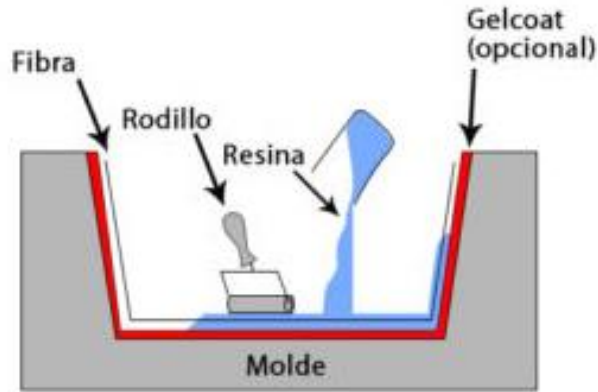


Figura 29. Esquema del proceso de hand lay-up.

El material debe estar firmemente compactado contra el molde, el aire no debe quedar atrapado en medio de la fibra de vidrio y el molde. Resina adicional se aplica y posiblemente laminas adicionales de fibra de vidrio. La relación de resina y fibra suele ser de 60 a 40 en peso, pero varía según el producto. Las resinas utilizadas son de baja viscosidad, con el fin de mejorar el impregnado de las fibras.

Los rodillos se utilizan para asegurarse de que la resina entre en todas las capas, que la fibra se moja en todo el espesor del laminado y que las burbujas de aire sean eliminadas. El trabajo debe ser hecho con la suficiente rapidez para completar el trabajo antes de que la resina empiece a curar.

Es importante la utilización de la proporción correcta de catalizador en la resina para asegurar el tiempo de curado correcto. Un 1% de catalizador es un curado lento, el 2% es la proporción recomendada, y el 3% dará un curado rápido. La adición de más del 4% puede dar lugar a que la resina cure antes de terminar la aplicación.

Una vez curado el material, se procede al desmoldado de la pieza. De ser requerido la pieza puede ser ajustada a su forma final mediante un proceso de mecanizado (limado, lijado, taladrado, corte, etc.) a fin de darle la tolerancia y acabado final a la pieza.

Capítulo III

Metodología y Experimentación

3.1 Materia prima

La matriz mantiene las fibras en su posición adecuada, transfiere la carga aplicada al material, protege a las fibras del daño mecánico y proporciona la resistencia al corte. A su vez, también determina la temperatura de servicio del material y es la responsable del control de resistencia del material compuesto frente al medio [9].

Se utiliza una resina y un agente de curado, que mezclados forman un líquido de baja viscosidad que es capaz de polimerizar (este proceso también se denomina curado de la resina) al aplicar calor externamente. La reacción de curado consiste en la formación de una serie de entrecruzamientos entre las cadenas moleculares, formando una gran cadena molecular que no se puede fundir o reprocesar.

La primera consideración que se realizó para seleccionar la resina es la temperatura de servicio a la que va a ser empleada. La temperatura de transición vítrea (T_g), es un buen indicador para las temperaturas de servicio que admite una resina. En materiales poliméricos, la T_g es la temperatura a la que se produce el cambio desde un sólido rígido vítreo a un material blando y semi-flexible.

La selección de matrices con mayor T_g implica conseguir materiales con mayor rigidez y módulo, aunque esto puede proporcionar matrices más frágiles y con menor tolerancia al daño.

Las resinas termoestables epoxídicas o epoxi, son las más empleadas como matriz de material compuesto en aplicaciones estructurales por su buena combinación de propiedades, presentan una serie de propiedades comunes:

- Tienen una baja contracción y una buena adhesión a la mayoría de las fibras.
- Son resistentes a disolventes, ácidos y álcalis.
- Presentan buenas propiedades mecánicas en comparación con el resto de materiales termoestables [81].

La estructura de la resina epoxi es una red tridimensional, que se consigue mediante una reacción de poliadición en la que se usa un entrecruzante, o por homopolimerización con ayuda de un catalizador. Dependiendo de los requerimientos de procesado y de las propiedades finales de la resina, se pueden seleccionar entre un rango amplio de endurecedores, que se clasifican en 6 grupos:

- Aminas alifáticas y aminas alifáticas modificadas.
- Poliamidas.
- Aminas aromáticas y aminas aromáticas modificadas.
- Anhídridos.
- Catalizadores base imidazol.
- Polisulfuros y mercaptanos.

En la primera generación de resinas empleadas en aeronáutica datan de los años 60-70 y eran de naturaleza epoxídica con baja tolerancia al daño, cuya principal limitación es su baja tenacidad, originada por su alta densidad de entrecruzamiento. En los últimos años se ha procedido a su modificación mediante la adición de pequeñas cantidades de otros polímeros

más tenaces u otro tipo de cargas que mejoren las propiedades de la matriz [19].

Para la elaboración de la matriz se utilizó resina epoxi (2000) a 25 °C, cuya densidad es de 1,138 kg/m³ temperatura de transición vítrea (Tg) de 82 °C. Además, la resina se curó durante 20 min con endurecedor (2020) con una densidad de 1,006.5 kg/m³, con una relación de volumen de la mezcla de 4:1. En la Figura 30 se muestra el material utilizado, ambos de la empresa Fibre Glast, y en la Tabla 5 se indican sus propiedades.



Figura 30. Resina 2000 y catalizador 2020.

Tabla 5. Propiedades de los componentes de la resina epóxica.

| Especificación del producto | 2000 Resina | 2020 Catalizador |
|--|-------------------------|-------------------------|
| Color | Claro Ambar | Ambar |
| Viscosidad, @ 25°C Pascal-segundo | 1.65 Pa.s | 0.15-0.175 Pa.s |
| Gravedad específica, Kg/m ³ | 1,150 Kg/m ³ | 960 Kg/m ³ |
| Densidad Kg/m ³ | 1,138.35 | 1,006.5 |
| Proporción de mezcla, por peso | - | 100:23 |
| Proporción de mezcla, por volumen | - | 4:1 |
| Tiempo de vida, @ 25°C | | 20 Minutos |
| Temperatura de transición. Tg | | 82.22 °C |

Para la formación del compuesto se utilizó como materia prima, tejidos de fibra de vidrio cosidos (2903), tipo E, de 955 g/m² de peso superficial y ancho de 1.27 m (Figura 31), cuyas propiedades se muestran en la Tabla 6. Estas fibras son para uso general, pues contienen propiedades de aislamiento eléctrico, baja conductividad térmica, resistencia química, resistente a solventes, alta estabilidad dimensional, entre otros.

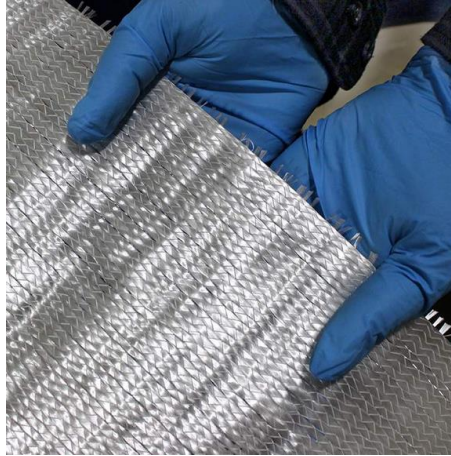


Figura 31. Fibra de vidrio (2903) cosida unidireccional.

Tabla 6. Propiedades de la Fibra E-glass.

| Propiedad | Unidad | E-glass |
|----------------------------------|-------------------|---------|
| Densidad (ρ) | g/cm ³ | 2.54 |
| Esfuerzo de tensión (σ) | GPa | 3.45 |
| Módulo de elasticidad (E) | Gpa | 70 |
| Módulo específico (E/ρ) | | 27 |
| Elongación | % | 4.8 |
| Diámetro de la fibra | μm | 7 |
| Temperatura máxima | °C | 1540 |

También como agente portador-carga, para preparar los materiales compuestos, se añadió fibra de vidrio molida, milled glass fiber por sus siglas en inglés (MGF) con código de producto (38) a los compuestos laminados. El MGF tiene una longitud de fibra de 0.8 mm y una densidad aparente de 0.78 g/cc (Figura 32). Estos materiales se compraron en Fiber Glast Co. Ohio, EE. UU.



Figura 32. Fibra de vidrio molida 1/32 in.

El óxido de grafeno (OG) se adquirió en una solución dispersa en agua con una concentración de 0.4% en peso (Figura 33) [82]. Esta solución se compró a Graphenea Co., ubicada en España (San Sebastián), que se centra en la producción de grafeno de alta calidad para aplicaciones industriales. En la Tabla 7, se indican las propiedades del OG, obtenidas de la ficha de datos del producto.



Figura 33. Óxido de grafeno concentrado a 0.4 wt%.

Tabla 7. Propiedades de óxido de grafeno (Graphenea).

| Forma | Dispersión de láminas de OG |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| Tamaño de Partícula (SEM) | < 10µm |
| Color | Amarillo-café |
| Olor | Inodoro |
| Dispersibilidad | Disolventes polares |
| Solvente | Agua |
| Concentración | 4 mg/mL |
| pH | 2.2-2.5 |
| Contenido de monocapa (en 0.5mg/mL) | >95% |

Se muestra un análisis de los elementos que conforman el OG, cuya preparación de la muestra fue secando 2 g de OG al 4% en peso en agua al vacío a 60°C durante la noche, como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Análisis elemental de OG (Graphenea).

| Elemento | Porcentaje |
|-----------|------------|
| Carbón | 49-56% |
| Hidrógeno | 1-2% |
| Nitrógeno | 0-1% |
| Sulfuro | 2-4% |
| Oxígeno | 41-50% |

Existen estudios que indican que la fuerza interlaminar aumenta con el aumento de las concentraciones de OG en la solución acuosa, alcanzando un máximo al 0.3% en peso. Con un aumento adicional de la concentración, después de alcanzar un valor de 0.5% en peso, la fuerza interlaminar comienza a disminuir [83]. Se obtuvieron resultados similares para las propiedades de tracción y flexión, utilizando OG con otros materiales [84].

3.2 Preparación de materiales

Desde los años 90, ha habido un aumento significativo enfocado en el desarrollo de nanocompuestos poliméricos. Este esfuerzo fue y es impulsado por el enorme cambio que ocurre en las propiedades físicas cerca de la transición entre tamaños de partícula nanométricos y micrométricos. La proporción entre el área superficial y el volumen aumenta en casi tres órdenes de magnitud cuando el material usado como carga va desde la escala micrométrica a nanométrica (Figura 34).

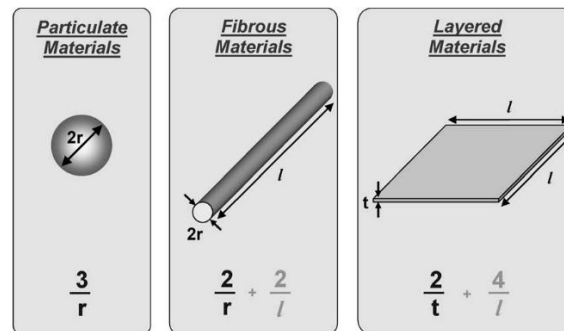


Figura 34. Relación entre el área superficial/volumen en función de la geometría de la carga.

Esto es importante, ya que muchas de las interacciones químicas y físicas significativas que tienen lugar, se rigen por la superficie y las propiedades superficiales. En relación con los nanocompuestos poliméricos, este cambio constituye un aumento significativo en el área de interfaz entre

la matriz y las partículas, por lo tanto, las cargas de tamaño nanométrico pueden tener una influencia en la matriz a fracciones de volumen significativamente menores que un material de tamaño micrométrico. Este es el aspecto que realmente motiva al estudio de este tipo de materiales [85].

3.2.1 Homogeneizador ultrasónico

Los homogeneizadores ultrasónicos son herramientas poderosas para mezclar y homogeneizar suspensiones sólido-líquido y líquido-líquido. La homogeneización ultrasónica es un proceso mecánico para reducir las partículas en un líquido de modo que se vuelvan pequeñas y se distribuyan uniformemente.

Cuando se utilizan homogeneizadores ultrasónicos para aplicaciones como mezclar, dispersar y emulsionar, el objetivo es reducir pequeñas partículas o gotitas en un líquido para mejorar la uniformidad y estabilidad de la mezcla. Estas partículas (fase de dispersión) pueden ser tanto sólidas como líquidas. Una reducción en el diámetro medio de las partículas aumenta el número de partículas individuales. Esto conduce a una reducción de la distancia media de las partículas y aumenta el área de la superficie de las partículas. La superficie y la distancia media entre partículas pueden influir en la reología de un líquido. Si existe una diferencia en la gravedad específica entre las partículas y el líquido, la homogeneidad de la mezcla puede influir en la estabilidad de la dispersión. Si el tamaño de partícula es similar para la mayoría de partículas, la tendencia a aglomerarse durante su sedimentación o su ascenso a la superficie se reduce, ya que las partículas similares tienen una velocidad similar de flotación o sedimentación.

Los homogeneizadores ultrasónicos son muy eficientes para la reducción de partículas blandas y duras. La homogeneización se basa en la cavitación. Cuando los líquidos están expuestos a una intensa ultrasonicación, las ondas sonoras se propagan a través del líquido causando ciclos alternados de alta y baja presión (aproximadamente 20000 ciclos/segundo). Durante el ciclo de baja presión, se crean pequeñas burbujas de vacío de alta intensidad en el líquido, a medida que se alcanza la presión de vapor del líquido. Cuando las burbujas alcanzan un cierto tamaño, colapsan violentamente en un ciclo de alta presión. A causa de esta implosión, se generan localmente presiones muy elevadas y chorros de líquido a alta velocidad. Las corrientes y turbulencias resultantes rompen los aglomerados de partículas y originan violentas colisiones entre las partículas [86].

3.2.2 Proceso de adhesión de OG en MGF

Una de las necesidades de este proyecto, es obtener una mezcla homogénea entre la fibra de vidrio molida y el óxido de grafeno para ello se utilizó el equipo SCIENTZ JY98-IIIN que se muestra en la Figura 35.



Figura 35. Homogeneizador ultrasónico SCIENTZ JY98-IIIN.

Para elaborar la mezcla se requiere el 5% del peso total de la resina y el catalizador según datos del proveedor Fibre Glast, en nuestro caso 17.55 gr de MGF fue cuidadosamente pesada para agregar posteriormente el óxido de grafeno 0.4wt% [84] en un vaso precipitado, el homogeneizador genera calor y es necesario realizar un baño maría con agua helada para evitar el sobrecalentamiento como se muestra en la Figura 36.

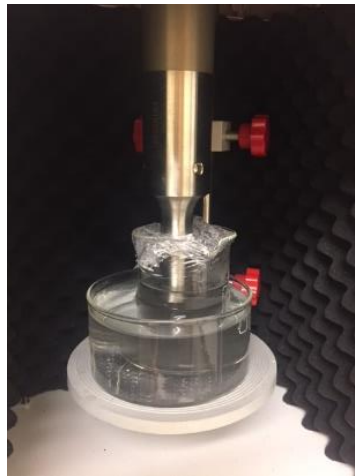


Figura 36. Baño maría en la solución MGF + OG.

Para realizar la homogenización es necesario establecer las condiciones de servicio del equipo las cuales se muestran a continuación en la siguiente Tabla 9.

Tabla 9. Especificaciones establecidas para el proceso de unión de MGF + OG.

| | |
|------------------------------|--------|
| Potencia | 1000 W |
| Diámetro sonda | 2Ø |
| Set 1. Tiempo total | 3 h |
| Set 2. Tiempo sonificado | 20 s |
| Set 3. Tiempo descanso | 15 s |
| Set 4. Alarma de temperatura | 55 °C |
| Set. 5 Capacidad trabajo | 85% |

Posteriormente para realización del secado de la mezcla se coloca en el horno Sentro Tech Corp por 24 horas a 100 °C y para terminar el proceso se coloca en el agitador magnético por 8 horas para exfoliar, separar y eliminar las acumulaciones como se muestra en la Figura 37.



Figura 37. Proceso de secado y exfoliación de la mezcla homogeneizada.

En la Figura 38, se muestra el proceso llevado a cabo de inicio a fin la obtención de las fibras de vidrio molidas recubiertas con óxido de grafeno [84].

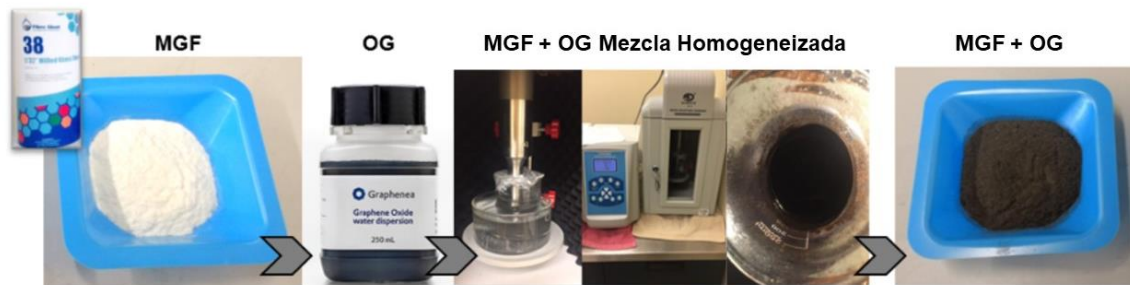


Figura 38. Proceso de elaboración de MGF + OG.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM), es un instrumento muy versátil, permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, dando información morfológica, estructura, tamaño, y de composición química rápida, eficiente y simultáneamente del material analizado.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales, que siendo captadas por los detectores adecuados, proporcionan información acerca de la superficie y morfología de la muestra, (Figura 39). Las imágenes obtenidas en este microscopio corresponden a las señales de los electrones secundarios o electrones retrodispersados que son emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 keV.

La señal de electrones secundarios resulta de la emisión por parte de los átomos de la muestra (los más cercanos a la superficie) que generan una imagen tridimensional. Son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y permiten así obtener información de zonas que no están a la vista del detector [87]. Esta particularidad otorga a esta señal la posibilidad de aportar imágenes tridimensionales. Los electrones retrodispersados son electrones del propio haz incidente que han interactuado (colisionando) con los átomos de la muestra y han sido reflejados revelando diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

Los electrones incidentes también pueden generar rayos X, los cuales son la base de la espectrometría por dispersión de rayos X (EDS), ya que la energía de los rayos X emitidos depende del elemento químico que los emita. Esto permite hacer un estudio semicuantitativo de la composición elemental en puntos específicos de la muestra y así realizar un mapeo local que permite monitoriar la dispersión de los elementos presentes.

Las muestras para microscopía SEM se depositan en polvo o en suspensión sobre un soporte metálico. Normalmente, las muestras de carbono deben metalizarse con oro para poder ser observadas a grandes aumentos en el SEM, cuidando la mínima cantidad requerida de recubrimiento para que no se altere la morfología de las muestras [88].

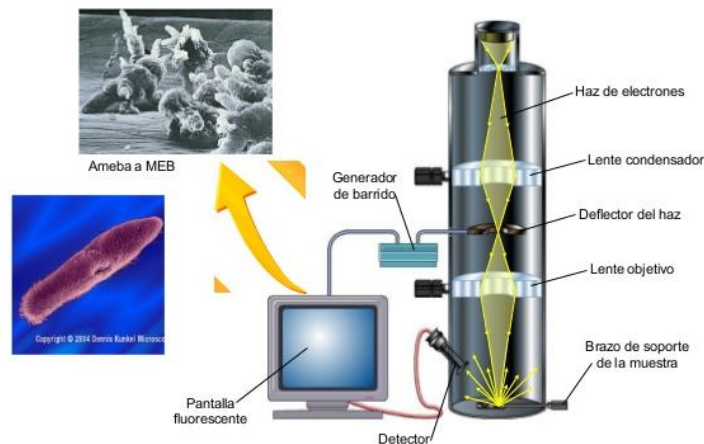


Figura 39. Componentes de un microscopio electrónico de barrido.

3.2.4 Caracterización de MGF + OG

El SEM permite visualizar la morfología de la muestra obtenida después de los procesos llevados a cabo anteriormente que incluyen homogeneización ultrasónica, secado en horno y agitación magnética de la fibra de vidrio molida recubierta con óxido de grafeno. Este proceso de análisis y verificación de la impregnación, se llevó a cabo con el equipo ZEISS EVO MA15, como se muestra en la Figura 40.



Figura 40. Microscopio electrónico de barrido ZEISS EVO MA15.

Los resultados obtenidos muestran una interacción homogénea entre MGF y las partículas de OG como se muestra en la Figura 41, dicho resultado nos indica que los procedimientos llevados a cabo cumplen con el objetivo [89].

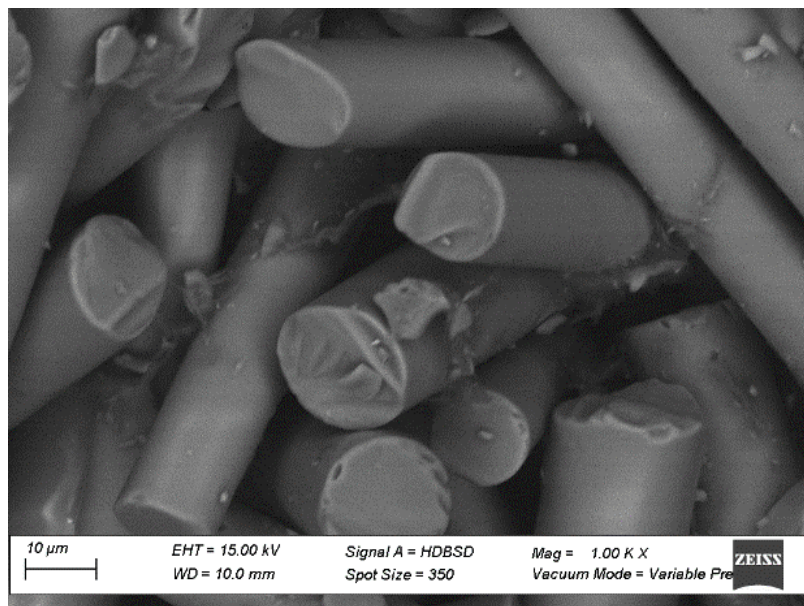


Figura 41. Micrografía SEM de MGF con OG.

3.3 Elaboración de probetas

Los materiales compuestos utilizados en este proyecto se prepararon mediante la técnica de hand lay-up. El primer paso fue cortar la tela de fibra de vidrio cosida unidireccional en láminas de 40 x 40 cm colocadas a 0° [90°]. Se utilizaron tres de estas hojas para cada laminado como muestra en la Figura 42 [91].

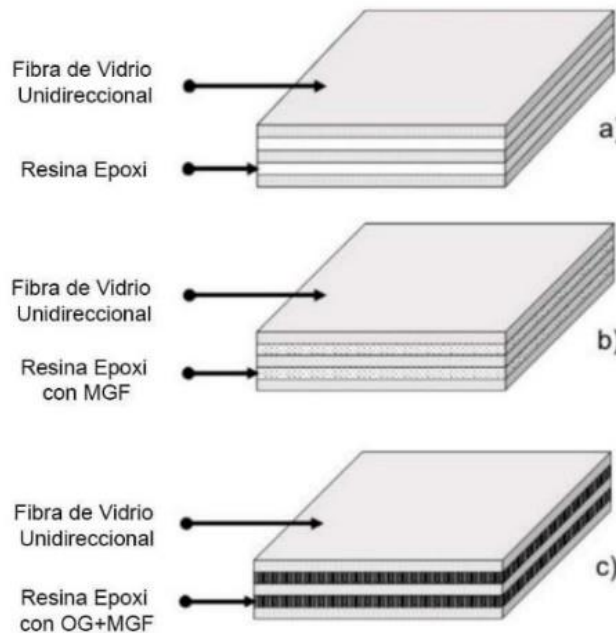


Figura 42. Representación esquemática de las diferentes matrices. a) Muestra 1: Epoxi, b) Muestra 2: Epoxi con MGF, c) Muestra 3: Epoxi con MGF + OG.

Por cada muestra de ensayo, se utilizaron 300 g de resina. El endurecedor para esta resina debe agregarse en una proporción en peso de 4:1, que es de 60 g. Sin embargo, en nuestro proyecto solo se añadió el 85% (51 g) del endurecedor recomendado para aumentar la vida útil de la mezcla y evitar así el secado prematuro de la resina. Por cada muestra, se añadieron 17.55 g de MGF con recubrimiento de OG equivalente al 5% total del peso

total de la resina epoxi más catalizador. Dando como resultado las siguientes especificaciones y variaciones para cada una de las tres muestras mostradas en la Tabla 10.

Tabla 10. Peso y composición de la resina para cada una de las muestras.

| | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| Epoxi | 300 g | 300 g | 300 g |
| Catalizador | 51 g | 51 g | 51 g |
| MGF | | 17.55 g | |
| MGF+OG | | | 17.55 g |

3.3.1 Fracciones volumétricas de los compuestos

Se describe la técnica de caracterización física que tiene como finalidad obtener las fracciones volumétricas de los constituyentes. A continuación se presenta el cálculo de la fracción volumétrica de cada matriz para cada ensayo. En la Tabla 11, se muestran las densidades de los componentes.

Tabla 11. Densidades constituyentes de la matriz.

| | |
|---------------------------------------|-------------------|
| Densidad Epoxi con catalizador | Unidades |
| 0.041 | g/cm ³ |
| Densidad MGF | Unidades |
| 0.78 | g/cm ³ |
| Densidad OG | Unidades |
| 0.004 | g/cm ³ |

Partiendo de la regla de las mezclas se obtiene que:

despejando V_f
$$1 = V_f + V_m$$

$$V_f = 1 - V_m$$

así como
$$V_m = \frac{m}{\rho}$$

Utilizando los datos de las Tablas 10 y 11 se obtiene el resultado de la Tabla 12 para la muestra 1. Las fracciones volumétricas del material compuesto con epoxi en su matriz y fibra de vidrio como refuerzo, se indican en la Figura 43.

Tabla 12. Fracciones volumétricas para la muestra 1.

| | | |
|---|--------|-----|
| Volumen de matriz Epoxi | 0.3093 | Lts |
| Volumen refuerzo Fibra de vidrio | 0.6907 | Lts |
| Total | 1.0000 | Lts |

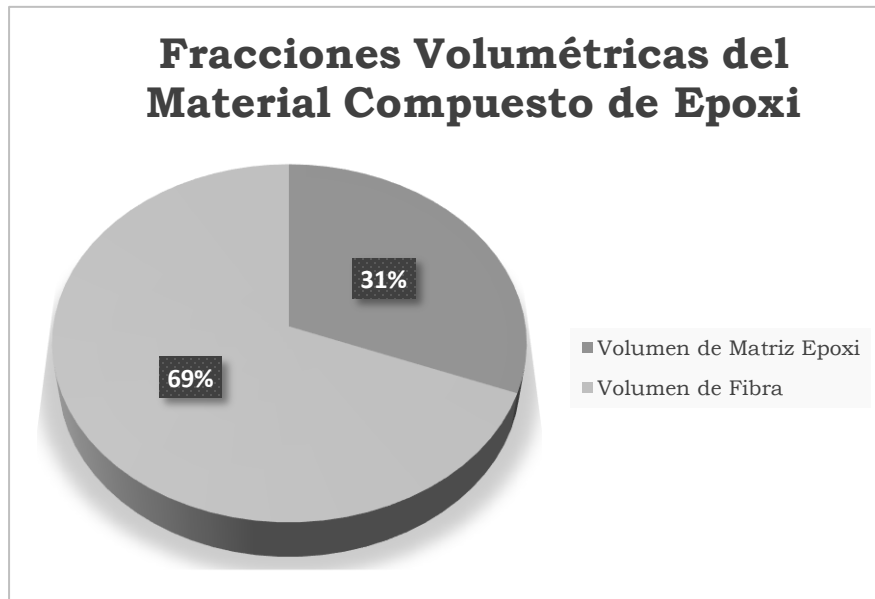


Figura 43. Evaluación de los porcentajes de fracción volumétrica muestra 1.

Utilizando los datos de las Tablas 10 y 11 se obtiene el resultado de la Tabla 13 para la muestra 2. Las fracciones volumétricas del material compuesto con epoxi y MGF en su matriz y fibra de vidrio como refuerzo, se indican en la Figura 44.

Tabla 13. Fracciones volumétricas para la muestra 2.

| | | |
|---|--------|-----|
| Volumen de matriz Epoxi | 0.3093 | Lts |
| Volumen de matriz MGF | 0.0225 | Lts |
| Volumen refuerzo Fibra de vidrio | 0.6681 | Lts |
| Total | 1.0000 | Lts |

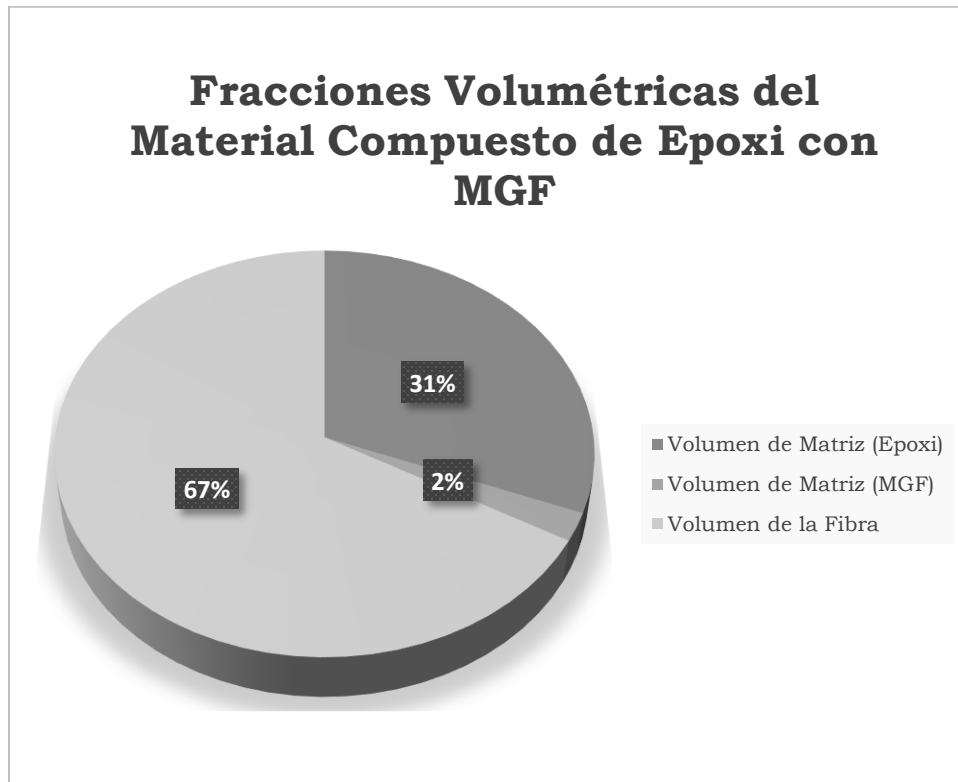


Figura 44. Evaluación de los porcentajes de fracción volumétrica muestra 2.

Utilizando los datos de las Tablas 10 y 11 se obtiene el resultado de la Tabla 14 para la muestra 3. Las fracciones volumétricas del material compuesto con epoxi y MGF en su matriz y fibra de vidrio como refuerzo se muestran en la Figura 45.

Tabla 14. Fracciones volumétricas para la muestra 3.

| | | |
|---|--------|-----|
| Volumen de matriz Epoxi | 0.3093 | Lts |
| Volumen de matriz MGF | 0.0225 | Lts |
| Volumen de matriz OG | 0.0097 | Lts |
| Volumen refuerzo Fibra de vidrio | 0.6584 | Lts |
| Total | 1.0000 | Lts |

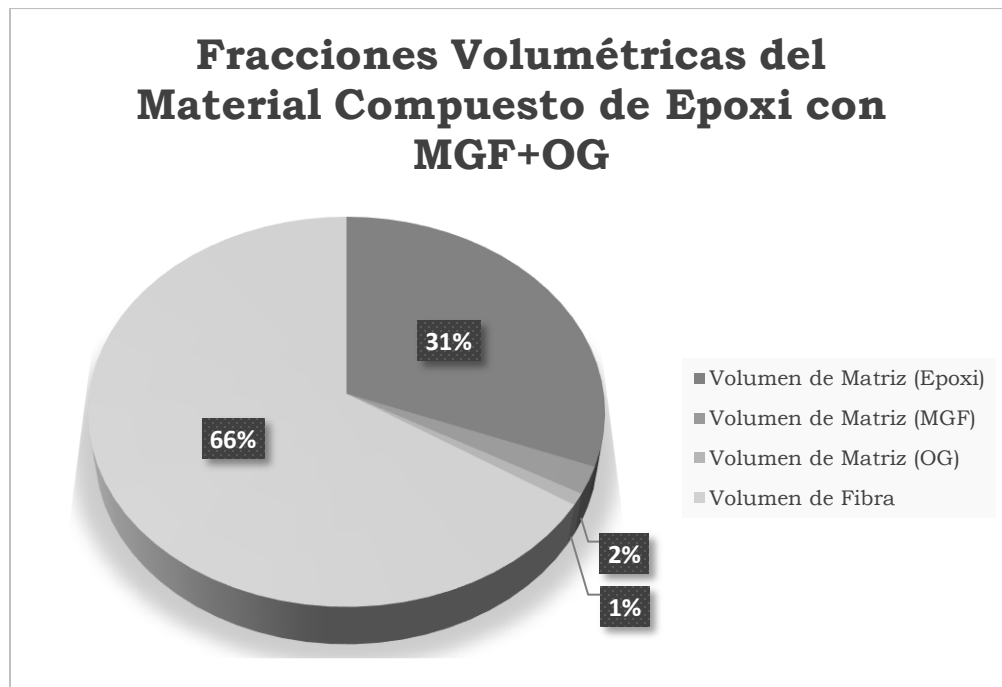


Figura 45. Evaluación de los porcentajes de fracción volumétrica muestra 3.

3.3.2 Proceso de fabricación de probetas

Se realizan las mediciones 40 x 40 cm para posterior seguir con los cortes necesarios de la hoja de fibra de vidrio unidireccional, Figura 46, recordando que lo conforman 3 hojas de refuerzo por cada laminado, con las variantes de resina establecidas en la tabla anterior.

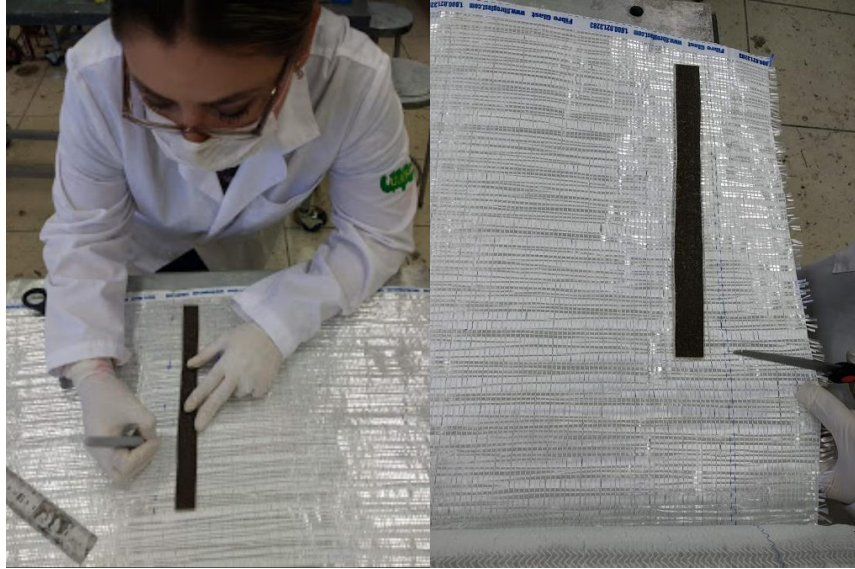


Figura 46. Proceso de medición y corte de la fibra de refuerzo.

El proceso de fabricación consistió en colocar las fibras de vidrio previamente cortadas sobre una placa de metal totalmente plana (Figura 47), la cual debe estar libre de impurezas y pulida. Posteriormente, aplicar líquido desmoldante para evitar la adherencia de la pieza a la placa después del curado del material compuesto.

Se prosigue a colocar una cinta selladora respetando las dimensiones de los tres materiales que se fabricarán, recordando que la cinta contiene pegajosidad y resistencia a altas temperaturas en ambos lados para sellar las bolsas de vacío y evitar que la bolsa se mueva o gotee.



Figura 47. Placa de metal pulida y cinta selladora.

Se comienza colocando la primera hoja de fibra de vidrio, y mediante una báscula se pesa la resina y el catalizador, que a su vez es colocado en un agitador magnético (Figura 48), esto es para unificar la mezcla de resina en las 3 combinaciones que se elaboraron; recordando que las probetas que saldrán de la muestra 1 están compuestas únicamente de fibra de vidrio unidireccional y resina epoxi.



Figura 48. Peso de resina epoxi y mezclado con agitador magnético.

Para la preparación de la muestra 2, se colocaron 351 g de resina epoxi más 17.55 g de MGF, repitiendo el mismo procedimiento mencionado y por último, la muestra 3 conformada por 351 g de resina epoxi más 17.55 g de MGF+OG, se pesan y son colocados en el agitador magnético para uniformar la mezcla y elaborar el laminado, Figura 49.

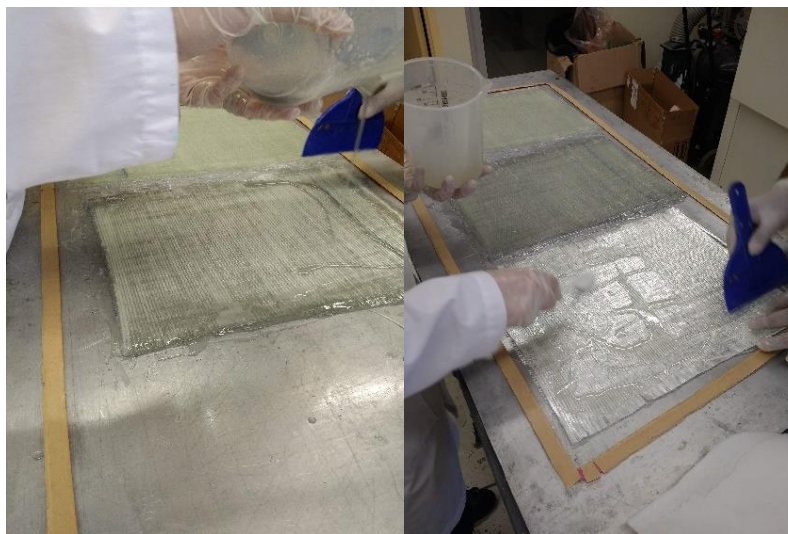


Figura 49. Laminado de la muestra 2 y 3.

Al terminar de elaborar las 3 mezclas se coloca un film perforado cuya función es evitar la adherencia del bleeder/breather a la pieza, permitiendo la salida de la resina excedente. Se coloca el bleeder/breather llamado material de respiración o sangrado, este permite la dispersión del vacío, evita el estrangulamiento de la bolsa y absorbe el exceso de resina que atraviesa el film perforado (Figura 50).

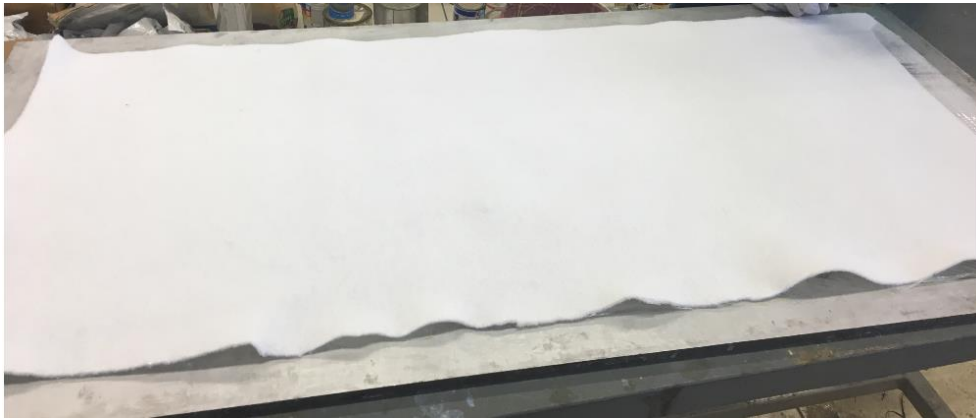


Figura 50. Colocación del bleeder/breather.

Se coloca la bolsa de vacío compuesta generalmente de nylon del orden de 50 micrones, es elástica para una mejor terminación superficial evitando pliegues y es resistente a elevadas temperaturas de servicio (Figura 51).



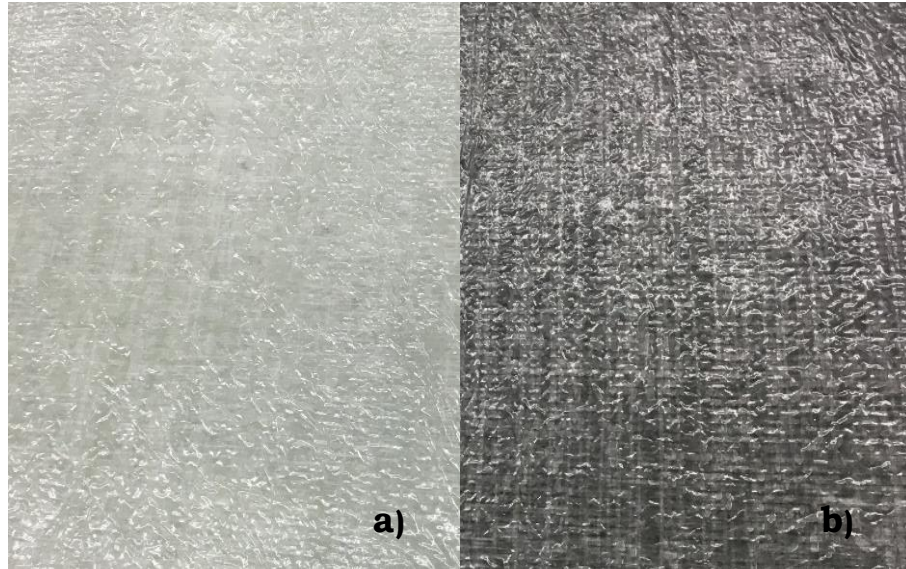
Figura 51. Bolsa de vacío.

Por último se coloca una válvula de vacío más acople, para el laminado manual asistido por vacío. El conector se compone de dos mitades, una de las cuales se coloca dentro de la bolsa de vacío y la otra en el exterior. Se hace un pequeño orificio en la bolsa de vacío y el mandril del conector pasa a través de este orificio. Las dos mitades se enroscan juntas alrededor de un sello de silicona, proporcionando un sello hermético sólido y confiable (Figura 52). Además, ésta válvula posee la capacidad de soportar hasta 200°C.



Figura 52. Colocación de válvula de vacío y eliminación de resina excedente.

Se deja secando a temperatura ambiente @25°C por 24 horas con la bomba de vacío encendida, la bolsa y la bomba de vacío succionan y presionan creando compresión sobre las mezclas. El método de hand lay-up utiliza dos placas de aluminio y aplicando una presión distribuida en toda la placa permitió que el exceso de resina se liberara por el bleeder/breather, recordando que la mezcla se hizo a través del agitador magnético para homogenizar los procesos. La Figura 53 muestra un acabado superficial óptimo y uniforme para iniciar la elaboración de las probetas.



*Figura 53. Acabado superficial
a) Muestra 1: Epoxi, b) Muestra 3: Epoxi con MGF+OG*

En la Figura 54, se observan las 3 muestras correspondientes de las combinaciones determinadas, listas para ser cortadas a las dimensiones deseadas, en este caso la norma ASTM D-3039 indica un espesor mínimo de 2.5 mm.

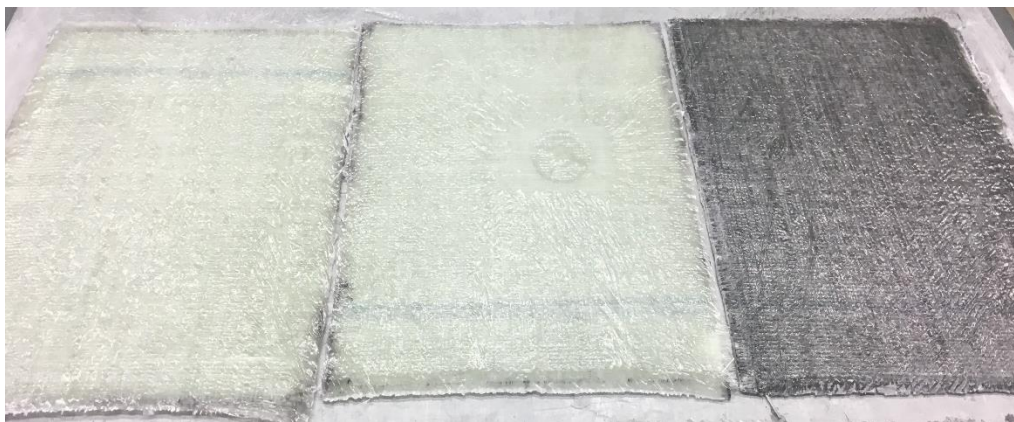


Figura 54. Muestras obtenidas después del proceso de fabricación.

Finalmente, se procedió a cortar las diferentes muestras para la obtención de las probetas y ser utilizadas en los ensayos de tensión y flexión por medio de una sierra de corte con un disco de metal. El material compuesto, no mostró daño alguno, se obtuvo una buena superficie de corte y se elaboraron las suficientes probetas para cumplir con un mínimo de 5 por estándar, como se observa en la Figura 55.



Figura 55. Probetas cortadas para la elaboración de ensayos.

Capítulo IV

Resultados y Discusiones

4.1 Evaluación de propiedades mecánicas

Los análisis de propiedades mecánicas para la resistencia a la tracción en este proyecto se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D-3039. Este método de prueba está diseñado para producir datos de propiedades de tracción para especificaciones de materiales, investigación y desarrollo. Por otro lado, las pruebas de resistencia a la flexión de los materiales compuestos se realizaron bajo la estipulación de ASTM D-790. El método se utilizó para investigar el comportamiento a la flexión de las probetas y para determinar la resistencia a la flexión que se aplica a una viga apoyada libremente, cargada en flexión de tres puntos.

4.1.1 ASTM D-3039

Este método de prueba estándar para propiedades de tracción de materiales compuestos de matriz polimérica, determina el plano propiedades de tracción de los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras de alto módulo. Los materiales compuestos se limitan a formas de fibra continua o compuestos reforzados con fibras discontinuas en la que el laminado es equilibrado y simétrico con respecto a la dirección de prueba.

Una tira plana delgada de material que tiene una sección transversal rectangular constante se monta en las mordazas de una máquina de ensayo mecánico. La resistencia a la rotura del material puede ser determinada a partir de la carga máxima soportada antes de la falla. En esta prueba, la tensión se controla con la cepa o desplazamiento y la respuesta de tensión-

deformación del material se puede determinar, a partir de la cepa final a la tracción, módulo de tracción de elasticidad, coeficiente de Poisson, y la tensión de transición.

Este método de ensayo está diseñado para producir datos de las propiedades de tracción de las especificaciones de materiales, investigación, desarrollo, control de calidad, diseño estructural y análisis. Los factores que influyen en la respuesta a la tracción y por lo tanto deben ser reportados son los siguientes: materiales, método de preparación de la probeta, acondicionamiento de la muestra, el medio ambiente de la prueba, la muestra de alineación y agarre, la velocidad de la prueba, tiempo, temperatura, contenido de vacío, y porcentaje en volumen de refuerzo [92].

En este método existen diversos factores que pueden llegar a afectar los resultados obtenidos en las pruebas por lo que se deben de controlar en la medida de lo posible, algunos de estos son: la falta de control de la alineación de la fibra y el daño inducido se conocen las causas de la dispersión de datos al realizar este tipo de pruebas. Un alto porcentaje de fracasos está relacionado con el agarre, especialmente cuando se combina con la dispersión de los datos del material y una mala fabricación de la probeta. Otro factor importante es el sistema de alineación de flexión excesiva provocará un fallo prematuro, así como un módulo altamente inexacto de la determinación de la elasticidad. Para el caso de dimensionamiento y tolerancias, la Figura 56 muestra las dimensiones a considerar en la elaboración de probetas.

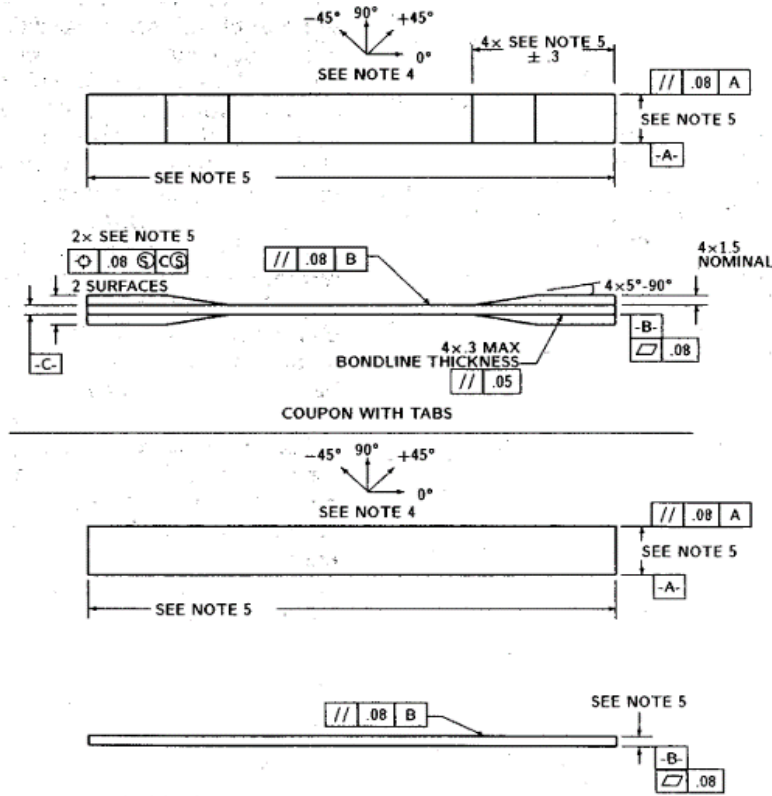


Figura 56. Dimensionamiento de probetas en base a la norma ASTM D-3039.

Se debe hacer todo lo posible para eliminar el exceso de flexión del sistema de prueba, esto puede provocar dobleces como resultado de los apretones desalineados o de los mismos especímenes si no estén bien instalados en el sistema de sujeción o fuera de tolerancia producida por la mala preparación de la muestra, además los efectos de borde en laminados suelen provocar un fracaso prematuro y menor rigidez como resultado de borde de ablandamiento en los laminados que contienen capas fuera de eje. para el tipo de pruebas a realizar en esta investigación [92].

4.1.2 Ensayo de tracción

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de esta investigación es comparar tres muestras que difieren entre sí en los componentes utilizados para formar la matriz [93], analizarlas y obtener una mejor comprensión de la influencia del OG en un material compuesto reforzado de fibra de vidrio unidireccional [94]. Las muestras se colocaron en una máquina de análisis de resistencia a la tracción Tinius Olsen H25KT que se muestra a continuación en la Figura 57.



Figura 57. Tinius Olsen H25KT.

Se analizaron cinco probetas de cada tipo de muestra de acuerdo con ASTM D-3039 para obtener sus propiedades de resistencia a la tracción.

Para el caso de la matriz de resina epoxi, la tensión promedio soportada por una muestra de prueba fue de 369.5 MPa con una desviación estándar de 4.24 MPa y 7.31 mm de elongación. La muestra de epoxi con MGF puede soportar una resistencia máxima de 463.0 MPa con $s = 3.03$ MPa y un alargamiento de 7.53 mm. Finalmente, para la muestra de epoxi con MGF recubiertos con OG, la resistencia a la tracción y el alargamiento fueron 506.8 MPa ($s = 1.26$ MPa) y 9.71 mm, respectivamente.

Los resultados promedio de la resistencia a la tracción y el alargamiento se muestran en la Figura 58. Se puede observar que la matriz epoxi con MGF + OG aumentaron la deformación máxima por tracción en un 32% y la resistencia máxima por tracción en un 37%. El epoxi con MGF mejoró la resistencia máxima a la tracción con un 25%, mientras que la deformación máxima a la tracción se mantuvo casi igual que la de la resina epoxi.

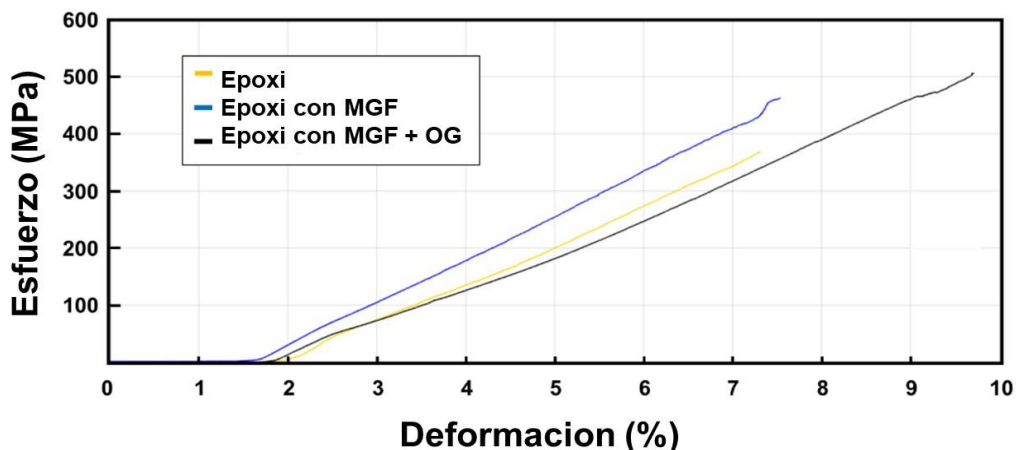


Figura 58. Resultados promedio de resistencia a la tracción y alargamiento para los tres tipos de probetas.

4.1.2.1 Modos de falla

Todos los materiales tienen alguna forma característica de falla, es por ello que la norma ASTM D-3039 describe los códigos y los modos de falla más comunes, como se puede observar en la siguiente Figura 59.

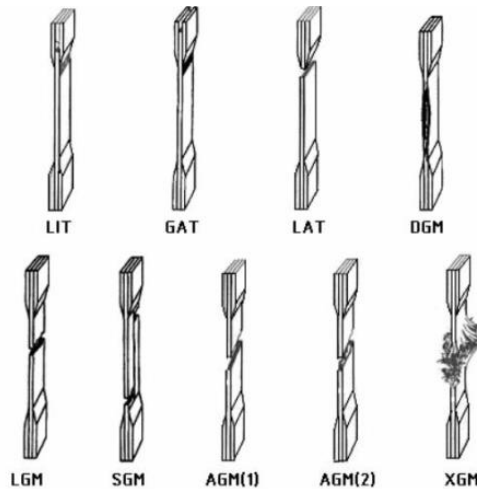


Figura 59. Representación de los códigos de los modos de falla típicos.

En la realización de cada ensayo para cada una de las probetas, dan como resultado un tipo de falla particular, la misma norma especifica describir las características de falla, en cada una de ellas, en el lote a ensayar como se observa en la siguiente Figura 60.

| Primer carácter | | Segundo carácter | | Tercer carácter | |
|--------------------------|---------------|----------------------------------|----------|-----------------------|----------|
| Tipo de falla | Letra | Área de falla | Letra | Localización de falla | Letra |
| Angular | A | Dentro de la mordaza | I | Parte inferior | B |
| Delaminación en el borde | D | < 1 ancho a partir de la mordaza | W | Parte superior | T |
| En la mordaza | G | En la mordaza | A | Izquierda | L |
| Lateral | L | En la longitud calibrada | G | Derecha | R |
| Multi-modo | M(xyz) | Áreas múltiples | M | En medio | M |
| A lo largo | S | Varias | V | Varios | V |
| Explosiva | X | Desconocida | U | Desconocida | U |
| Otra | O | | | | |

Figura 60. Código de los modos de falla.

La mayoría de las probetas mostraron en el análisis de resistencia a la tracción, un tipo de falla XGM (Explosiva en la longitud calibrada media) en Figura 61 (a) y 61 (b) para matriz epoxi y epoxi con MGF respectivamente, de acuerdo con la norma ASTM D-3039. Otras probetas fallaron en un tipo XAT (Explosiva en la mordaza parte superior) de matriz epoxi con MGF + OG como se muestra en la Figura 61 (c).

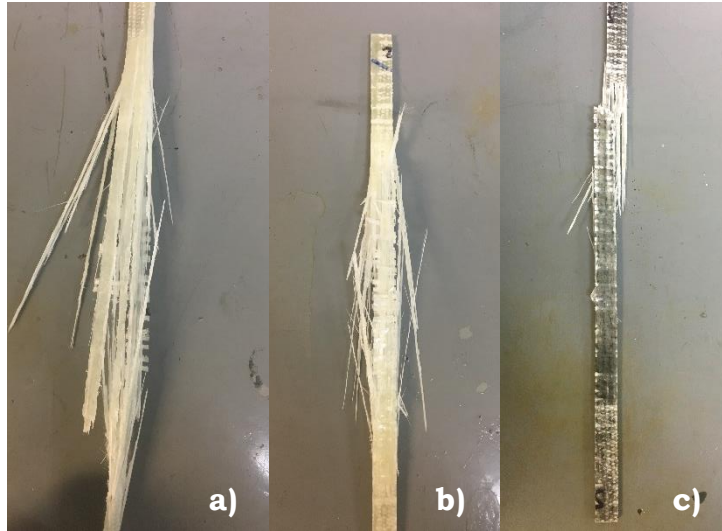


Figura 61. Tipos de falla mostradas en matriz: a) Epoxi, b) Epoxi con MGF, c) Epoxi con MGF + OG.

Conocer la clasificación en la que se rompieron las muestras toma relevancia ya que puede significar que la prueba se realizó en un ambiente controlado.

4.1.3 ASTM D-790

El método de prueba estándar para las propiedades de flexión de plásticos reforzados y no reforzados y materiales aislantes eléctricos, determina las propiedades de plásticos reforzados y no reforzados a flexión, incluyendo compuestos de alto módulo y materiales aislantes eléctricos en forma de barras rectangulares moldeadas directamente o cortadas a partir de láminas. Este método de prueba es normalmente aplicado a materiales rígidos como semi-rígidos, sin embargo, la resistencia a la flexión no se puede determinar en aquellos materiales que no se fracture o no falle la superficie exterior de prueba, dentro del límite de tensión del 5%. Este método utiliza un sistema de carga de tres puntos aplicado a una viga simplemente apoyada maneja dos procedimientos:

- **Procedimiento A:** Diseñado principalmente para materiales que el punto de ruptura es comparable a pequeñas deflexiones. Este procedimiento mide particularmente el módulo de flexión. En el caso de una prueba de una barra de sección transversal rectangular que descansa sobre dos soportes y se coloca una carga en medio de los soportes, una relación de intervalo de profundidad de soporte de 16:1 es utilizada a menos que haya razones para sospechar que pueda requerirse una relación de extensión a profundidad. La muestra se desvía hasta que se produce la ruptura en la superficie exterior de la muestra de ensayo o hasta que una tensión máxima se alcanza. Este procedimiento se emplea a una tasa de deformación de 0.01 mm/mm/min.

- **Procedimiento B:** Diseñado para materiales que sufren grandes deflexiones durante la prueba. Este procedimiento se emplea para medir la resistencia a la flexión. Para este procedimiento se utiliza un rango de 0.1 mm/mm/min. Para materiales isotrópicos o especímenes moldeados la muestra de cada material debe de ser por lo menos cinco especímenes. Las condiciones recomendadas son pruebas planas y de borde en especímenes cortados en dirección longitudinal y transversal de la muestra. Los fines de esta prueba “longitudinalmente” designan el eje principal de anisotropía y se interpretará en el sentido de la dirección del laminado conocido por ser más fuerte en flexión. En el caso de la sección transversal, indica la dirección de la muestra que se sabe es más débil en flexión y debe estar a 90 grados de la dirección longitudinal [95].

4.1.4 Ensayo de flexión

De acuerdo con ASTM D-790, se utilizó un controlador de flexión MTS de tres puntos para obtener las propiedades de resistencia a la flexión. Las fuerzas que inducen tensiones de compresión sobre una parte de la sección transversal y tensiones de tracción sobre el resto se denominan fuerzas de flexión.

La flexión puede estar acompañada de tensiones de tracción/compresión, cortantes o torsionales, dependiendo de la carga. La deflexión de la probeta es el desplazamiento de un punto de la línea neutra de la viga desde su posición original bajo la acción de cargas aplicadas. La deflexión es una indicación de la rigidez del material.

En un ensayo de flexión, la probeta se posiciona sobre dos rodillos sólidos. Un tercer rodillo se utiliza para aplicar la carga. Esta disposición ayuda a asegurar la fuerza en tres puntos lo que permite que las fuerzas de tracción actúen desde el centro hacia los dos rodillos de soporte (Figura 62).

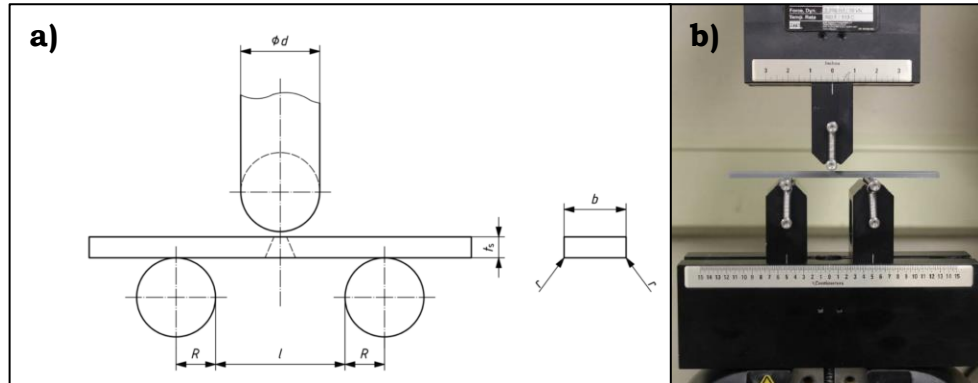


Figura 62. a) Diagrama de prueba de flexión b) Controlador de flexión MTS de tres puntos.

Los resultados promedio de la resistencia a la flexión para las diferentes probetas se muestran en la Figura 63. Para la matriz de resina epoxi, la resistencia a la flexión promedio soportada por una muestra de prueba fue de 23.86 MPa con una desviación estándar de 2.95 MPa, mientras que la deflexión fue de 5.23 mm. En el caso de la resina epoxi con matriz MGF, la resistencia a la flexión promedio soportada por una muestra de prueba fue de 17.62 MPa ($s = 2.27$ MPa) y 4.83 mm para la deflexión. Por último, la muestra de epoxi con matriz MGF revestida con OG indica una resistencia a la flexión de 19.57 MPa ($s = 0.4$ MPa) y una deflexión de 4.68 mm.

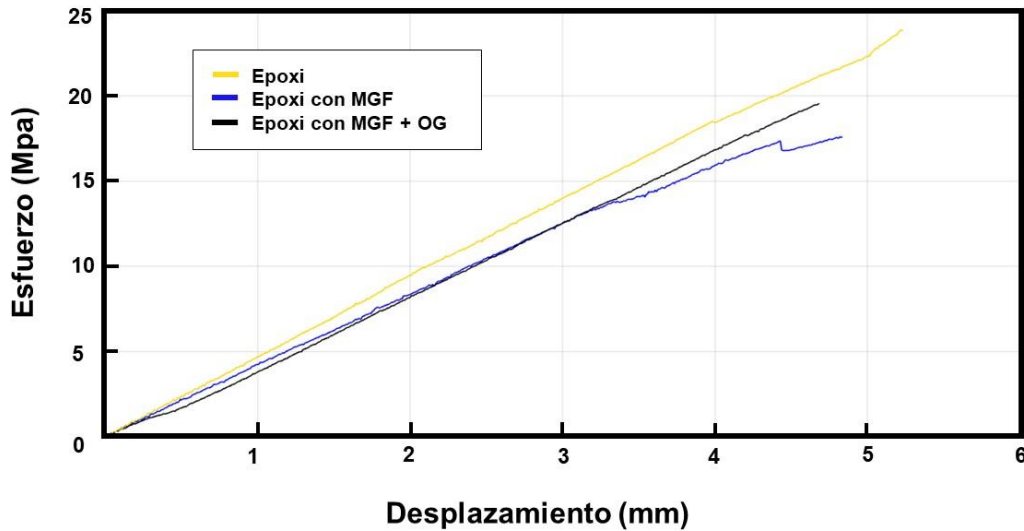


Figura 63. Resultados promedio de la resistencia a la flexión para los tres tipos de probetas.

Se puede observar en la Figura 63, que la tensión de flexión máxima se obtuvo para la muestra de epoxi y se encontró una disminución del 26% y 18% para las muestras de MGF y MGF + OG, respectivamente. Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que, las tensiones axiales máximas de las fibras se producen en una línea debajo de la punta de carga en la flexión de 3 puntos. Sin embargo, los laminados compuestos ortotrópicos tienen una resistencia al cizallamiento relativamente bajo en el plano del laminado y una resistencia a la tracción relativamente alta paralela al tramo de soporte.

Se puede apreciar que la adición de MGF disminuye las propiedades de deflexión en un 7.7%. Dado que las deflexiones de las muestras de MGF recubiertas con epoxi con MGF + OG están próximas entre sí, concluimos que el OG mejora las propiedades de deflexión del MGF [90].

La resistencia a la flexión no se puede determinar para aquellos materiales que no se rompen o que no fallan en la superficie exterior del espécimen de prueba dentro del límite de deformación del 5.0% y pueden ser más adecuados para una prueba de flexión de 4 puntos (ASTM D-6272).

4.2 Caracterización del laminado

Como se vio en la sección 3.2.3, el microscopio electrónico de barrido, es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

La Figura 64, muestra una micrografía SEM del material compuesto de resina epoxi con MGF + OG. Las fibras tienen una distribución uniforme, se ven incrustadas en la matriz del polímero junto con las partículas de óxido de grafeno, permitiendo corroborar que el material fue elaborado de acuerdo a las especificaciones establecidas [96].

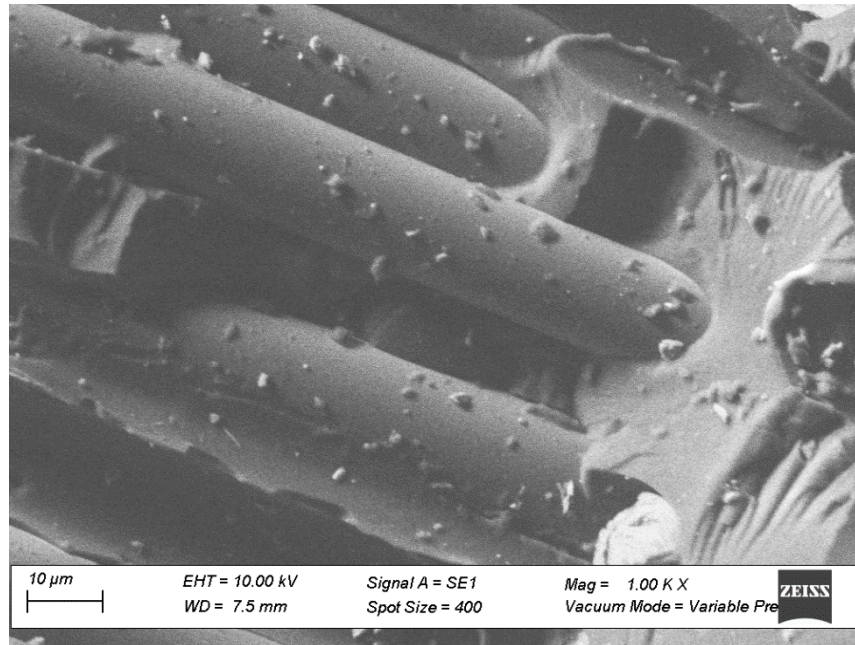


Figura 64. Morfología SEM de epoxi con MGF + OG.

En la micrografía de la Figura 65, se observa desde la perspectiva de distribución que se obtuvo únicamente en la resina epoxi con MGF + OG, en cuya sección se comprueba que el método para mezclado de la matriz polimérica híbrida fue eficiente.



Figura 65. Caracterización de la resina epoxi con MGF + OG.

La micrografía de la Figura 66, es un modo de falla de una probeta sometida a tracción y compuesta por resina epoxi con MGF + OG con código XAT, explosiva en la parte superior de la mordaza, donde se observa la fibra de vidrio unidireccional en la parte derecha y la grieta en la parte inferior central donde se muestra la separación entre la matriz y el refuerzo [84].

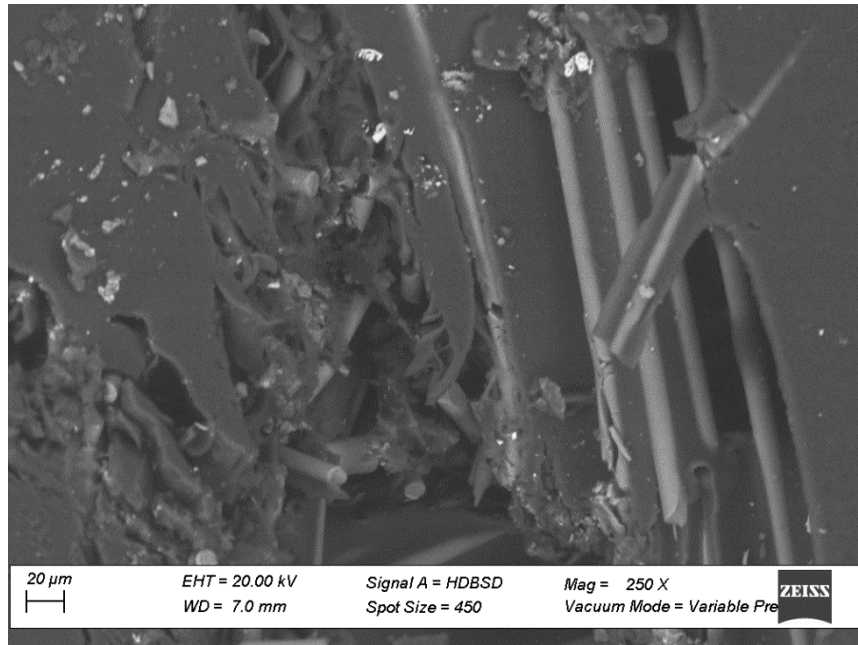


Figura 66. Micrografía SEM de modo de falla XAT.

La Figura 67, muestra la micrografía de un corte longitudinal de la impregnación la resina epoxi con MGF + OG de la fibra de vidrio unidireccional, mostrando entre ellas la mezcla de la matriz y observándose las fibras largas paralelas y agrupadas.

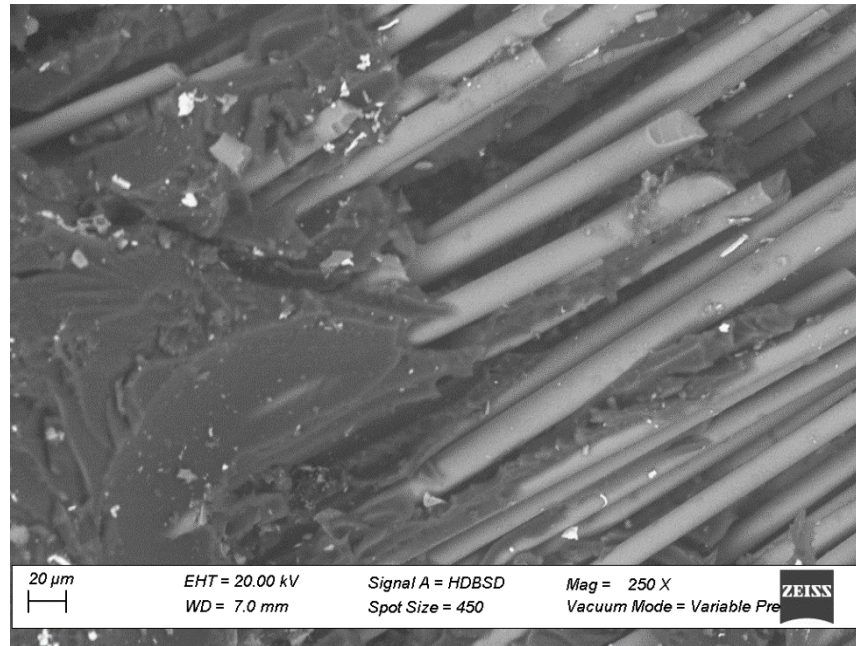


Figura 67. Micrografía SEM de fibra de vidrio unidireccional.

4.2.1 Microanálisis de energía dispersiva de Rayos X (EDS o EDX)

El equipo de análisis elemental por energía dispersa proporciona información acerca de la composición química de las partículas ya que cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones se generan rayos X que pueden ser detectados. El espectro de EDX se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo de tiempo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material. Esta técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido y a microscopio de rayos X.

La composición elemental del material compuesto reforzado obtenido por EDS, se muestra en la Figura 68, en el cual se hace referencia a tres puntos específicos los cuales analizaremos a continuación *Test1 1190* (fibra de vidrio molida), *Test1 1191* (óxido de grafeno) y *Test1 1192* (resina epoxi).

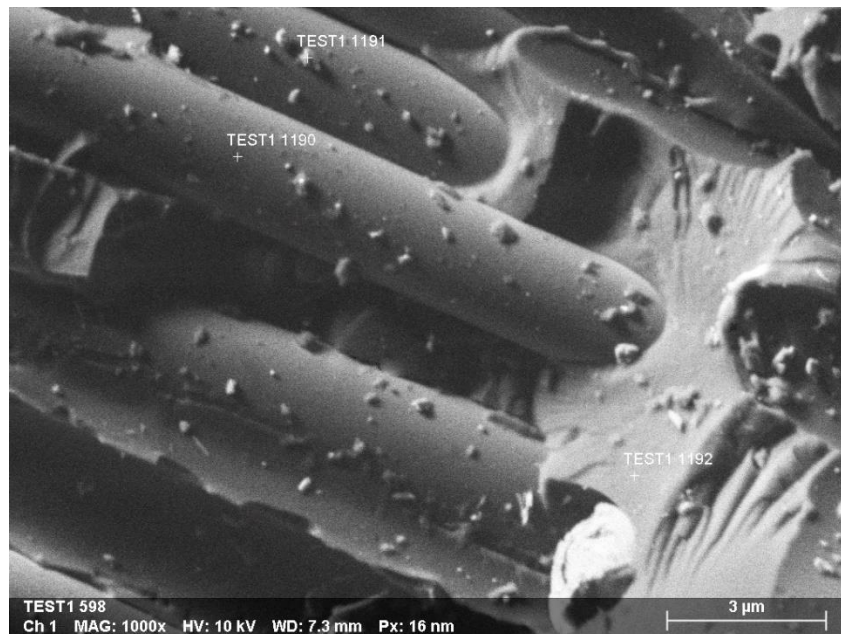


Figura 68. Análisis puntal para determinar los elementos constituyentes del material compuesto.

4.2.2 Análisis puntual en Test1 1190 - Fibra de vidrio molida

La fibra de vidrio es un material que consta de numerosos filamentos poliméricos basados en dióxido de silicio (SiO₂) extremadamente finos. Un polímero puede definirse como un material constituido por moléculas formadas por unidades constitucionales que se repiten de una manera más o menos ordenada. La mayor parte de los polímeros están formados por estructuras de carbón y por tanto se consideran compuestos orgánicos. Estos datos se muestran en la Tabla 15, con el análisis EDS de la Figura 69.

Tabla 15. Análisis EDS para fibra de vidrio molida.

| TEST1 1190 | Fibra de vidrio molida | | |
|-----------------|------------------------|--------|---------|
| Elemento | No. At. | % Masa | % error |
| Oxígeno | 8 | 34.69 | 4.61 |
| Carbono | 6 | 28.35 | 3.95 |
| Silicio | 14 | 20.78 | 0.97 |
| Calcio | 20 | 10.17 | 0.42 |
| Aluminio | 13 | 5.07 | 0.28 |
| Magnesio | 12 | 0.94 | 0.08 |

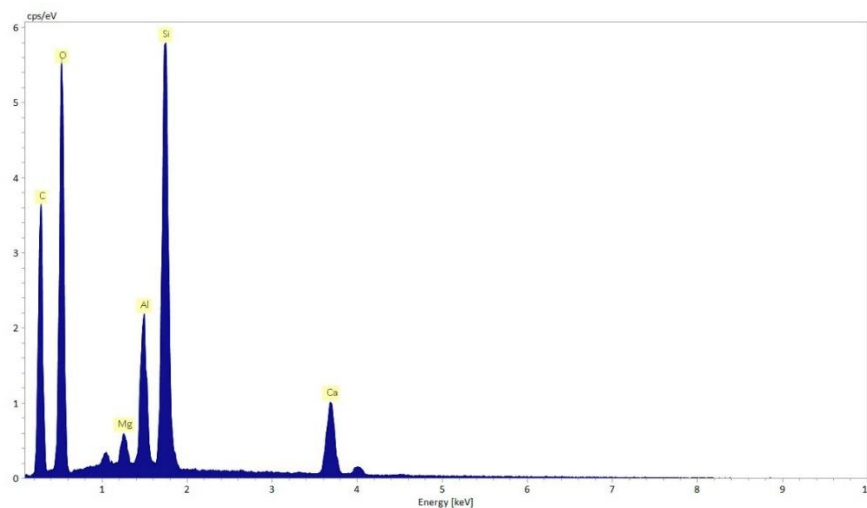


Figura 69. Análisis puntual EDS Test1 1190 - Fibra de vidrio molida.

4.2.3 Análisis puntual en Test1 1191 - Óxido de grafeno

Como derivado del grafeno, el óxido de grafeno se describe como una hoja monocapa de carbonos hibridados, donde el esqueleto del tipo grafeno está interrumpido por diversas funcionalidades oxidativas sobre el plano basal y los bordes. En la Tabla 16 se muestra un porcentaje de 43.82% para el elemento químico carbono y 31.13% para el oxígeno, corroborando los dos elementos principales constituyentes del OG, así como los picos de la gráfica que se muestran en la Figura 70 en el análisis EDS.

Tabla 16. Análisis EDS para óxido de grafeno.

| TEST1 1191 | Óxido de grafeno | | |
|-------------------|-------------------------|--------|---------|
| Elemento | No. At. | % Masa | % error |
| Carbono | 6 | 43.82 | 6.06 |
| Oxígeno | 8 | 31.13 | 4.42 |
| Silicio | 14 | 13.58 | 0.68 |
| Calcio | 20 | 7.23 | 0.32 |
| Aluminio | 13 | 3.62 | 0.22 |
| Magnesio | 12 | 0.62 | 0.07 |

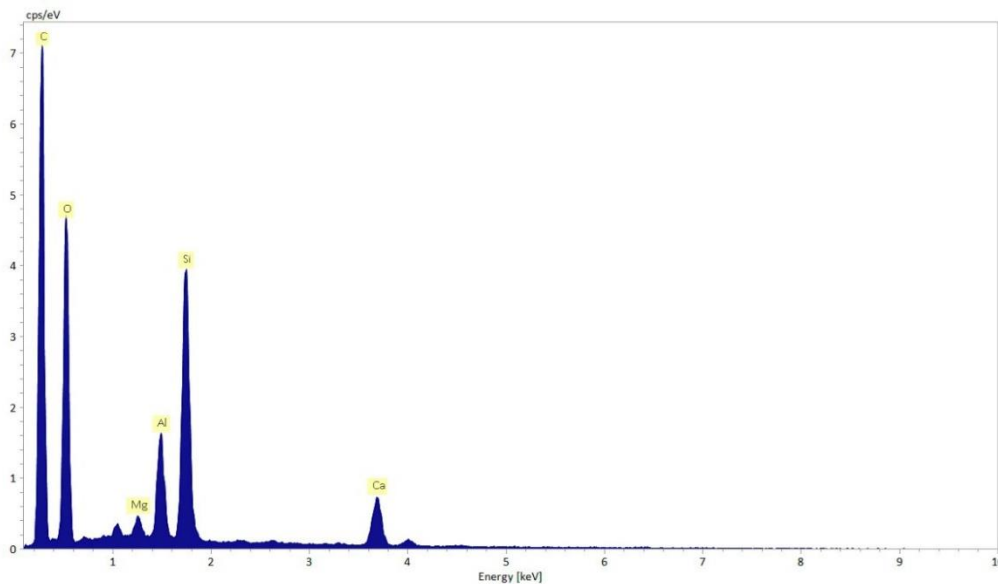


Figura 70. Análisis puntual EDS Test1 1191 - Óxido de grafeno.

4.2.4 Análisis puntual en Test1 1192 - Resina epoxi

Estos polímeros presentan una estructura del tipo reticular a base de uniones covalentes, con entrelazamiento transversal de cadenas producido por el calor o por una combinación de calor y presión durante la reacción de polimerización. Como se muestra en la Tabla 17, los dos elementos bases para su constitución, son el carbono con un 70.11% y el oxígeno con 26.53% corroborando con en análisis obtenido en la gráfica de la Figura 71.

Tabla 17. Análisis EDS para resina epóxica.

| TEST1 1192 | Resina epoxi | | |
|-------------------|---------------------|--------|---------|
| Elemento | No. At. | % Masa | % error |
| Carbono | 6 | 70.11 | 7.76 |
| Oxígeno | 8 | 26.53 | 3.28 |
| Silicio | 14 | 1.59 | 0.1 |
| Calcio | 20 | 1.1 | 0.08 |
| Aluminio | 13 | 0.67 | 0.06 |

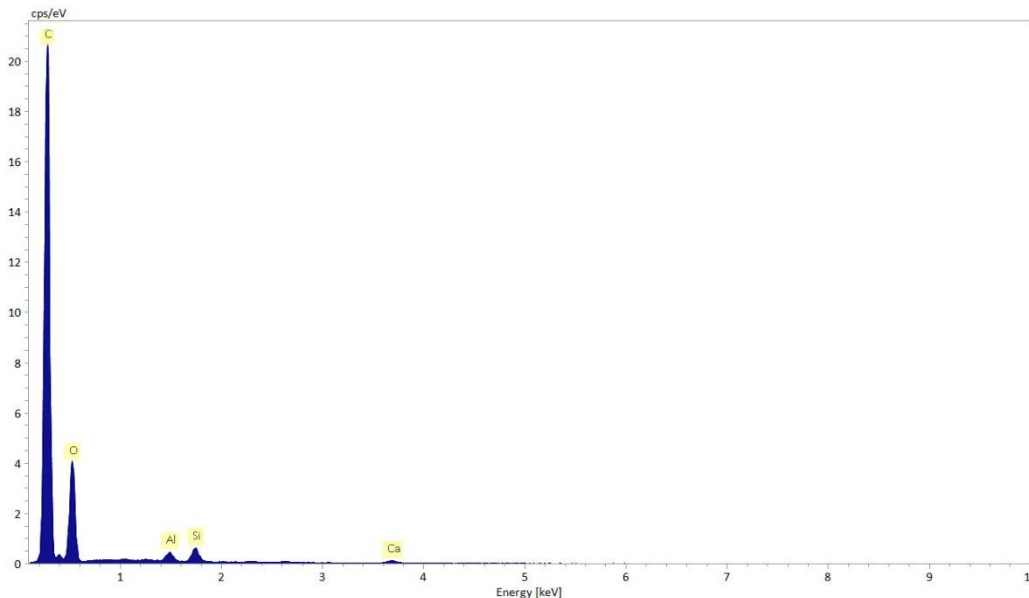


Figura 71. Análisis puntual EDS Test1 1192 - Resina epoxi.

Capítulo V

Conclusiones y Trabajo Futuro

5.1 Conclusiones

Los resultados obtenidos en esta investigación determinaron que la fibra de vidrio molida (MGF) cubierta con láminas de óxido de grafeno (OG), mejora eficazmente la adhesión de la interfaz entre la matriz (epoxi con MGF + OG) y el refuerzo de fibra de vidrio.

El material compuesto en la matriz por resina epoxi con MGF + OG a una concentración de 0.4% en peso y utilizando agua des-ionizada como solvente, mejora la resistencia a la tracción, mostrando un aumento significativo de 27.09% con respecto al material compuesto elaborado en su matriz únicamente con resina epoxi. Por otro lado, evaluando el material compuesto con la adición de OG en su matriz, utilizando en ambos MGF, se tuvo un aumento considerable de 8.64%. Finalmente, el material compuesto de fibra de vidrio unidireccional agregando MGF en su matriz con resina epoxi, tuvo un incremento positivo de 18.45%; dejándonos un mensaje tangible donde la utilización de materiales aditivos en un 5% del peso total de la resina en su matriz incrementa las propiedades mecánicas del material compuesto con matriz polimérica.

En relación a las pruebas de resistencia a la flexión máxima, se obtuvo una comparación para las muestras de epoxi y se encontró una disminución del 26% para las probetas de matriz epoxi con MGF, y 18% para las muestras de epoxi con MGF + OG. Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que, las tensiones axiales máximas de las fibras se producen en una línea debajo de la punta de carga en la flexión de tres puntos. Sin embargo, los laminados compuestos ortotrópicamente crean

tensiones normales en cualquier dirección que no sea la dirección principal del material creando deformaciones extensionales y de cortante. No obstante, comparando de nuevo las tres probetas se tiene que la matriz epoxi tiene una mayor deflexión con un rendimiento de 7.7% comparado con las otras. En el caso de las probetas de matriz epoxi con MGF y las de epoxi con MGF + OG se tiene una mejora de resistencia a la flexión en las de óxido de grafeno con 8.17% y su deflexión es similar por lo tanto se concluye que el OG mejoró las propiedades de deflexión en la fibra de vidrio molida.

El material compuesto elaborado con fibra de vidrio unidireccional como refuerzo y una matriz epoxi con MGF recubierto con OG se fabricó utilizando técnicas de laminado manual (hand lay-up), molde cerrado y aplicando vacío, brindando las condiciones adecuadas para evaluar las propiedades mecánicas y el efecto que tiene en el material aditivo en la matriz de fibras de vidrio molidas y el óxido de grafeno, cumpliendo con las especificaciones de los estándares ASTM D-3039 y ASTM D-790.

El método empleado para realizar el recubrimiento de óxido de grafeno en las fibras de vidrio molidas de forma eficaz, fue un homogeneizador ultrasónico. Los resultados obtenidos del análisis por SEM/EDS, muestran una óptima adhesión y una distribución uniforme, validando satisfactoriamente que este proceso puede ser replicado para otros fines. A su vez, indicaron solo la presencia de elementos químicos de los materiales involucrados sin ningún contaminante.

Los resultados obtenidos muestran que el óxido de grafeno se puede utilizar con éxito para posibles aplicaciones en la industria aeroespacial, automotriz, eólica, y en aquellas que la reducción del peso y aumento de la resistencia a la tracción y flexión sea esencial para su desarrollo.

5.2 Trabajo Futuro

Se proponen las siguientes acciones:

- Para la elaboración de las probetas en el proceso de mezcla de materiales para la matriz, considerar llevar a cabo una dispersión mediante ultrasonido aplicando directamente el cabezal sumergido en ella, ya que proporcionaría alta energía localizada efectiva para dispersar aglomerados.
- Elaborar la prueba ASTM D-6272, método de prueba estándar para las propiedades de flexión de plásticos reforzados y no reforzados, así como de materiales aislantes eléctricos, mediante flexión en cuatro puntos. Todos los especímenes estudiados no cumplen con la norma ASTM D-790, ya que la resistencia a la flexión no se puede determinar para aquellos materiales que no se rompen, o que no fallan en la superficie exterior del espécimen de prueba dentro del límite de deformación del 5.0%.
- Realizar la simulación por medio de un programa de ingeniería asistido por computadora (CAE) que proporcione una interfaz gráfica del pre-procesado de modelos de elementos finitos con los datos obtenidos para determinar posibles aplicaciones del material compuesto en la industria.
- Con los datos obtenidos de aumento en la interfaz del laminado, se abre una amplia gama de opciones para la elaboración de materiales híbridos, sabiendo que la utilización de fibra de vidrio molida y óxido de grafeno favorece esta unión. Por lo que es atractivo elaborar el laminado con fibra de carbono.

Referencias Bibliográficas

- [1] Gibson Ronald F. Principles of Composite Material Mechanics. 3rd. Ohio: CRC Press; 2012.
- [2] Vassilopoulos AP, Keller T. Fatigue of Fiber-reinforced Composites. London: Springer; 2011. doi:10.1007/978-1-84996-181-3.
- [3] Jones RM. Mechanic of composite material. 2nd ed. New York: Taylor & Francis; 1999.
- [4] Mallick PK. Fiber-Reinforced Composites Materials, Manufacturing, and Design. 3rd ed. CRC Press; 2007.
- [5] Chawla KK. Composite Materials: Science and Engineering. 3rd ed. New York, NY: Springer New York; 2012. doi:10.1007/978-0-387-74365-3.
- [6] García V, Vargas L, Acuña A, Sosa JB, Durazo E, Ballesteros R, et al. Evaluation of Basalt Fibers on Wind Turbine Blades through Finite Element Analysis. Adv Mater Sci Eng 2019. doi:10.1155/2019/1536925.
- [7] Clyne TW, Hull D. An Introduction to Composite Materials. 3rd ed. Cambridge University Press; 2019.
- [8] Shah S, Patil A, Ramachandran M, Kalita K. Effect of coal ash as a filler on mechanical properties of glass fiber reinforced material. Int J Appl Eng Res 2014;9:14269–78.
- [9] Soutis C. Fibre reinforced composites in aircraft construction. Prog Aerosp Sci 2005;41:143–51. doi:10.1016/j.paerosci.2005.02.004.
- [10] Boveri R. Graphene Oxide: Synthesis, Mechanical Properties and Applications. 1st ed. Nova Science Publishers, Inc.; 2014.
- [11] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, et al. Graphene-based composite materials. Nature 2006;442:282–6. doi:10.1038/nature04969.
- [12] Rourke JP, Pandey PA, Moore JJ, Bates M, Kinloch IA, Young RJ, et

- al. The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angew Chemie - Int Ed* 2011;50:3173–7. doi:10.1002/anie.201007520.
- [13] Ning N, Zhang W, Yan J, Xu F, Wang T, Su H, et al. Largely enhanced crystallization of semi-crystalline polymer on the surface of glass fiber by using graphene oxide as a modifier. *Polymer (Guildf)* 2013;54:303–9. doi:10.1016/j.polymer.2012.11.045.
- [14] Gao W. *The Chemistry of Graphene Oxide*. Graphene Oxide, Cham: Springer International Publishing; 2015, p. 61–95. doi:10.1007/978-3-319-15500-5_3.
- [15] Ma P-C, Liu J-W, Gao S-L, Mäder E. Development of functional glass fibres with nanocomposite coating: A comparative study. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;44:16–22. doi:10.1016/j.compositesa.2012.08.027.
- [16] Bortz DR, Heras EG, Martin-Gullon I. Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites. *Macromolecules* 2012;45:238–45. doi:10.1021/ma201563k.
- [17] Umer R, Li Y, Dong Y, Haroosh HJ, Liao K. The effect of graphene oxide (GO) nanoparticles on the processing of epoxy/glass fiber composites using resin infusion. *Int J Adv Manuf Technol* 2015;81:2183–92. doi:10.1007/s00170-015-7427-1.
- [18] Guo Q. *Thermosets Structure, Properties, and Application*. Second. Elsevier; 2018.
- [19] Pascault JP, Williams RJJ. *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*. 2010. doi:10.1002/9783527628704.
- [20] Montazeri A, Javadpour J, Khavandi A, Tcharkhtchi A, Mohajeri A. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. *Mater Des* 2010;31:4202–8. doi:10.1016/j.matdes.2010.04.018.

- [21] Salehi-Khojin A, Stone JJ, Zhong W-H. Improvement of Interfacial Adhesion between UHMWPE Fiber and Epoxy Matrix Using Functionalized Graphitic Nanofibers. *J Compos Mater* 2007;41:1163–76. doi:10.1177/0021998306067301.
- [22] Raju IS, O'Brien TK. Fracture mechanics concepts, stress fields, strain energy release rates, delamination initiation and growth criteria. *Delamination Behav. Compos.*, Elsevier; 2008, p. 3–27. doi:10.1533/9781845694821.1.3.
- [23] Subhani T, Latif M, Ahmad I, Rakha SA, Ali N, Khurram AA. Mechanical performance of epoxy matrix hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and nanodiamonds. *Mater Des* 2015;87:436–44. doi:10.1016/j.matdes.2015.08.059.
- [24] Varga C, Miskolczi N, Bartha L, Lipóczy G. Improving the mechanical properties of glass-fibre-reinforced polyester composites by modification of fibre surface. *Mater Des* 2010;31:185–93. doi:10.1016/j.matdes.2009.06.034.
- [25] Agarwal BD, Broutman LJ, Chandrashekhara K. *Analysis and Performance of Fiber Composites*. First. John Wiley & Sons; 2018.
- [26] Yu Z, Wang Z, Li H, Teng J, Xu L. Shape Memory Epoxy Polymer (SMEP) Composite Mechanical Properties Enhanced by Introducing Graphene Oxide (GO) into the Matrix. *Materials (Basel)* 2019;12:1107. doi:10.3390/ma12071107.
- [27] Novoselov KS, Geim AK, Morozov S V., Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V., et al. Electric field in atomically thin carbon films. *Science (80-)* 2004. doi:10.1126/science.1102896.
- [28] Novoselov KS, Geim AK, Morozov S V., Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva I V., et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 2005;438:197–200. doi:10.1038/nature04233.
- [29] Boehm HP, Setton R, Stumpp E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Pure Appl Chem* 1994;66:1893–

901. doi:10.1351/pac199466091893.
- [30] Wallace PR. The Band Theory of Graphite. *Phys Rev* 1947;71:622–34. doi:10.1103/PhysRev.71.622.
- [31] McClure JW. Diamagnetism of Graphite. *Phys Rev* 1956;104:666–71. doi:10.1103/PhysRev.104.666.
- [32] Slonczewski JC, Weiss PR. Band Structure of Graphite. *Phys Rev* 1958;109:272–9. doi:10.1103/PhysRev.109.272.
- [33] A. K. Geim, K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat Mater* 2007;6:183–91. doi:10.1038/nmat1849.
- [34] Thompson TE, Falardeau ER, Hanlon LR. The electrical conductivity and optical reflectance of graphite-SbF₅ compounds. *Carbon N Y* 1977;15:39–43. doi:10.1016/0008-6223(77)90072-0.
- [35] Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich V V, Morozov S V, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2005. doi:10.1073/pnas.0502848102.
- [36] Meyer JC, Geim AK, Katsnelson MI, Novoselov KS, Booth TJ, Roth S. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 2007;446:60–3. doi:10.1038/nature05545.
- [37] Mermin ND. Crystalline Order in Two Dimensions. *Phys Rev* 1968;176:250–4. doi:10.1103/PhysRev.176.250.
- [38] Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun* 2008;146:351–5. doi:10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [39] Dreyer DR, Ruoff RS, Bielawski CW. From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future. *Angew Chemie Int Ed* 2010;49:9336–44. doi:10.1002/anie.201003024.
- [40] Castro Neto AH, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys* 2009;81:109–62. doi:10.1103/RevModPhys.81.109.

- [41] Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett* 2008;8:902–7. doi:10.1021/nl0731872.
- [42] Loh KP, Bao Q, Eda G, Chhowalla M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nat Chem* 2010;2:1015–24. doi:10.1038/nchem.907.
- [43] LEE Y, AHN J-H. GRAPHENE-BASED TRANSPARENT CONDUCTIVE FILMS. *Nano* 2013;08:1330001. doi:10.1142/S1793292013300016.
- [44] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science (80-)* 2008;321:385–8. doi:10.1126/science.1157996.
- [45] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* 2009;458:877–80. doi:10.1038/nature07919.
- [46] Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 2009;457:706–10. doi:10.1038/nature07719.
- [47] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science (80-)* 2009;324:1312–4. doi:10.1126/science.1171245.
- [48] Hass J, de Heer WA, Conrad EH. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *J Phys Condens Matter* 2008;20:323202. doi:10.1088/0953-8984/20/32/323202.
- [49] Berger C, Song Z, Li T, Li X, Ogbazghi AY, Feng R, et al. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *J Phys Chem B* 2004;108:19912–6. doi:10.1021/jp040650f.
- [50] Kosynkin D V., Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiev A, Price BK, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* 2009;458:872–6.

- doi:10.1038/nature07872.
- [51] Yang X, Dou X, Rouhanipour A, Zhi L, Räder HJ, Müllen K. Two-Dimensional Graphene Nanoribbons. *J Am Chem Soc* 2008;130:4216–7. doi:10.1021/ja710234t.
- [52] Chen D, Feng H, Li J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem Rev* 2012;112:6027–53. doi:10.1021/cr300115g.
- [53] Zaaba NI, Foo KL, Hashim U, Tan SJ, Liu W-W, Voon CH. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Eng* 2017;184:469–77. doi:10.1016/j.proeng.2017.04.118.
- [54] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 2010;39:228–40. doi:10.1039/B917103G.
- [55] Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte Der Dtsch Chem Gesellschaft* 1898;31:1481–7. doi:10.1002/cber.18980310237.
- [56] Poh HL, Šaněk F, Ambrosi A, Zhao G, Sofer Z, Pumera M. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale* 2012;4:3515. doi:10.1039/c2nr30490b.
- [57] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 1958;80:1339–1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- [58] Marcano DC, Kosynkin D V., Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 2010;4:4806–14. doi:10.1021/nn1006368.
- [59] Mao S, Pu H, Chen J. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. *RSC Adv* 2012;2:2643. doi:10.1039/c2ra00663d.
- [60] Paredes JI, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Graphene

- Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* 2008;24:10560–4.
doi:10.1021/la801744a.
- [61] Dikin DA, Stankovich S, Zimney EJ, Piner RD, Dommett GHB, Evmenenko G, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* 2007;448:457–60. doi:10.1038/nature06016.
- [62] Botas C, Pérez-Mas AM, Álvarez P, Santamaría R, Granda M, Blanco C, et al. Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step. *Carbon N Y* 2013;63:576–8. doi:10.1016/j.carbon.2013.06.096.
- [63] Lerf A, Buchsteiner A, Pieper J, Schöttl S, Dekany I, Szabo T, et al. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide. *J Phys Chem Solids* 2006;67:1106–10. doi:10.1016/j.jpcs.2006.01.031.
- [64] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat Nanotechnol* 2008;3:270–4. doi:10.1038/nnano.2008.83.
- [65] Hu W, Peng C, Luo W, Lv M, Li X, Li D, et al. Graphene-Based Antibacterial Paper. *ACS Nano* 2010;4:4317–23. doi:10.1021/nn101097v.
- [66] Joshi RK, Carbone P, Wang FC, Kravets VG, Su Y, Grigorieva I V., et al. Precise and Ultrafast Molecular Sieving Through Graphene Oxide Membranes. *Science (80-)* 2014;343:752–4. doi:10.1126/science.1245711.
- [67] Romanchuk AY, Slesarev AS, Kalmykov SN, Kosynkin D V., Tour JM. Graphene oxide for effective radionuclide removal. *Phys Chem Chem Phys* 2013;15:2321. doi:10.1039/c2cp44593j.
- [68] Min Y, Zhang K, Zhao W, Zheng F, Chen Y, Zhang Y. Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. *Chem Eng J*

- 2012;193–194:203–10. doi:10.1016/j.cej.2012.04.047.
- [69] Gao L, Lian C, Zhou Y, Yan L, Li Q, Zhang C, et al. Graphene oxide–DNA based sensors. *Biosens Bioelectron* 2014;60:22–9. doi:10.1016/j.bios.2014.03.039.
- [70] Miravete A. *Materiales compuestos I*. Barcelona: Reverte; 2007.
- [71] Díez JLG. *Materiales compuestos: tecnología de los plásticos reforzados*. Madrid: Fondo Editorial de Ingeniería Naval; 1992.
- [72] Mazumdar SK. *Composites Manufacturing Materials, Product, and Process Engineering*. First. CRC Press; 2001.
- [73] Rocha-Hoyos JC, Llanes-Cedeño EA, Peralta-Zurita D, Pucha-Tambo M. Caracterización mecánica a flexión de materiales compuestos con matriz fotopolimérica reforzados con fibras de abacá y cabuya mediante impresión 3D. *Ingenius* 2019:100–12. doi:10.17163/ings.n22.2019.10.
- [74] Callister William D. *Materials science and engineering: An introduction*. 7ma ed. Estados Unidos: 2007.
- [75] Hyer Michael W. *Stress Analysis of Fiber-Reinforced Composite Materials*. Pennsylvania, USA: DEStechPublications, Inc.; 2008.
- [76] Cristescu, Nicolaie Dan; Craciun, Eduard-Marius; Soós E. *Mechanics of Elastic Composites*. 1st ed. USA: Chapman and Hall/CRC; 2003.
- [77] Daniel IM, Ori Ishai. *Engineering mechanics of composite materials*. Second. USA: Oxford University Press; 2006.
- [78] Christensen RM. *Mechanics of composite materials*. New York, USA: Courier Corporation.; 2012.
- [79] Peters, S. T.; Humphrey, W. D.; Foral RF. *Filament Winding: Composite Structure Fabrication*. 2nd. Ed. USA: 1999.
- [80] Groover Mikell P. *Fundamentos de manufactura moderna*. 3era ed. Mexico: 2007.
- [81] Friedrich K, Almajid AA. *Manufacturing Aspects of Advanced Polymer Composites for Automotive Applications*. *Appl Compos Mater*

- 2013;20:107–28. doi:10.1007/s10443-012-9258-7.
- [82] Hu M, Mi B. Enabling Graphene Oxide Nanosheets as Water Separation Membranes. *Environ Sci Technol* 2013;47:3715–23. doi:10.1021/es400571g.
- [83] Shen X-J, Meng L-X, Yan Z-Y, Sun C-J, Ji Y-H, Xiao H-M, et al. Improved cryogenic interlaminar shear strength of glass fabric/epoxy composites by graphene oxide. *Compos Part B Eng* 2015;73:126–31. doi:10.1016/j.compositesb.2014.12.023.
- [84] Du S-S, Li F, Xiao H-M, Li Y-Q, Hu N, Fu S-Y. Tensile and flexural properties of graphene oxide coated-short glass fiber reinforced polyethersulfone composites. *Compos Part B Eng* 2016;99:407–15. doi:10.1016/j.compositesb.2016.06.023.
- [85] Thostenson E, Li C, Chou T. Nanocomposites in context. *Compos Sci Technol* 2005;65:491–516. doi:10.1016/j.compscitech.2004.11.003.
- [86] Lu KL, Lago RM, Chen YK, Green MLH, Harris PJF, Tsang SC. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon N Y* 1996;34:814–6. doi:10.1016/0008-6223(96)89470-X.
- [87] Echlin P. *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. USA: Springer New York; 2009.
- [88] Douglas A. Skoog, F. James Holler SRC. *Principios de análisis instrumental*. 6ta Ed. México: 2007.
- [89] Chen J, Zhao D, Jin X, Wang C, Wang D, Ge H. Modifying glass fibers with graphene oxide: Towards high-performance polymer composites. *Compos Sci Technol* 2014;97:41–5. doi:10.1016/j.compscitech.2014.03.023.
- [90] Mortazavian S, Fatemi A. Effects of fiber orientation and anisotropy on tensile strength and elastic modulus of short fiber reinforced polymer composites. *Compos Part B Eng* 2015;72:116–29. doi:10.1016/j.compositesb.2014.11.041.
- [91] Vitorino LS, Oréfiice RL. Layer-by-Layer technique employed to

- construct multitask interfaces in polymer composites. *Polímeros* 2017;27:330–8. doi:10.1590/0104-1428.15616.
- [92] ASTM D3039. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International; 2017.
- [93] Siddiqui NA, Sham M-L, Tang BZ, Munir A, Kim J-K. Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube–epoxy nanocomposite coating. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2009;40:1606–14. doi:10.1016/j.compositesa.2009.07.005.
- [94] Park M-S, Lee S, Lee Y-S. Mechanical properties of epoxy composites reinforced with ammonia-treated graphene oxides. *Carbon Lett* 2017;21:1–7. doi:10.5714/CL.2017.21.001.
- [95] ASTM D790. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International; 2003.
- [96] Chen M, Zhu S, Wang F. Strengthening mechanisms and fracture surface characteristics of silicate glass matrix composites with inclusion of alumina particles of different particle sizes. *Phys B Condens Matter* 2013;413:15–20. doi:10.1016/j.physb.2013.01.006.