

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

Facultad de Ingeniería – Departamento de Ingeniería en Materiales

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)

---

# MICROFISURACIÓN EN MATERIALES COMPUESTOS

---

*Trabajo de Tesis para optar al grado académico de Doctor en Ciencia de  
Materiales*

MARÍA JOSÉ CHURRUCA

Director: Dr. Exequiel S. Rodríguez

Co-director: Dr. Juan I. Morán

Mar del Plata, Julio de 2022





RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

Facultad de Ingeniería – Departamento de Ingeniería en Materiales

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)

---

# MICROFISURACIÓN EN MATERIALES COMPUESTOS

---

*Trabajo de Tesis para optar al grado académico de Doctor en Ciencia de  
Materiales*

MARÍA JOSÉ CHURRUCA

Director: Dr. Exequiel S. Rodríguez

Co-director: Dr. Juan I. Morán

Mar del Plata, Julio de 2022



## AGRADECIMIENTOS

---

*A Exequiel y Juan, mis directores, por su soporte y consejos, y por confiar en mí.*

*A mi comisión de seguimiento, Gastón Francucci, Adrián Cisilino y Valeria Pettarin, por las sugerencias realizadas.*

*A todo el personal técnico y administrativo del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología (INTEMA), donde llevé a cabo el trabajo. En especial a los Pablos, por su predisposición.*

*Al CONICET, por la beca doctoral que me permitió realizar la tesis.*

*A todos los integrantes de la división de Compuestos Estructurales Termorrígidos, por hacer los días más divertidos. A Julieta y Florencia, por nuestra tan necesaria complicidad.*

*A mi familia: mis hijos Joaquín y Matías, por recordarme todos los días, con una sonrisa, lo verdaderamente importante; y a Diego, por su paciencia y compañía incondicional.*

*Muchas gracias a todos.*



## RESUMEN

---

El tema de investigación desarrollado en la presente tesis doctoral tiene como principal motivación la necesidad creciente que impone la transición energética de transportar y almacenar gases en componentes cada vez más livianos y a mayor presión, cumpliendo con el resto de las prestaciones de resistencia mecánica y desgaste. Estos requisitos son compartidos por la industria aeroespacial, que necesita estructuras livianas y resistentes para poder incrementar la carga llevada al espacio, sin aumentar las necesidades de empuje en los motores. En ese sentido, los polímeros reforzados con fibra de carbono (PRFC) se presentan como una excelente alternativa frente al acero y otros metales tradicionalmente empleados en componentes estructurales y recipientes de presión. Sin embargo, los PRFC enfrentan un desafío en estas aplicaciones ya que son susceptibles a la microfisuración de la matriz que, si bien no representa una falla catastrófica, permite la fuga del contenido además de degradar el resto de las propiedades. El trabajo de investigación entonces tiene como objetivo general aportar conocimiento preciso sobre el fenómeno de microfisuración en materiales compuestos laminados para de esta manera incrementar la resistencia del material y extender los límites de diseño.

En una primera etapa (Capítulo 3) se estudiaron distintas técnicas para evaluar la resistencia a la microfisuración de materiales compuestos laminados, implementando finalmente el monitoreo visual y la emisión acústica (EA). Con ambas técnicas se lograron obtener curvas de densidad de microfisuración en función de la tensión aplicada, lo cual permitió comparar los distintos sistemas evaluados en las siguientes etapas. La técnica de inspección visual comprende la utilización de una lente conectada a un detector CCD que permite captar la aparición de las microfisuras durante el ensayo sobre un borde de la probeta. Por su parte, la técnica de emisión acústica registra los eventos sonoros generados en todo el volumen de la probeta al colocar un micrófono en contacto con la superficie del material. Dentro de los eventos sonoros es posible identificar las ondas de tensión elástica que se genera desde la fuente de la falla. Una vez ajustados los parámetros, la técnica de EA logra detectar el inicio del fenómeno de

microfisuración para la configuración de ensayos adoptada. Esto indica que se podrá emplear como técnica no destructiva en componentes a plena escala.

En los Capítulos 4 y 5 se busca entender y mejorar las propiedades de las matrices poliméricas que afectan el fenómeno de microfisuración en materiales compuestos. En primera instancia se evaluaron diferentes formulaciones de matrices variando la flexibilidad de la cadena. De esta manera se indujeron diferentes niveles de tensiones residuales, resistencia mecánica y tenacidad a la fractura. Las tensiones residuales del material compuesto se ven afectadas principalmente por la temperatura de curado y, por ende, por la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la matriz, así como por los coeficientes de expansión térmica de los componentes. Se encontró que los sistemas de resinas epoxi entrecruzados con anhídridos fueron los que presentaron los valores más altos de resistencia a la microfisuración, y que estos sistemas mostraron además los mayores valores de resistencia y módulo elástico. El efecto de la tenacidad a la fractura se evaluó en el Capítulo 5, en el que se presentaron estrategias para mejorar la resistencia a la microfisuración de los materiales, por ejemplo mediante la incorporación de nanotubos de halloysite (NTH). La tenacidad a la fractura de la matriz se incrementó por el agregado de los NTH, lo cual se adjudicó a un mecanismo de desviación de las fisuras por presencia de micro-aglomerados. En estos sistemas se logró incrementar la resistencia a la microfisuración, obteniéndose un máximo en dicha propiedad para la formulación con 5% p/p de NTH.

Luego de llevar adelante un enfoque empírico para entender las variables involucradas en el proceso de aparición de microfisuración y su mitigación, se evaluaron modelos matemáticos y numéricos para lograr predecir el umbral de falla en componentes reales y poder así incorporar los resultados obtenidos en el proceso de diseño de estructuras complejas. Esta metodología se basa en el hecho de que, si bien existen modelos matemáticos que pretenden determinar parámetros energéticos intrínsecos del material, la aplicabilidad de los mismos requiere indefectiblemente ensayos experimentales para obtener las curvas de densidad de microfisuración. Por otra parte, la determinación del parámetro energético no siempre se adecúa a todas las geometrías de laminado. Es por esto que en el Capítulo 6 se implementó un modelo de elementos finitos multiescala que logra representar el ensayo de microfisuración de manera

virtual. El inicio del fenómeno se da en la intercara fibra-matriz lo cual se encuentra en concordancia con los resultados experimentales. El umbral de microfisuración mostró un retardo con respecto a los ensayos, que se adjudicó a la falta de definición de defectos en el modelo correspondiente al material. La herramienta pretende evaluar diferentes materiales y configuraciones de laminado prescindiendo de los ensayos de microfisuración.



## ABSTRACT

---

The research topic of this thesis is based on the necessity of empower energy transition that involves transport and storage of gases in lightweight fuel tank under high pressures. Aerospace industry shares these requirements since increasing payload rely on the reduction in vehicle structural weight. Carbon fiber reinforced polymers (CFRP) are an excellent alternative against steel and others metals traditionally used in structural component and pressure vessels. However, CFRP face a challenge for these applications due to the susceptibility of the matrix to microcrack that, while not represent a catastrophic failure, may cause gas permeation or leakage and induce degradation in the thermo-mechanical properties. Then, the main objective of the research is to provide precise knowledge about microcracking phenomenon in order to increase the resistance of laminated composite materials and broaden the limits of design.

In the first part (Chapter 3) different techniques were studied to evaluate the microcrack resistance of the composite materials. Visual monitoring and acoustic emission were finally implemented. Microcrack density against applied stress curves were obtained for both cases, which were used to compare different formulations evaluated in the following sections. In order to perform visual inspection, polished edges of specimens were inspected with a CCD camera. On the other hand, acoustic emission technique senses the sound events generated in all the specimen volume through a microphone which is in contact with surface of the material. After acoustic emission parameters were adjusted for that particular tested configuration, the technique is able to detect the beginning of the microcracking. This will allow us to implement it as a non-destructive technique in full scale tests.

Chapter 4 and 5 are focused on understand and enhance the properties of polymeric matrix that affect the microcracking phenomenon of materials composites. First, different matrix formulations were evaluated varying the chain flexibility thereby different levels of residual stresses, tensile resistance and fracture toughness were induced. Residual stresses of composite materials are mainly affected by cured temperature and therefore, by the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the matrix, and also by the coefficient of thermal expansion of the

components. The formulations of epoxy resins cured with anhydride showed the highest microcracking resistance, showing also the highest tensile strength and elastic modulus. The influences of fracture toughness of the matrix was evaluated in Chapter 5. The effect of incorporation of halloysite nanotubes (HNT) into the matrix was studied showing an increase in the fracture toughness. This was related to a mechanism of crack deviation because of the presence of micro-agglomerate. In these materials, microcracking resistance were increased, obtaining a maximum for formulation with 5% w/w of HNT.

Once an empirical approach were carried out to understand the involved variables in the microcracking processes, a mathematical and numerical models were evaluated to predict an failure onset in real components and thus incorporate the results in the process design of complex structures. This methodology is based on that, while there are mathematical models that determine energetic intrinsic material properties, the applicability requires experimental tests in order to obtain the microcrack density curves. Furthermore, the determination of the energetic parameter is not always feasible and depends on the laminate geometry. That is why, in Chapter 6, a multiscale finite element model was implemented to represent the microcracking testing virtually. The failure started as a debond at the interface between matrix and carbon fiber which is in agreement with experimental results. The microcrack onset showed a delay with respect with tests that was attributed to that material defects were not taken into consideration in the model. The tool aims to evaluate different materials and laminate configurations avoiding testing.

## *CONTENIDO*

---

<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 Introducción .....	2
1.2 Importancia tecnológica .....	3
1.2.1 Recipientes de presión ultralivianos (tipo V) .....	3
1.2.2 Tubos para conducción de hidrógeno .....	6
1.3 El fenómeno de la microfisuración .....	8
1.4 Antecedentes .....	13
1.4.1 Modelado computacional de la microfisuración en materiales compuestos .....	16
1.5 Contexto nacional .....	17
1.6 Objetivo general.....	18
1.6.1 Objetivos específicos .....	19
<b>Capítulo 2. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	20
2.1 Materiales .....	21
2.2 Sistemas de resina .....	21
2.3 Procedimientos experimentales .....	23
2.3.1 Preparación de sistemas .....	23
2.3.2 Preparación de las placas de resina.....	25
2.3.3 Determinación de las propiedades de las matrices.....	26
2.3.4 Fabricación de las placas laminadas con fibras de carbono .....	31
2.4 Resumen del procedimiento experimental .....	35
<b>Capítulo 3. Desarrollo de técnicas para estudiar la microfisuración</b> .....	36
3.1 Introducción .....	37
3.2 Fundamentos de la técnica de emisión acústica .....	39

3.3 Ensayo de microfisuración .....	43
3.3.1 Técnica de emisión acústica .....	44
3.4 Densidad de microfisuración .....	46
3.4.1 Comparación de técnicas visual y emisión acústica .....	48
3.5 Conclusiones parciales .....	50
<b>Capítulo 4. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES DE LA RESINA .....</b>	<b>51</b>
4.1 Introducción .....	52
4.1.1 Antecedentes .....	52
4.1.2 Origen de las tensiones residuales .....	53
4.2 Formulaciones seleccionadas .....	55
4.3 Propiedades termo-mecánicas de las resinas epoxi.....	56
4.4 Resistencia a la microfisuración.....	58
4.4.1 Efecto del nivel de las tensiones residuales .....	59
4.4.2 Efecto de la tenacidad a la fractura .....	61
4.4.3 Efecto de la resistencia a la tracción .....	62
4.5 Conclusiones parciales .....	63
<b>Capítulo 5. MICROFISURACIÓN EN SISTEMAS CON NANTUBOS DE HALLOYSITE .....</b>	<b>65</b>
5.1 Introducción .....	66
5.2 Morfología y distribución de los NTH .....	69
5.3 Mezclado de los NTH en la resina epoxi .....	69
5.3.1 Dispersión de los NTH en la matriz epoxi .....	70
5.4 Temperatura de transición vítrea y viscosidad.....	71
5.5 Propiedades mecánicas .....	72
5.5.1 Tenacidad a la fractura .....	72

5.5.2 Módulo de elasticidad y resistencia a la tracción .....	73
5.6 Ensayos de microfisuración .....	74
5.7 Conclusiones parciales .....	76
<b>Capítulo 6. MODELADO MULTIESCALA PARA LAMINADOS 0/90 .....</b>	<b>78</b>
6.1 Introducción .....	79
6.1.1 Mecánica de materiales compuestos .....	79
6.1.2 Teoría clásica del laminado (CLT).....	81
6.1.3 Generalidades del análisis por elementos finitos.....	83
6.1.4 Modelado multiescala por elementos finitos.....	85
6.2 Descripción del modelo .....	87
6.2.1 Propiedades de los materiales constituyentes .....	89
6.2.2 Propiedades homogeneizadas de la capa 0° .....	90
6.3 Análisis de sensibilidad .....	90
6.4 Falla de la matriz con distribución de Weibull.....	92
6.5 Intercara matriz epoxi (M)- fibra de carbono (F) .....	93
6.5.1 Determinación de las componentes del vector de tracción.....	96
6.6 Verificaciones .....	96
6.7 Resultados.....	98
6.7.1 Evolución del daño de la intercara M-F .....	98
6.7.2 Ensayo virtual de microfisuración.....	100
6.8 Conclusiones parciales .....	103
<b>Capítulo 7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....</b>	<b>105</b>
7.1 Conclusiones generales.....	106
7.2 Trabajo futuro .....	108



## Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 Introducción

Los materiales compuestos poliméricos poseen propiedades únicas como su alta resistencia y rigidez específica que los hacen aptos para ser utilizados en aplicaciones de altas prestaciones. Para el caso específico de los materiales poliméricos reforzados con fibras de carbono (PRFC), la combinación de propiedades que ofrecen es comparable, y en algunos casos incluso superior, a las de los metales [1]. Es por esta razón que este tipo de materiales emergen como una de las principales opciones en aplicaciones estructurales o de alto desempeño.

Los PRFC se consideran como alternativa a los metales en gran cantidad de componentes en donde el peso es una variable crítica, como ocurre en la industria aeroespacial, automotriz o aeronáutica, entre otras. El interés en este tipo de materiales compuestos también se asocia a las amplias libertades de diseño que ofrecen, producto de la capacidad de orientar las fibras en las direcciones en que se presenta la sollicitación, así como la versatilidad en el proceso de montaje [2]. Otra propiedad característica es que no presentan corrosión, lo cual significa menores requerimientos de inspección, y por ende, se ahorra en costos de mantenimiento [3]. Sin embargo, para poder aprovechar totalmente sus propiedades y extender la durabilidad de los elementos estructurales, es fundamental comprender en profundidad los mecanismos de falla de este tipo de materiales.

Los defectos y la acumulación de daño en los compuestos laminados reducen la resistencia, la rigidez y la vida en servicio de las estructuras. Los defectos pueden ser generados durante el procesamiento (inclusiones, porosidad, incorrecta alineación de fibras) o por cargas durante su uso que producen microfisuración de la matriz, rotura de fibras, despegue fibra-matriz y delaminación. En años previos, se han ejecutado diversos proyectos de escala internacional para incrementar el conocimiento de la respuesta mecánica de estructuras basadas en materiales compuestos y los mecanismos de falla involucrados [4]. Durante los últimos 15 años se llevaron a cabo una serie de evaluaciones sobre las predicciones de deformación y respuesta a falla de polímeros compuestos laminados bajo el World Wide Failure Exercises (WWFE), que comprende tres ejercicios (I, II y III) e involucra a más de 20 centros académicos de alto nivel [5]. El objeto primordial de todos ellos es la búsqueda de herramientas que permitan predecir tanto el inicio



del daño como su evolución ante distintos estados de sollicitación mecánica. De esta forma, se reduce la incertidumbre, evitando diseños demasiado conservadores y conduciendo a un potencial ahorro de material.

La primera forma de daño que aparece en laminados multidireccionales de materiales compuestos reforzados con fibras es, generalmente, la microfisuración de la matriz. Las microfisuras pueden ser ocasionadas por cargas de tracción, tensiones térmicas, cíclicas o factores ambientales y producen una degradación paulatina de las propiedades mecánicas del laminado [6]. Se trata de un proceso de daño subcrítico que, aunque no representan la causa final de falla del laminado, conduce a modos de falla de mayor criticidad. Las microfisuras coalescen para nuclear fisuras macroscópicas o delaminaciones y favorecer los procesos de degradación al permitir el ingreso de líquidos que inducen por ejemplo, plastificación de la matriz o degradación de la intercara.

## 1.2 Importancia tecnológica

Existen diversas aplicaciones industriales donde el fenómeno de microfisuración cobra especial relevancia por su influencia en la estanqueidad y la resistencia a la degradación de los componentes fabricados empleando materiales compuestos. En todos los casos es necesario que el material compuesto actúe tanto como barrera de permeación así como sostén estructural resistiendo presiones y cargas ambientales. Por esta razón se necesitan herramientas que permitan predecir el umbral de condiciones para que se produzca la microfisuración y elaborar estrategias para minimizar y mitigar el fenómeno. En consecuencia, para optimizar los diseños de este tipo de estructuras es primordial entender el fenómeno de microfisuración y la propagación del daño.

### 1.2.1 Recipientes de presión ultralivianos (tipo V)

Se define como recipiente de presión a toda estructura tipo carcasa cerrada que contenga gases o líquidos sometidos a una presión interna mayor que la exterior. Este tipo de estructuras ingenieriles se pueden encontrar en casi cualquier sistema mecánico desde las máquinas de vapor y las locomotoras del siglo XVIII, hasta motores de cohetes y aeronaves del siglo XXI [7].

Las ecuaciones que gobiernan estas estructuras son relativamente sencillas; sin embargo, el diseño y las condiciones de operación están regidas en todos los países por códigos y normas específicas, ya que una falla de estos recipientes puede causar una explosión debido a la presión a la que están sometidos. Por esta razón, resulta necesario contar con gran fiabilidad en las predicciones de comportamiento.

En sus orígenes, los recipientes de presión eran fabricados en su totalidad por metales debido a la confiabilidad del material y la experiencia de uso acumulada. Con el desarrollo de los materiales compuestos junto con la tecnología de fabricación de enrollamiento de filamentos o *filament winding*, emergen en la década de 1950 nuevas posibilidades de mejorar el comportamiento de estas estructuras. La principal ventaja está asociada a la reducción del peso manteniendo una resistencia elevada.

En la Figura 1.1 se muestra la representación de los tipos de recipientes de presión que existen actualmente en el mercado a nivel mundial. A continuación, se describen brevemente cada uno de ellos de acuerdo a las características constructivas:

- *Tipo I.* Fabricado completamente por metal, que resiste las tensiones axiales y circunferenciales.
- *Tipo II.* Fabricado por metal, que resiste las tensiones axiales y una fracción de las tensiones circunferenciales; más un refuerzo de material compuestos solo a  $90^\circ$  (*wrap*) que complementa la resistencia a los esfuerzos circunferenciales.
- *Tipo III.* Fabricado por una camisa metálica que actúa sólo como contenedor del gas; más el material compuesto de fibras de carbono (en ángulo y a  $90^\circ$ ), que resiste las tensiones en ambas direcciones.
- *Tipo IV.* Similar al tipo III pero con la camisa polimérica para reducir peso. El material compuesto con fibras de carbono o de vidrio (en ángulo y a  $90^\circ$ ), que resiste las tensiones.
- *Tipo V.* Fabricado completamente por material compuesto (sin camisa), que resiste las tensiones y actúa como barrera.

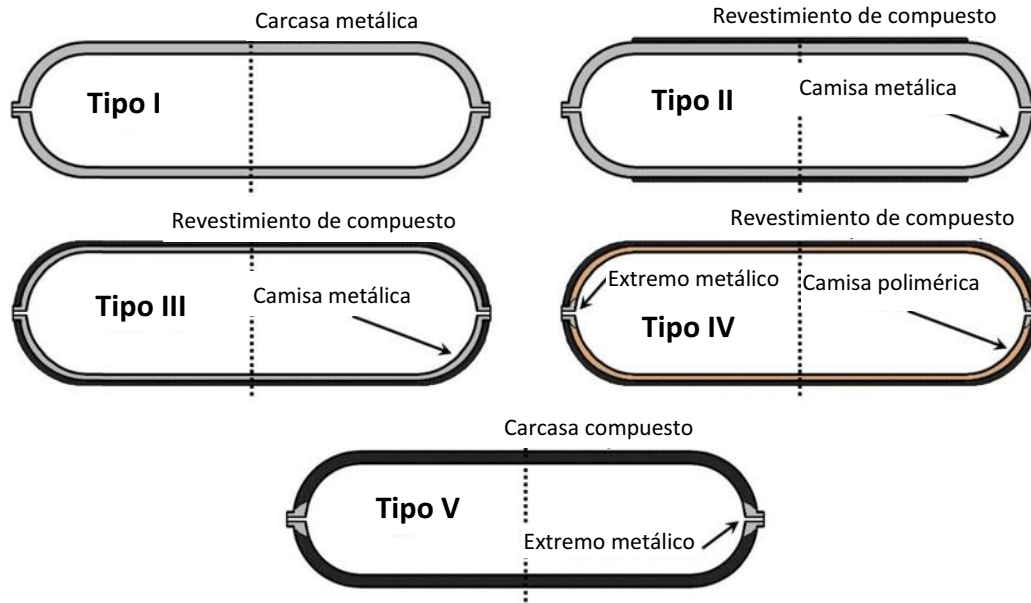


Figura 1.1. Cinco tipos de recipientes de presión para almacenamiento de gases o líquidos

Los recipientes del tipo I se utilizan tradicionalmente para almacenar gas en recipientes cilíndricos en instalaciones industriales estacionarias, ya que son más baratos y el peso no es una variable de importancia. Con los recipientes del tipo II se logra reducir hasta el 40% del peso con respecto a los tipo I [8]. Los recipientes del tipo III a V son utilizados en aplicaciones en donde es esencial que las estructuras posean bajo peso [9]. Los tipos IV y V son los más livianos por la ausencia de la camisa metálica en su composición, sin embargo son los más caros debido a la gran cantidad de fibras de carbono que se emplean en el material compuesto. De esta manera, se busca mejorar la eficiencia de almacenamiento de estas estructuras maximizando tanto la presión como el volumen interno mientras se minimiza el peso.

Los recipientes de presión sin camisa (*linerless* o tipo V) no poseen un revestimiento interior que haga de barrera para la difusión de los gases o líquidos contenidos. La estructura se vuelve entonces sensible a las microfisuras, que son el principal camino para la difusión de gases y líquidos a través del laminado. La ausencia de una camisa genera un ahorro en peso que es de vital importancia en la industria aeroespacial para garantizar la viabilidad técnica y económica de los lanzamientos para colocar carga en el espacio. Los tanques tipo V se presentan también como una alternativa prometedora en la industria automotriz, para la utilización de recipientes de

almacenamiento de hidrógeno como vector de energía en vehículos eléctricos impulsados con celdas de combustible. En este mercado se estiman diseños con 25% de ahorro en peso permitiendo sistemas con tamaño reducido y mayor capacidad de carga [10]. La fabricación de estos productos de almacenamiento es más simple, y por ende se pueden reducir los costos de manufactura y mantenimiento, así como los riesgos de operación.

### 1.2.2 Tubos para conducción de hidrógeno

En los últimos años el hidrógeno ha captado la atención internacional al posicionarse como un vector energético que puede jugar un rol clave en el proceso de descarbonización de la economía mundial [11]. Entre otras ventajas, permite almacenar y transportar energía obtenida de fuentes renovables, con un mínimo impacto en el medioambiente. En nuestro país, el análisis del inventario de políticas relacionadas a la economía verde [12] muestra que el hidrógeno es considerado uno de los grandes candidatos para desarrollar una política nacional de transición hacia una movilidad de cero emisiones. Por otro lado, también se entiende que la implementación de energías renovables va mucho más allá de los procesos de producción asociados a la generación del combustible en sí mismo. El transporte, almacenamiento y distribución juegan papeles fundamentales, por lo que es necesario profundizar la integración de estas actividades a la matriz energética de fuentes renovables. La producción de hidrógeno verde puede utilizarse como una estrategia para estabilizar la red eléctrica al absorber picos de generación que no coinciden con la demanda, permitiendo a su vez el aprovechamiento completo de fuentes de carácter intermitente como la energía eólica o fotovoltaica. Sin embargo, existen innumerables desafíos tecnológicos asociados al uso del hidrógeno a gran escala, algunos de carácter logístico y otros asociados a la eficiencia del proceso de obtención y uso posterior. En términos del transporte, existen tres formas posibles para conducirlo: en forma líquida, gaseosa o a través de portadores sólidos (adsorción en sustratos de gran superficie) [13]. La forma líquida en condiciones criogénicas surge como la más conveniente para el transporte marítimo; mientras que la gaseosa es más indicada para la conducción en tierra entre la fuente de producción y el lugar de uso. Finalmente, el transporte a través de portadores sólidos está aún en fase de investigación y no existen aplicaciones a escala comercial.

El hidrógeno posee una elevada densidad energética (cantidad de energía por unidad de masa) pero su densidad másica es muy baja, por lo que es necesario licuarlo o comprimirlo a muy altas presiones para que su transporte y almacenamiento sea eficiente (350-700 bar) [14]. Esto supone una dificultad adicional para el transporte en gasoductos y para su almacenamiento en recipientes estancos, debiendo utilizarse muy altas presiones para lograr una cantidad de energía transportada/almacenada similar a la que se alcanza con los hidrocarburos [15]. Esta situación implica limitaciones a la estrategia de emplear la infraestructura existente de gasoductos de acero para el transporte de hidrógeno, ya que estos están diseñados para presiones de operación más bajas (100 bar). Por otra parte, se podría generar un aumento de la presión local debido a la susceptibilidad del acero a la fragilización por hidrógeno, en la cual el hidrógeno difunde en la estructura del acero y reacciona con el carbono de la red formando metano. De esta manera, en el entorno de la decarburización, se inducen tensiones que aumentan la triaxialidad alcanzando la tensión de rotura de forma prematura [16]. Si bien se han desarrollado aceros menos sensibles a la fragilización por hidrógeno, su uso requeriría un mayor costo asociado a los materiales y mayores espesores de diseño. Una alternativa que permitiría evitar el problema de la fragilización por hidrógeno, es el uso de cañerías no metálicas. En particular, los tubulares de resina epoxi reforzada con fibra poseen grandes ventajas como su no susceptibilidad a la corrosión, el bajo peso, los menores costos de fabricación y su baja reactividad con el hidrógeno. En el año 2016 se realizó una modificación al código ASME para cañerías de conducción de hidrógeno [17] permitiendo el uso de tuberías fabricadas con materiales compuestos reforzados con fibras, con un diámetro máximo de 1 pulgada y una presión máxima de 170 bar. Para que se puedan aprobar condiciones de operación más severas es necesario, en primer lugar, mitigar el fenómeno de microfisuración en materiales compuestos hasta umbrales aceptables.

En el campo del transporte de hidrógeno las microfisuras pueden generar una pérdida del material almacenado en niveles muy superiores a los admisibles, pudiendo ocasionarse explosiones y daños materiales. Esto es especialmente crítico si se desea utilizar los tubulares sin una camisa interior (típicamente de polietileno de alta densidad). Si bien la camisa es un elemento que mejora la seguridad de este tipo de cañerías (por disminución en el nivel de permeación), su incorporación encarece el producto, aumenta el peso de la estructura y puede

generar el colapso por despresurización, que ocurre cuando el gas, que puede haberse acumulado entre la camisa y el material compuesto, se expande al reducirse la presión en el tubular. Por esta razón, diseñar tubulares de material compuesto en el que no se forman microfisuras es crítico para favorecer la expansión de la economía del hidrógeno, al permitir generar gasoductos con un costo reducido, soportando altas presiones de operación.

Otro campo de aplicación dentro del segmento de transporte, donde la microfisuración también es importante, es el de tubulares de epoxi reforzados con fibra de vidrio (ERFV) empleados en sistemas de transporte de gas y petróleo (agua de formación y petróleo, en la mayoría de los casos). La microfisuración del material compuesto puede generar liberación de gas a la atmósfera y, en el caso del transporte de líquidos, la aparición de pequeñas gotas en la superficie externa del tubular (sudoración) [18]. Por otra parte, la degradación por absorción de agua e hidrocarburos de bajo peso molecular, que ocurre normalmente en esta aplicación, se ve incrementada por la presencia de microfisuras por lo que el fenómeno de microfisuración tiene influencia directa en la estimación de la vida en servicio de los componentes [19]. Si bien estos procesos no conducen a una falla catastrófica y pueden ser mitigados en la práctica mediante el sobredimensionamiento del tubular, se podría mejorar el comportamiento del producto y brindar condiciones de mayor seguridad, reduciendo costos de material y de gestión de la integridad estructural. Esto permitiría ampliar los servicios y consecuentemente el mercado a líneas de transporte de gas de media presión.

### 1.3 El fenómeno de la microfisuración

Los materiales compuestos laminados se construyen a partir del apilamiento de capas o láminas, usualmente unidireccionales. La orientación de las fibras (*lay-up*) típicamente incluyen capas 0/90 (*cross-ply*) y capas en diferentes ángulos (Figura 1.2). El orden en el cual las capas se apilan en el espesor, se denomina secuencia de apilamiento. Para indicar un laminado con, por ejemplo, diez capas con la siguiente secuencia 0°, 0°, 0°, 90°, 90°, 90°, 90°, 0°, 0°, 0° se toma la siguiente convención  $[0_3/90_2]_s$ , donde el sufijo 's' significa que la secuencia es simétrica con respecto al espesor medio del laminado. Es decir, se repite especularmente la secuencia de capas encerrada entre corchetes.

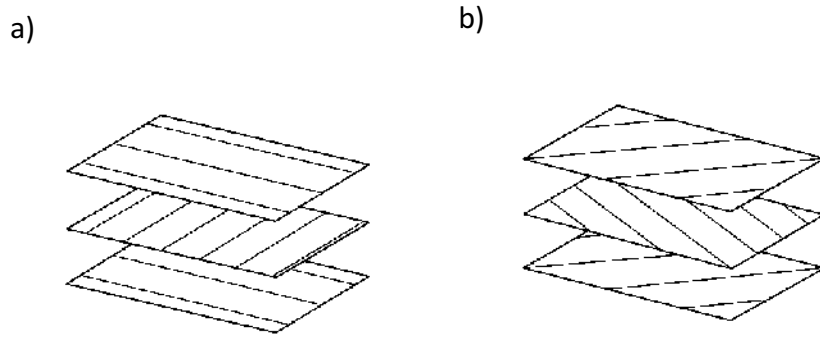


Figura 1.2. Estructura de laminados, a) laminados con capas 0/90, b) laminados con capas en diferentes ángulos

Las estructuras de material compuesto se someten durante su vida en servicio a una combinación de cargas termo-mecánicas y ambientales. La falla macroscópica del material compuesto está precedida por el inicio y la evolución de diversos modos de daño subcrítico a escala microscópica. Entre ellos, se destacan (Figura 1.3):

- a) Microfisuración de la matriz (o microfisuración transversal)
- b) Delaminación
- c) Rotura de fibras

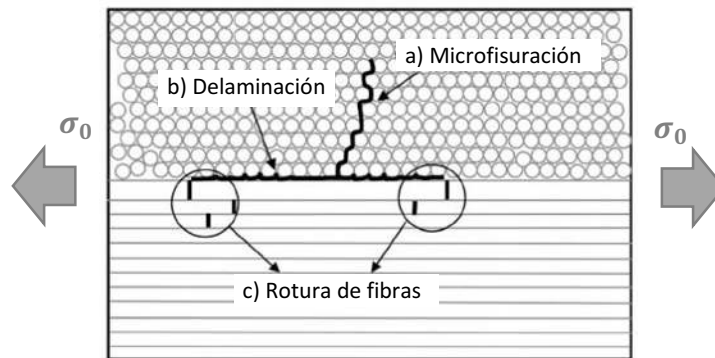
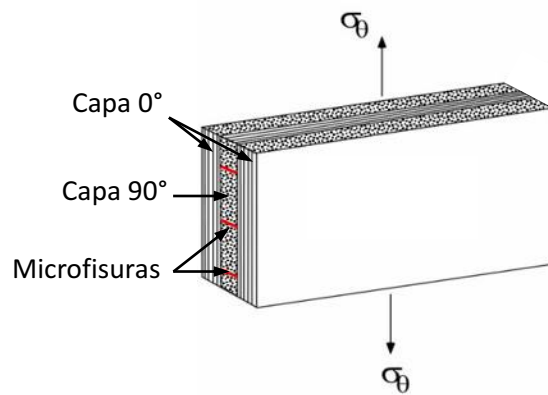


Figura 1.3. Esquema de los modos de falla presentes en un material compuesto laminado bidireccional sometido a una tensión de tracción  $\sigma_0$

Cada uno de ellos tiene lugar bajo cierta combinación de cargas aplicadas, y junto con las propiedades de los componentes del material compuesto (fibras y matriz), determinan el nivel

de resistencia asociada a cada tipo de daño. Las microfisuras de la matriz ocurren a bajos niveles de cargas, ya que se generan en la capa con fibras orientadas perpendicularmente a la dirección de sollicitación (Figura 1.4), llamada capa de 90°. En esa orientación las propiedades mecánicas muestran valores inferiores porque predomina la influencia del módulo de la matriz sobre el de las fibras. La delaminación, por otro lado, ocurre cuando se genera una tensión excesiva entre láminas adyacentes. Se desarrollan, en consecuencia, fisuras entre las capas provocando su separación. Este mecanismo de daño puede surgir cuando se crean discontinuidades locales como defectos de manufactura o efectos de borde en el laminado [20]. El inicio y el crecimiento de la delaminación afecta considerablemente la capacidad del laminado de soportar cargas mayores y, de manera indirecta, conduce a la falla final de la estructura. Por último, la rotura de las fibras, que generalmente se produce en la etapa final de carga, es un fenómeno inherentemente estadístico. Las fibras fallan en su posición más débil y generan un aumento en la tensión en la fibra adyacente y una concentración de tensiones local, lo que induce rotura de otras fibras [1].



*Figura 1.4. Microfisuración de la matriz en la capa con fibras orientadas perpendicularmente a la sollicitación  $\sigma_0$*

La microfisuración es una forma de falla compuesta de múltiples eventos, lo cual hace que el análisis fractomecánico sea más complejo que en materiales en donde una única fisura se propaga hasta causar la rotura del componente.



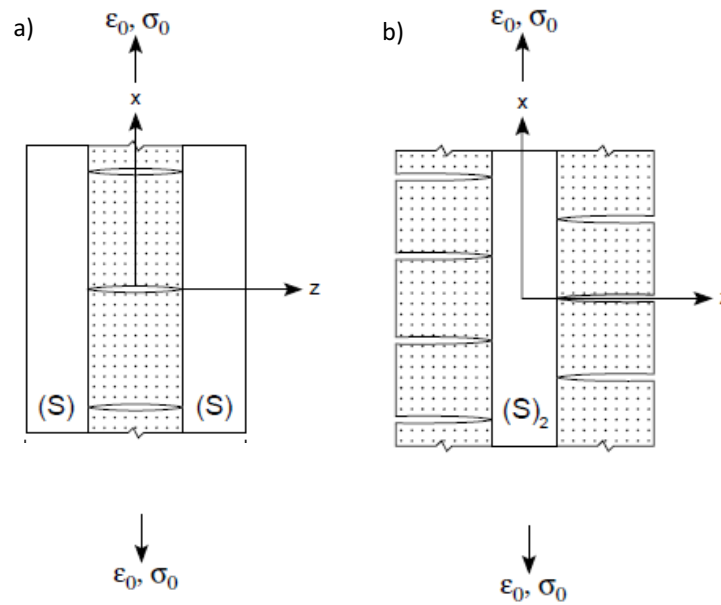


Figura 1.5. Vista de microfisuras en capa a  $90^\circ$  para laminados multidireccionales: a)  $[(S)/90]_s$  y b)  $[90n/(S)]_s$  siendo  $S$  una serie determinada de capas.

Por cada evento de microfisuración en una capa se crean dos superficies libres de tensión en dirección perpendicular a la microfisura, lo cual significa que el estado tensional en la superficie de la fisura es igual a cero y, por ende, es poco probable que se produzcan nuevas fisuras en esta región o cerca de las previamente existentes. El campo de tensiones se reestablece gradualmente en las inmediaciones de las fisuras hasta alcanzar los valores de cargas remotas o globales. Así se producen múltiples eventos en la misma capa. En la Figura 1.5 se representa el fenómeno para laminados simétricos  $[90/0]_s$  sometidos a tensión uniaxial  $\sigma_0$  en la dirección  $x$ . Como se puede ver, las microfisuras abarcan por completo el espesor de la capa y se extienden en forma paralela a las fibras de la capa en todo el ancho de la probeta de tracción. En la Figura 1.6 se encuentran esquematizadas en las tres direcciones, donde se aprecia la forma de túnel que las caracteriza [21].

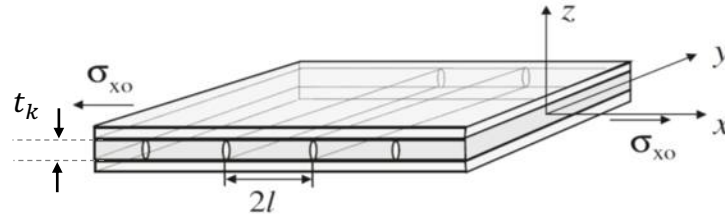


Figura 1.6. Esquema del fenómeno de microfisuración en un laminado multidireccional 0/90 [21].

La cuantificación de las microfisuras en un laminado se realiza con una evaluación ponderada que se denomina densidad de microfisuración y corresponde al número de microfisuras en una determinada distancia medida transversalmente al plano de la fisura. Este número es inverso al espaciado promedio entre microfisuras  $2l$ . De todas maneras, para evaluar el estado de daño del laminado conviene considerar la relación entre el espaciado y el ancho de la capa  $t_k$ . Cuando esta relación es cercana a 1, la densidad de microfisuración es alta, próxima al máximo. Esta región, en donde los campos de tensiones de cada microfisuras interactúan, se denomina zona de saturación. Si el espaciado  $2l$  es mayor que 4 veces  $t_k$ , se puede considerar que las microfisuras no interactúan entre sí. A bajas densidades de microfisuración, tanto la máxima tensión axial como la máxima tensión principal de la capa a  $90^\circ$  ocurren en la mitad entre dos microfisuras ya existentes [21]. A altas densidad de microfisuración, se observa que la periodicidad de las microfisuras se ve afectada y aparecen microfisuras curvadas cercanas a las ya existentes. Usualmente se observa una tendencia a la generación de una nueva microfisura entre dos fisuras preexistentes desarrollando un arreglo periódico (Figura 1.7, a). Sin embargo, a altas densidad de microfisuración, la interacción entre las microfisuras modifica la posición donde ocurre la máxima tensión principal, la cual se desplaza hacia zonas más cercanas a la intercara 0/90 y hacia las inmediaciones de las microfisuras preexistentes (Figura 1.7, b) [22].

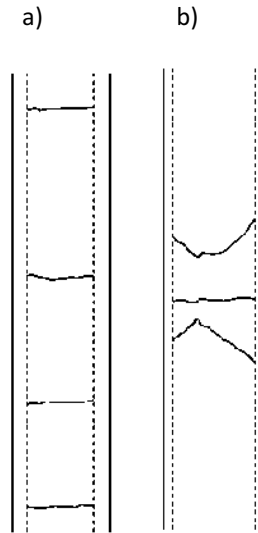


Figura 1.7. Esquema de borde de probeta de un laminado  $[0/90_n]$ , dañado; a) arreglo periódico de microfisuras, b) dos microfisuras curvadas cercanas a una microfisura preexistente recta

## 1.4 Antecedentes

Los trabajos de investigación referidos a microfisuración comenzaron hacia la década del setenta con observaciones experimentales de iniciación de microfisuras bajo diferentes condiciones [23], [24]. Actualmente, los estudios están enfocados en la habilidad para predecir la iniciación del fenómeno y en el diseño de materiales resistentes a la microfisuración.

El análisis completo del daño en un material compuesto requiere del estudio de dos campos: mecánica del daño y mecánica de fractura. La mecánica del daño resuelve el cálculo de las propiedades termo-mecánicas efectivas, es decir, en presencia de cierta cantidad de daño. Por su parte, la mecánica de fractura considera un compuesto con determinada cantidad de daño y predice las condiciones en las que este se incrementa. Por lo general, esta etapa involucra el cálculo de la tasa de liberación de energía  $G$  para un incremento de daño y luego la predicción de que el daño se incrementa si  $G$  excede un cierto valor crítico  $G_c$ .

En la Figura 1.8 se muestra la relación entre la mecánica de daño y la mecánica de fractura, que funcionan como un proceso cíclico de alimentación continua:

- 1) Cálculo de propiedades efectivas  $P^*$  para determinada cantidad de daño;

- 2) Cálculo de  $G$  que utiliza las derivadas de  $P^*$  con respecto al área dañada  $A$ ;
- 3) Predicción del desarrollo de nuevo daño por medio de la mecánica de fractura.

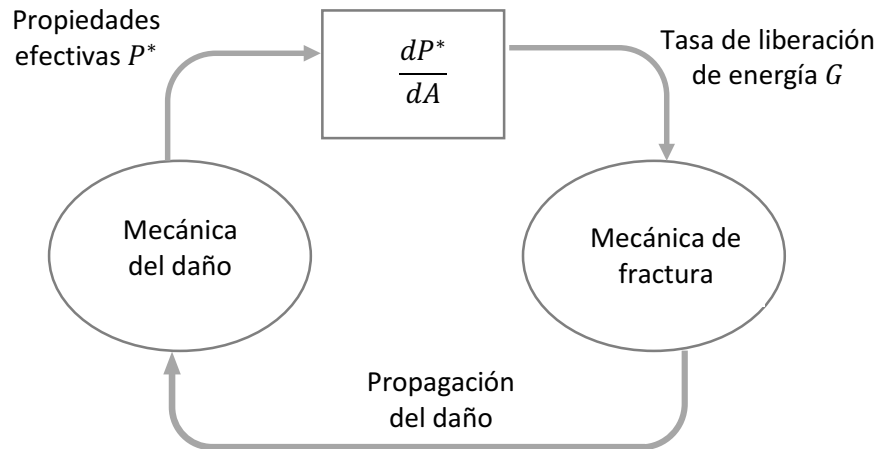


Figura 1.8. Análisis completo del daño en un material compuesto; acoplamiento de la mecánica del daño y la mecánica de fractura

Existen diversos modelos micromecánicos para determinar el cambio de tensiones por presencia de daño y, en consecuencia, obtener la reducción de las propiedades del material compuesto. La mayoría de los modelos se basan en la descripción analítica de la distribución local de tensiones entre dos microfisuras. Los esquemas de cálculo más simple se basan en principios variacionales o la transferencia de tensiones de corte hacia la intercara entre capas (*shear lag*) [25]–[27], estando la mayoría aplicados sobre laminados multidireccionales 0/90 con microfisuras en la capa a 90°. Varna [21] presenta la posibilidad de expresar la reducción de la rigidez en términos de apertura de caras de fisura (*COD*) y desplazamiento deslizante (*CSD*). Esta alternativa tiene la ventaja de poder ser utilizada en cualquier tipo de laminado simétrico. Además, el método no asume distribución uniforme de las microfisuras en la capa (microfisuras equiespaciadas), evitando errores en especial en la zona de bajas densidades de microfisuras. La distribución de tensiones para bajas densidad de microfisuras presenta una región de *plateau* con una tensión alta constante y, por ende, cualquier posición puede ser factible de falla. Sin

embargo, es necesario conocer el desplazamiento de las caras de las fisuras, por ejemplo por medio de herramientas computacionales.

Una vez resuelto el estado de tensiones interno, se pueden modelar las condiciones de formación y la evolución del fenómeno de microfisuración. Los modelos propuestos se encuentran divididos en dos grupos principales: modelos basados en resistencia y modelos basados en mecánica de fractura. Los primeros, consideran la distribución de la resistencia dentro del laminado y la probabilidad de falla local. Algunos trabajos [28], [29] asumen que el inicio de la microfisuración se produce cuando las tensiones en la capa a 90° alcanzan la resistencia transversal del material de dicha capa. Sin embargo, no existe una propiedad del material que pueda predecir la falla de una capa dentro del laminado [22]. Por su parte, los trabajos que proponen modelos basados en mecánica de fractura son más recientes. Estos buscan obtener un parámetro energético crítico  $G_c$  que permita predecir la formación de una nueva microfisura una vez se alcance ese valor. Se ha demostrado que este parámetro es independiente del espesor de capa y orientación de las fibras y, por lo tanto, es considerado una propiedad del material compuesto.

Para los ensayos controlados por desplazamiento, la tasa de liberación de energía crítica puede expresarse de acuerdo con

$$-\left. \frac{\delta U}{\delta A} \right|_{\varepsilon-\text{constante}} = G_c(\varepsilon) \quad (1.1)$$

donde  $U$  es la energía de deformación de la probeta y  $A$  es el área superficial total que forman todas las fisuras. El desarrollo completo se puede encontrar en bibliografía [30], donde se detalla también la determinación del parámetro de manera experimental a través del cálculo de disipación de energía mediante ensayos de carga y descarga.

La mecánica de la microfisuración, analizada desde una perspectiva de mecánica de fractura, fue estudiada inicialmente por Dvorak y Laws [31]. En su trabajo se asume la presencia de una nucleación inicial de fisura y se computa la tasa de liberación de energía para la propagación a través del espesor de la capa y paralelamente a la dirección de las fibras. La

propagación ocurre cuando la tasa de liberación de energía es igual o mayor a la energía de fractura interlaminar,  $G_c$ . Camanho y col. [32] extienden el trabajo al considerar el efecto de la plasticidad. Dentro de los métodos de la mecánica de fractura, también se destaca los trabajos de Nairn [33] y Hashin [26] donde proponen un modelo discreto (denominado mecánica de fractura finita) que considera la aparición de microfisuras como eventos instantáneos, sin crecimiento continuo de fisuras. Por su parte, Varna [21] plantea dos escenarios posibles luego del inicio de la microfisura:

- Si el nivel de tensiones necesario para iniciar la fisura  $\sigma_{ini}$  es suficientemente alto y el espesor de la capa  $t_k$  es “grueso”, la fisura propaga de manera inestable tan rápido como se inicia. Es decir que, para ese nivel de tensiones, la tasa de liberación de energía de deformación disponible es mayor que el valor crítico  $G_c$ . En este caso la tensión de inicio gobierna el proceso de múltiples fisuras y la mecánica de fractura no es una herramienta aplicable.
- Si  $\sigma_{ini}$  es relativamente bajo y/o el espesor de la capa  $t_k$  es “fino”, la fisura una vez iniciada no propaga. Es decir que, para el nivel de tensiones que inician las fisuras, la tasa de liberación de energía de deformación disponible para la propagación de la fisura es menor que  $G_c$ . En este caso, luego del inicio se requerirán mayores valores de tensión para que se produzca la propagación ( $\sigma_{prop}$ ). Este nivel de tensiones necesario para la propagación, se puede calcular utilizando la mecánica de fractura.

El espesor de la capa  $90^\circ$ , a partir del cual se produce la transición del comportamiento de fisuración, es diferente para cada sistema y se da cuando  $\sigma_{ini} = \sigma_{prop}$ .

#### 1.4.1 Modelado computacional de la microfisuración en materiales compuestos

Los modelos de la mecánica de la microfisuración en materiales compuestos presentan una limitación, ya que para poder determinar la tensión crítica para iniciar la fisuración, es necesario saber de antemano la longitud de fisura [34]. Esta dificultad se logra solucionar con herramientas de la micromecánica computacional. En los primeros estudios numéricos se modelaba en la meso-escala, lo cual implica que el camino de fisura necesita ser definido de antemano. Los

trabajos incluyen la propagación de la fisura con aproximaciones basadas en energía como la técnica de cierre de fisura virtual (VCCT) [35], y el modelo de zona cohesiva (CZM) [36]. Más recientemente, se desarrolló una aproximación en la micro-escala [37], [38], donde se obtienen ubicaciones y valores de inicio de fisura variables al considerar al azar la posición de las fibras a nivel microscópico. En estos trabajos, utilizan un elemento de volumen representativo (RVE) en la capa 90° modelando la fibra y la matriz de manera individual pero considerando la capa 0° de manera homogénea. Asimismo, se modela el despegue matriz-fibra y la propagación del daño en la matriz en la capa 90° por medio de CZM logrando reproducir la formación de microfisuras. Un trabajo publicado recientemente por Higuchi y col. [34], modifica el micro-modelado anteriormente descrito para ser más eficiente en la evaluación de la tensión-deformación de cada capa en cualquier secuencia de apilamiento y propone un modelo de daño continuo considerando la dependencia con el espesor de la propagación de daño.

Debido a la complejidad del fenómeno, los intentos por obtener parámetros intrínsecos que puedan independizar el problema de las condiciones geométricas específicas no han alcanzado el nivel de madurez necesaria, y **actualmente no hay un método validado para dimensionar recipientes de presión u otros componentes para que resistan a la microfisuración ante distintos tipos de sollicitación externa**. Esta tesis se propone realizar un estudio de las variables involucradas en el proceso de microfisuración de laminados multicapa [0/90]<sub>s</sub> en función de las propiedades de las fibras y matrices empleadas, evaluar posibles modificaciones en los materiales para maximizar la resistencia a la microfisuración, realizar un modelado mecánico multiescala para emplearlo luego como método para dimensionar recipientes de presión, y estandarizar y simplificar métodos de caracterización que permitan replicar el procedimiento para otros componentes y materiales de base.

## 1.5 Contexto nacional

El siguiente trabajo de investigación se enmarca en un contexto de demanda de conocimiento tecnológico para promover el desarrollo estratégico en el campo aeroespacial nacional. Se busca aportar al desarrollo local de tecnologías ya existentes en el mundo, pero no

disponibles por el carácter estratégico del sector aeroespacial. Sin embargo, como se discute anteriormente, el desarrollo de materiales compuestos resistentes a la microfisuración es transversal a varias industrias, por lo que los resultados obtenidos en esta tesis tienen altas posibilidades de ser transferidos a sectores demandantes de alta tecnología.

En el grupo de Compuestos Estructurales Termorrígidos (CET) perteneciente al Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) se trabaja desde hace más de 10 años en conjunto con la Comisión Nacional de Actividades Espaciales (CONAE) y la empresa de servicios VENG S.A en el desarrollo de componentes y materiales compuestos para la construcción del lanzador de satélites. En el año 2014, el grupo CET comenzó con el desarrollo de tanques ultralivianos de alta presión para el proyecto del lanzador espacial Tronador II en convenio con la CONAE. Se propuso fabricar un recipiente tipo V con materiales compuestos reforzados con fibras de carbono cuya función es almacenar el gas presurizante (helio) a presiones cercanas a los 400 bar. Este proyecto, ha sido declarado Proyecto de Desarrollo Tecnológico y Social por el Conicet (PCTI-148, resolución 2982/15).

En el año 2021, el Fondo Argentino Sectorial (FONARSEC) de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica concedió al grupo CET una importante línea de financiamiento de la convocatoria de investigaciones orientadas para satélites (ANPCyT Nº 625/16). El proyecto corresponde al desarrollo de materiales compuestos de alto desempeño para su empleo en la fabricación de recipientes de presión a utilizar en los distintos lanzadores de satélites. Este proyecto, de tres años de duración, permitirá escalar el proceso de fabricación, realizar pruebas de confiabilidad y obtener componentes certificados que podrán emplearse en las pruebas de lanzamiento.

## 1.6 Objetivo general

Se pretende aportar conocimiento preciso acerca del comportamiento de los materiales compuestos en escala tanto macroscópica como microscópica, para poder seleccionar la mejor combinación de material y configuración de acuerdo a una solicitud específica.



El objetivo general del plan de trabajo es analizar el fenómeno de microfisuración en materiales compuestos de resinas reforzados con fibras de carbono para lograr incrementar la resistencia del componente.

Se deben identificar las variables fisicoquímicas y mecánicas involucradas en el proceso de microfisuración para así poder evaluar empíricamente el efecto de cada una de ellas. Asimismo, se propone desarrollar una herramienta computacional validada experimentalmente que permita predecir el inicio y desarrollo del fenómeno de microfisuración en laminados multidireccionales sometidos a esfuerzos biaxiales.

### 1.6.1 Objetivos específicos

El presente trabajo se centra en los siguientes objetivos específicos:

1. Evaluar el efecto de distintas formulaciones químicas en el proceso de microfisuración de materiales compuestos y determinar su relación con las propiedades de las matrices.
2. Desarrollar formulaciones que maximicen la resistencia a la microfisuración.
3. Implementar un modelo multiescala que permita reproducir el comportamiento de los materiales bajo estudio (laminados 0/90) en ensayos controlados de microfisuración.
4. Implementar un método de detección de la evolución del proceso de microfisuración rápido y eficaz, empleando técnicas de inspección no destructivas. Este método debe permitir detectar la microfisuración en componentes a plena escala.

## Capítulo 2. MATERIALES Y MÉTODOS

---

## 2.1 Materiales

Los materiales compuestos utilizados en el presente trabajo fueron a base de resina epoxi reforzados con fibra de carbono. Se utilizó como monómero epoxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). Asimismo, se seleccionaron diferentes agentes de curado (endurecedores) que incluyeron aminas y anhídridos, con el objeto de producir resinas con un rango de propiedades variable. En algunas formulaciones se incorporó también un diluyente reactivo que permitió modificar la viscosidad del sistema para lograr un correcto procesamiento cuando fue necesario. Asimismo el diluyente se utilizó para lograr una variación en las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros entrecruzados, intentando inducir una variación en las tensiones residuales.

En la Tabla 2.1, se encuentra el detalle sobre cada uno de los componentes mencionados con su respectiva estructura química.

La resina epoxi se modificó, a su vez, mediante la incorporación de nanotubos de halloysite (NTH, provistos por Sigma-Aldrich), un aluminosilicato de origen natural de fórmula  $H_4Al_2O_9Si_2 \cdot 2H_2O$ . Las fibras de carbono empleadas fueron las TorayCA<sup>®</sup>T700SC–12000-50C cuyas características se listan en la Tabla 2.2.

## 2.2 Sistemas de resina

Se seleccionaron tres sistemas base denominados *Am*, *An* y *Jef*. Para cada uno de ellos se realizaron modificaciones con el objeto de evaluar el efecto de la variación de las propiedades de la matriz en la microfisuración del material compuesto laminado. Los sistemas estudiados se especifican en la Tabla 2.3.

Tabla 2.1 Detalle de los materiales utilizados

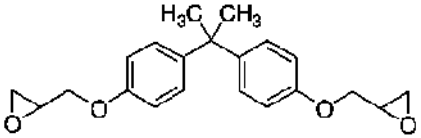
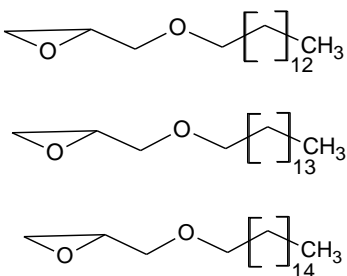
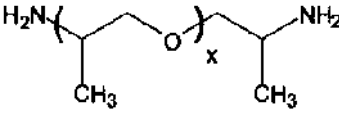
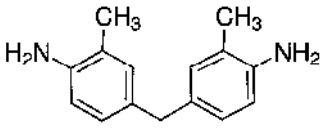
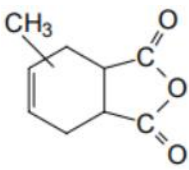
Descripción	Estructura química
<i>Resina epoxi: DGEBA Diglicidil éter de Bisfenol-A</i>	
<i>Nombre comercial</i>	Dow Chemical® DER 383
<i>Peso molecular</i>	340,41 g/mol
<i>Densidad</i>	1,16 g/cm <sup>3</sup> (25°C)
<i>Peso equivalente</i>	183,81 g/eq.
	
<i>Diluyente: Glicidil éter alifático de alcoholes C12-C14</i>	
<i>Nombre comercial</i>	Distaltec DLR001
<i>Peso molecular</i>	769,27 g/mol
<i>Densidad</i>	0,90 g/cm <sup>3</sup> (25°C)
<i>Peso equivalente</i>	276,25 g/eq.
	
<i>Amina alifática: Poliéteramina difuncional</i>	
<i>Nombre comercial</i>	Jeffamine® D230
<i>Peso molecular</i>	230 g/mol
<i>Densidad</i>	0,95 g/cm <sup>3</sup> (25°C)
<i>Peso equivalente</i>	60 g/eq.
	
<i>Amina cicloalifática: 4,4'-diamino -3,3'-dimetil diciclohexil metano</i>	
<i>Nombre comercial</i>	3DCM Ancamine 2049
<i>Peso molecular</i>	226,32 g/mol
<i>Densidad</i>	0,95 g/cm <sup>3</sup> (25°C)
<i>Peso equivalente</i>	62,8 g/eq.
	
<i>Anhídrido: MTHPA Anhídrido metil tetrahidroftálico</i>	
<i>Nombre comercial</i>	Novarchem DICURE 319
<i>Peso molecular</i>	166,18 g/mol
<i>Densidad</i>	1,21 g/cm <sup>3</sup> (25°C)
<i>Relación masas</i>	1,17 (epoxi/anhídrido)
	

Tabla 2.2 Características de las fibras de carbono

Tipo de tejido	Unidireccional
Diámetro de las fibras	7 $\mu\text{m}$
Densidad	1,8 g/cm <sup>3</sup>
Cantidad de fibras	12000 fibras/mecha

Con la incorporación del diluyente en el sistema *Am* se pretende generar una variación en las tensiones residuales (siendo A: alta y B: baja temperatura de transición vítrea). En el sistema *Jef*, se adicionó HTN en diferentes proporciones para mejorar las propiedades mecánicas de la matriz y evaluar su efecto en la resistencia a la microfisuración del laminado. En las secciones 3 y 4, se discuten con más detalle los efectos de cada componente.

Tabla 2.3. Sistemas de resina epoxi

ID sistema	Endurecedor *	Diluyente %	NTH %
<i>Am_A</i>	Amina	0	-
<i>Am_B</i>	cicloalifática	20	-
<i>Jef_0NT</i>	Amina		0
<i>Jef_5NT</i>	alifática	5	5
<i>Jef_10NT</i>			10
<i>An</i>	Anhídrido	-	-

\* Proporciones estequiométricas obtenidas de acuerdo a la funcionalidad de cada componente

## 2.3 Procedimientos experimentales

### 2.3.1 Preparación de sistemas

A continuación, se detalla el procedimiento seguido para preparar los sistemas de resina epoxi, que posteriormente se utilizan tanto para fabricar placas de resina como sus respectivos laminados.

Como primer paso en la preparación de todos los sistemas, se procedió a calentar la resina para lograr su homogeneización y reducir la viscosidad. Esto permite, por un lado, mejorar la

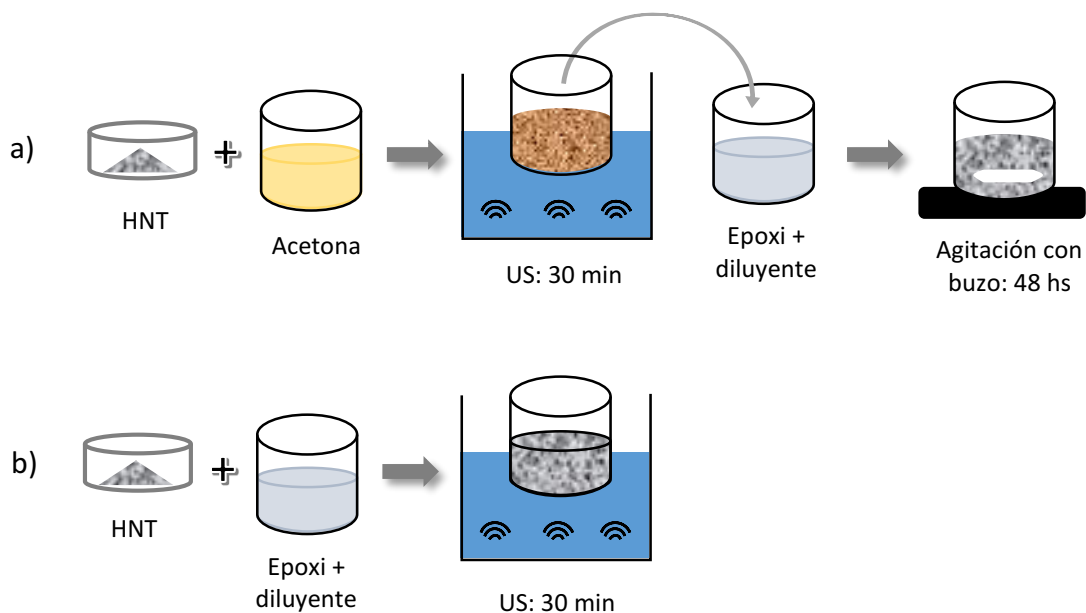
incorporación del resto de los componentes y, por otro lado, facilita la liberación de pequeñas burbujas de aire que pueden introducirse durante el proceso de mezclado.

Luego, para los sistemas que contienen diluyente, este se incorporó en distintos porcentajes peso en peso con respecto a la resina. Una vez vertido en el vaso precipitado, se realizó una mezcla con varilla de vidrio. A continuación, se realizó vacío dentro del recipiente, colocándolo dentro de un baño de agua a 60 °C para eliminar el aire que pudiera haber quedado atrapado en la mezcla. Por último, se agregó el agente endurecedor de acuerdo a la relación estequiométrica requerida para cada caso. El mezclado de esta última etapa requiere cierto cuidado para evitar introducir aire a la mezcla ya desgasada que se traduzca luego en porosidad.

#### 2.3.1.1 Sistemas con nanotubos de halloysite

En los sistemas en los que se incorpora NTH fue necesario secarlos previamente ya que por su naturaleza hidrofílica, la arcilla absorbe humedad fácilmente. Para facilitar la dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica, los mismos se secaron dentro de una estufa a 65 °C por al menos 12 h [39].

Para incorporar los NTH a la resina epoxi se siguieron dos procedimientos: dispersión previa de los NTH en acetona [40]–[42], y agregado directamente de los NTH a la resina [43]–[45]. En la Figura 2.1 se muestra la secuencia para cada caso. La dispersión de los NTH en acetona comprendió un primer mezclado mecánico y un tratamiento de la mezcla en ultrasonido (US, 160 W 40 kHz) durante 30 minutos para asegurar una correcta dispersión de los NTH. El ultrasonido se considera una técnica de mezclado de alto corte, que es más efectiva para la dispersión de NTH que el mezclado mecánico [40], [43], [44], [46], [47]. Posteriormente, esta mezcla se incorporó a la de la resina a 60 °C con el diluyente, manteniendo una agitación constante con buzo magnético por 48 horas aproximadamente. El proceso cesó cuando se alcanzó el peso inicial de resina que supone evaporación total de la acetona (Figura 2.1.a). Para el otro caso, los NTH se incorporaron directamente a la mezcla de resina a 60 °C con el diluyente, en cantidades necesarias para alcanzar proporciones indicadas para cada sistema. Se realizó un mezclado inicial con varilla de vidrio y luego se procedió a sonicar la mezcla por 30 minutos (Figura 2.1.b).



*Figura 2.1 Procedimiento de incorporación de los nanotubos de halloysite a la resina epoxi, a) con dispersión previa en acetona, b) mezcla directa en la resina epoxi*

Finalmente, se realizó vacío a la mezcla y se adicionó el endurecedor. Se procuró que no quedaran burbujas de aire atrapadas, tanto antes de colar la mezcla como antes de comenzar el proceso de laminado.

### 2.3.2 Preparación de las placas de resina

Para poder determinar las propiedades de las resinas que se utilizarán como matrices, las mezclas preparadas se colaron en moldes de aluminio de 180 mm x 100 mm recubiertos en una tela autoadhesiva de Teflón. Los espesores de las placas se definieron según la norma que rige los ensayos a realizar. Se utilizaron cordones de goma de diferente diámetro para fijar el espesor de las placas: 2 mm y 4,5 mm para los ensayos de tracción y tenacidad a la fractura respectivamente (Figura 2.2).



Figura 2.2. Molde de aluminio recubierto con Teflón, con separadores de goma

Los ciclos de curado que se detallan en Tabla 2.4, se establecieron en cada caso particular en base a las características de las formulaciones. El procesamiento se realizó en estufa programable Memert. En cada temperatura, el tiempo de mantenimiento fue de 1 hora.

Tabla 2.4. Proceso de curado para cada sistema epoxi

ID sistema	Ciclo de curado
Am_A	60 / 90 / 140 / 180 °C
Am_B	60 / 90 / 120 °C
Jef_0NT Jef_5NT Jef_10NT	60 / 90 °C
An	60 / 90 / 140 °C

### 2.3.3 Determinación de las propiedades de las matrices

A continuación, se detallan las metodologías y equipamientos utilizados para la determinación de cada variable estudiada.

#### 2.3.3.1 Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )

La  $T_g$  de las resinas se determinó mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se empleó un equipo TA Q2000, según norma ASTM D3418-08. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min, barriendo desde temperatura ambiente hasta 200 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Se utilizó un flujo de baja presión de  $N_2$  (20 mm/min) para prevenir reacciones de termo-oxidación.



### 2.3.3.2 Técnicas de microscopía utilizadas

Para evaluar la dispersión de los NTH en la matriz epoxi, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM, JEOL 100 CX II) con un voltaje de aceleración de 80 kV. Las muestras de las placas curadas se cortaron a temperatura ambiente en secciones de 60 nm de espesor en un ultramicrotomo marca LKB.

Con el objeto de identificar el mecanismo de inicio y propagación de las microfisuras, se utilizó un microscopio óptico de platina invertida utilizando un aumento máximo de 200x. Se observaron las caras de las probetas previamente ensayadas para observar el camino de las microfisuras.

### 2.3.3.3 Medición de viscosidad

Se midió la viscosidad de las mezclas previo al curado utilizando un viscosímetro Brookfield Ametek DV2T con una configuración de tipo plato–cono (*spindle* SP52) a una temperatura de 35 °C. Antes de realizar las mediciones, el equipo se calibró utilizando una muestra patrón provista por el fabricante. El equipo realiza de manera automática los cálculos necesarios para obtener un valor de viscosidad a partir de la velocidad de rotación del cono, el cálculo del torque y las constantes geométricas de los accesorios utilizados (Figura 2.3).

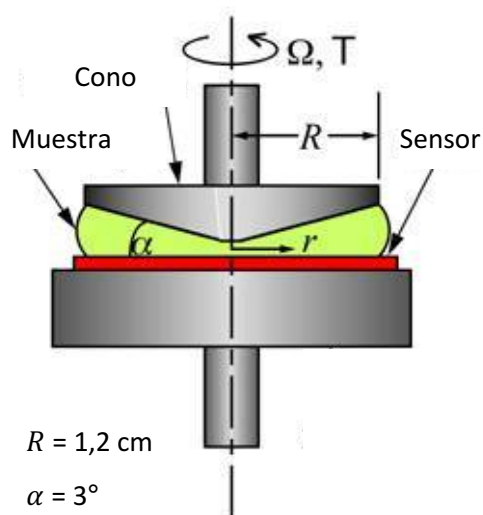


Figura 2.3. Esquema de la configuración tipo plato-cono

El valor de viscosidad es importante, principalmente por dos razones: primero, es una variable que afecta en gran medida la procesabilidad no solo a nivel laboratorio sino también en caso de fabricación de productos por *filament winding* y segundo, puede ser un buen indicador del grado de dispersión de partículas en la mezcla [48], particularmente en los sistemas que contienen NTH.

#### 2.3.3.4 Módulo de elasticidad y resistencia a la tracción

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial de cada sistema de resina estudiado. Para ellos, se utilizaron las placas de 2 mm de espesor y se cortaron con láser probetas en forma de hueso con geometría de acuerdo a la norma ASTM D638 (Figura 2.4): 60 mm (largo entre mordazas) x 6 mm (ancho calibrado) x 2 mm (espesor). Se utilizó una máquina de ensayos universales (Instron 3369, MA) equipada con una celda de carga de  $\pm 50$  kN. Para la medición de la deformación se utilizó un extensómetro Instron modelo Class B2. Los ensayos se realizaron a temperatura controlada (20 °C) con una velocidad de desplazamiento constante de la travesa de 1 mm/min. Se ensayaron 5 probetas por cada sistema para determinar el valor medio y la dispersión de los resultados.

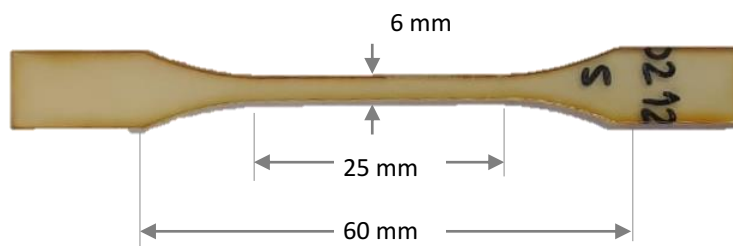


Figura 2.4. Geometría de probetas de resina epoxi para ensayos de tracción de acuerdo a ASTM D638

#### 2.3.3.5 Tenacidad a la fractura

La tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) se calculó a partir de una configuración de ensayo de flexión en tres puntos con probetas entalladas de acuerdo a la norma ASTM D5045. Se utilizaron las placas de 4,5 mm de espesor a partir de las cuales se fabricaron probetas con las siguientes dimensiones:  $L=41$  mm,  $W=10$  mm y  $B=4,5$  mm (Figura 2.5). A las probetas se les realizó una pre-entalla de 3 mm. Posteriormente se les introdujo una hoja de bisturí por medio de un golpe tipo martillo para formar una punta de entalla aguda con una longitud final  $a$  (perpendicular al

espesor de la probeta). La longitud inicial de la entalla fue examinada con una cámara digital luego de ensayar cada probeta ya que para que el ensayo sea válido, la relación  $a/W$  debe estar dentro del rango de 0,45-0,55 (Figura 2.6). Los ensayos se realizaron en la máquina de ensayos universales a temperatura controlada (20 °C) con una velocidad de desplazamiento de trasversa de 10 mm/min. Se ensayaron las probetas necesarias para obtener al menos 5 ensayos válidos, reportándose el promedio y su desviación estándar.

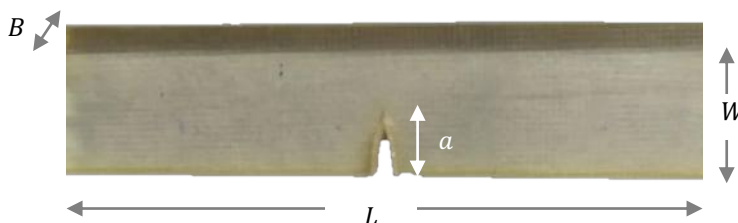


Figura 2.5. Geometría de probeta para flexión en tres puntos de acuerdo a ASTM D5045

#### 2.3.3.6 Coeficiente de expansión térmica

Para la determinación del coeficiente de expansión térmica (CET) se utilizó un reómetro Anton Paar MCR 301, con cámara de control de temperatura por convección de aire CTD 600. Para realizar esta medición, se diseñó un método *ad-hoc*, en función de la capacidad del equipo de medir la fuerza normal generada por la probeta al cambiar su longitud por la variación de la temperatura, con una sensibilidad de  $\pm 0,03$  N. El procedimiento consistió en imponer una fuerza normal sobre la muestra y permitir a la mordaza superior variar su posición tal que la muestra mantenga constante dicha fuerza a lo largo de la variación de la temperatura. Como las mordazas son metálicas, se realizó previamente un ensayo de blanco para poder compensar su expansión térmica. El resultado de este ensayo se usó como línea base para los ensayos con probetas a analizar.

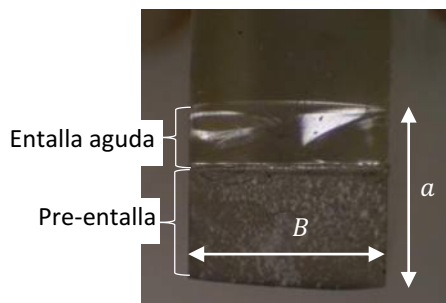


Figura 2.6. Evaluación de la validez de la longitud de entalla en muestra ya ensayada

La geometría seleccionada de probeta fue rectangular (30 x 10 x 3 mm), buscando maximizar la longitud, cuya dimensión fue la analizada. Se utilizó una rampa para la fuerza normal tal que se aplique 1 N sobre la probeta en 20 min a temperatura de ensayo inicial (-20 °C). De esta manera, se garantizó el equilibrio térmico y mecánico para iniciar el barrido de temperatura. Con la fuerza normal aplicada, se barrió la temperatura entre -20 y 140 °C a la mínima velocidad de calentamiento recomendada según ASTM E813, que corresponde a 2 °C/min, para disminuir el gradiente de temperatura en la muestra. Se siguió la evolución de la separación entre mordazas, de la cual se deriva la variación de longitud de la probeta.

#### 2.3.3.7 Contracción por curado

La contracción por curado se calculó como la diferencia entre la densidad del sólido respecto de la densidad del líquido correspondiente para cada sistema.

Las densidades de las resinas curadas (sólidos) se determinaron con un picnómetro de acuerdo a la norma ASTM D792 (Método B) utilizando ciclohexano (pureza 99%). Pevio a la medición, las muestras sólidas se lavaron con agua destilada y se secaron en horno para eliminar la humedad. Además se lijaron los bordes para evitar la retención de burbujas de aire. Por último, se pesaron por separado en una balanza analítica la muestra ( $m_M$ ), el picnómetro con ciclohexano ( $m_{P+C}$ ) y, el picnómetro con la muestra y ciclohexano ( $m_{P+C+M}$ ). La densidad de la resina se calculó siguiendo la ecuación (2.1).

$$\rho_R = \frac{m_M}{m_{P+C} + m_M - m_{P+C+M}} \quad (2.1)$$

La determinación de la densidad de las resinas líquidas (sin curar) se realizó por medio de una balanza hidrostática de Mohr-Westphal (Figura 2.7). Su fundamento se basa en el principio de empuje, con lo cual cuenta con un inmersor que se sumerge en las resinas. El brazo se equilibró por medio de una serie de pesas en forma de horquillas, de manera de compensar el empuje hidrostático. Antes de realizar las mediciones, se niveló el brazo mediante los tornillos y se calibró con agua destilada ajustando el valor de la densidad del agua de acuerdo a la temperatura ambiente.

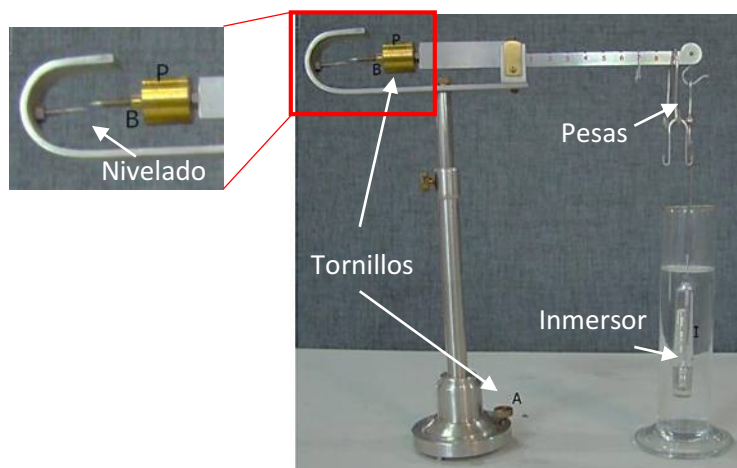


Figura 2.7. Balanza hidrostática de Mohr-Westphal

#### 2.3.4 Fabricación de las placas laminadas con fibras de carbono

La fabricación de placas laminadas se realizó por un proceso de moldeo manual (*hand lay-up*) seguido por un prensado hidráulico a la temperatura requerida por cada sistema para alcanzar conversión completa. De esta manera, se obtuvieron placas para cada uno de los sistemas de resina epoxi estudiados.

Se utilizó un molde de 12 x 12 cm y se fijó el espesor de cada placa en 2 mm aproximadamente mediante la utilización de separadores (Figura 2.8). Para lograr una fracción volumétrica de fibra de 50%, se utilizaron 8 capas de tela de fibra de carbono de acuerdo a la ecuación (2.2).

$$\phi = \frac{n \cdot \xi}{t \cdot \rho_f} \quad (2.2)$$

siendo  $\phi$ : fracción volumétrica de la fibra,  $n$  número de capas,  $\xi$ : densidad superficial del tejido de fibras,  $t$ : espesor de laminado y  $\rho_f$ : densidad de la fibra de carbono.

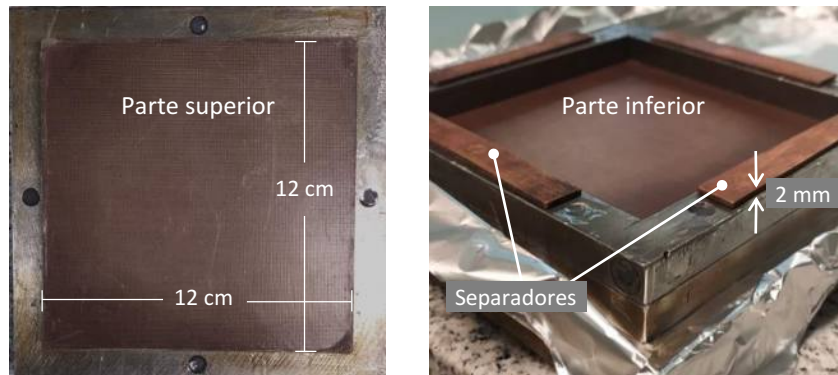


Figura 2.8. Molde utilizado para fabricar placas laminadas

Las capas de fibras se pre-impregnaron con resina antes de ser colocadas en el molde. Este procedimiento se realizó sobre una superficie lisa ayudado de un rodillo de aluminio con anillos, el cual distribuye el preparado y elimina aire atrapado a su paso. Cada lámina fue impregnada por separado y apiladas según la secuencia preestablecida dentro del molde.

La secuencia de laminado seleccionada para estudiar el fenómeno de microfisuración en la capa central de  $90^\circ$  fue de capas orientadas perpendicularmente entre sí y disposición simétrica  $[0_2/90_2]_s$ . Esta secuencia evita el fenómeno de acoplamiento por corte (*shear coupling*) que afectaría el estudio de la microfisuración.

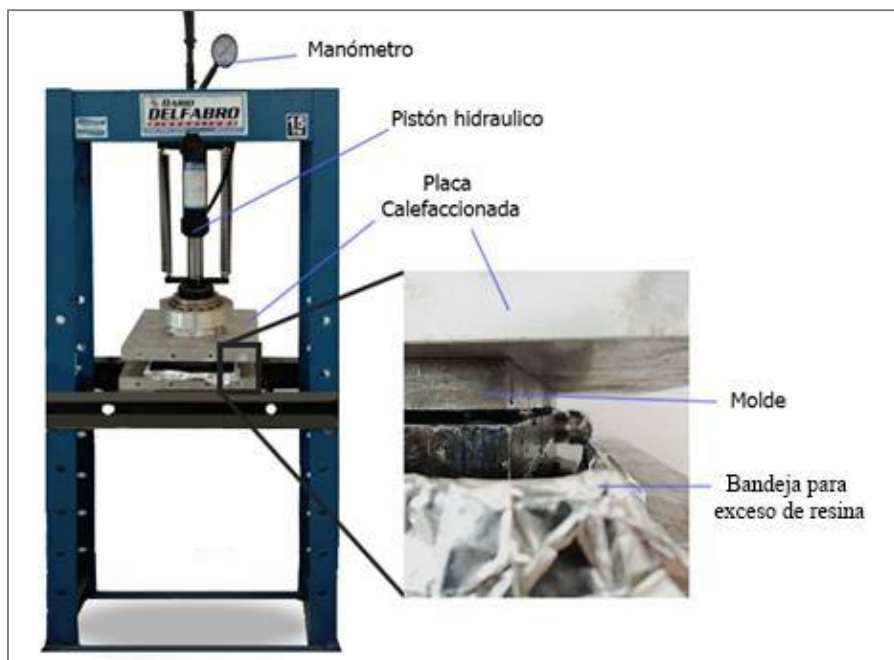


Figura 2.9. Sistema de prensado

Para el curado de las placas, se sometió al molde a una presión de 10 ton durante 6 horas a 65 °C para los sistemas *Jef* y *Am*, y por 1 hora para el caso del sistema *An*, de acuerdo a la experiencia del grupo. En la Figura 2.9 se muestra la imagen del sistema de prensado utilizado. El ciclo de curado se continuó en estufa a partir de los 90 °C, siguiendo las temperaturas y tiempos especificados en la Tabla 2.4 para cada sistema. Por último, se descartaron los bordes de las placas para evitar posibles imperfecciones en cuanto a volumen de fibras o alineación incorrecta de las mismas.

#### 2.3.4.1 Ensayos para determinar propiedades mecánicas

Se fabricaron dos placas de material compuesto laminado con resina del sistema *Jef\_ONT* con el objeto de determinar el módulo longitudinal  $E_{11}$  y transversal  $E_{22}$ . El tamaño de las probetas se seleccionó de acuerdo a las recomendaciones de la norma ASTM D3039 (Tabla 2.5).

Se utilizó un molde de 12 cm x 24 cm y se realizó el mismo procedimiento detallado anteriormente para la conformación de las placas. De acuerdo a la ecuación (2.2), la cantidad de capas para lograr el espesor requerido fueron de 4 y 8 para  $E_{11}$  y  $E_{22}$  respectivamente.

Tabla 2.5. Geometría de las probetas de tracción

Orientación de la fibra	Ancho mm	Largo mm	Espesor mm
0° unidireccional	15	240	1
90° unidireccional	25	175	2

Las probetas se ensayaron en la máquina de ensayos universales Instron, a temperatura ambiente con una velocidad estándar de desplazamiento de travesa de 2 mm/min. Se adosaron galgas extensométricas (L1 HBM 120 ohms) de manera longitudinal y transversal a la longitud de la fibra para poder calcular la relación de Poisson (Figura 2.10). Además, se registraron los datos correspondientes a la deformación en dirección longitudinal utilizando un extensómetro para evaluar posibles diferencias. Debido a limitaciones experimentales, los ensayos se interrumpieron antes de alcanzar la rotura, utilizando solo los datos de la región elástica para calcular los constantes elásticas del laminado.

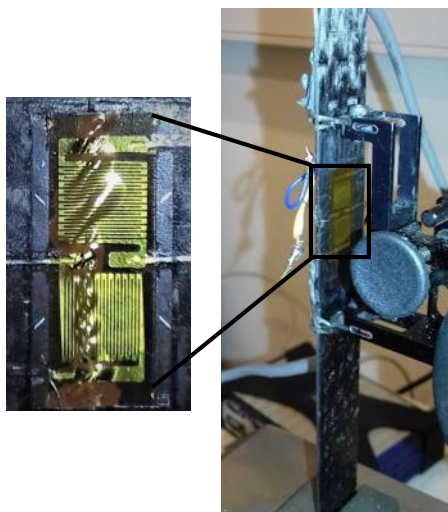


Figura 2.10. Configuración del ensayo de tracción para medición del módulo  $E_{11}$  en laminado unidireccional del sistema Jef\_ONT (imagen de muestra ensayada)

#### 2.3.4.2 Ensayos de resistencia a la microfisuración

El ensayo para determinar la resistencia a la microfisuración sobre materiales compuestos laminados, no se encuentra normalizado. El detalle de la implementación se encuentra descrito en el Capítulo 3.



## 2.4 Resumen del procedimiento experimental

En la Figura 2.11 se muestra, a modo de resumen, la secuencia experimental que se implementó. Se consideran los sistemas estudiados, así como los pasos del procesamiento y las propiedades que se determinaron.

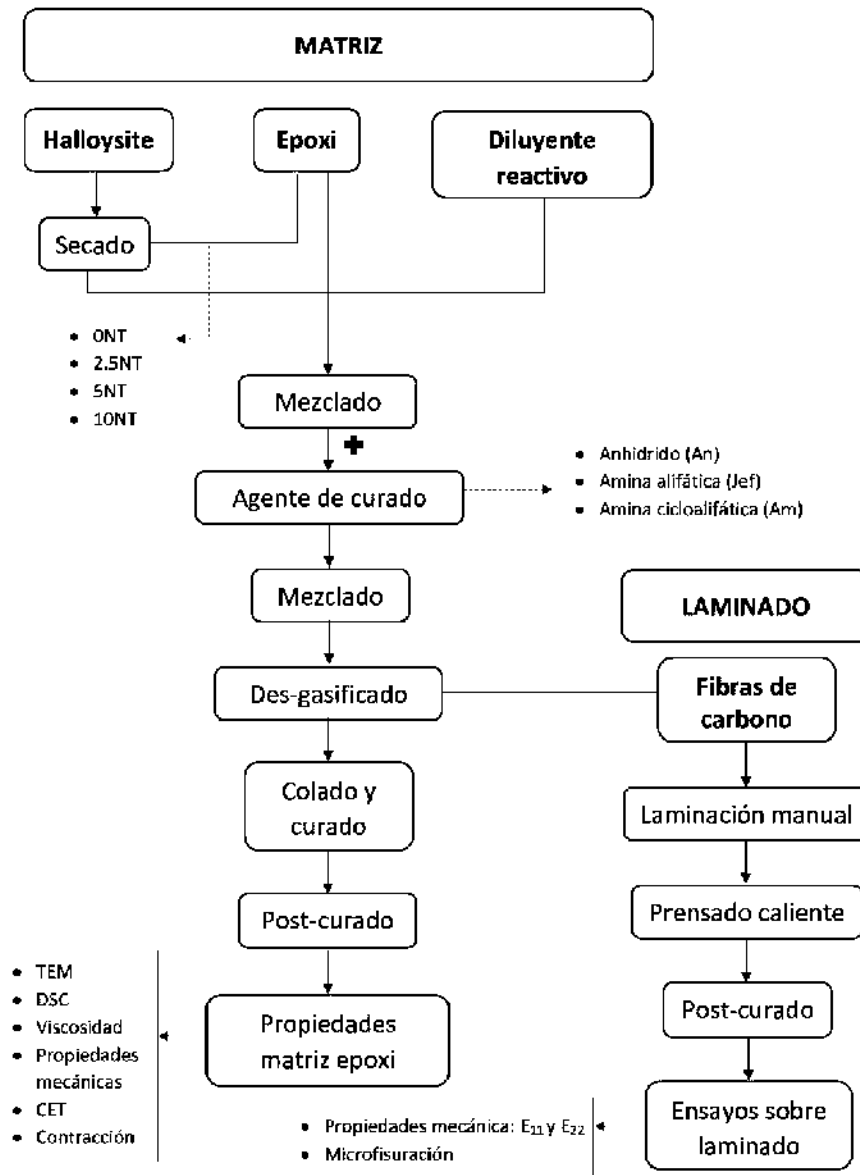


Figura 2.11. Esquema completo del procedimiento experimental

## Capítulo 3. Desarrollo de técnicas para estudiar la microfisuración

---

En este capítulo se describe la implementación y puesta a punto de la técnica que se empleó durante la tesis para caracterizar la resistencia a la microfisuración en materiales compuestos con la mayor precisión y repetitividad posible. Además, se evalúa una metodología alternativa que permita detectar la microfisuración en componentes a plena escala. Finalmente, se comparan los resultados obtenidos por ambas técnicas identificando las ventajas de cada una de ellas.

### 3.1 Introducción

La detección del daño en materiales compuestos se puede realizar por medio de la implementación de técnicas de monitoreo. En general, se refieren a estrategias para relevar en tiempo real los daños de una estructura cargada. Dentro del monitoreo del daño, se pueden plantear diferentes alcances que incluyen [49]:

- *Diagnóstico*: iniciación, localización e identificación del tipo
- *Pronóstico*: predicción de la vida útil y resistencia residual

En particular, existen diversas técnicas para determinar el daño correspondiente a la microfisuración de la matriz, cada una de ellas con diferentes grados de sofisticación y exactitud. La medición experimental del estado del daño por microfisuración se puede expresar en términos del número de microfisuras en una capa por unidad de longitud; es decir, mediante un parámetro denominado densidad de microfisuras. Es importante contar con una medición precisa ya que las expresiones de predicción de inicio y propagación del fenómeno requieren de esta información. Sin embargo, no se dispone de un método estandarizado ni que cuente con el consenso de los diferentes laboratorios de investigación en el mundo.

La observación por microscopía óptica es uno de los métodos más sencillos para cuantificar la microfisuración y se ha utilizado en numerosos trabajos [50]–[52]. Se trata de una técnica particularmente apropiada para los laminados con fibras de carbono donde las fisuras se presentan abiertas y se observan fácilmente con un microscopio [53]. Dentro de esta técnica se presentan dos alternativas: ensayar en intervalos o ensayar de manera continua. La primera opción implica remover la probeta de la máquina de ensayo luego de cargar hasta un cierto nivel

de deformación para luego observar un borde de la probeta en un microscopio [54]. En el ensayo continuo, se monitorea en tiempo real la aparición de microfisuras [52]. Esta última opción de medición *in situ* evita por un lado desmontar la probeta varias veces en un mismo ensayo y, por otro lado, permite identificar más fácilmente las microfisuras que se encuentran abiertas por estar la probeta traccionada, lo que conserva la apertura original. En el laboratorio efectivamente se ha comprobado que el conteo de microfisuras siempre resulta menor en ausencia de carga, lo cual está en correspondencia con el cierre de microfisuras que se ha reportado en algunos casos [55].

El factor crítico en la inspección de un borde de probeta bajo microscopio óptico es la representatividad de la observación que se realiza sobre los lados de la probeta, frente a lo que ocurre en el volumen de esta. Por otra parte, las técnicas de microscopía óptica poseen la limitación de no poder implementarse en componentes a plena escala, y tampoco brindan información continua en el tiempo.

La técnica de emisión acústica (EA) aparece como una buena alternativa, permitiendo monitorear en tiempo real la iniciación y propagación de microfisuras en todo el volumen del material compuesto bajo sollicitación [56]. La energía que se libera durante la propagación de una fisura es generalmente mayor que la necesaria para crear una nueva superficie. Parte de este exceso de energía se traduce en señales acústicas que se pueden detectar como un ruido en la región de frecuencia de 10 a 100 kHz [21]. Estas señales se pueden adquirir como función del tiempo al colocar un sensor en la superficie de la probeta. De esta manera, al registrar también la dependencia de la carga aplicada con el tiempo, se puede obtener el número de microfisuras al alcanzar un cierto nivel de carga.

Otra alternativa que se presenta para analizar la severidad del daño es la interferometría de moteado (más conocido por su nombre en inglés interferometría *speckle*)[57]. La reducción de rigidez en un laminado está relacionada con el número de microfisuras y la geometría de cada microfisura, pudiendo hallar ramificaciones que no atraviesen todo el espesor o ancho de la probeta. Esto, a su vez, puede evaluarse a través de la medición del desplazamiento por apertura de fisura (COD) por medio de herramientas que midan el campo de deformaciones, como el ESPI

(*Electronic Speckle Pattern Interferometry*). Esta técnica, si bien ofrece información única y valiosa, requiere un post-procesamiento complejo y demandante de tiempo, y no es adecuado para aplicaciones industriales. La espectroscopía Raman puede entenderse como otra manera de obtener la distribución de deformaciones locales. Esta técnica se basa en la relación que existe entre la frecuencia vibracional de Raman (longitud de onda) de ciertos grupos químicos propios de las fibras comerciales utilizadas como refuerzo, con la tensión aplicada [58]. Para obtener esta relación, se realiza una curva de calibración para la fibra del compuesto, y luego estas se utilizan como si fueran galgas extensométricas. Es una técnica con alta resolución pero al ser óptica, las mediciones se realizan sobre los bordes y sobre la superficie externa o, en otro caso, la matriz debe ser transparente [59].

La observación mediante microscopía óptica *in situ* y la emisión acústica son los métodos que se consideran más prácticos para recolectar los datos durante un ensayo de microfisuración. En este trabajo, se utilizaron ambas técnicas, realizando ensayos hasta cargas conocidas para posteriormente contrastar los eventos detectados con las microfisuras observadas por microscopía óptica *in situ*. Se pretende ajustar la técnica en los ensayos de laboratorio para luego poder emplearla para detectar microfisuración en componentes a plena escala, como recipientes de presión u otros elementos estructurales.

### 3.2 Fundamentos de la técnica de emisión acústica

El uso de la EA en materiales compuestos surge en la década del setenta, con los trabajos de Hagemaiier y col.[60]. Desde entonces, y en particular durante los últimos años, hubo un notable incremento en el uso de la técnica para analizar y evaluar el daño en materiales compuestos.

La EA es una técnica efectiva no destructiva que puede ser utilizada como una herramienta de monitoreo de daño en línea, tanto de diagnóstico como de pronóstico [49]. Esta técnica posee una alta capacidad y sensibilidad para inspeccionar de manera continua un área relativamente extensa. El proceso involucra la observación de la respuesta mecánica y de integridad utilizando sensores que son instalados en la estructura. Los sensores no detectan directamente el daño,

sino la respuesta mecánica de la estructura. La información se extrae por medio de un análisis de datos avanzado para relacionar el estado observado con el daño.

La EA comprende el fenómeno de la generación de una onda de tensión elástica resultado de la liberación rápida de energía de deformación debido a un cambio microestructural en el material, sujeto a tensiones térmicas y mecánicas. Es un método pasivo ya que analiza los pulsos emitidos por una fuente interna como la iniciación y crecimiento de fisura [49]. En cambio, los métodos activos (ultrasonido, ondas guiadas, radiografía, *shearografía*, entre otras) requieren la excitación del componente por una fuente externa por lo que es necesario conocer previamente posibles locaciones del defecto y así ser capaces de monitorear en línea la estructura en operación [61].

Para detectar la actividad de EA se requieren transductores que permitan sensor las ondas de tensión que se propagan en la estructura. Cuando se activa un mecanismo de falla, la liberación de energía de deformación se propaga como una onda de tensión desde la fuente de la falla hacia el medio, detectándose en la superficie. La técnica de EA se puede emplear para determinar tanto la localización de la fuente como la naturaleza del daño [62].

En la Figura 3.1 se muestran las partes necesarias para realizar el monitoreo. A la probeta bajo sollicitación (A), se le adosa un sensor (B) capaz de captar la onda elástica de la superficie del material. El pre-amplificador (C) magnifica la intensidad de la señal para luego ser enviada al sistema de adquisición y registro de señales (D) para convertirlas en digitales. Finalmente, se utiliza una computadora como sistema de procesamiento de datos (E), donde se analizan los registros.

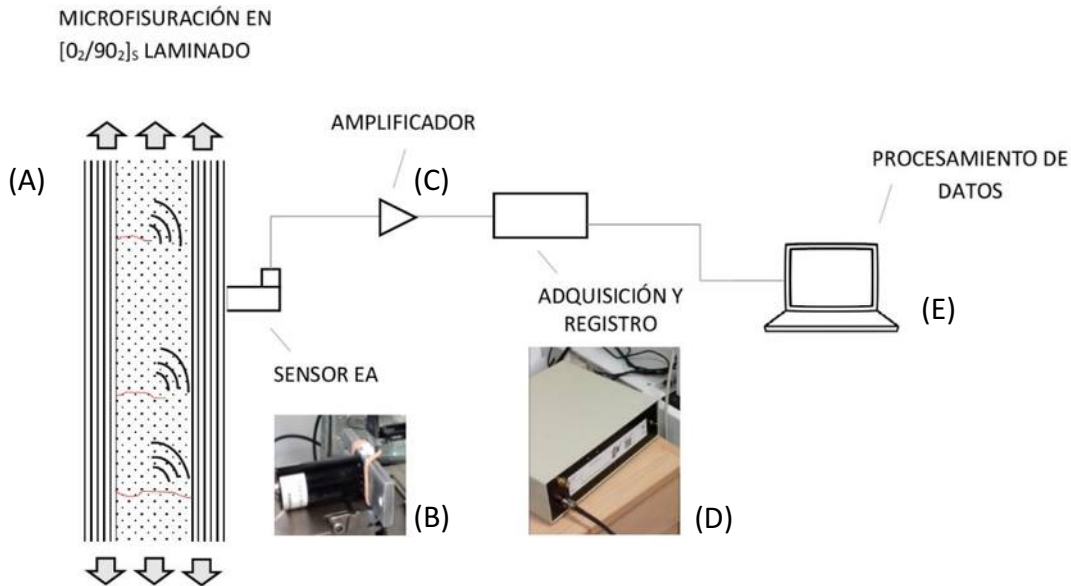


Figura 3.1. Diferentes unidades que componen el sistema de monitoreo por la técnica de emisión acústica

El análisis de los registros de EA se realiza a través de ciertas características de la forma de la onda (Figura 3.2), siendo las más relevantes las siguientes:

- *Umbral* (dB): solo se registran las señales con intensidad superior al valor definido;
- *Amplitud* (dB): máxima diferencia de potencial de la señal;
- *Cuentas*: cantidad de veces que la onda cruza el umbral en dirección creciente durante la duración de la onda;
- *Energía*: área bajo la curva dentro de la duración de la señal;
- *Frecuencia del pico* (kHz): mayor valor de frecuencia de la distribución.

La interpretación de los mecanismos de daño en materiales compuestos y estructuras por medio de las señales de EA resulta generalmente dificultosa. Esto se debe a que las señales acústicas pueden ser producidas por múltiples mecanismos como la microfisuración de la matriz, falla de las fibras, delaminación, despegue de la intercara matriz-fibra (M-F), entre otras [63]. La clasificación de los modos de falla detectados por las señales de EA puede realizarse de acuerdo

a las características de la forma de onda. La frecuencia de la señal de EA aparece como la característica más confiable ya que es independiente de la posición de los sensores [64]. Cada señal se distingue por su banda de frecuencia y se asocia a un mecanismo de daño en particular. De acuerdo a la bibliografía [65], la microfisuración de la matriz se identifica con el rango más bajo de frecuencias (100 kHz), continuando con frecuencias intermedias para la delaminación y despegue de la intercara M-F (250 kHz), y finalmente la rotura de la fibra con las frecuencias más altas (mayor a 300 kHz).

La microfisuración de la matriz es el principal mecanismo de daño al ensayar laminados compuestos epoxi-fibras de carbono del tipo  $[0_m/90_n]_s$  bajo carga de tensión uniaxial [66]. Esto facilita la interpretación de las señales de EA. Sin embargo, sigue siendo un desafío la correlación entre cada señal y el mecanismo de daño específico que lo genera, para el caso de configuraciones de ensayos más complejas. Se utilizan para estos casos procesos de clasificación de datos por técnicas de inteligencia artificial y redes neuronales artificiales [67].

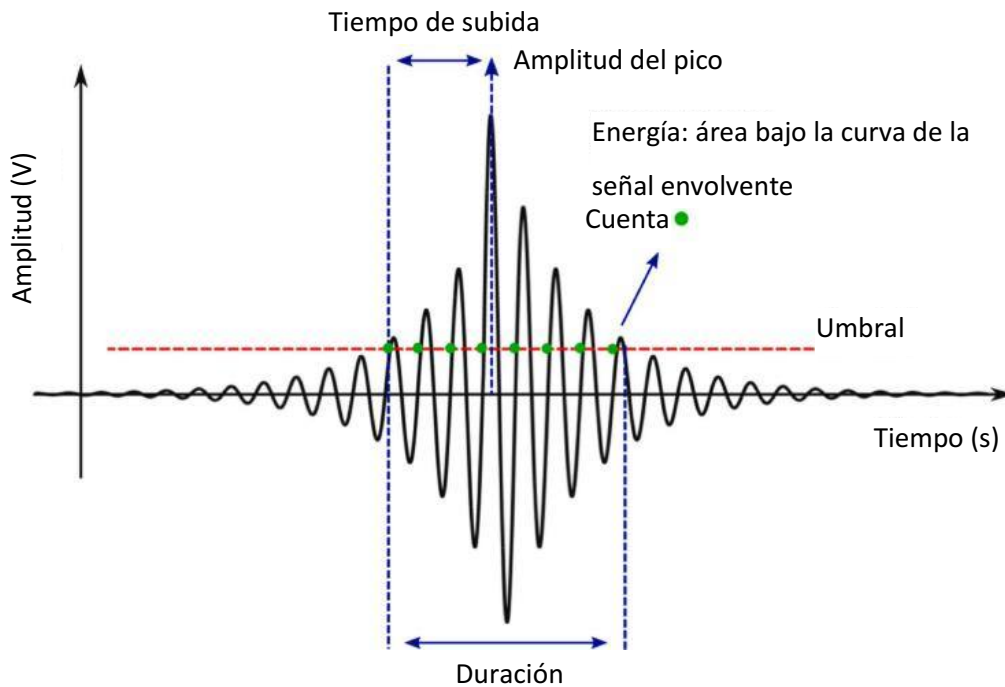


Figura 3.2. Características de la forma de onda para registros típicos de emisión acústica



### 3.3 Ensayo de microfisuración

Para evaluar el comportamiento a la microfisuración de los materiales compuestos laminados epoxi-fibra de carbono se utilizó el método de microscopía óptica *in situ*, debido a su simplicidad. Los ensayos de microfisuración no corresponden a un ensayo normalizado, por lo que se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento descrito en bibliografía donde se estudia el fenómeno [22].

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial en la máquina de ensayos universales mencionada anteriormente. Se cortaron probetas rectangulares a partir de las placas laminadas  $[0_2/90_2]_s$  de 120 mm de largo y 13 mm de ancho, cuyo espesor nominal fue de 2,1 mm. Los ensayos se realizaron a una velocidad de desplazamiento de travesa de  $0,2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  en dirección paralela a las capas orientadas a  $0^\circ$ , a temperatura ambiente ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Para poder observar durante el ensayo la aparición de microfisuras, fue necesario pulir una de las caras de las probetas. El procedimiento consistió en lijar manualmente en una pulidora metalográfica con diferentes tamaños de grano, iniciando en 200 hasta llegar a 2000. La terminación final se realizó por medio de pulido con paño textil y alúmina de grano 1 micrón.

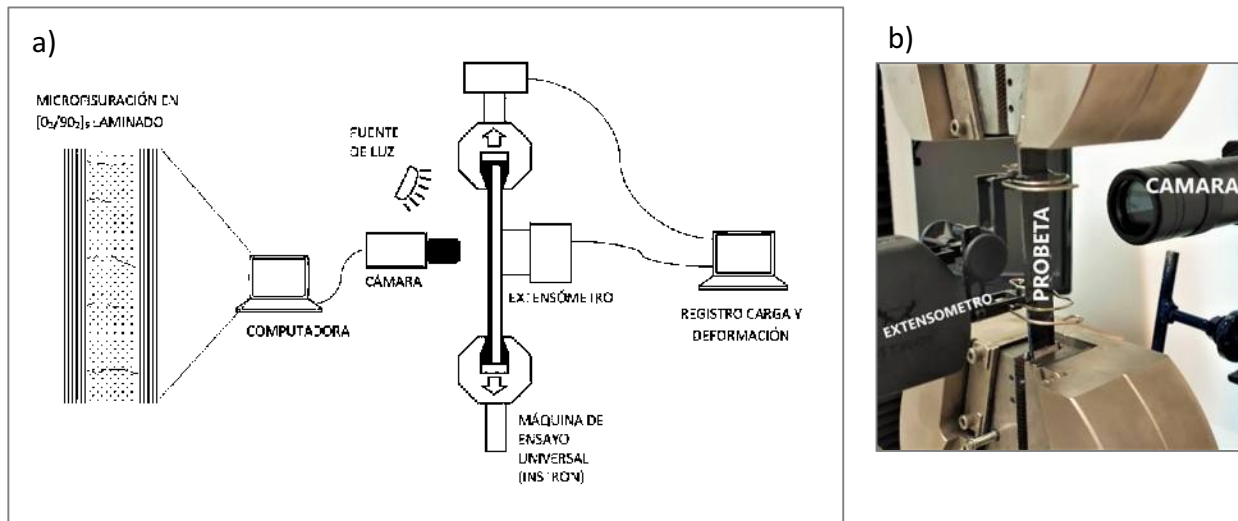


Figura 3.3. Ensayo de microfisuración con el método de microscopía óptica *in situ*: a) esquema de la configuración, b) detalle del montaje

Por cada intervalo de carga, se realizó una inspección que se registró con un video recorriendo la longitud de la probeta utilizando una lente macro unida a una cámara con un sensor CCD (Figura 3.3). El proceso se detuvo debido a la falta de resistencia de la probeta por presencia de delaminación o por rotura. Del video se extrajeron imágenes correspondientes a distintas regiones y tiempos, y se cuantificaron las microfisuras. Finalmente se calculó la densidad de microfisuración en la capa central (90°), como la relación entre el número de microfisuras y la longitud de observación (longitud de la probeta) para diferentes valores de tensión aplicada. Se ensayaron 5 probetas por cada formulación estudiada. En la Figura 3.4 se observa una microfisura típica en una vista transversal de la probeta.

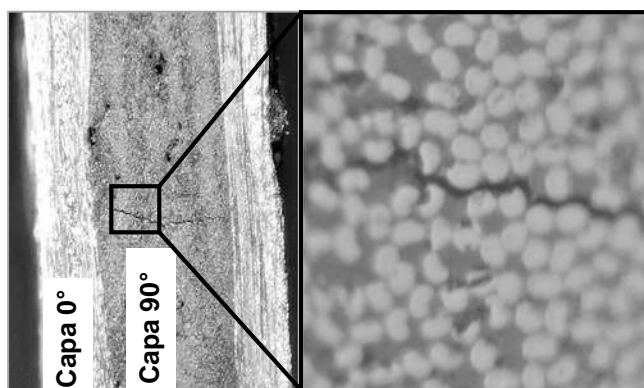


Figura 3.4. Vista de una microfisura en un laminado  $[0_2/90_2]_s$

### 3.3.1 Técnica de emisión acústica

Se seleccionó el sistema  $An$  para implementar la técnica de EA ya que fueron los laminados que se procesaron en último lugar cuando la implementación de la técnica visual ya se encontraba consolidada. El proceso de microfisuración se evaluó registrando de manera simultánea la actividad de EA y la información visual. Es decir que, durante los ensayos de microfisuración detallados anteriormente, se adosó sobre una de las caras de la probeta un sensor acústico VN Modelo GPW. Dicho sensor se sujetó con bandas elásticas utilizando una cantidad suficiente de agente de acoplamiento acústico (Figura 3.5).

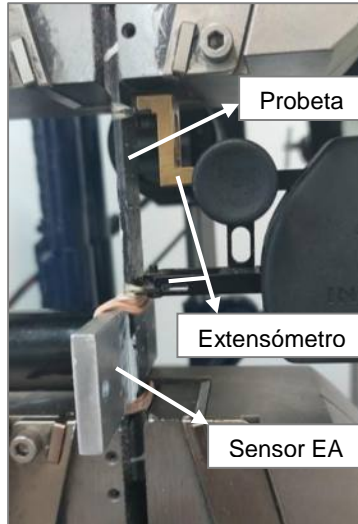


Figura 3.5. Configuración del ensayo de microfisuración con emisión acústica.

El sistema de adquisición de datos incluyó una unidad de adquisición VN525 que se controló a través del software VNCapture (Figura 3.6). El nivel de umbral seleccionado fue de 2dB, mientras que la ganancia del amplificador principal se configuró en 40dB. El acoplamiento de la EA se calibró antes de cada medición con el ensayo de rotura de lápiz de grafito de acuerdo a la norma ASTM E 1106.



Figura 3.6. Interfaz del software VNCapture utilizado para controlar el sistema VN525

### 3.4 Densidad de microfisuración

En la Figura 3.7 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas experimentales de tensión aplicada en función de la densidad de microfisuración para el sistema *An*. Se presentan los datos de las cinco probetas ensayadas del sistema, que fueron obtenidas por la técnica de conteo visual.

La aparición de todas las microfisuras no ocurre en simultáneo, sino que cada microfisura requiere de un incremento de carga. Esto se debe a que, las propiedades de falla en dirección transversal de la capa, no son las mismas si nos movemos a lo largo de toda la probeta. A baja carga solo se generan algunas microfisuras que nuclean en unos pocos lugares donde hay defectos o concentradores locales de tensiones [21], [22]. Luego, la velocidad de microfisuración aumenta cuando se incrementa la carga. En parte porque se alcanzan valores de carga a partir del cual el material tiene mayores probabilidades de falla y, a su vez, existen muchas posiciones con las mismas propiedades de falla, de acuerdo a la distribución de Weibull.

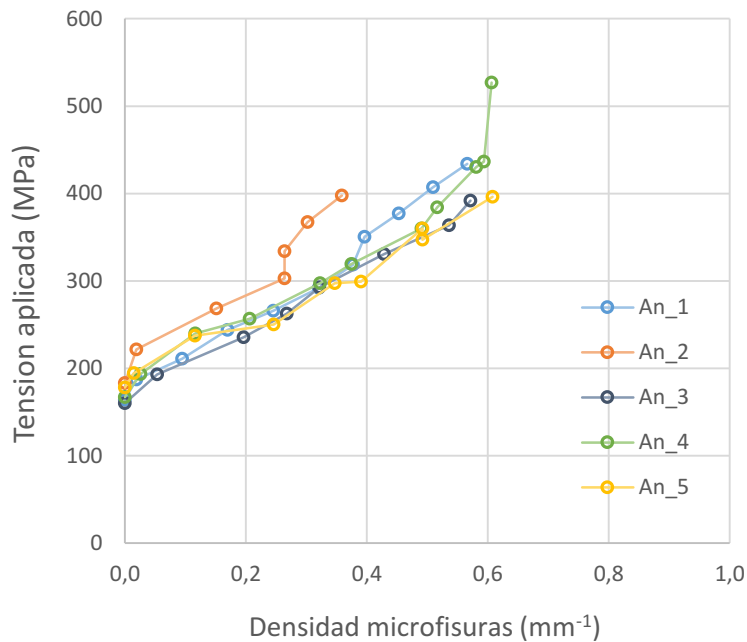


Figura 3.7. Curvas de densidad de microfisuración en función de la tensión aplicada para las probetas del sistema *An*.

Finalmente, luego de la generación de múltiples eventos, la microfisuración debería hacerse más lenta considerando que se reducen las posiciones con nivel de tensión alto necesario para la falla. A su vez, a medida que la densidad de microfisuras se eleva, la distancia entre las mismas se reduce lo que no permite la recuperación de la distribución de tensiones para provocar nuevas microfisuras. Este efecto, sumado a los pocos lugares débiles disponibles, debería provocar que el fenómeno de microfisuración se retraiga y eventualmente cese. Sin embargo, si se recuerda la condición de saturación que indica que el espaciado entre microfisuras debe ser igual al espesor de la capa  $90^\circ$  ( $2l = t_k$ ), para esta geometría no se registra dicho estado. Para lo mismo, debería alcanzarse una densidad de microfisuras de  $1 \text{ mm}^{-1}$  ya que el espesor de la capa  $90^\circ$  es  $t_k=1 \text{ mm}$ . De todas maneras, aparecen zonas donde la distribución de microfisuras coincide con una alta densidad, registrándose microfisuras curvas, propio de la interacción entre las mismas (Figura 3.8). Asimismo se observan eventos de delaminación aún durante la formación de microfisuras (Figura 3.9), pudiendo ser el factor que evita el estado de saturación al no dejar recuperar el nivel de tensiones [21]. En consecuencia, los ensayos culminan por presencia de delaminación y rotura de fibras, o algún problema propio del ensayo de tracción como el despegue de los suplementos (*tabs*) utilizados en los extremos de la probeta para asegurar el agarre entre mordazas.

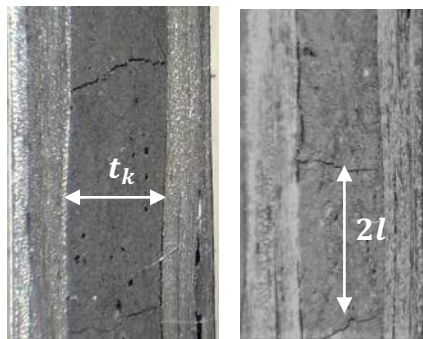


Figura 3.8. Zonas con alta densidad de microfisuras. Interacción de microfisuras  $2l < 4.t_k$



*Figura 3.9. Presencia de delaminación entre dos microfisuras*

### 3.4.1 Comparación de técnicas visual y emisión acústica

Se seleccionó el sistema laminado *An* para realizar los ensayos de microfisuración con EA. El registro se realizó en simultáneo con la inspección visual para poder determinar el grado de acuerdo entre ambas técnicas.

Se observó una correlación en la tendencia de las curvas de eventos acumulados registrados con EA y la densidad de microfisuras realizada con el conteo visual, tal como se observa en la Figura 3.10 a. Por otra parte, en la Figura 3.10 b, se puede observar que la actividad de las emisiones es mayor a partir del momento en que se detectan visualmente las microfisuras. Con esta información, se determinó el número de cuentas a partir del cual cada pico se asocia al daño de una microfisura [20], [21]. Es decir que, se filtraron los eventos con cuentas mayores a 150, y cada uno de ellos se lo consideró como la formación de una nueva microfisura. En la Figura 3.11 se muestran las curvas de densidad de microfisuración obtenidas por ambos métodos: visual y EA. Se obtuvo un resultado similar para el resto de las probetas, al realizar el filtrado para el mismo valor de cuentas. Esto es factible si se considera que la amplitud y la frecuencia son similares para el mismo micro-mecanismo de daño; en este caso, la microfisuración de la matriz.

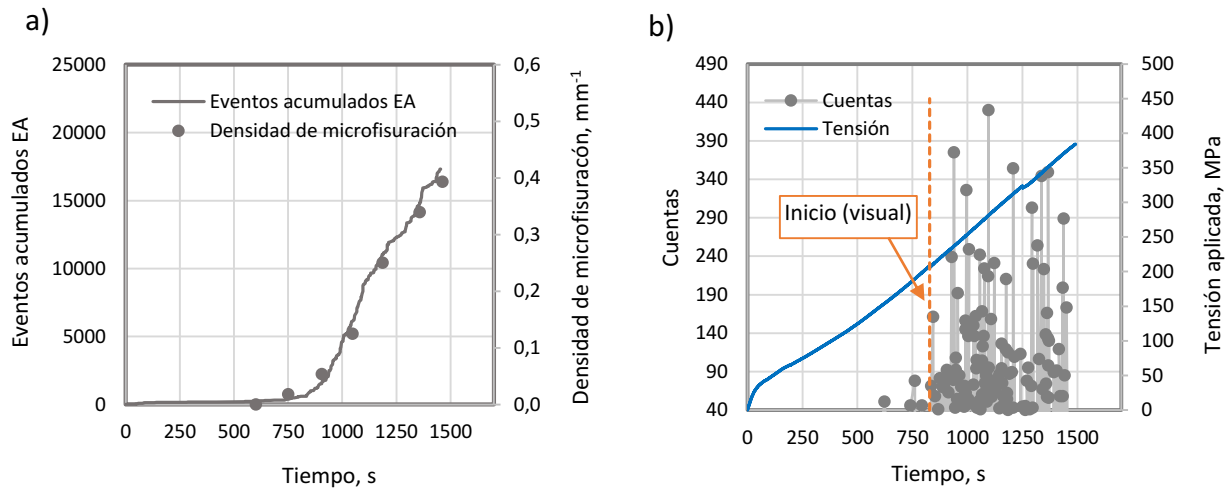


Figura 3.10. a) Correlación de eventos detectados y densidad de microfisuras, b) relación entre inicio visual de microfisuración y señales de emisión acústica

Para densidades de microfisuración bajas, menores a  $0,3 \text{ mm}^{-1}$ , la correspondencia de las curvas es muy buena. Luego, para altas densidad de microfisuración, se observa que la técnica de EA registra más eventos que los que se detectan visualmente como microfisuras. Esto puede deberse a que para esos niveles de tensiones ocurren mecanismos de fisuras secundarios tales como delaminación y fisuras cortas [53]. A pesar de esta discrepancia en la zona de altas densidades de microfisuración, el valor de tensión que da inicio al fenómeno de microfisuración, se logra reproducir satisfactoriamente.

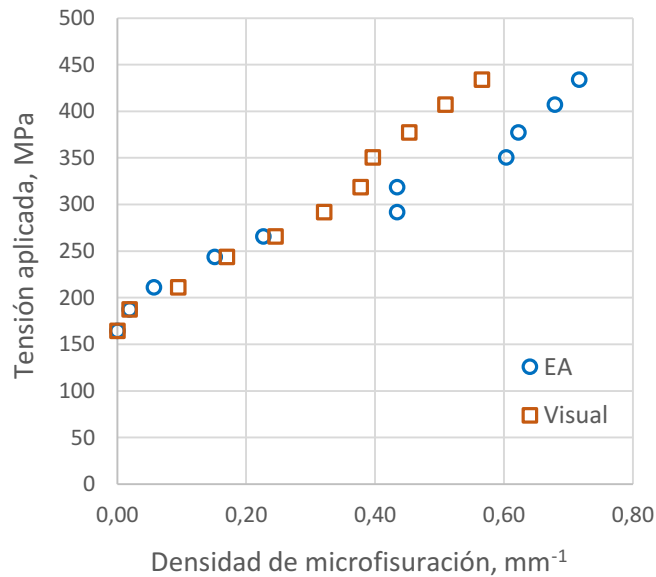


Figura 3.11. Curvas densidad de microfisuración obtenidas por emisión acústica y por inspección visual

### 3.5 Conclusiones parciales

Se implementó una técnica eficaz y repetitiva para medir el incremento en la densidad de microfisuración al aumentar la carga en probetas de materiales compuestos biaxiales. A su vez, se utilizó la técnica de EA como alternativa para el registro del fenómeno de microfisuración. Así, empleando la EA se lograron reproducir las curvas de densidad de microfisuración sin tener que realizar un conteo manual de las microfisuras para cada nivel de tensión. De esta forma se redujo notoriamente el tiempo de post-procesamiento de los ensayos.

El valor umbral de falla por microfisuración obtenido por ambas técnicas fue similar. Para densidades de microfisuras mayores a  $0,3 \text{ mm}^{-1}$ , la EA detectó más eventos ya que registra todos los modos de falla presentes en el laminado, y los mismos se manifiestan a niveles de carga superiores a los de la microfisuración.

Se puede concluir que la técnica de EA puede ser empleada para detectar el inicio de la falla por microfisuración de la matriz en componentes a plena escala, como principal ventaja frente a la técnica visual. Previamente deberán ser ajustados los parámetros de la técnica de EA de acuerdo a la configuración de la estructura bajo sollicitación.



# Capítulo 4. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES DE LA RESINA

---

En esta sección de la tesis se evalúa la resistencia a la microfisuración de materiales compuestos laminados con distintas formulaciones químicas de la matriz epoxi. Se busca relacionar el comportamiento de los materiales compuestos con las propiedades de las matrices. Se analizan los parámetros que inducen diferentes niveles de tensiones residuales y las propiedades mecánicas de la matriz.

## 4.1 Introducción

### 4.1.1 Antecedentes

Las primeras investigaciones en el campo de la microfisuración de la matriz en materiales compuestos laminados, están relacionadas con modelos basados en micromecánica [22], [25], [68] y modelos de daño continuo [69], [70]. La mayoría de estos, sin embargo, emplean una aproximación teórica que no contempla la complejidad real de los materiales compuestos reforzados con fibras y fallan al momento de predecir el comportamiento mecánico de laminados reales en solicitaciones de servicio.

Si bien existen estudios que analizan la influencia de parámetros geométricos de los laminados como la secuencia de apilamiento y el espesor de capa [52], [71], [72] en la resistencia a la microfisuración, no hay muchos trabajos referidos al efecto de las propiedades de la matriz. Se puede destacar el trabajo de Talreja y col. [73] en donde se presenta la posibilidad de incorporar la tenacidad a la fractura de la matriz en el conjunto de ecuaciones que cuantifican el daño y su efecto sobre la rigidez del laminado, mientras que los modelos micromecánicos asumen un comportamiento lineal elástico a nivel de capa y por ende, la reducción de la rigidez no contempla el efecto del desplazamiento de las superficies de las fisuras.

Algunos estudios sugieren que la tenacidad a la fractura de la matriz ( $K_{IC}$ ) puede mejorarse por dispersión de nanopartículas, lo cual genera un retraso en la microfisuración [74]. Por su parte, Hashin [26] propuso un criterio de fractura más completo que incluye la liberación de energía requerida para la formación de una nueva superficie en un cuerpo, como consecuencia de una carga tanto mecánica como térmica. Esto refiere a la presencia de un campo inicial de tensión residual. Además, McCartney [75] contribuyó al conocimiento sobre el tema con una

metodología que predice la microfisuración transversal para una carga biaxial aún en presencia de tensiones residuales térmicas. Varna [59] generalizó su modelo para laminados con capas cruzadas y sistemas no-balanceados, incluyendo coeficientes de expansión térmica medidos por medio de deformaciones térmicas residuales registradas por espectroscopía láser Raman.

Los resultados experimentales que se encuentran en la literatura permiten inferir que las tensiones residuales juegan un rol importante en el fenómeno de microfisuración y, por lo tanto, lo mismo ocurre con las variables que afectan dicho parámetro, como el coeficiente de expansión térmica, la temperatura de tensión libre (asociada a la  $T_g$ ), la contracción por curado, entre otras [76], [77], se relacionan indirectamente con la formación y propagación de las microfisuras. Yokozeki y col. [78] consideraron que tanto la tensión térmica residual en la capa con fibras orientadas perpendicularmente a la dirección de sollicitación (capa  $90^\circ$ ) como la tenacidad a la fractura asociada con la matriz, son las dos razones principales que aportan al retraso en la formación de microfisuras.

La resistencia a la microfisuración de los PRFC, parece estar determinada en gran medida por el comportamiento de la matriz y por el nivel de tensión residual presente en el laminado. Es por esto que resulta sumamente importante la evaluación de las propiedades mecánicas de la matriz así como también de los parámetros que inducen tensiones residuales.

#### 4.1.2 Origen de las tensiones residuales

Las tensiones residuales en un compuesto laminado se generan debido a la formación de deformaciones libres (es decir, la deformación en ausencia de tensión aplicada) y, el desajuste de estas entre los diferentes componentes del material [79]. Para el caso de los PRFC, se consideran tres categorías de tensiones residuales, de acuerdo a su alcance: nivel micro (escala matriz-fibra), nivel capa y nivel laminado [80]. La magnitud de estas tensiones depende de varios factores que incluyen anisotropía del material compuesto laminado, fracción volumétrica de refuerzo y los CET de los elementos constituyentes, así como orientación de capas, carga, ciclo de procesamiento, y química de curado de la matriz [81].

Las tensiones localizadas en la matriz reducen la capacidad de soportar carga del material. A pesar de que el nivel de tensiones residuales suele ser despreciable en comparación a la resistencia de las fibras, pueden ser suficientemente elevadas para inducir microfisuración en el material incluso durante el enfriamiento desde la temperatura de procesamiento [82]. Es por esto que se encuentran diversos estudios tendientes a optimizar el ciclo de procesamiento, en orden de minimizar las tensiones residuales en sistemas de materiales con matrices termorrígidas [83]–[87]. Sin embargo, las tensiones residuales generadas durante el procesamiento son inevitables; por lo tanto, lograr entender cómo se generan puede facilitar su reducción.


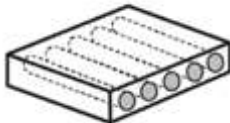
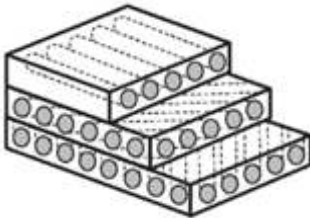
Las tensiones residuales en un compuesto laminado son generadas durante el proceso de curado como resultado de la contracción química del curado de la resina y la contracción térmica por enfriamiento del sistema fibra-matriz. Por un lado, las tensiones de contracción ocurren durante el primer paso en el proceso de curado (si consideramos curado isotérmico), cuando las resinas cambian su volumen por la polimerización. Además, durante los procesos de gelación y vitrificación, aumenta la rigidez de las resinas termorrígidas, mientras que las fibras permanecen inalteradas. Por otra parte, las tensiones térmicas de enfriamiento surgen por la diferencia entre el CET de la fibra y de la matriz. Durante el enfriamiento, ambos constituyentes contraen en diferente magnitud y se restringe la deformación de la matriz como consecuencia de estar adherida a la fibra [88]. La magnitud de estas tensiones dependerá de las propiedades de la fibra y del sistema de resina, lo cual incluye propiedades como el CET, el módulo de Poisson y el módulo elástico. Pero también, las tensiones residuales térmicas están asociadas a la diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre la temperatura de curado (asociada con la  $T_g$ ) y la temperatura ambiente.

En la Tabla 4.1 se muestra, a modo de resumen, los diferentes parámetros que afectan en la formación de tensiones residuales de acuerdo a los diferentes niveles de alcance.

El propósito de esta parte del trabajo es investigar de manera sistemática y por medio de ensayos experimentales, el impacto de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de la matriz sobre el comportamiento a la microfisuración de los compuestos laminados epoxi-fibras de

carbono. Para alcanzar este objetivo, se prepararon diferentes formulaciones de resina para inducir un rango de propiedades, incluyendo distintos niveles de tensiones residuales (contracción por curado, CET,  $T_g$ ), tenacidad a la fractura y resistencia de la matriz.

Tabla 4.1 Parámetros que afectan las tensiones residuales según el tipo de nivel

Nivel de tensión residual	Parámetros
<p>Micro</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propiedades de la matriz y de la fibra (CET, contracción por cambio de fase, % volumétrica)</li> <li>• Ciclo de temperatura durante el procesamiento</li> </ul>
<p>Capa</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comportamiento anisotrópico del CET longitudinal y transversal</li> </ul>
<p>Laminado</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diferencia de tensiones entre capas por variación en las contracciones</li> <li>• Secuencia de apilamiento</li> <li>• Espesor del laminado</li> </ul>

## 4.2 Formulaciones seleccionadas

Para una misma resina epoxi, se seleccionaron diferentes agentes de curados para generar variaciones en la regularidad y entrecruzamiento de la red. Se utilizó una amina alifática, un anhídrido y una amina cicloalifática. Para este último endurecedor se formularon dos sistemas: con y sin diluyente reactivo. El diluyente participa de la reacción de entrecruzamiento aportando más segmentos largos a la red, de manera que baja la viscosidad antes del curado y disminuye la  $T_g$  del sistema (y por lo tanto la temperatura a la que debe llevarse el polímero para que alcance conversión completa). De esta forma se generaron formulaciones con distintos niveles de contracción por enfriamiento desde la temperatura de curado hasta temperatura ambiente. Las

fibras de carbono fueron las mismas en todos los sistemas, con lo cual los diferentes niveles de tensiones residuales solo están relacionados con la matriz epoxi. Los sistemas que emplean endurecedores de amina alifática se formularon con 5% de diluyente para seguir recomendaciones de uso que provienen de desarrollos anteriores del grupo de trabajo.

Del total de materiales listados en la Tabla 2.3, se evaluaron las formulaciones que se listan en la Tabla 4.2.

*Tabla 4.2. Composición química de los sistemas epoxi*

ID Sistema	Endurecedor	Diluyente
<i>Am_A</i>	Amino cicloalifática	0
<i>Am_B</i>		20
<i>Jef_ONT</i>	Amino alifática	5
<i>An</i>	Anhidrido	-

### 4.3 Propiedades termo-mecánicas de las resinas epoxi

En la Tabla 4.3 se muestran las propiedades obtenidas experimentalmente para los diferentes sistemas que afectan el nivel de tensión residual de los laminados que conforman.

*Tabla 4.3. Propiedades físico-químicas de los sistemas epoxi*

ID Sistema	T <sub>g</sub> [°C]	CET x10 <sup>-5</sup> [°C <sup>-1</sup> ]	Contracción por curado [%]
<i>Am_A</i>	153	7,21	3,76
<i>Am_B</i>	90	8,15	3,48
<i>Jef_ONT</i>	82	7,60	4,84
<i>An</i>	126	5,65	5,39 <sup>Ref [89]</sup>

A pesar de que los sistemas *Am\_A* y *Am\_B* fueron preparados con el mismo agente de curado, el *Am\_B* presenta menor T<sub>g</sub> y mayor CET debido a la adición de diluyente reactivo en la

mezcla. Generalmente, la disminución en la  $T_g$  puede atribuirse a una reducción en el valor de densidad de entrecruzamientos, lo cual disminuye a su vez la rigidez del material [90], [91]. La adición del diluyente también causa mayor movilidad en los segmentos de la matriz ocupando un volumen efectivo mayor y, consecuentemente, se genera un aumento en el CET de la matriz [50]. Ambas formulaciones presentan prácticamente el mismo valor de contracción por curado.

El sistema *Jef\_ONT* resultó con la menor  $T_g$  y mayor contracción por curado, mientras que el sistema *An* mostró tener el valor más bajo de CET y relativamente alta  $T_g$ . La estructura aromática del anhídrido puede restringir la movilidad de las redes de epoxi e incrementar de esta forma la  $T_g$  [91].

Con respecto a las propiedades mecánicas, en la Tabla 4.4 se muestran los resultados de los ensayos de tracción y en la Figura 4.1, los valores de la tenacidad a la fractura de las matrices epoxi analizadas en esta sección.

Tabla 4.4. Propiedades mecánicas de las matrices epoxi

ID Sistema	Modulo elástico [GPa]	Resistencia a la tracción [MPa]
<i>Am_A</i>	2,73 ± 0,03	86,49 ± 2,12
<i>Am_B</i>	2,59 ± 0,10	71,96 ± 3,13
<i>Jef_ONT</i>	2,73 ± 0,06	60,77 ± 1,00
<i>An</i>	3,40 ± 0,02	91,00 ± 0,11

El valor de tenacidad a la fractura  $K_{IC}$  aumentó ligeramente luego de la incorporación del diluyente reactivo (*Am\_B*). El mayor entrecruzamiento del sistema *Am\_A*, puede ser la causa de la menor tenacidad debido a la disminución del volumen de la zona plástica en la punta de la fisura [92]. Por otra parte, el módulo elástico y la resistencia a la tracción disminuyen con la incorporación del diluyente reactivo. Como en la mayoría de las resinas, la mejora en la tenacidad está generalmente acompañado de la disminución de la resistencia ya que se disputan mecanismos contrapuestos [91].

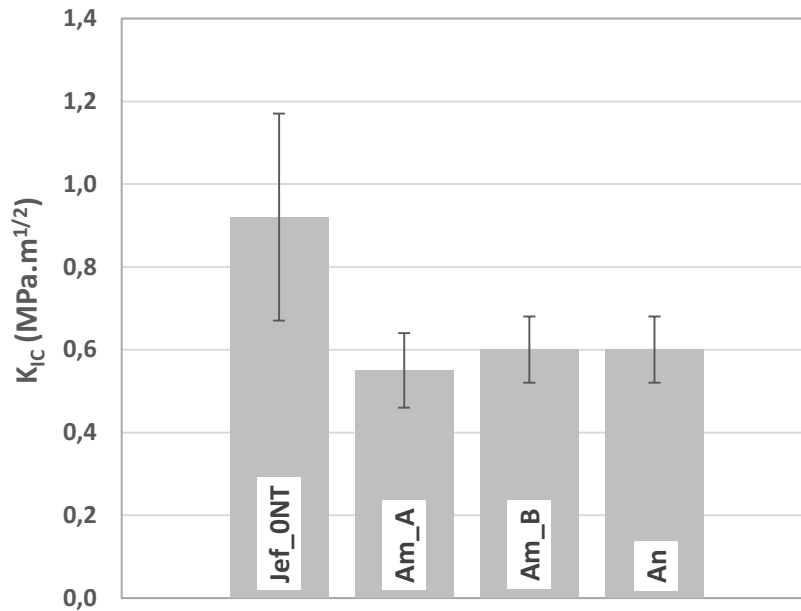


Figura 4.1. Tenacidad a la fractura  $K_{IC}$  de las matrices epoxi

El sistema *An* presenta un nivel de entrecruzamiento relativamente alto y cierta rigidez en su estructura, lo cual se puede relacionar con su baja resistencia a la fractura [92], que se evidencia por la prácticamente nula deformación luego de fluencia (Figura 4.2). Esto da como resultado elevados valores de resistencia a la tracción y módulo elástico. Para el sistema *Jef\_ONT*, la mayor flexibilidad de la estructura puede ser considerada la razón por la que posee un módulo inferior y un elevado valor de tenacidad a la fractura.

#### 4.4 Resistencia a la microfisuración

Se ensayaron los laminados [0<sub>2</sub>/90<sub>2</sub>]<sub>s</sub> de los cuatro sistemas seleccionados y, por medio del conteo visual, se generaron las curvas de densidad de microfisuración como función de la carga aplicada en la probeta. Se analizaron los resultados para tratar de aislar el efecto de las tensiones residuales, la tenacidad a la fractura y la resistencia mecánica de las resinas, tomando sistemas en los que cambiaba alguna de las variables pero el resto se mantenía relativamente constante.



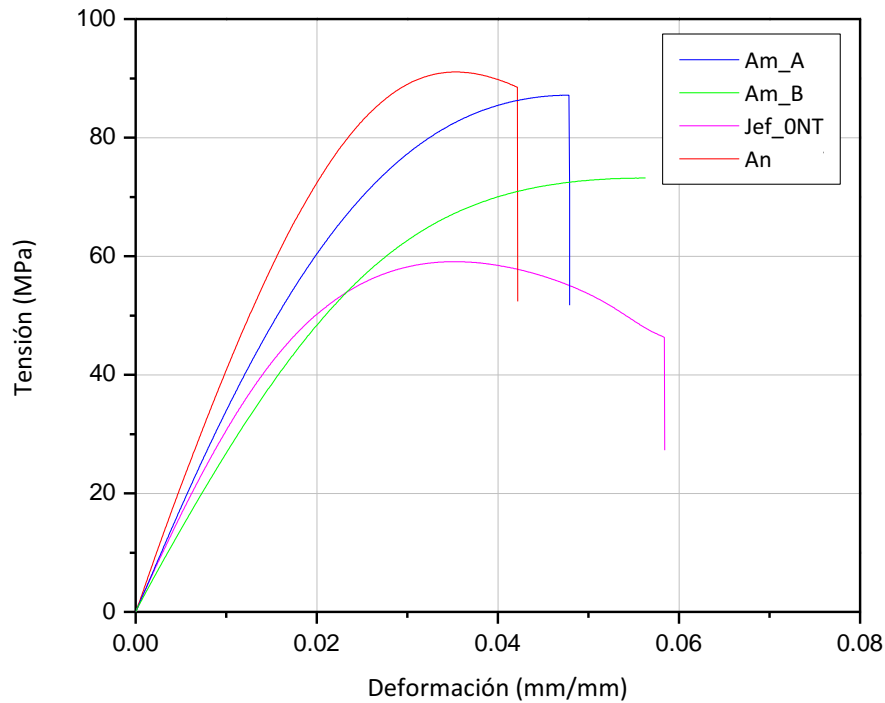


Figura 4.2. Curvas tensión-deformación de los ensayos de tracción de las matrices epoxi

#### 4.4.1 Efecto del nivel de las tensiones residuales

La diferencia en el nivel de tensiones residuales térmicas provocadas en cada laminado se considera asociada principalmente a la variación existente entre los parámetros  $T_g$  y CET de las matrices, ya que las fibras de carbono son siempre las mismas. Ambas propiedades contribuyen en el desarrollo de las tensiones residuales durante la etapa de enfriamiento del proceso de conformado. Los ciclos de curado incluyen una temperatura de mantenimiento antes de realizar el enfriamiento, en pos de lograr un grado de curado correcto. Hacia el final del ciclo de mantenimiento, el sistema ha adquirido su rigidez definitiva. Entonces, durante el enfriamiento la diferencia de los CET entre la resina y las fibras genera una diferencia en las deformaciones libres (siendo el CET de la resina epoxi dos órdenes de magnitud mayor que el CET de las fibras de carbono) [93]. En consecuencia, el nivel de tensiones residuales en el compuesto laminado se eleva sustancialmente. Se generan tensiones de compresión a lo largo de la fibra, y de tracción

en la matriz en dirección de la fibra [94]. Lógicamente, las tensiones residuales aumentan a medida que la temperatura de curado se aleja de la temperatura ambiente [95].

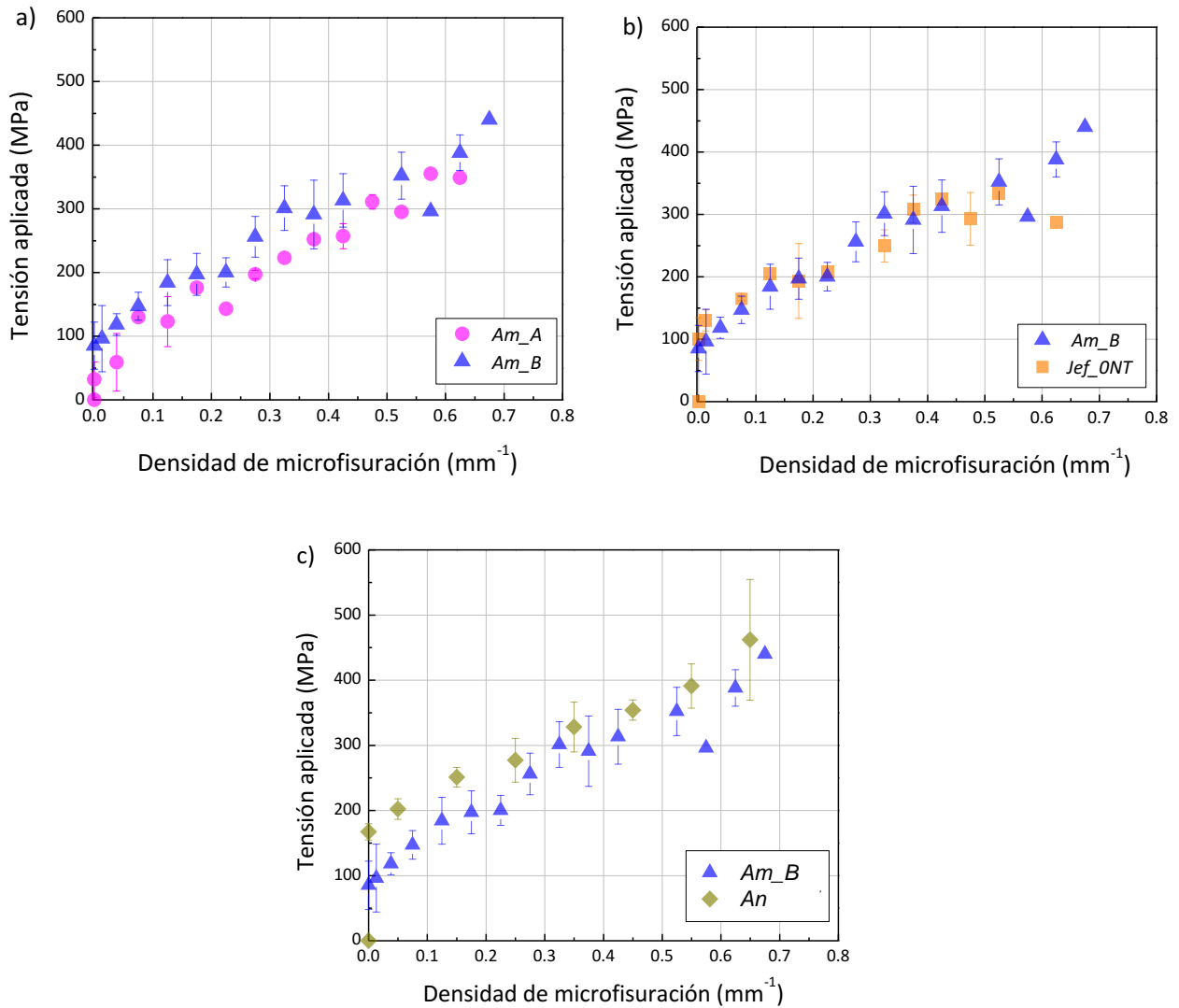


Figura 4.3. Curvas de densidad de microfisuración a) tensión residual: alta (*Am\_A*) y baja (*Am\_B*), b) tenacidad a la fractura: alta (*Jef\_ONT*) y baja (*Am\_B*), y c) resistencia a la tracción de la matriz: alta (*An*) y baja (*Am\_B*)

Para evaluar el efecto de las tensiones residuales, se pueden comparar entonces los sistemas *Am\_A* y *Am\_B*, ya que mantienen el resto de las propiedades relativamente similares, con importantes diferencias en la  $T_g$  y el CET. En la Figura 4.3.a) se muestran las curvas de densidad de microfisuración para los laminados curados con la amina cicloalifática *Am*. Para el

sistema *Am\_B* el umbral de tensión necesario para iniciar el fenómeno de microfisuración fue considerablemente mayor (Tabla 4.5). Es más, se observó una microfisuración casi espontánea para el sistema *Am\_A*; es decir, a muy baja carga. Para el caso del sistema *Am\_A*, la temperatura de mantenimiento durante el curado fue 50°C mayor en comparación con la temperatura del sistema *Am\_B*, dado que los valores de  $T_g$  corresponden a 153°C y 90°C, respectivamente. Por lo tanto, como se expuso anteriormente, el sistema *Am\_A* presenta mayor nivel de tensiones residuales, ya que se requiere un  $\Delta T$  también mayor para alcanzar curado completo (diferencia de temperatura entre procesamiento y ensayo). Por su parte, la diferencia de los CET entre la matriz y las fibras es también responsable del desarrollo de tensiones residuales térmicas causando el correspondiente incremento de las microfisuras [1]. Es decir que, si se considerara el resto de los parámetros de la matriz iguales, un mayor CET de la matriz corresponde a un incremento en la densidad de microfisuras en la capa 90° del laminado. En este caso, si bien el CET del sistema *Am\_B* es levemente mayor que el del sistema *Am\_A*, no llega a compensar la diferencia en  $\Delta T$  de enfriamiento. A su vez, la mayor contracción por curado de *Am\_A* aporta también a que las tensiones residuales sean mayores en su caso.

Tabla 4.5. Tensión de inicio del fenómeno de microfisuración para cada sistema

ID Sistema	Tensión de inicio [MPa]
<i>Am_A</i>	32
<i>Am_B</i>	85
<i>Jef_ONT</i>	100
<i>An</i>	167

#### 4.4.2 Efecto de la tenacidad a la fractura

Para evaluar el efecto de la tenacidad a la fractura de las matrices sobre la resistencia a la microfisuración de los laminados que componen, se compararon los sistemas *Jef\_ONT* y *Am\_B* (Figura 4.3.b). El laminado conformado con la matriz *Jef\_ONT* presentó un leve incremento en la tensión de inicio de la microfisuración, pasando de 85 a 100 MPa. El resto de la curva se mantuvo

muy similar para ambos sistemas. La diferencia más relevante entre las propiedades de las matrices, radica en la tenacidad a la fractura siendo 0,92 y 0,60 MPa.m<sup>1/2</sup> para *Jef\_ONT* y *Am\_B* respectivamente, lo cual podría asumirse como la razón de la mejora. En contraposición, la contracción por curado del sistema *Jef\_ONT* (4.48%) fue algo mayor en comparación con el valor del *Am\_B* (3.48%), pudiendo generar mayores tensiones residuales. Estas tensiones residuales son el resultado de la discrepancia entre las deformaciones libres de la resina y la fibra luego de la gelación, sumado al desarrollo del módulo en la resina [93]. Sin embargo, la cantidad de contracción por curado luego de la gelación y de la vitrificación es generalmente baja, por lo tanto predominan los efectos térmicos [94]. Dado que los CET son similares, es de esperarse que las tensiones residuales desarrolladas en ambos sistemas sean equivalentes. Por su parte, la resistencia mecánica del sistema *Jef\_ONT* fue menor, con lo cual el beneficio de la mayor tenacidad de la fractura pudo verse opacado.

#### 4.4.3 Efecto de la resistencia a la tracción

En la Figura 4.3.c, se muestran las curvas de tensión aplicada en función de la densidad de microfisuración en los laminados con sistemas epoxi *Am\_B* y *An*. Se puede apreciar una diferencia significativa en el valor de tensión de inicio del fenómeno, entre 85 MPa para *Am\_B* y 167 MPa para *An*. Además, se destaca la necesidad de aplicar un mayor nivel de tensión para obtener la misma densidad de microfisuras. Por ejemplo, para obtener un 0,15 mm<sup>-1</sup> de densidad de microfisuras, se requieren 200 MPa y 250 MPa para el sistema *Am\_B* y *An* respectivamente. Para densidades de microfisuras mayores a 0,3 mm<sup>-1</sup>, el comportamiento de ambos sistemas se mantiene prácticamente igual. La elección de esos sistemas para evaluar el efecto de la resistencia se debe a que ambos sistemas tienen el mismo valor de tenacidad a la fractura y los parámetros que influyen en las tensiones residuales se contraponen, por lo que no se espera que haya diferencias importantes en dicha variable. Por lo tanto, la diferencia en la resistencia a la microfisuración puede deberse a que la resistencia mecánica y módulo elástico del sistema epoxi *An* fueron notablemente superiores con respecto a los valores reportados para el sistema *Am\_B*, lo cual está de acuerdo con lo reportado en otros trabajos[50].

Se representó, de manera esquemática pero respetando los valores experimentales obtenidos, la evolución del fenómeno de microfisuración para los diferentes sistemas en distintos niveles de carga (Figura 4.4). Así, queda fácilmente reconocible que el sistema *An* fue el que presentó mayor resistencia a la microfisuración. Este se explica entendiendo que la resistencia a la tracción y el módulo elástico juegan un rol fundamental en la resistencia a la microfisuración, elevando el umbral para el inicio del fenómeno.

De lo expuesto anteriormente, queda en evidencia que las propiedades de la matriz tienen un efecto significativo sobre el comportamiento del laminado. En particular, la selección del agente de curado afectará la morfología final de la matriz polimérica y, por lo tanto, condicionará la respuesta a la microfisuración del material compuesto laminado.

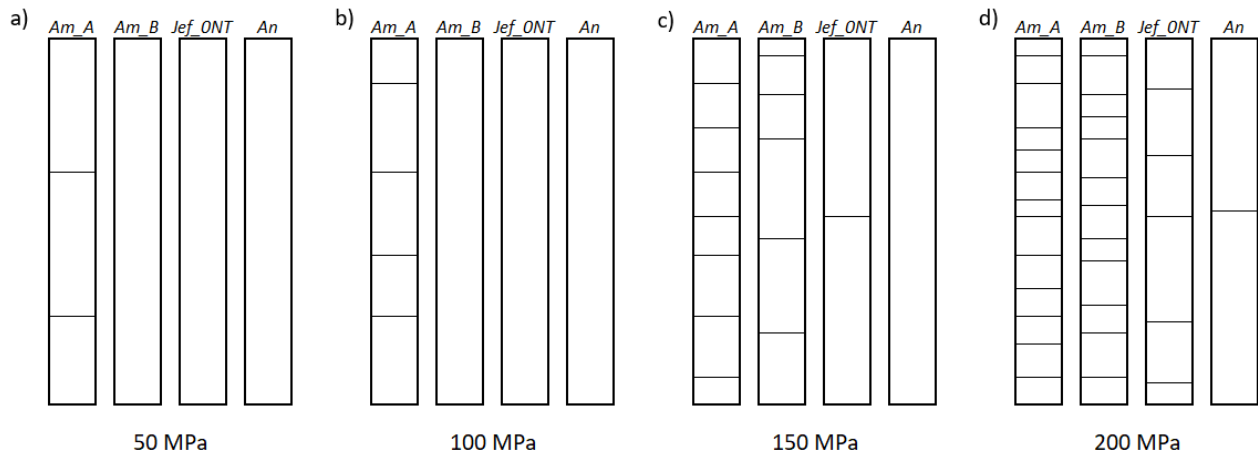


Figura 4.4. Representación esquemática de microfisuras en la capa 90° para diferentes niveles de carga:

a) 50 MPa, b) 100 MPa, c) 150 MPa, d) 200 MPa

## 4.5 Conclusiones parciales

Esta sección muestra que la selección del agente de curado y por lo tanto la flexibilidad de la cadena polimérica de la matriz tiene un impacto directo y significativo en la concentración de microfisuras presentes en el laminado que componen. La selección de la formulación de resina se debe basar entonces en proveer un balance entre resistencia y flexibilidad.

Se identificaron diversos mecanismos que actúan en simultáneo pero generan efectos contradictorios en la resistencia a la microfisuración, la cual está gobernada principalmente por

la resistencia y el módulo elástico de la matriz. Esto significa que, cuánto mayor sean estas propiedades, mayor será la resistencia a la microfisuración, como fue el caso del sistema *An*. Por su parte, el  $\Delta T$  (asociada a la  $T_g$  de la matriz) y el CET son los parámetros que afectan las tensiones residuales térmicas y por ende, disminuirlos tiene un impacto positivo en relación a evitar microfisuras. Sin embargo, las tensiones residuales generadas por la contracción por curado pueden despreciarse ya que son originadas cuando el módulo de la resina aún no está completamente desarrollado pudiendo relajarse en gran medida. Finalmente, el efecto de la tenacidad a la fractura no pudo evaluarse de manera independiente ya que el sistema que presentó elevados valores de tenacidad  $J_{ef\_ONT}$ , vio limitado su efecto por tener una resistencia relativamente baja.

## Capítulo 5. MICROFISURACIÓN EN SISTEMAS CON NANTUBOS DE HALLOYSITE

---

Como se demostró en el Capítulo 4, el inicio y el desarrollo del fenómeno de microfisuración en un material compuesto laminado está afectado directamente por las propiedades de la matriz. Existen diversos estudios que aseguran una mejora en la resistencia a la microfisuración al incrementar la tenacidad a la fractura de la matriz [73], [78]. Las resinas epoxi son relativamente frágiles, y por ende son consideradas susceptibles a la microfisuración [96], si bien poseen una elevada resistencia. Sin embargo, con los ensayos realizados anteriormente no se ha logrado evaluar el efecto por separado de dicha propiedad.

En esta parte del trabajo se pretende incrementar la tenacidad a la fractura de la matriz epoxi con el agregado de nanotubos de halloysite y estudiar el efecto sobre la resistencia a la microfisuración del material compuesto.

## 5.1 Introducción

Una de las alternativas para mejorar la tenacidad en matrices termorrígidas es la dispersión de partículas que activen diferentes mecanismos de incremento de tenacidad. La incorporación de partículas de goma, por ejemplo, confiere un aumento considerable en la tenacidad pero se sacrifican otras propiedades mecánicas como el módulo y la resistencia [97], [98]. Por otra parte, las nanofibras y nanopartículas se consideran aditivos superiores, ya que elevan la tenacidad a la fractura de la matriz sin perjudicar sus propiedades básicas [42], [96]. En estos casos, la efectividad del refuerzo se incrementa ya que presentan una relación área superficial-volumen muy alta por lo que se necesita menor cantidad de refuerzo para alcanzar el mismo efecto. Sin embargo, no siempre es sencillo reemplazar los refuerzos tradicionales ya que surgen desafíos asociados a la efectividad de las resinas epoxi reforzadas con nanopartículas. En el caso de que la interacción energética entre las nanopartículas y el refuerzo no sea favorable, la gran área superficial específica puede generar una barrera termodinámica para su correcta dispersión y distribución en la matriz polimérica [99]. La aglomeración de partículas en estos casos puede dejar sin efecto el refuerzo mecánico o incluso reducir las propiedades mecánicas de la resina reforzada en relación con el polímero puro [100]. Asimismo, es posible alcanzar umbrales de percolación a bajas concentraciones induciendo un incremento significativo de la viscosidad [99]. Esto puede representar un problema en el procesamiento mediante *filament winding*. En consecuencia, el



reemplazo de refuerzos tradicionales por nanopartículas aún no se ha generalizado en muchas aplicaciones y se continúa investigando activamente.

Las nanopartículas más estudiadas como refuerzo mecánico son posiblemente las relacionadas con materiales avanzados de carbón como los nanotubos de carbono (NTC) y grafeno, así como las nanopartículas que derivan de minerales de arcillas naturales (montmorillonita, sepiolita, paligorskita, caolinita, y halloysite [101]).

Para el caso de los polímeros reforzados con NTC y grafeno, se reportan resistencias muy elevadas (en el orden de 100 GPa [102], [103]) por lo que se consideran refuerzos promisorios para los polímeros. En particular, NTC se han considerado aditivos ideales por su excelente resistencia, baja densidad y, gran área superficial específica dada por su tamaño y su alta relación de aspecto. Esto significa que el área de interacción entre el refuerzo y el polímero es mucho mayor que la que se genera para la misma cantidad de carga en peso de un refuerzo tradicional. Así, se necesitan menores cantidades de refuerzo para alcanzar similares efectos. Por lo tanto, los compuestos de NTC-epoxi se han estudiado extensamente [104]–[107]. Sin embargo, su potencial no se ha alcanzado completamente ya que su química superficial los hace incompatibles con muchos solventes y polímeros. Asimismo, el uso de los NTC es difícil de justificar en muchas aplicaciones desde el punto de vista económico ya que son extremadamente caros [102] y potencialmente dañinos para la salud [108].

Por su parte, las arcillas presentan el beneficio de ser naturales y abundantes y, por lo tanto, más económicas. En general, son sólidos compuestos de capas alternadas de sílice unidos a otro óxido inorgánico ensamblados en forma de nanoplacas, fibras o tubos. En Argentina, los principales yacimientos de arcillas se encuentra en el sur (Río Negro, Chubut y Santa Cruz), en la provincia de Buenos Aires y Catamarca [109]. En particular, los nanotubos de halloysite (NTH) aparecen como una alternativa atractiva como aditivos para polímeros [39], [47], [110], [111]. Los NTH son arcillas con geometría tubular similares a los NTC pero mucho más económicos y más fáciles de dispersar en un polímero viscoso [41]. Su fórmula química es  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y se presentan con una estructura tubular formada por dos capas de caolinita enrolladas entre sí e hidratadas (Figura 5.1). Los grupos silanol (Si-OH), que son hidrofílicos, solo se encuentran en

concentraciones bajas respecto de otras arcillas. Es por esto que los NTH se consideran relativamente hidrofóbicos y se espera que la dispersión en polímeros sea factible sin necesidad de modificaciones superficiales. La incorporación de NTH en resinas epoxi se ha estudiado principalmente para mejorar la tenacidad a la fractura [40], [43], [44].

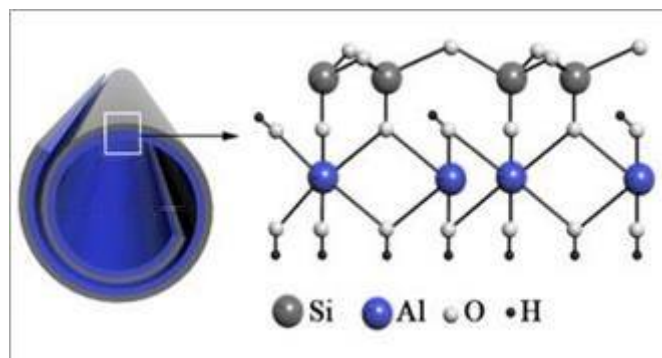


Figura 5.1. Estructura de nanotubos de halloysite.

La incorporación de fibras continuas a la matriz con refuerzos dificulta el análisis del comportamiento mecánico cuando además se incorporan nanopartículas, y se han encontrado algunas investigaciones con resultados dispares en relación a la resistencia a la microfisuración. Yokozeki y col. [78] observaron un incremento del 40% en la resistencia a la microfisuración de compuestos fibras de carbono-epoxi, al modificar la matriz con nanotubos de carbono. Este resultado fue atribuido a una disminución de las tensiones residuales y un aumento en la tenacidad de la matriz debido a la incorporación de las nanopartículas. Sin embargo, se ha logrado mejorar la tenacidad a la fractura de matrices epoxi modificadas con copolímeros orgánicos tri-bloque y nanoarcillas sin observar mejoras en la resistencia a la microfisuración del compuesto laminado [112].

En esta sección se propone estudiar el efecto de la incorporación de NTH a la resina epoxi sobre el fenómeno de microfisuración en laminados de material compuesto. Asimismo, se pretende evaluar el efecto de dicha incorporación sobre la procesabilidad de los materiales compuestos, considerando las restricciones propias del procesamiento por *filament winding*. Para esto se seleccionó el sistema epoxi/endurecedor *Jef*, al cual se le incorporó diferentes concentraciones de NTH (ver Tabla 2.3).

## 5.2 Morfología y distribución de los NTH

Los NTH se presentan en forma tubular con una alta relación de aspecto, con las siguientes dimensiones típicas: largo entre 1-3 micrones y diámetro externo entre 30-70 nanómetros [113].

En la Figura 5.2 se observa una imagen TEM con el detalle de su morfología.

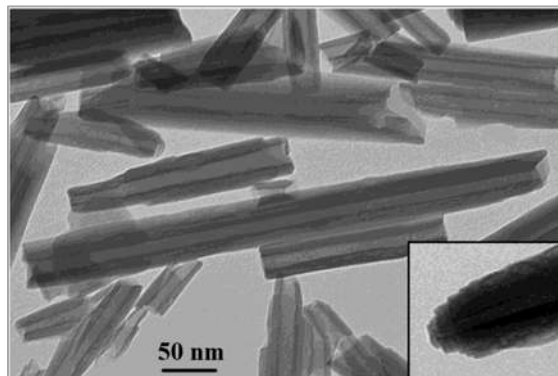


Figura 5.2. Micrografía TEM de NTH puros [114]

## 5.3 Mezclado de los NTH en la resina epoxi

La resina epoxi se considera un solvente moderado para los NTH [115], por lo tanto la mezcla no ocurre de manera espontánea bajo condiciones normales. Es por esto que se debe considerar la necesidad de realizar una modificación superficial del nanotubo, o utilizar técnicas de mezclado de alto corte para forzar la separación de las partículas. Dentro de las técnicas de mezclado de alto corte se encuentra el procesamiento con ultrasonido [42], [44], [116], [117] y el molino de bolas [43]. En esta tesis se decidió utilizar el ultrasonido como técnica de mezclado, por su sencillez y la disponibilidad del equipamiento. Asimismo, se espera una mejor efectividad debido a los altos esfuerzos de corte que se desarrollan, respecto de la mezcla mecánica [44].

El tratamiento de líquidos con ultrasonido provoca zonas de alta y baja presión en el fluido.[118] Durante los ciclos de baja presión, se forman burbujas que seguidamente colapsan durante los ciclos de alta presión. El colapso de estas burbujas genera un incremento local de temperatura, presión y fuerzas de corte, lo que permite una mezcla efectiva en la nanoescala [118]. El ultrasonido puede ser realizado en una mezcla con solvente como la acetona para reducir la viscosidad [119], o en una mezcla sin diluir confiando en la reducción de la viscosidad por el incremento de temperatura debido al corte generado durante procesamiento [44].

### 5.3.1 Dispersión de los NTH en la matriz epoxi

En la Figura 5.3 se muestran las micrografías obtenidas por TEM de la matriz epoxi-NTH para los sistemas *Jef*. La Figura 5.3.a) *Jef\_5NT\** corresponde al sistema tratado con acetona previo a la mezcla en ultrasonido.

Como se puede ver, los NTH se dispersaron en la matriz epoxi en forma de aglomerados de diferentes tamaños. En el caso del sistema tratado con acetona, se observa una mejora en la dispersión, con presencia de NTH individuales en algunas zonas. Aunque los aglomerados de NTH no fueron de escala nanométrica, al realizar una inspección con más detalle, se observa que la resina penetró dentro de los aglomerados formando zonas ricas en NTH (Figura 5.4). Este fenómeno se ha identificado en otros estudios [40], [41], [120], [121] donde proponen diferentes alternativas para mejorar la dispersión. Las estrategias presentadas para lograr dispersar de manera individual los NTH incluyen el molino de tres bolas [122], [123] y la modificación superficial de las partículas [117], [124]–[126]. En estos trabajos, asocian la adecuada dispersión de los NTH con la mejora en las propiedades mecánicas de la resina. Sin embargo, en el caso del tratamiento superficial de las partículas, el aumento de las propiedades puede deberse tanto a una mejora en la dispersión de los NTH como a una adhesión superior entre las dos fases debido a la modificación superficial [119]. En un trabajo previo del grupo, se evidencia que las propiedades mecánicas se mantienen constantes incluso habiendo mejorado la dispersión [127].

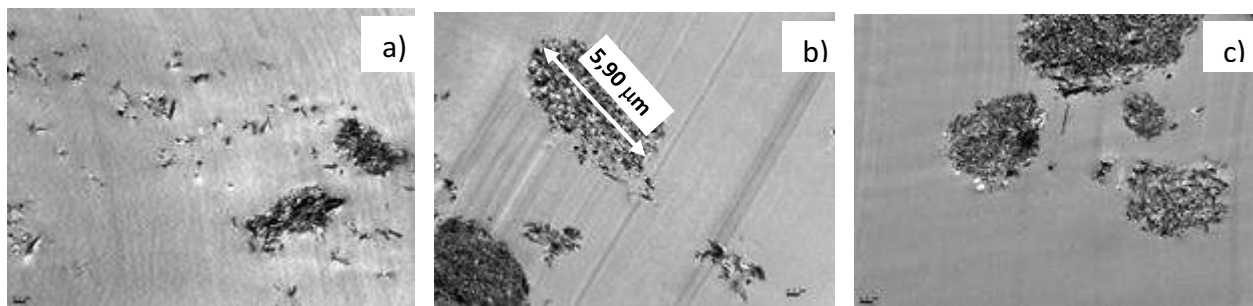


Figura 5.3. Micrografías TEM 10000x: distribución de los NTH en epoxi a) *Jef\_5NT\** ; b) *Jef\_5NT* ; c) *Jef\_10NT*

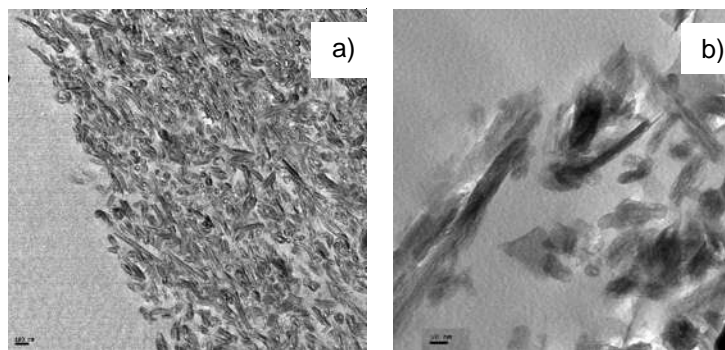


Figura 5.4. Micrografías TEM del sistema Jef\_5NT: a) 50000x, b) 100000x

## 5.4 Temperatura de transición vítrea y viscosidad

En la Tabla 5.1 se muestran las propiedades físicoquímicas de las resinas epoxi modificadas con NTH:  $T_g$  y viscosidad a 35 °C. La incorporación de los NTH en las resinas epoxi no resultó en un cambio significativo en las  $T_g$ . La similitud en los valores de  $T_g$  para todos los sistemas indica que las resinas están curadas adecuadamente, lo que asegura que cualquier cambio que se observe en las propiedades mecánicas corresponde a la presencia de los NTH, y no a una modificación de la estructura de red de las resinas epoxi.

En algunos trabajos se ha reportado que la presencia de NTH en la resina epoxi disminuye la  $T_g$  [117], [122]. Este fenómeno fue atribuido a dos factores principalmente: por un lado, al incremento de volumen libre por la reducción de interacción entre la resina epoxi y los NTH, y por otro lado debido a la menor interconexión de las cadenas poliméricas que afecta la habilidad de las resinas a entrecruzarse. Sin embargo, algunos autores han reportado un ligero incremento de la  $T_g$  al agregar pequeñas cantidad de NTH debido a la presencia de aglomerados y su interacción [128]. De esta manera, surgen dos factores contrapuestos que afectan la estructura de red de la resina epoxi: refuerzo por fase rígida y reducción de entrecruzamiento [41].

La adición de NTH en la resina epoxi sin curar resultó en un incremento leve de viscosidad, por lo que los compuestos epoxi-fibras de carbono podrían ser procesado bajo condiciones similares a la resina pura. El incremento de la viscosidad puede deberse a la restricción de movimiento de la matriz epoxi por la presencia de los NTH [44]. Por lo tanto, la formación de

aglomerados de NTH podría evitar la interacción entre los nanotubos resultando en un leve incremento en la viscosidad [116].

Tabla 5.1. Propiedades físicoquímicas de las resinas epoxi.

Sistemas	T <sub>g</sub> [°C]	Viscosidad 35 °C [cp]
<i>Jef_0NT</i>	82.4	192
<i>Jef_5NT</i>	79.7	264
<i>Jef_10NT</i>	80.8	378

## 5.5 Propiedades mecánicas

### 5.5.1 Tenacidad a la fractura

En la Figura 5.5 se muestran los valores de tenacidad a la fractura para los sistemas de resina epoxi *Jef*. La introducción de NTH en la resina epoxi, mejoró la tenacidad a la fractura, tal como se esperaba.

En bibliografía se han propuesto mecanismos de aumento de tenacidad referido a partículas con alta relación de aspecto, como el halloysite [41], [43], [124]. Dado que los NTH son mucho mas resistentes y rígidos que la matriz epoxi, los mecanismos efectivos que surgen son el puenteo y anclaje de la punta de la fisura (*crack front pinning* y *bridging*), lo que provoca que la fisura se propague con mayor dificultad. Sin embargo, la presencia de los aglomerados de nanopartículas puede inducir otros mecanismos que se consideran prevalentes: la deformación plástica de la matriz epoxi alrededor de los aglomerados y la desviación de la fisura a lo largo de los mismos [42]. Por ende, los NTH restringen la propagación de las fisuras, incrementando de esta manera la tenacidad a la fractura [40], [43], [44], [121], [124], [127]. En un estudio reciente [129], incluso se diseñó un resina novedosa que se basa en generar regiones con alta concentración de

nanotubos, denominados compuestos jerárquicos. De esta manera se logra incrementar la tortuosidad del camino de fisura aumentando la tenacidad a la fractura.

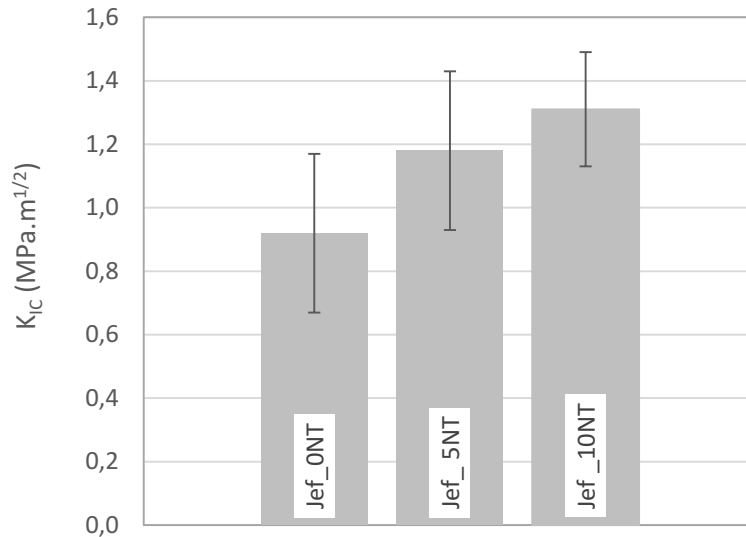


Figura 5.5. Tenacidad a la fractura para distintos contenidos de NTH

### 5.5.2 Módulo de elasticidad y resistencia a la tracción

El módulo elástico y la resistencia a la tracción de la resina epoxi pura fue de 2,73 GPa y 60,77 MPa respectivamente. En la Figura 5.6 se presenta el promedio de las propiedades en tracción normalizadas de la resina pura y con NTH en las diferentes concentraciones.

La incorporación de NTH incrementa el módulo elástico para la formulación con 5% p/p, pero una mayor incorporación de nanotubos no incrementa de manera significativa las propiedades elásticas. Algunos autores han reportado un comportamiento similar para resinas epoxi-NTC, encontrando un contenido óptimo de refuerzo [45], [130], [131]. Ravichandran y cols. [45] atribuyeron el incremento inicial del módulo elástico a la restricción en la movilidad y deformabilidad de la resina epoxi. Un agregado mayor de los NTH puede permitir la formación de aglomerados que no participan del volumen disperso, aumentando el módulo. Por otro lado, podrían actuar como concentradores de tensiones, lo cual incluso reduciría su resistencia. De acuerdo a Saif y cols. [131], un alto contenido de NTH teóricamente podría mejorar las

propiedades mecánicas en los compuestos de resina epoxi pero la formación de aglomerados podría reducirlas.

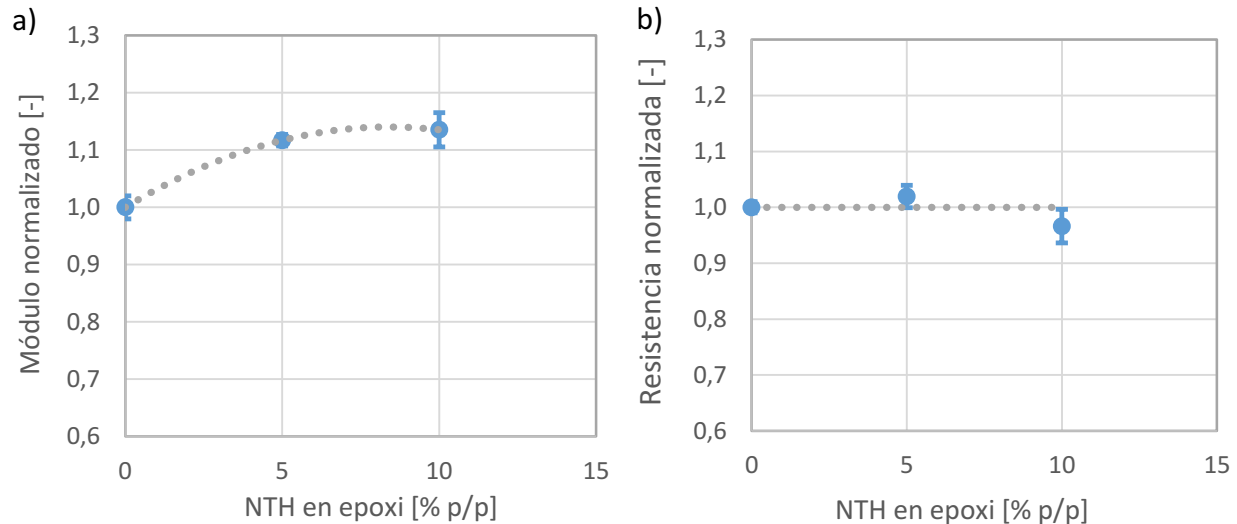


Figura 5.6. Propiedades en tracción de la resina epoxi-NTH, valores relativo a la concentración de HNT a) Módulo elástico b) Resistencia a la tracción

En contraste con el importante aumento de tenacidad reportado, la resistencia a la tracción no presentó una mejorar significativa. Esta limitación respecto del efecto como refuerzo en las propiedades mecánicas ya se ha reportado [132], y fue atribuido a los defectos que se introducen en las resinas con nanopartículas. Algunos de ellos pueden ser: las burbujas de aire atrapadas durante la preparación de muestras, la concentración de tensiones en los NTH y heterogeneidades en la densidad de entrecruzamiento de las redes en las resinas. Asimismo, la mejora en las propiedades mecánicas también se puede atribuir a la eficiencia en la transferencia de carga desde el polímero a la nanopartícula [39], [106]. Una alternativa entonces para lograr un refuerzo efectivo tanto en la resistencia a la tracción como en el módulo elástico, podría ser mejorar los mecanismos de adhesión de la superficie epoxi-NTH [133].

## 5.6 Ensayos de microfisuración

En la Figura 5.7 se muestran las curvas de tensión aplicada en función de la densidad de microfisuras en los laminados. Se puede ver en la Figura 5.7.a) que para los sistemas *Jef*, la incorporación de NTH generó un incremento del 50% en la tensión requerida para iniciar el



fenómeno de microfisuración en los laminados (umbral de microfisuración), pasando de 100 MPa a 154 MPa. Además, fue necesario una tensión mayor para obtener la misma densidad de microfisuras. En la Tabla 5.2 se muestra una comparativa de estos parámetros para cada sistema. Por otra parte, para porcentajes de carga superiores al 5% p/p., los valores se mantienen sin cambios significativos. El fenómeno de microfisuración en el sistema *Jef\_5NT\**, no se vio alterado por la mejora lograda en la dispersión (Figura 5.7.b).

Tabla 5.2. Comparativa de la resistencia a la microfisuración para sistemas con NTH.

	Jef_0NT	Jef_5NT	Jef_10NT
Umbral microfisuración (MPa)	100	154	139
Densidad de microfisuración ( $\text{mm}^{-1}$ ) a 200 MPa	0,12	0,04	0,07

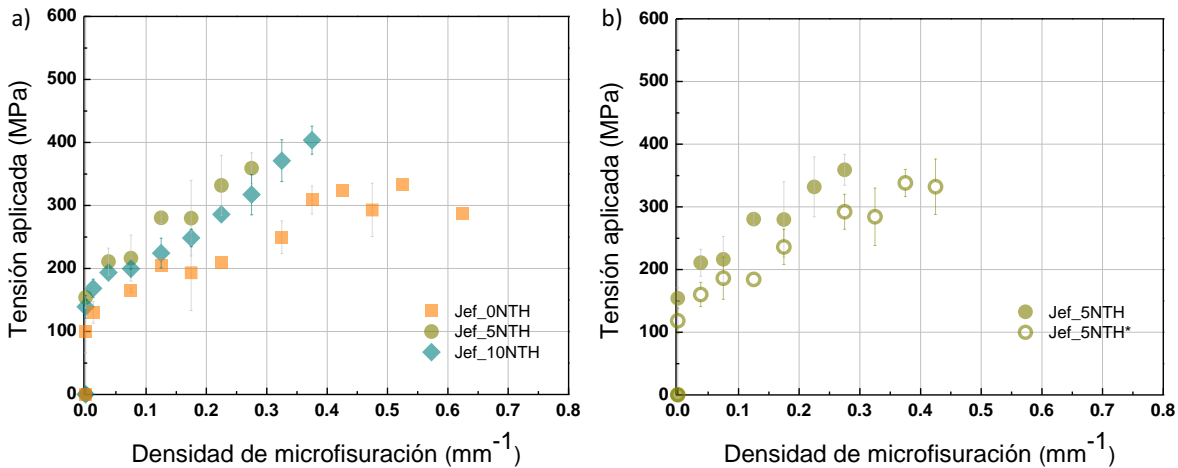


Figura 5.7. Tensión aplicada en función de la densidad de microfisuración en laminados  $[0_2/90_2]$ , FC-epoxi: a) efecto del agregado de NTH ; b) efecto de la dispersión

En el caso de los sistemas de matriz epoxi pura, el mecanismo más comúnmente aceptado de generación de microfisuras corresponde al despegue M-F que ocurre debido a la concentración de tensiones alrededor de las fibras. Esta separación de la intercara M-F crece por coalescencia hasta propagar finalmente de manera inestable [70]. Con el agregado de NTH a la matriz, se aumenta la tortuosidad del camino de fisura al evadir el refuerzo, sin penetrarlo, y

se modifica la dirección de propagación [74]. Este mecanismo parece ser el responsable de la mejora en la resistencia a la microfisuración.

Por lo tanto, el comportamiento de los materiales compuestos laminados está dominado tanto por las propiedades de la matriz como por las propiedades de la intercara M-F. La tenacidad de la matriz mostró ser un factor importante en la formación de microfisuras, asimismo una buena calidad de la intercara M-F es esencial para alcanzar una mejora significativa en la resistencia a la microfisuración.

## 5.7 Conclusiones parciales

Se seleccionaron los NTH como opción para reforzar la matriz epoxi debido a su geometría tubular, su escala nanométrica y su relativo bajo costo, así como su compatibilidad con la matriz. De esta manera se logró incrementar la resistencia a la microfisuración del material compuesto laminado.

Los NTH se presentaron como una fase dispersa dentro de la matriz epoxi, aunque en forma de aglomerados. Estos aglomerados redujeron la interacción entre la resina y las partículas, resultando en un incremento en la viscosidad menor al esperado. Los valores de viscosidad se mantuvieron lo suficientemente bajos para no afectar la procesabilidad de los materiales para fabricar por *filament winding*. Más aún, la formación de aglomerados de NTH fue lo que generó un incremento notorio en la tenacidad a la fractura, para el caso de la matriz con contenido 10% p/p. Esto se logró previniendo la propagación de microfisuras por desviación de fisuras y mecanismos de deformación plástica.

La adición de NTH en los sistemas *Jef* no representó un cambio significativo en el resto de las propiedades mecánicas. La resistencia a la tracción se mantuvo invariable, mientras que el módulo elástico mostró un leve incremento solo para la formulación con 5% p/p de NTH. Un camino lógico para lograr un refuerzo más efectivo en las propiedades mecánicas es mejorar la adhesión intercara entre el halloysite y la resina epoxi. Las investigaciones en esta dirección permitirán mejorar la capacidad del refuerzo sobre la matriz epoxi, incluso a menores contenidos de NTH.

El agregado de 5% p/p de NTH a la matriz epoxi, generó una mejora importante en la resistencia a la microfisuración de los compuestos epoxi-fibras de carbono. Asimismo, se demostró que fue necesario aplicar mayores tensiones para iniciar el fenómeno de microfisuración.

En el sistema sin HNT, donde la matriz es frágil, el inicio de la microfisuración se ve afectado en gran medida por la calidad de la intercara M-F ya que es donde se origina el fenómeno. Es decir que cualquier alternativa que incremente las propiedades a la fractura tanto de la matriz como de la intercara M-F serán factores fundamentales para lograr un beneficio en la microfisuración del sistema, mientras no se perjudique de manera significativa el módulo y la resistencia de la resina.

Capítulo 6. MODELADO MULTIESCALA PARA  
LAMINADOS 0/90

---

En esta sección, se pretende aportar al objetivo general del modelado que consiste en implementar una herramienta computacional que logre predecir el fenómeno de microfisuración en materiales compuestos laminados

Se desarrolla un modelo multiescala que intenta reproducir los ensayos de microfisuración en laminados 0/90. De esta manera será posible interpretar la influencia conjunta de las variables estudiadas. En la escala microscópica se incorporaran las características fenomenológicas de los materiales constituyentes, determinadas en las etapas previas del desarrollo del presente trabajo (Capítulos 4 y 5).

## 6.1 Introducción

### 6.1.1 Mecánica de materiales compuestos

La mecánica de los materiales trabaja con tensiones y deformaciones en estructuras ingenieriles sujetas a cargas mecánicas y térmicas. Para el caso específico de materiales compuestos reforzados con fibras, la mecánica se estudia en dos niveles: micro y macromecánica [1]. La micromecánica se refiere al estudio de los materiales compuestos teniendo en cuenta en detalle la interacción de los materiales constituyentes. La micromecánica permite representar un material heterogéneo en una escala microscópica con un material equivalente homogéneo, usualmente anisotrópico, en una escala macroscópica [134] (Figura 6.1). Existen diferentes aproximaciones para predecir la rigidez y resistencia del material compuestos, basándose en las propiedades conocidas de la fibra y matriz [135].

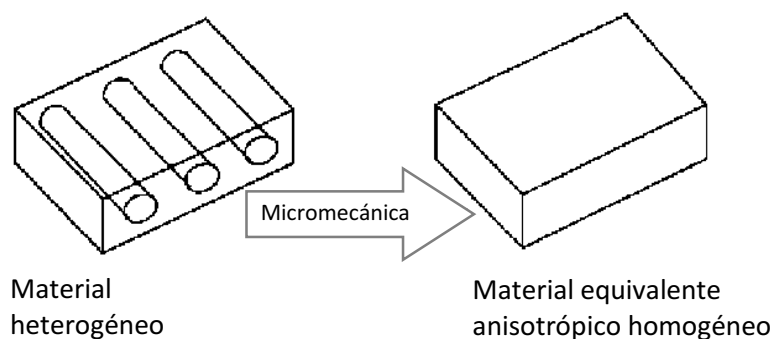


Figura 6.1. Proceso de micromecánica

Los compuestos reforzados con fibras se pueden considerar materiales ortotrópicos con tres planos de simetría, cuyas intersecciones son las direcciones principales del material '1', '2' y '3' (Figura 6.2). En particular, los compuestos reforzados con fibras unidireccionales contienen un plano de simetría siendo un caso particular de materiales ortotrópicos, y se denominan transversalmente isotrópicos. Estos compuestos pueden describirse con solo cinco constantes:  $E_1, E_2, G_{12}, \nu_{12}, \nu_{23}$ , con  $G_{13} = G_{12}, \nu_{13} = \nu_{12}$ , y  $G_{23} = \frac{1}{2}E_2/(1 + \nu_{23})$  [135]. Es decir que, en caso de realizar un ensayo mecánico en las direcciones '2' y '3' se obtendrían las mismas propiedades elásticas en ambas orientaciones (normales a la dirección longitudinal de las fibras). Por su parte, siendo  $\nu_{21}$  la deformación longitudinal (dirección '1') causada por la deformación aplicada en la dirección transversal (dirección '2') será menor que  $\nu_{12}$  lo cual queda demostrado por la ley fundamental de la elasticidad  $\nu_{21} = \frac{E_2}{E_1} \nu_{12}$  [1].

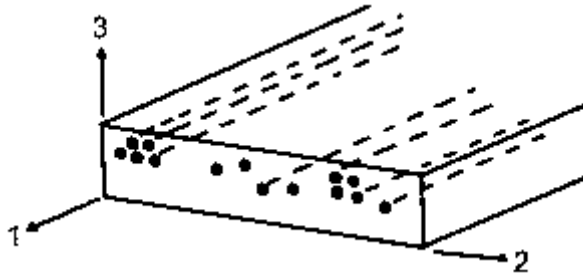


Figura 6.2. Orientación de los ejes principales del material

La relación tensión-deformación para materiales unidireccionales, si se considera que las tensiones aplicadas coinciden con los ejes principales, se puede escribir en términos matriciales como:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{12} = \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{12} \quad (6.1)$$

$$\boldsymbol{\sigma}_{12} = \boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{12} \quad (6.2)$$

siendo  $\boldsymbol{\varepsilon}_{12} = \{\varepsilon_1 \ \varepsilon_2 \ \gamma_{12}\}$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_{12} = \{\sigma_1 \ \sigma_2 \ \tau_{12}\}$ , y definiendo la matriz de cedencia  $\boldsymbol{S}$  y la matriz de rigidez  $\boldsymbol{Q}$  como

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \frac{E_1}{(1-\nu_{12}\nu_{21})} & \frac{\nu_{21}E_1}{(1-\nu_{12}\nu_{21})} & 0 \\ \frac{\nu_{12}E_2}{(1-\nu_{12}\nu_{21})} & \frac{E_2}{(1-\nu_{12}\nu_{21})} & 0 \\ 0 & 0 & G_{12} \end{bmatrix} \quad \mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & 0 \\ -\frac{\nu_{21}}{E_2} & \frac{1}{E_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix}$$

(6.3)

### 6.1.2 Teoría clásica del laminado (CLT)

La CLT establece relaciones entre tensión-deformación para una lámina individual, o una capa, o para el laminado. Se utilizan las ecuaciones constitutivas para calcular las tensiones en cada capa sabiendo los valores de carga que actúan sobre el laminado. La derivación de la CLT se puede seguir detalladamente en la bibliografía [1], [136]. En esta sección se muestran de manera resumida las principales ecuaciones.

Para poder obtener las tensiones y deformaciones en un sistema de coordenadas globales  $(x, y, z)$ , se debe aplicar una matriz de transformación  $\mathbf{T}$  que considera la rotación relativa  $\theta$  con los ejes principales de la lámina (Figura 6.3). La relación se puede expresar entonces como

$$\sigma_{xy} = \bar{\mathbf{Q}} \varepsilon_{xy}$$

(6.4)

siendo  $\bar{\mathbf{Q}} = \mathbf{T}^{-1} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{T}$ , la matriz de rigidez transformada.

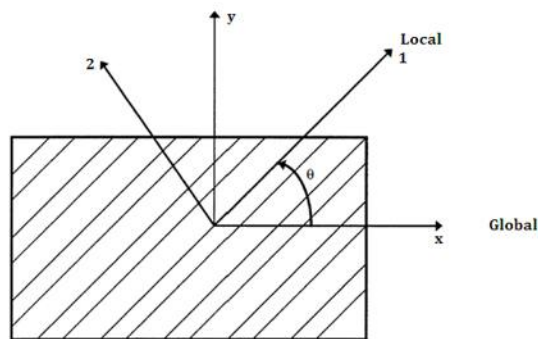


Figura 6.3. Lámina unidireccional con los ejes principales rotados a un ángulo  $\theta$  relativo a los ejes  $x$ - $y$

La deformación total de una lámina se puede considerar como la superposición de la deformación en el plano  $\varepsilon^0$  y la deformación causada por la flexión que puede expresarse en términos de curvatura  $k$ . Debido a que las capas se consideran unidas, se asume que la deformación total es igual para cualquier capa  $j$  (Figura 6.4), de manera que se puede obtener la siguiente expresión

$$\sigma_{xyj} = \bar{Q}_j \varepsilon^0 + z \bar{Q}_j k$$

(6.5)

Luego, se puede convertir la tensión en fuerzas equivalentes o tensiones resultantes que actúan por unidad de ancho de la lámina; es decir que  $N_{xj} = \sigma_{xj} t_j$ , siendo  $t_j$  el espesor de la capa  $j$ . De manera similar se puede calcular el momento resultante sobre el plano medio como  $M_{xj} = \sigma_{xj} t_j z_j$ .

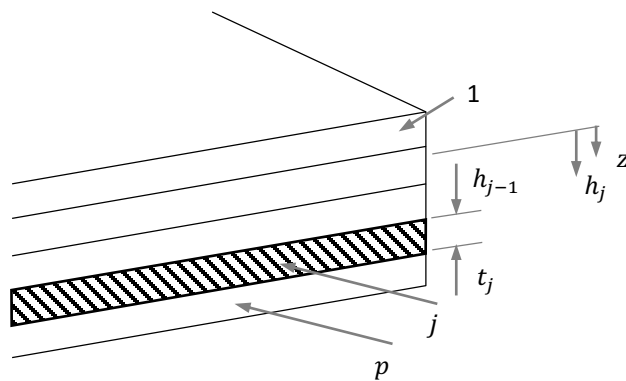


Figura 6.4. Definición de las capas dentro de un laminado

Esto permite plantear las relaciones (6.6), que constituyen las ecuaciones constitutivas de la lámina.

$$\mathbf{N} = \mathbf{A}\varepsilon^0 + \mathbf{B}k$$

$$\mathbf{M} = \mathbf{B}\varepsilon^0 + \mathbf{D}k$$

(6.6)



Los elementos de las matrices **A**, **B** y **D** se definen en las ecuaciones (6.7) para un laminado con  $p$  capas.

$$\begin{aligned}
 A_{rs} &= \sum_{j=1}^p \bar{Q}_{rsj} [h_j - h_{j-1}] \\
 B_{rs} &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^p \bar{Q}_{rsj} [h_j^2 - h_{j-1}^2] \\
 D_{rs} &= \frac{1}{3} \sum_{j=1}^p \bar{Q}_{rsj} [h_j^3 - h_{j-1}^3]
 \end{aligned}
 \tag{6.7}$$

donde  $r, s = 1, 3$ .

### 6.1.3 Generalidades del análisis por elementos finitos

El modelado numérico es una de las herramientas más efectivas para analizar el comportamiento de un sistema, evitando la realización de ensayos costosos y difíciles de llevar a cabo ya sea por configuraciones complejas o porque las condiciones ambientales de la aplicación real (por ejemplo, de presión y temperatura) no pueden reproducirse en condiciones controladas. Asimismo, es una alternativa útil que permite evaluar efectos aislados en el desempeño de un material, como interacciones de variables, condiciones ambientales y fenómenos acoplados.

Los métodos numéricos tienen por objeto proveer soluciones a ecuaciones que gobiernan un problema determinado. La estrategia que siguen se basa en la transformación de las ecuaciones matemáticas en un conjunto de ecuaciones algebraicas que dependen de una serie finita de parámetros. El método de elementos finitos (FEM) es uno de los métodos numéricos disponibles, donde cada elemento finito se define como una porción de un continuo o estructura. La geometría del continuo se forma por el ensamblado de dichos elementos, obteniéndose una

mallas de elementos finitos que discretizan el continuo (Figura 6.5). Los desplazamientos en la estructura se expresan dentro de cada elemento por polinomios.

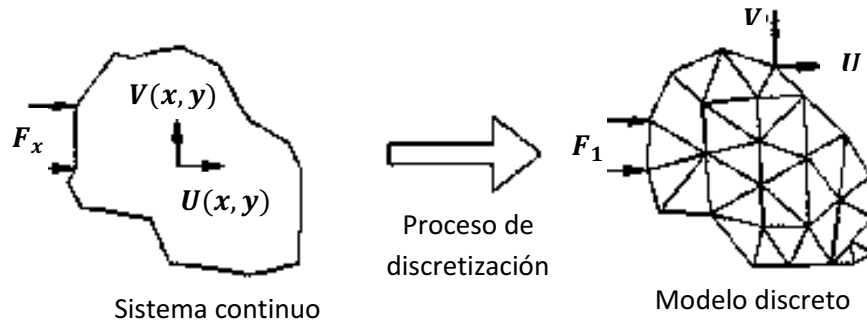


Figura 6.5. Discretización de modelo continuo en un número finito de elementos.

En primera instancia es necesario identificar el problema a resolver para desarrollar un modelo estructural con una exactitud adecuada. El modelo estructural debe incluir la descripción geométrica, las ecuaciones de equilibrio que generalmente se encuentran en términos diferenciales, y las propiedades específicas del material de la estructura. Una vez definido el modelo, se le debe aplicar el método numérico que resuelva las expresiones matemáticas.

Las fuentes de error que se presentan en el análisis por FEM en relación a la solución exacta (analítica), comprenden los referidos al modelo y a la discretización. El error del modelo, por su parte, se puede reducir al mejorar el modelo estructural de acuerdo a las consideraciones tenidas en cuenta. Por otra parte, el error de la discretización se logra reducir al usar una malla más fina (con más elementos), o bien incrementando la precisión del elemento finito elegido al aproximar los desplazamientos con polinomios de mayor orden dentro de cada elemento. De manera adicional, el uso de las computadoras introduce errores numéricos asociados con la habilidad de la computadora a representar datos exactos con números de precisión finita. La suma de los errores de discretización y numérico, contribuyen al error del método computacional.

Para asegurar la confiabilidad de los resultados, es necesario realizar una validación y verificación del FEM. La validación es la evaluación de tanto el modelo estructural como computacional por medio de la comparación de los resultados numéricos con datos experimentales. Por su parte, la verificación se realiza por comparación de los resultados

numéricos con la solución analítica del problema o la obtenida por métodos numéricos más precisos. La Figura 6.6 muestra el esquema de procedimiento de validación y verificación para el FEM. Los fundamentos teóricos del método de elementos finitos se pueden encontrar en la bibliografía [137], incluso la aplicabilidad en materiales compuestos laminados [136].

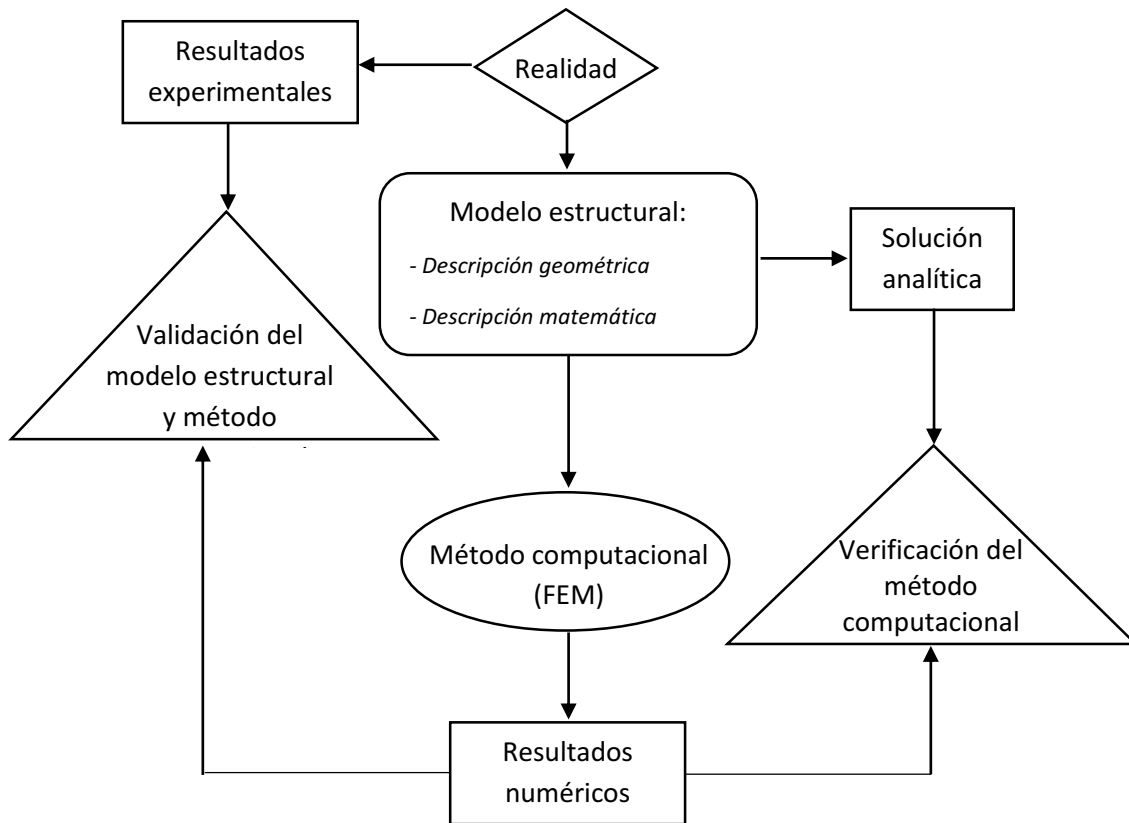


Figura 6.6. Vista esquemática del proceso de verificación y validación en FEM [138]

#### 6.1.4 Modelado multiescala por elementos finitos

En aplicaciones estructurales, se utiliza gran cantidad de materiales que son heterogéneos, al menos en un nivel microscópico. Este es el caso de los materiales compuestos reforzados con fibra que presentan dos fases o escalas: (i) la escala macroscópica (o escala macro-estructural), donde el material se considera como estadísticamente homogéneo y (ii) la escala microscópica,

entendiéndose como tal a aquella en donde es posible observar y diferenciar las heterogeneidades o fases micro-constituyentes del material heterogéneo.

El proceso de diseño de un componente requiere un entendimiento físico de las interacciones entre los constituyentes, así como de la evolución eventual de los límites internos como las fisuras y su efecto en el comportamiento general del material. Para representar el comportamiento de dichos materiales, las formulaciones multiescala aparecen como una alternativa adecuada. Los modelos multiescala, en particular aquellos basados en el concepto de Elemento de Volumen Representativo (RVE)<sup>1</sup>, son de uso masivo en la comunidad científica debido a sus reconocidas potencialidades y una rigurosa fundamentación teórica [139]. Este tipo de formulaciones se adaptan de manera adecuada para modelar la falla de materiales heterogéneos en los cuales la microestructura favorece la localización de deformaciones, conduciendo finalmente a la falla macroscópica del material.

El propósito de los modelos multiescala es determinar el comportamiento constitutivo global de materiales heterogéneos teniendo en cuenta el efecto de la microestructura, la cual exhibe diferentes tipos de heterogeneidades incluyendo fisuras en evolución. Estos detalles microestructurales (volumen y orientación de las fibras, densidad de microfisuras, propiedades constitutivas de los constituyentes individuales) tienen un impacto sustancial en las propiedades de los materiales. En los modelos multiescala, la escala global (macro) se ejecuta simultáneamente con el análisis de la escala local (micro). El comportamiento constitutivo efectivo de la macroescala es entonces gobernado por el comportamiento de la microescala, de manera que los únicos parámetros que se consideran son las propiedades de los materiales constitutivos individuales de la escala micro, así como las propiedades de fractura, que deben ser conocidas de antemano. La solución simultánea de los problemas en ambas escalas (acoplamiento dos escalas) es particularmente efectivo en estos casos, donde existe acumulación de daño significativo por la formación y crecimiento de microfisuras. Es decir que existe una

---

<sup>1</sup> Siglas en inglés de *Representative Volume Element* que se define como el mínimo volumen de material a partir del cual los resultados de la simulación en escala global son independientes del tamaño del mismo.

evolución de la microestructura dependiente del espacio y del tiempo que debe ser determinada en cada paso del análisis [140].

## 6.2 Descripción del modelo

Se implementó un modelo multiescala bidimensional para evaluar la respuesta de un laminado  $[0_2/90_2]_s$  sometido a una carga uniaxial en dirección 0, representando un ensayo de microfisuración virtual. De esta manera, se pretende analizar la evolución del daño microestructural y, la iniciación y propagación de micro y macrofisuras a partir de las sollicitaciones mecánicas en la macro-escala.

En la Figura 6.7 se muestra la representación gráfica de la escala global y local, siendo los supraíndices 0 y 1 los correspondientes a cada escala. Para lograr minimizar el esfuerzo computacional, se realizó el cálculo sobre la mitad de la probeta por simetría en el eje x. Asimismo, se representó solo la capa  $90^\circ$  con un mallado local, ya que es donde ocurre el fenómeno de microfisuración y, por ende, se observa una estructura de daño en evolución. Las capas a  $0^\circ$  se consideraron como material homogéneo.

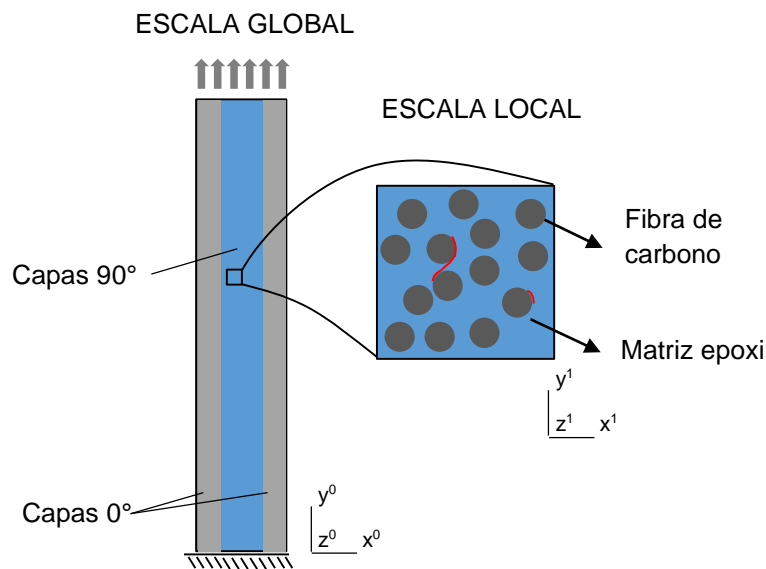


Figura 6.7. Representación esquemática del ensayo con sus respectivas escalas: global (macro) y local (micro).

Para la geometría del modelo se utilizó el software libre Gmsh (Figura 6.8). La discretización en la escala global se realizó con elementos de deformación plana triangulares de 3 nodos lineales (Figura 6.8.b). Para el caso de la capa a 90° se representó con elementos RVE de 50 x 50 nm. Se consideraron dimensiones lo suficientemente pequeñas de manera de reproducir el comportamiento del material en la microescala, considerando que el tamaño de la escala del problema se encuentra alejado [141]. La distribución espacial de las fibras fue al azar y diferente para cada RVE, fomentando una microestructura aleatoria aunque siempre respetando la fracción volumétrica final del 50% (Figura 6.8.c). Se aplicaron condiciones de borde periódicas en los bordes del RVE para mantener la continuidad entre los elementos. Esto indica que los nodos en el borde de una cara deben tener una deformación compatible en la cara opuesta (periódica), aunque con cierto grado de libertad (Figura 6.9).

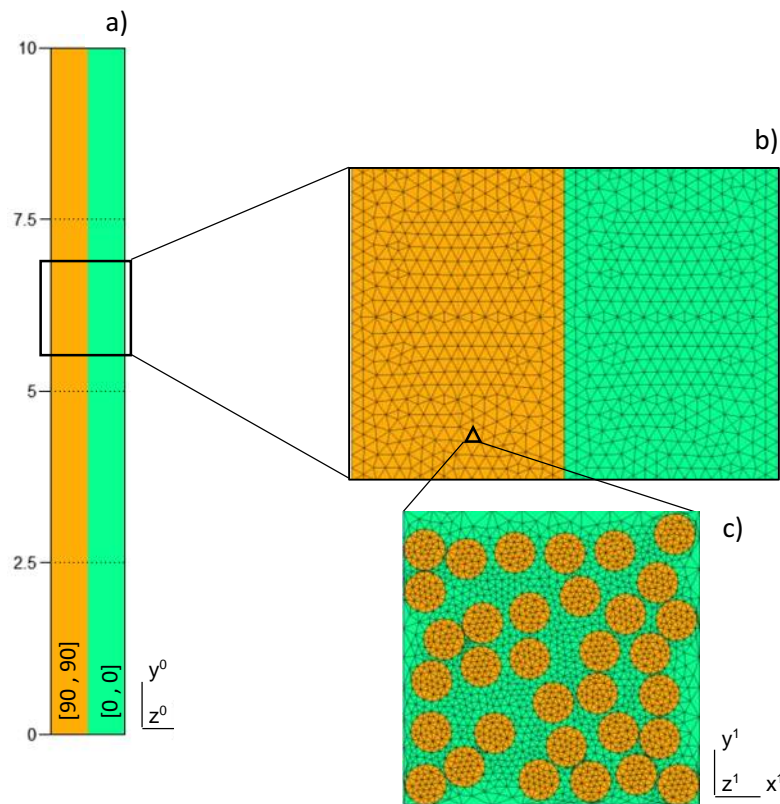


Figura 6.8. Modelado del ensayo de microfisuración: a) escala macroscópica, b) detalles de la geometría mallada, c) escala microscópica, RVE

Luego se definió un criterio para trasladar el daño entre escalas (*upscale*). Se consideró para lo mismo una caída en el módulo a escala global una vez que se acumula determinada cantidad de daño a escala local (70%) generando un efecto de crecimiento de fisura a nivel macroscópico.

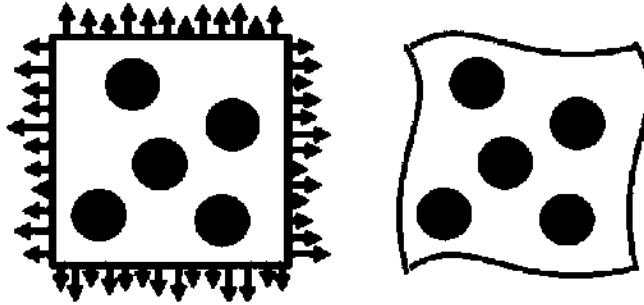


Figura 6.9. Representación esquemática de un RVE con condiciones de borde periódicas

### 6.2.1 Propiedades de los materiales constituyentes

En la escala local, se definieron las propiedades mecánicas tanto de las fibras como de la matriz. Los valores utilizados para las propiedades referidas a la matriz, corresponden a los obtenidos experimentalmente en el Capítulo 5 para el sistema epoxi *Jef\_ONT*. Para el caso de las fibras de carbono, se consideraron los valores reportados en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Propiedades de las fibras de carbono.

<i>Módulo de Young longitudinal</i>	180 GPa
<i>Módulo de Young transversal</i>	16,4 GPa
<i>Coefficiente de Poisson longitudinal</i>	0,260
<i>Coefficiente de Poisson transversal</i>	0,340
<i>Módulo de corte longitudinal</i>	16,6 GPa
<i>CET longitudinal</i>	$-8,3 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$
<i>CET transversal</i>	$6,8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
<i>Densidad</i>	1,80 g/cm <sup>3</sup>
<i>Diámetro</i>	7 $\mu\text{m}$

### 6.2.2 Propiedades homogeneizadas de la capa 0°

Se calcularon las propiedades efectivas equivalente de la capa a 0° (alineada a la dirección de carga), que fue considerada homogénea y transversalmente isotrópicas. Los valores se obtuvieron a partir de las propiedades de la fibra y de la matriz, y su fracción volumétrica (50%) por medio de cálculos realizados con micromecánica de acuerdo a Barbero [135].

Por otra parte, se consideró la teoría de homogeneización clásica. Dicha teoría pretende determinar el comportamiento constitutivo homogéneo de un material heterogéneo resolviendo el problema del valor inicial de borde para un RVE sin daño [141].

Los valores obtenidos por ambas aproximaciones se compararon con los obtenidos en los ensayos de tracción del material compuesto unidireccional para el caso de los módulos longitudinal  $E_{11}$  y transversal  $E_{22}$  (Tabla 6.2). De acuerdo a los resultados, que fueron similares, se puede confirmar tanto el valor teórico de contenido de fibras como las propiedades de las mismas.

Tabla 6.2. Propiedades homogeneizadas epoxi-fibra de carbono

	Micromecánica	Homogeneización	Experimental
<i>Módulo de Young longitudinal, GPa</i>	90,5	90,6	90,9
<i>Módulo de Young transversal, GPa</i>	5,7	6,9	7,4
<i>Coefficiente de Poisson longitudinal</i>	0,306	0,309	0,307
<i>Coefficiente de Poisson transversal</i>	-	0,410	-
<i>Módulo de corte longitudinal, GPa</i>	2,60	4,21	-
<i>CET longitudinal, /°C</i>	-	$3,8 \times 10^{-5}$	-
<i>CET transversal, /°C</i>	-	$4,2 \times 10^{-5}$	-
<i>Densidad, g/cm<sup>3</sup></i>	1,46	1,46	-

### 6.3 Análisis de sensibilidad

Para evaluar la sensibilidad del RVE, se realizaron dos análisis: el efecto del tamaño de los elementos de la malla y, la evolución en el tiempo del desplazamiento. Se consideraron tres tipos de malla: fina, moderada y gruesa. Por su parte, se tomó una función que describe la evolución del desplazamiento ( $d$ ) en el tiempo ( $t$ ) de acuerdo con



$$d(t) = C_0 + k(t - t_0)$$

(6.8)

siendo  $C_0$  y  $t_0$  valores iniciales, ambos iguales a cero, mientras que  $k$  representa la tasa constante de evolución.

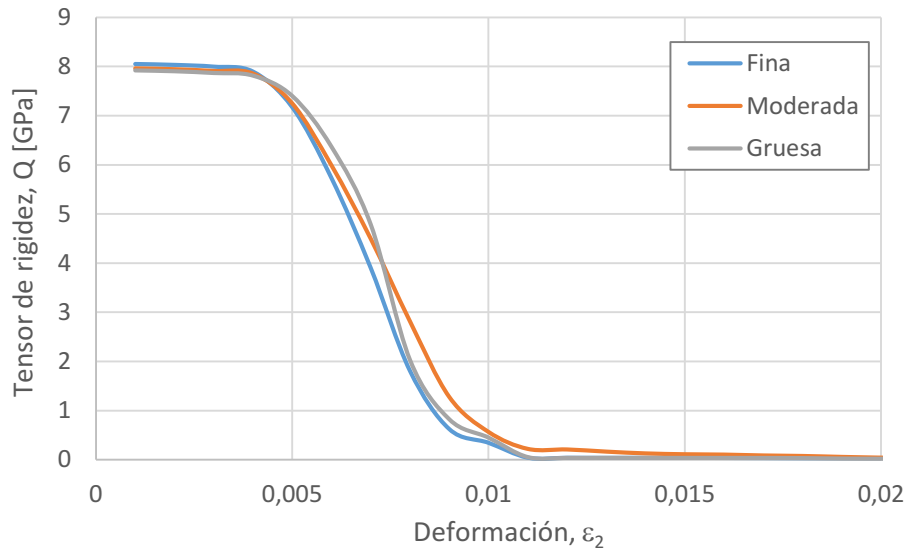


Figura 6.10. Sensibilidad del RVE al tamaño del elemento con  $k = 0,02$

En la Figura 6.10 se observa el comportamiento del tensor de rigidez  $Q$  en función de la deformación para los tres mallados diferentes. A partir de esta evaluación y dada la poca variación encontrada, se decidió continuar el modelado con la malla gruesa. Una vez escogida la malla, se evaluó el parámetro  $k$  para asegurar la convergencia del sistema. Para esto se graficó la tensión aplicada a partir del cual el valor del tensor de rigidez comienza a caer (Figura 6.11). Se seleccionó el valor de  $k = 0,01$  para continuar el análisis que, si bien no se llega a un resultado independiente del paso del tiempo, seguir bajando el parámetro requiere un esfuerzo computacional que no es compensado por la disminución del error.

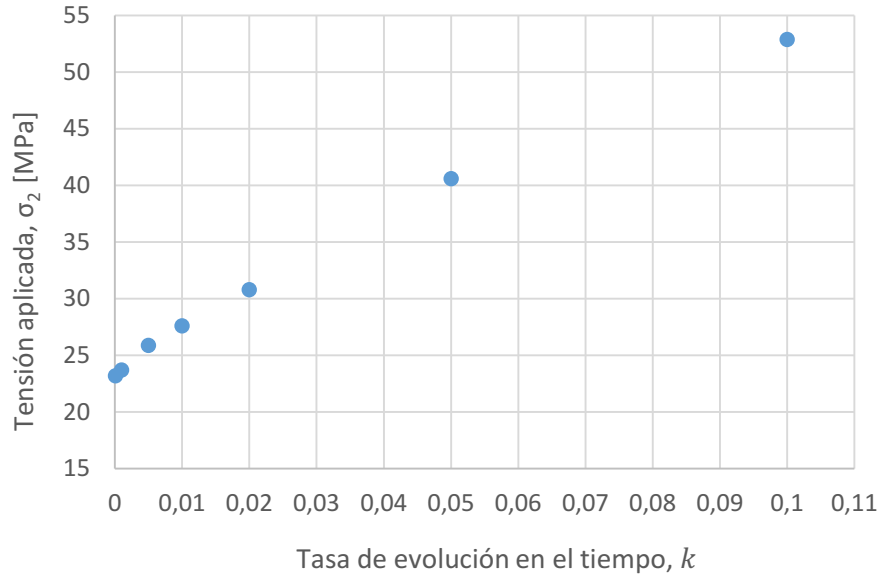


Figura 6.11. Tensión aplicada para iniciar caída del tensor de rigidez para diferentes tasas de evolución en el tiempo del desplazamiento

## 6.4 Falla de la matriz con distribución de Weibull

Los mecanismos de formación y acumulación de daño así como la falla final de un material, pueden variar ampliamente de acuerdo a cada sistema. De todas maneras, la velocidad de formación de daño es, generalmente, una función no lineal de la tensión aplicada, mientras que el tiempo de falla es una variable altamente aleatoria [142]. Por lo tanto, es de gran interés y de necesidad práctica entender la escala de tiempo específica para la falla y su distribución estadística. En este trabajo se utilizó la distribución estadística de Weibull para modelar la forma de la curva de la evolución del daño, como función de la deformación equivalente local de acuerdo a la ecuación (6.9) [143].

$$D(\varepsilon) = 1 - e^{-\left(\frac{\varepsilon}{\lambda}\right)^m}$$

(6.9)

Se ajustaron los parámetros  $m$  y  $\lambda$  a partir de los ensayos de tracción de la matriz epoxi  $Jef\_ONT$  (Figura 6.16). A partir de las curvas tensión – deformación, se determinaron los

parámetros de Weibull requeridos para su representación, siendo 2 y 0,5 los valores de  $m$  y  $\lambda$  respectivamente.

Por otra parte, se seleccionó un criterio de falla para la matriz de *máxima tensión principal* para lo cual se establecieron los parámetros de corte y tracción de falla en 48 MPa y 60 MPa respectivamente. Con lo cual, una vez que un elemento de la malla alcanza el criterio de falla, se puede optar por eliminar el elemento o reducir su rigidez. En este caso, se seleccionó la reducción de rigidez como criterio.

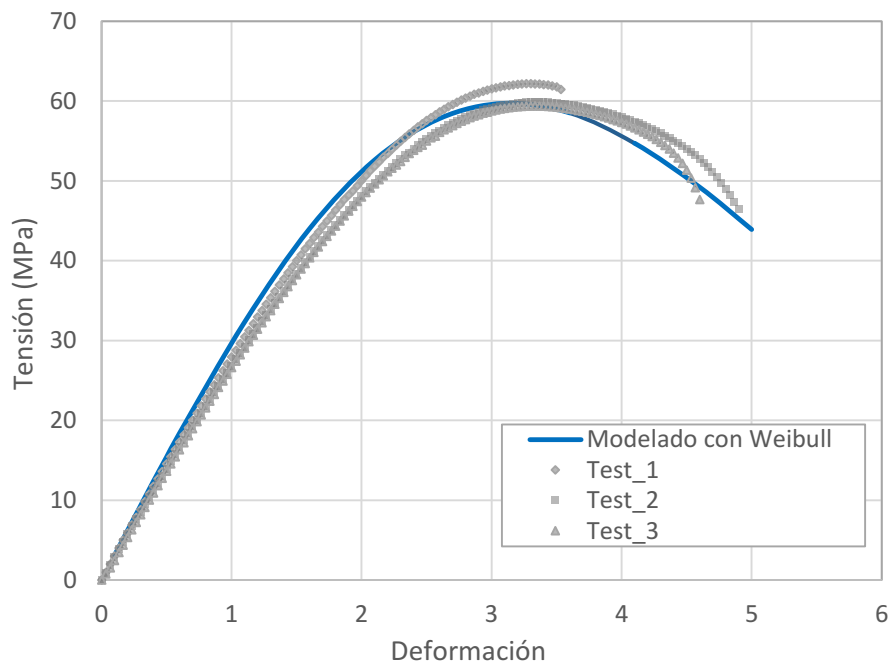


Figura 6.12. Curvas tensión-deformación de la matriz epoxi Jef\_ONT

## 6.5 Intercara matriz epoxi (M)- fibra de carbono (F)

La calidad de la intercara entre los dos materiales es de gran importancia para el inicio de la falla, y puede ser caracterizada en términos de resistencia de la intercara M-F o tenacidad a la fractura. Las discontinuidades generadas en la intercara M-F se modelaron por medio de elementos finitos cohesivos basados en el modelo de zona cohesiva (CZM). Este modelo relaciona la tracción en la superficie de las caras de la fisura  $\sigma$  y la separación entre estas  $\delta$  (Figura 6.13). En este trabajo, la intercara M-F se modeló siguiendo un algoritmo que inserta elementos

cohesivos de manera automática en el momento que se satisface el criterio de inicio de zona cohesiva [141] que se alcanza cuando

$$G_i^C = \frac{\sigma_i^c \delta_i^c}{2}$$

(6.10)

siendo  $G_i^C$  la tasa de liberación de energía de fractura crítica, mientras que el subíndice  $i$  indica el modo de fractura. Los modos posibles de fractura se encuentran representados gráficamente en la Figura 6.14 y corresponden a I: apertura, II: cizalla y III: rasgado

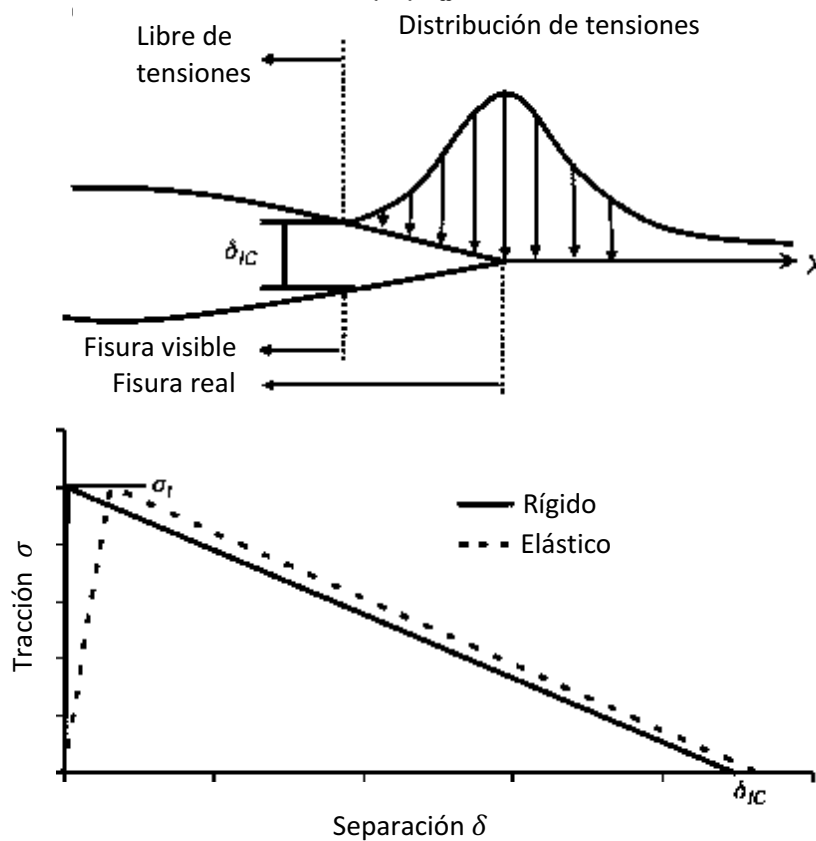


Figura 6.13. Representación del modelo de zona cohesiva

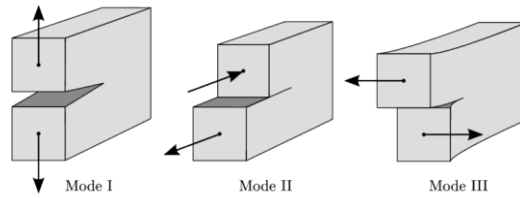


Figura 6.14. Modos de fractura: I – apertura, II – cizalla, III- rasgado

Los elementos cohesivos se insertan automáticamente cuando el vector de tracción excede un valor crítico constante (Figura 6.15). Para definir los parámetros del vector crítico de tracción se realizó un ajuste con ensayos experimentales. Estos valores determinarán la condición necesaria para que ocurra una fisura a nivel local (microescala).

La inserción automática de este tipo de elementos mejora el comportamiento en comparación con las mallas de elementos finitos, donde los elementos cohesivos se insertan antes de realizar la simulación. Este tipo de modelado de fisura evita generar una rigidez adicional previa al inicio de la fisura [144] y disminuye el tiempo computacional al impedir un número excesivo de grados de libertad.

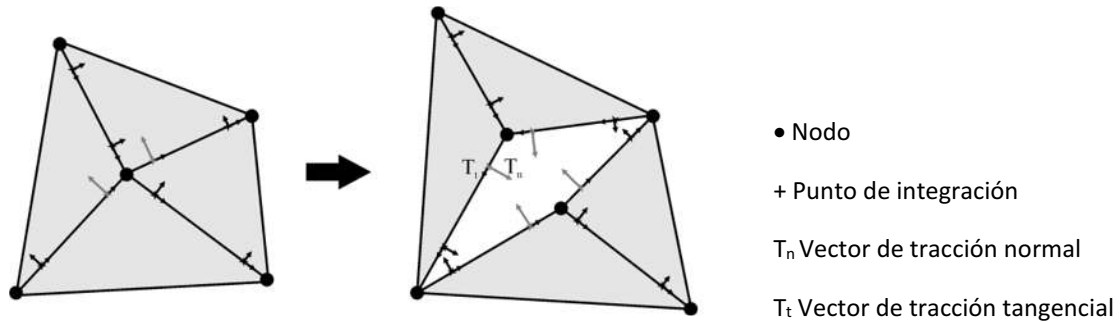


Figura 6.15. Inserción de zonas cohesivas en la malla de elementos finitos.

### 6.5.1 Determinación de las componentes del vector de tracción

Para ajustar los valores del vector de tracción, se realizó una comparativa de ensayos virtuales del RVE con las obtenidas experimentalmente para determinar el módulo elástico del compuesto  $E_{22}$ . En la Figura 6.16 se muestran las curvas de los ensayos virtuales para diferentes parámetros seleccionados de N y S, siendo N la componente normal y S la componente tangencial del vector de tracción en el sistema de coordenadas locales (1). Se seleccionó la curva cuyos parámetros corresponden a  $N=20$  MPa y  $S=10$  MPa, en donde se asume un compromiso ya que el ajuste no es perfecto, pero se considera un valor aceptable.

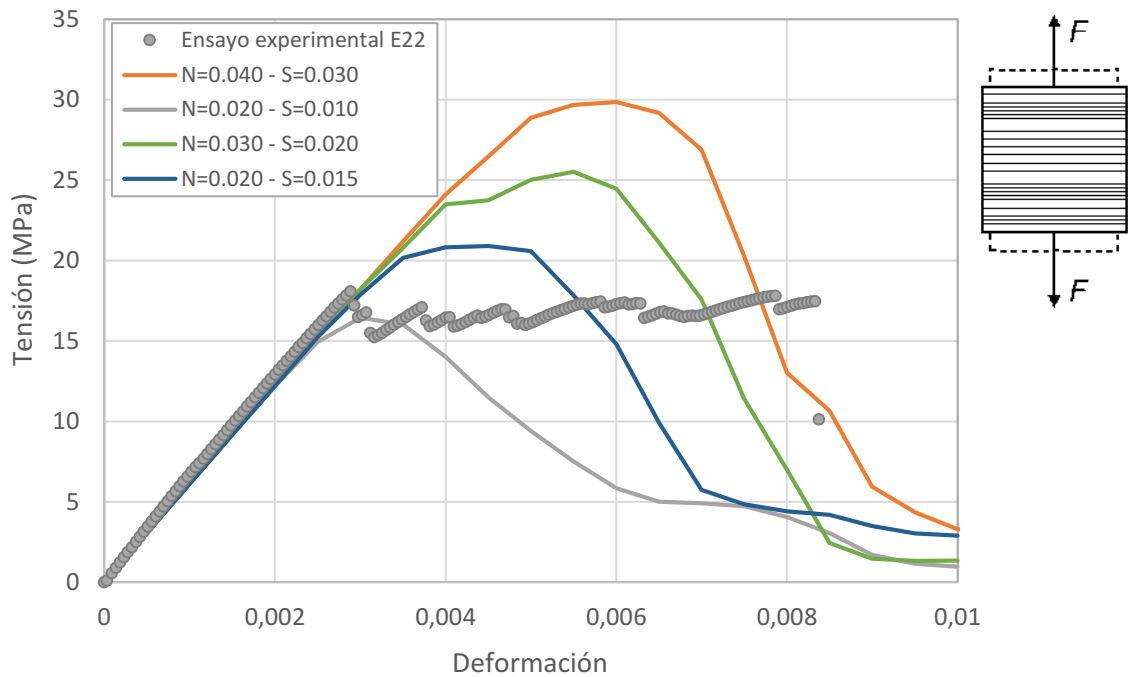


Figura 6.16. Curvas tensión-deformación de ensayos de tracción transversal para diferentes valores de las componentes del vector de tracción

## 6.6 Verificaciones

En primer lugar, se contrastaron los valores de deformación obtenidos por el modelo en la escala global dado un valor de carga aplicada, contra los calculados mediante la CLT.

Se utilizó una implementación de la CLT en Python desarrollado por el grupo de investigación. Para determinada condición de carga, se compararon las deformaciones obtenidas por la CLT con los valores obtenidos por la simulación numérica. En la Tabla 6.3 se muestran la deformación de un laminado  $[0_2/90_2]_s$  obtenido para un nivel de tensión de 50 MPa calculada por ambos métodos, cuyos resultados fueron similares.

Tabla 6.3. Validación del modelo numérico con CLT

	Simulación numérica	CLT
Deformación $\varepsilon_{22}$ %	0,105	0,099

Por otra parte, se verificaron los parámetros de la resina epoxi y la fibra de carbono, simulando un ensayo bajo condiciones de carga de tracción uniaxial sobre una RVE con fibras unidireccionales a  $0^\circ$ . Se comparó la respuesta de la simulación con el resultado experimental realizado para el cálculo de  $E_{11}$ . Se puede ver en la Figura 6.17 que las curvas presentan una buena concordancia, lo que permitió validar las propiedades de los materiales seleccionados.

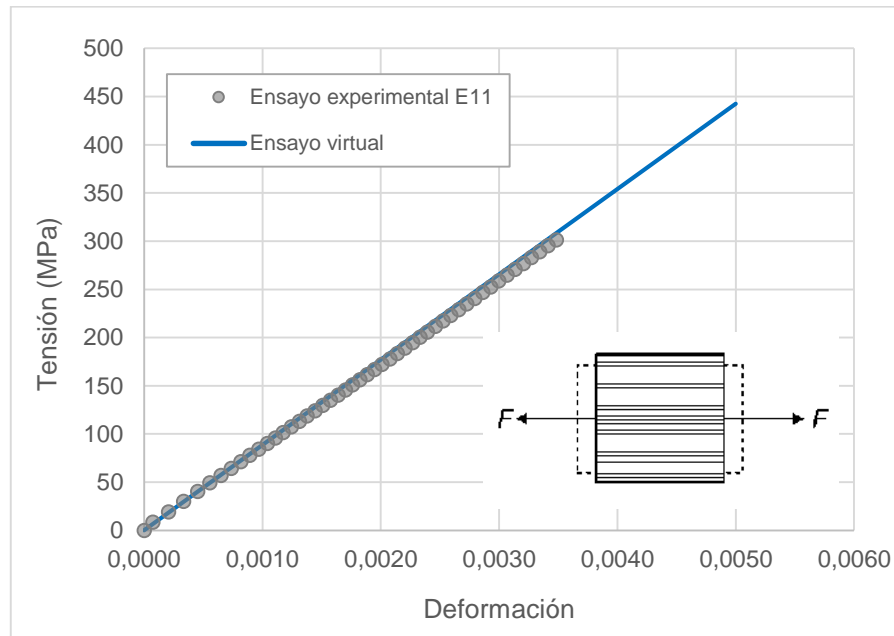


Figura 6.17. Curva tensión-deformación de ensayo de tracción longitudinal.

## 6.7 Resultados

### 6.7.1 Evolución del daño de la intercara M-F

En la Figura 6.18 se muestra la evolución de la rigidez de un RVE en función de la deformación durante la carga uniaxial transversal en la dirección de la fibra. Además, se asocia el nivel de tensiones junto con el avance de las fisuras en las diferentes regiones de la curva Figura 6.18 b). Las deformaciones en los resultados numéricos se magnificaron por cuatro veces, para una mejor visualización de la apertura de la fisura.



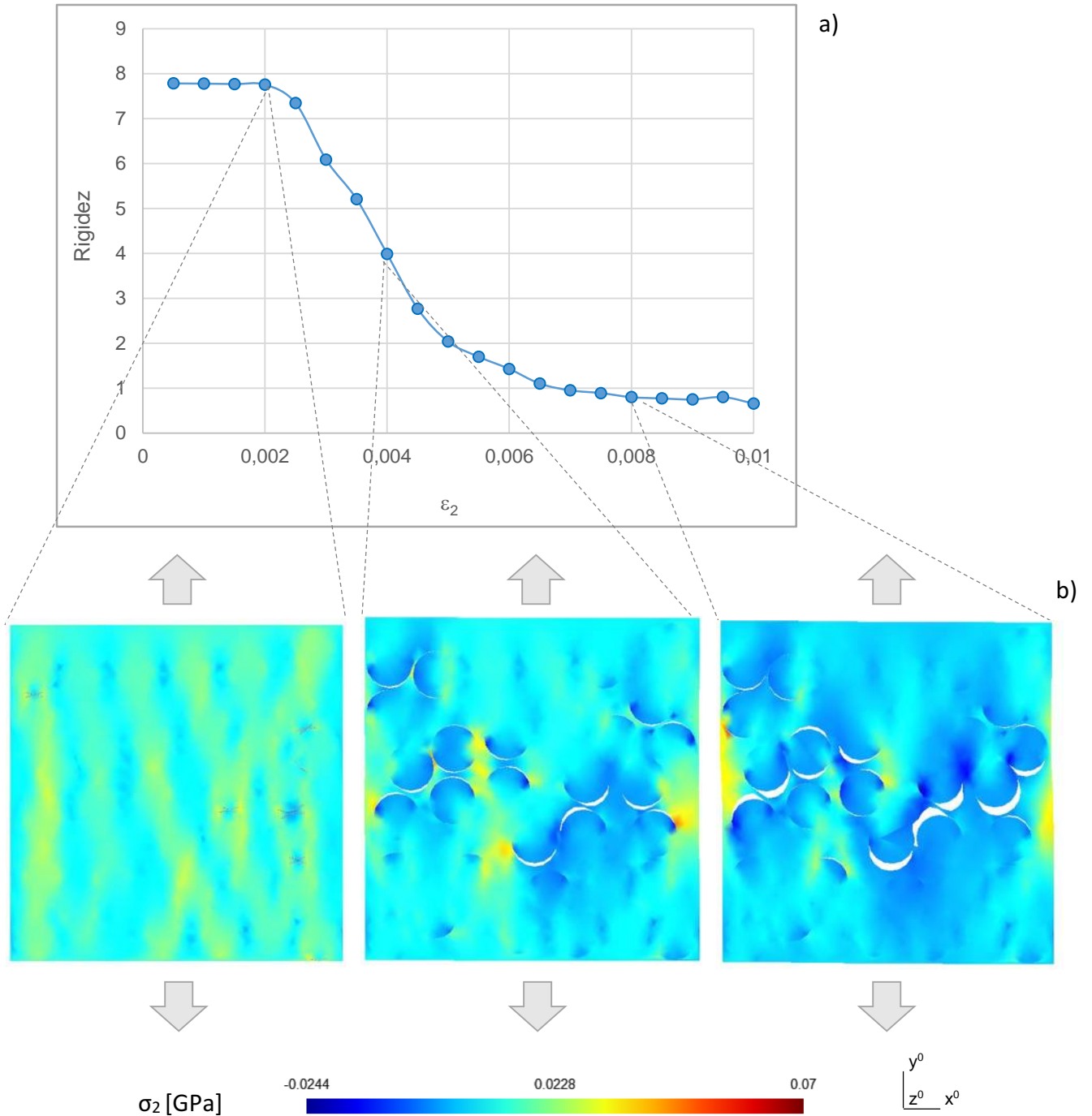


Figura 6.18. Avance del daño en la intercara M-F, a) evolución de la rigidez, b) detalle de la separación M-F

En una primera instancia, existe una unión perfecta en la intercara M-F, que concuerda con la región I definida por Varna y col. [70] (Figura 6.19). El inicio del daño (caída de la rigidez) se

corresponde con la aparición de las primeras separaciones M-F que crecen de manera inestable en modo mixto hasta alcanzar una determinada extensión [145]. Luego, se define una región II y III que corresponden a la separación de M-F siendo la diferencia principal que en la región II las caras de las fisuras están en contacto, mientras que en la región III la separación de las caras es abierta, favoreciendo la penetración en la matriz. La particularidad de que las caras de las fisuras permanecen en contacto durante una región bastante extensa, se debe a que la matriz se contrae en la dirección transversal a la carga, presionando de esta manera la fibra.

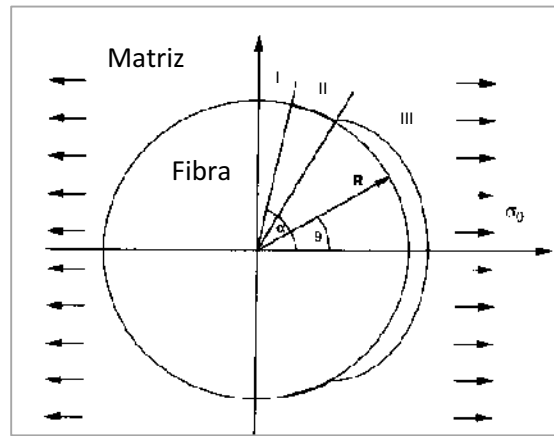


Figura 6.19. Representación esquemática de la sección transversal de una fibra embebida en matriz y cargada transversalmente al eje de la fibra [70]

La falla se podría iniciar en la matriz o en una separación de la intercara M-F, dependiendo el tipo de carga y las propiedades a la fractura de la matriz y de la intercara M-F. En este caso, se pudo verificar que la condición de falla se corresponde a una fisura frágil donde se observa la formación y crecimiento de separaciones M-F, seguido por una coalescencia y finalmente una propagación inestable de una fisura en la macro-escala [70]. Este fenómeno se encuentra de acuerdo a lo observado experimentalmente.

### 6.7.2 Ensayo virtual de microfisuración

En la Figura 6.20 se muestra un ensayo virtual del modelo, donde se detectan zonas de mayor deformación en la capa  $90^\circ$ . Estas regiones se pueden adjudicar a fisuras a nivel global que se forman al transferir el daño desde la escala micro por aparición de separaciones de la intercara M-F (Figura 6.20, a), hacia la escala macro. La simulación logra reproducir lo observado

experimentalmente en todas las etapas del proceso desde la iniciación de la separación de la intercara M-F hasta la formación de microfisuras transversales. Finalmente, se generó la curva tensión aplicada en función de la densidad de microfisuras que puede compararse con los resultados experimentales directamente. Como se muestra en la Figura 6.21, la configuración final de microfisuras entre el resultado experimental y la simulación son similares. La mayor diferencia se encuentra al inicio del fenómeno de microfisuración, donde para el caso de la simulación la tensión requerida es superior. Esta diferencia puede estar asociada a que en el modelo no se consideran defectos propios de estos materiales, como por ejemplo mala alineación de las fibras o presencia de porosidad, que podría afectar el inicio del fenómeno dando lugar nucleación de microfisuras de manera anticipada.

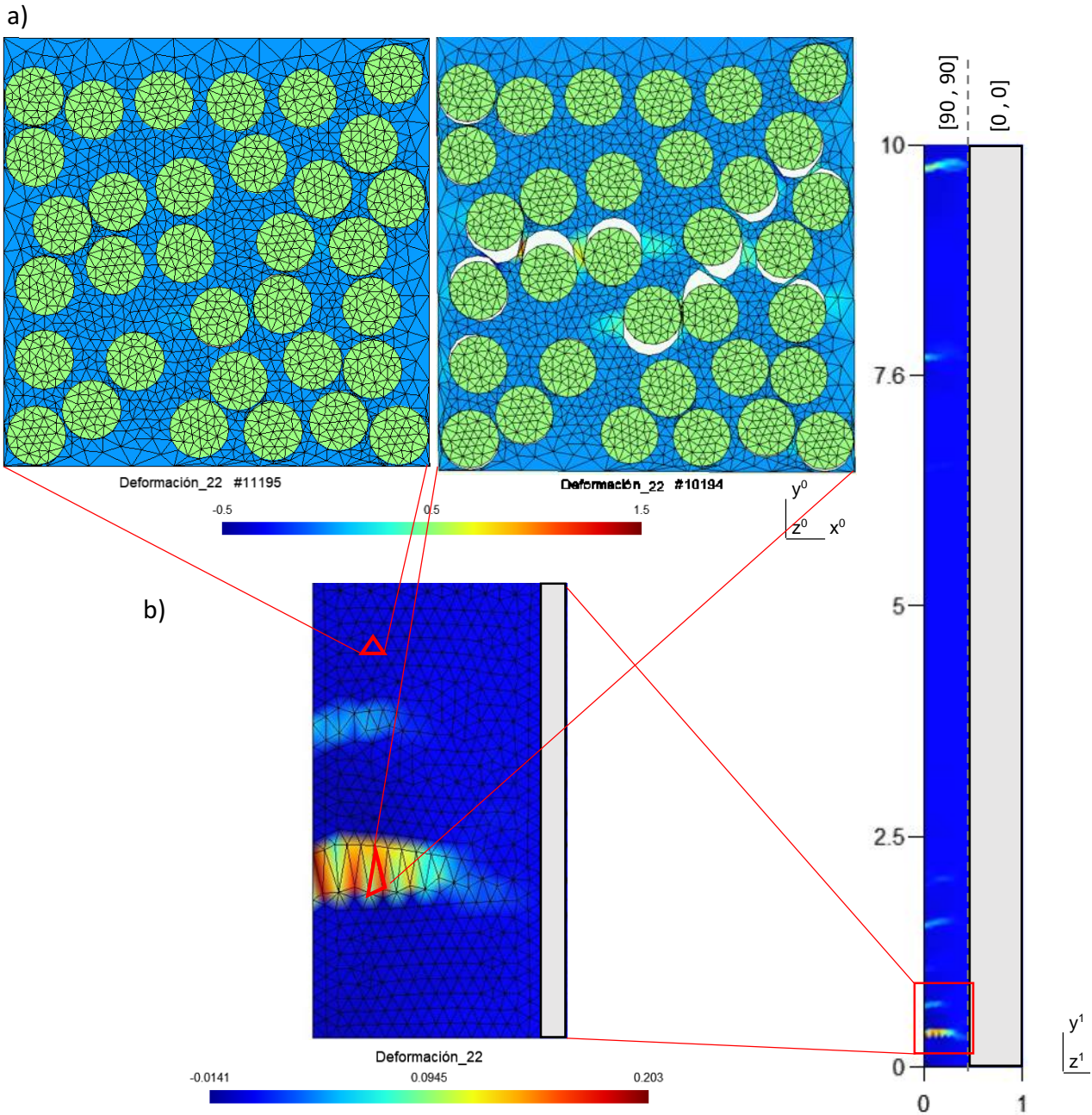


Figura 6.20. Ensayo virtual, a) daño en la microescala (local), b) fisuras en la macroescala (global)

El modelo considera que el RVE se encuentra lo suficientemente alejado de la escala del problema, sin tener en cuenta el efecto de la restricción de la capa  $0^\circ$  [34]. Esto, sumado a que no se tuvo en cuenta el fenómeno de delaminación entre capas  $0^\circ$  y  $90^\circ$ , podría ser la razón de no observar en la simulación microfisuras que inicien desde la capa  $0^\circ$ , aunque experimentalmente si se generan.

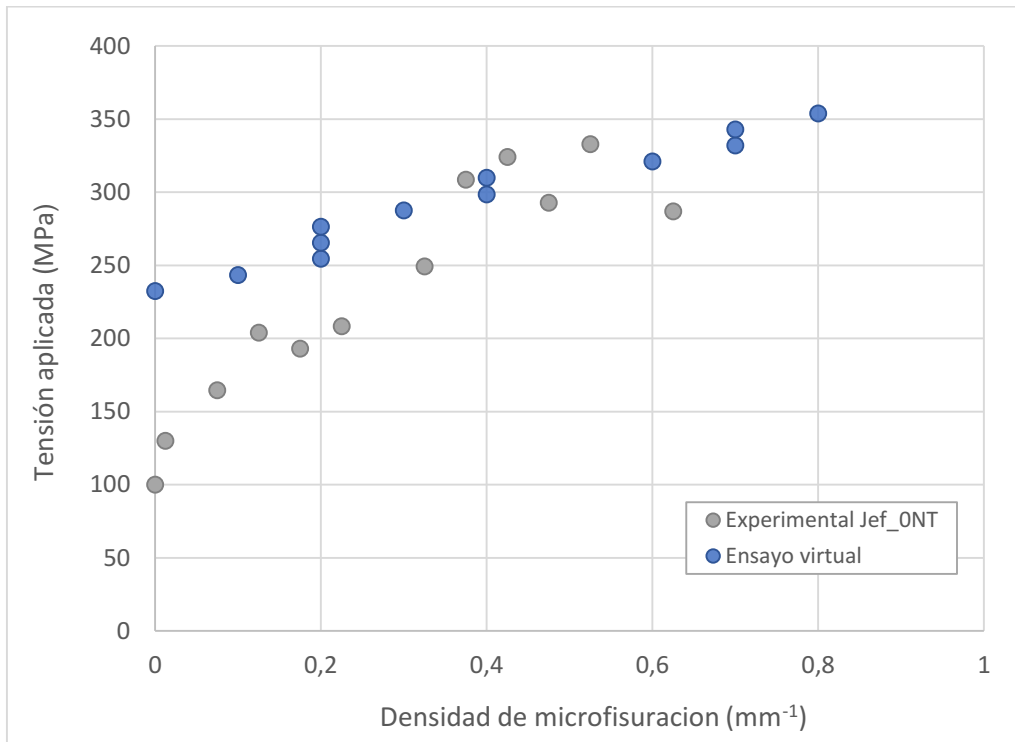


Figura 6.21. Curvas de densidad de microfisuración para ensayos experimental y virtual (modelado multiescala)

## 6.8 Conclusiones parciales

De los resultados obtenidos, se puede concluir que el esquema propuesto tiene la habilidad de reproducir con suficiente precisión el comportamiento a la microfisuración de materiales laminados 0/90.

Se utilizó un modelo FEM para reproducir el comportamiento de fisuras en resinas puras que sigue una distribución tipo Weibull. Los parámetros de la distribución se lograron ajustar de acuerdo con las curvas experimentales para la determinación del módulo transversal del material compuesto utilizado.

Se logró desarrollar una herramienta que permitirá evaluar el efecto de los parámetros de la matriz, sin necesidad de realizar los ensayos de microfisuración, así como evaluar diferentes

secuencias de apilamiento, ángulos y espesores de capa. De esta manera, se podrá diseñar estructuras procurando maximizar la resistencia a la microfisuración.

El inicio del fenómeno según el modelo se mostró con un retardo respecto a los ensayos experimentales. Esto se lo adjudicó a que el material se lo consideró sin defectos que pudieran ser centros de nucleación de microfisuras. Sin embargo, la representación del fenómeno de microfisuración es satisfactorio al contrastar con la evidencia experimental.

Se plantea para una próxima instancia, la posibilidad de agregarle al modelo la delaminación entre capas  $0^\circ$  y  $90^\circ$ . Esto afectará también el desarrollo del fenómenos de microfisuración, dando origine a microfisuras que inicien desde la capa  $0^\circ$ . Por otra parte, no se considera la restricción de dicha capa, que disminuiría la tensión requerida para el inicio del fenómeno [22].

## Capítulo 7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

---

## 7.1 Conclusiones generales

A lo largo de esta tesis doctoral se siguió una metodología de trabajo tendiente a comprender, modelar y mitigar el fenómeno de microfisuración en materiales compuestos de matriz polimérica. En la primera parte del trabajo se trabajó en la implementación de técnicas eficaces de detección de microfisuras que puedan luego utilizarse para detectar daño en estructuras a plena escala. Se implementó el monitoreo en tiempo real empleando lentes y cámaras digitales y se estudió el método de detección de emisión acústica. Con ambas metodologías se lograron representar las curvas de densidad de microfisuración en función de la tensión aplicada. La tensión de inicio del fenómeno fue similar para los dos casos, mientras que se encontraron diferencias a partir de densidades de microfisuración intermedias (mayores a  $0,3 \text{ mm}^{-1}$ ). Esta discrepancia se la asoció a la detección, por medio de los sensores de emisión acústica, de otros mecanismos de falla que aparecen a mayores niveles de tensión. Igualmente, la buena correlación entre ambas técnicas (especialmente en la detección del umbral de microfisuración y la densidad de microfisuras a bajas cargas) permitió validar la técnica de emisión acústica para su uso fuera de las condiciones de laboratorio, permitiendo el monitoreo de la microfisuración en componentes reales como recipientes de presión.

Luego de implementar técnicas de detección fiables, se continuó con el estudio de la influencia de las propiedades de la matriz del material compuesto en el fenómeno de microfisuración. En el Capítulo 4 se emplearon diferentes matrices con una amplia variación de tensiones residuales, resistencia mecánica y tenacidad a la fractura. Se identificó que la resistencia y la rigidez de la matriz son factores determinantes para la resistencia a la microfisuración, presentando el mejor comportamiento el sistema epoxi-anhídrido (*An*). Asimismo, bajar el nivel de tensiones residuales evitó la generación espontánea de microfisuras durante el procesamiento, como ocurrió en el sistema epoxi-amina con alta  $T_g$  (*Am\_A*). Por su parte, si bien la tenacidad a la fractura del sistema *Jef* fue notablemente superior al resto de los sistemas, no se pudo evaluar su efecto aisladamente ya que la resistencia mecánica fue intermedia respecto a las otras formulaciones.



En el Capítulo 5 se planteó mejorar la resistencia a la microfisuración por medio del incremento de la tenacidad de la matriz. Para ello, se incorporaron nanotubos de halloysite a la matriz *Jef* en diferentes concentraciones y se evaluó el efecto en sus propiedades. Se logró aumentar el valor de tensión de inicio del fenómeno de microfisuración para la formulación con 5% p/p de halloysite, pasando de 100 a 154 MPa. Esto coincidió con un incremento en la tenacidad de 0.92 a 1.18 MPa.m<sup>1/2</sup>, que se asocia a los mecanismos de desviación de fisuras por presencia de micro-aglomerados de nanotubos de halloysite.

Finalmente, por medio del modelado por elementos finitos, se logró representar el fenómeno de microfisuración tanto a nivel micro como macro-escala mediante la implementación de un modelo multiescala. El inicio de la microfisuración se detectó en la intercara M-F, lo cual coincide con lo observado experimentalmente. Sin embargo, la tensión de inicio que se obtuvo en los ensayos virtuales, fue algo superior con respecto a lo observado en los ensayos experimentales lo cual se asoció a la falta de la definición de defectos y de la delaminación en el modelo. Con esta incorporación, se pretende que el modelo permita evaluar el comportamiento de diferentes materiales y geometrías de laminado, sin necesidad de realizar ensayos experimentales.

En este trabajo de tesis se logró incrementar la comprensión del proceso de microfisuración desde un punto de vista empírico y mediante el modelado del fenómeno a nivel de la micro y macro escala, y se establecieron métodos que permitirán incorporar el fenómeno a las etapas de diseño y dimensionamiento de componentes estructurales. El conocimiento obtenido es de vital importancia para el desarrollo de recipientes de presión ultralivianos, que se lleva adelante en conjunto con la Comisión de Actividades Espaciales y la empresa VENG para proveer al lanzador de satélites Tronador.

## 7.2 Trabajo futuro

Se continuará trabajando a mediano plazo para aplicar la herramienta de diseño a un recipiente de presión y monitorear en vivo la evolución del fenómeno mediante técnicas de emisión acústica.

En referencia al método de emisión acústica, se pretende trasladar la implementación hacia ensayos a plena escala de componentes tipo tubulares. Para esto será necesario, por un lado, ajustar los parámetros para esta nueva configuración así como generar un algoritmo que permita la discriminación de los distintos fenómenos de falla como delaminación y rotura de fibras, según la frecuencia del evento.

Para el modelo multiescala, se proyecta agregar defectos típicos de los materiales compuestos laminados como son la porosidad y las zonas de acumulación de resina. También será necesario modelar la delaminación entre las capas  $0^\circ$  y  $90^\circ$ , lo cual afectará el resultado de la microfisuración. Con estas mejoras, se contará con una herramienta valiosa que contemplará de manera general todos los parámetros de la matriz, así como el efecto de la geometría. Se podrá utilizar el modelo para diseñar con el objeto de maximizar la resistencia a la microfisuración.

## REFERENCIAS

---

- [1] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites. Materials, manufacturing, and design*, Third edit. Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- [2] M. Biron, *Thermosets and Composites. Material Selection, Applications, Manufacturing and Cost Analysis*, Second. Oxford: Elsevier, 2014.
- [3] D. Gay, V. S. Hoa, and S. W. Tsai, *Composite materials: design and applications*. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2003.
- [4] R. Aniello and T. Ireman, "Introduction," in *Damage Growth in Aerospace Materials*, A. Riccio, Ed. Switzerland: Springer Aerospace Technology, 2015.
- [5] P. D. Soden, A. S. Kaddur, and M. J. Hinton, "Recommendations for designers and researchers resulting from the world-wide failure exercise," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, no. 3–4, pp. 589–604, 2004.
- [6] S. Liu and J. A. Nairn, "The Formation and Propagation of Matrix Microcracks in Cross-Ply Laminates during Static Loading," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 11, no. 2, pp. 158–178, 1992.
- [7] V. V. Vasiliev, *Composite pressure vessel: analysis, design, and manufacturing*. Virginia: Bull Ridge, 2009.
- [8] M. Legault, "Pressure vessel tank types | CompositesWorld," *CompositesWorld*, 2012. [Online]. Available: <https://www.compositesworld.com/articles/pressure-vessel-tank-types>.
- [9] C. P. Fowler, A. C. Orifici, and C. H. Wang, "A review of toroidal composite pressure vessel optimisation and damage tolerant design for high pressure gaseous fuel storage," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22067–22089, 2016.
- [10] K. Mallick, J. Cronin, P. Fabian, and M. Tupper, "Microcrack resistant polymer enabling lightweight composite hydrogen storage vessels," in *Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy*, 2011, pp. 25–35.
- [11] B. Pivovar, N. Rustagi, and S. Satyapal, "Hydrogen at scale (H2@Scale): key to a clean, economic, and sustainable energy system," *Interface Mag.*, vol. 27, no. 1, 2018.
- [12] M. E. Testa and C. Bilbao, "Inventario de políticas relacionadas a la economía verde en Argentina. Informe final Buenos Aires," 2021.
- [13] "Hydrogen delivery roadmap," *US Drive*, 2017. [Online]. Available: [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/08/f36/hdtt\\_roadmap\\_July2017.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/08/f36/hdtt_roadmap_July2017.pdf).

- [14] "Hydrogen storage," *Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office*. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
- [15] C. White, R. Steeper, and A. Lutz, "The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 10, pp. 1292–1305, 2006.
- [16] D. Hardie, E. Charles, and A. Lopez, "Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 12, pp. 4378–4385, 2006.
- [17] ASME. B31.12, "Hydrogen piping and pipelines."
- [18] M. A. Hanim, D. Brabazon, and M. S. J. Hashmi, "Cracks, microcracks, and fracture toughness of polymer composites: Formation, testing method, nondestructive detection, and modifications.," in *Failure Analysis in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, 2019, pp. 157–180.
- [19] G. Capiel, J. F. Uicich, F. Arrosio, D. Fasce, J. I. Moran, and P. E. Montemartini, "pH Effect on epoxy-anhydride water aging," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 193, p. 109747, 2021.
- [20] R. Joffe, "Matrix Cracking and Interfacial Debonding in Polymer Composites," Luleå University of Technology, 1996.
- [21] J. Varna, "Microdamage modeling in laminates," in *Damage Growth in Aerospace Materials*, A. Riccio, Ed. Switzerland: Springer Aerospace Technology, 2015, pp. 141–173.
- [22] J. A. Nairn, "Matrix microcracking in composites," in *Polymer matrix composites*, vol. 2, R. Talreja and J. A. Manson, Eds. Elsevier Science Ltd, 2000, pp. 403–432.
- [23] K. W. Garrett and J. E. Bailey, "Multiple transverse fracture in 90° cross-ply laminates of a glass fibre-reinforced polyester," *J. Mater. Sci.*, vol. 12, pp. 157–168, 1977.
- [24] F. R. Jones, A. R. Wheatley, and J. E. Bailey, "The Effect of Thermal Strains on the Microcracking and Stress Corrosion Behaviour of GRP," in *Composite Structures*, 1981, pp. 415–429.
- [25] J. A. Nairn, "The Strain Energy Release Rate of Composite Microcracking: A Variational Approach," *J. Compos. Mater.*, vol. 23, no. 11, pp. 1106–1129, 1989.
- [26] Z. Hashin, "Finite thermoelastic fracture criterion with application to laminate cracking analysis," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 44, no. 7, pp. 1129–1145, 1996.
- [27] J. A. Rivera-Santana, A. Guevara-Morales, and U. Figueroa-López, "Micromechanics of cracked laminates under uniaxial load: A comparison between approaches," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2017, 2017.

- [28] P. W. M. Peters, "The fiber/matrix bond strength of CFRP deduced from the strength transverse to the fibers," *J. Adhes.*, vol. 53, pp. 79–100, 1995.
- [29] P. W. Manders, "Statistical analysis of multiple fracture in [0/90/0] glass fiber/epoxy resin laminates," *Mater. Sci.*, vol. 19, pp. 2876–2889, 1983.
- [30] D. T. G. Katerelos, J. Varna, and C. Galiotis, "Energy criterion for modelling damage evolution in cross-ply composite laminates," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 12, pp. 2318–2324, 2008.
- [31] G. Dvorak and N. Laws, "Analysis of progressive matrix cracking in composite laminates II. First ply failure," *Compos. Mater.*, vol. 21, pp. 309–329, 1987.
- [32] P. P. Camanho, C. G. Dávila, S. T. Pinho, L. Iannucci, and P. Robinson, "Prediction of in situ strengths and matrix cracking in composites under transverse tension and in-plane shear," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, pp. 165–176, 2006.
- [33] J. A. Nairn, "Finite Fracture Mechanics of Matrix Microcracking in Composites," *Appl. Fract. Mech. to Polym. Adhes. Compos.*, pp. 207–212, 2004.
- [34] R. Higuchi, R. Aoki, T. Yokozeki, and T. Okabe, "Evaluation of the in-situ damage and strength properties of thin-ply CFRP laminates by micro-scale finite element analysis," *Adv. Compos. Mater.*, vol. 29, no. 5, pp. 475–493, 2020.
- [35] A. S. D. Wang, N. N. Kishore, and C. A. Li, "Crack development in graphite—epoxy cross-ply laminates under uniaxial tension," *Compos. Science Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–31, 1985.
- [36] T. Okabe, M. Nishikawa, and N. Takeda, "Numerical modeling of progressive damage in fiber reinforced plastic cross-ply laminates," *Compos. Science Technol.*, vol. 68, no. 10–11, pp. 2282–2289, 2008.
- [37] A. Arteiro, G. Catalanotti, A. R. Melro, P. Linde, and P. P. Camanho, "Micro-mechanical analysis of the effect of ply thickness on the transverse compressive strength of polymer composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 79, pp. 127–137, 2015.
- [38] M. Herráez, D. Mora, F. Naya, C. S. Lopes, C. González, and J. Llorca, "Transverse cracking of cross-ply laminates: A computational micromechanics perspective," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 110, pp. 196–204, 2015, doi: 10.1016/j.compscitech.2015.02.008.
- [39] C. I. Idumah, A. Hassan, J. Ogbu, J. . Ndem, and I. C. Nwuzor, "Recently emerging advancements in halloysite nanotubes polymer nanocomposites," *Compos. Interfaces*, pp. 1–74, 2018.
- [40] S. Deng, J. Zhang, L. Ye, and J. Wu, "Toughening epoxies with halloysite nanotubes," *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 23, pp. 5119–5127, 2008.

- [41] Y. Ye, H. Chen, J. Wu, and L. Ye, "High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes," *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 21, pp. 6426–6433, 2007.
- [42] F. Ghadami, M. R. Dadfar, and M. Kazazi, "Hot-cured epoxy-nanoparticulate-filled nanocomposites: Fracture toughness behavior," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 162, pp. 193–200, 2016.
- [43] Y. Tang, L. Ye, S. Deng, C. Yang, and W. Yuan, "Influences of processing methods and chemical treatments on fracture toughness of halloysite-epoxy composites," *Mater. Des.*, vol. 42, pp. 471–477, 2012.
- [44] V. Vahedi, P. Pasbakhsh, and S. P. Chai, "Toward high performance epoxy/halloysite nanocomposites: New insights based on rheological, curing, and impact properties," *Mater. Des.*, vol. 68, pp. 42–53, 2015.
- [45] G. Ravichandran, G. Rathnakar, N. Santhosh, R. Chennakeshava, and M. A. Hashmi, "Enhancement of mechanical properties of epoxy/halloysite nanotube (HNT) nanocomposites," *SN Appl. Sci.*, vol. 1, no. 4, 2019.
- [46] D. V. A. Ceretti, L. C. E. da Silva, M. do Carmo, Goncalves, and D. J. Carastan, "The Role of Dispersion Technique and Type of Clay on the Mechanical Properties of Clay/Epoxy Composites," *Macromol. Symp.*, vol. 383, no. 1800055, pp. 1–10, 2019.
- [47] E. S. Rodríguez, V. G. Falchi, L. Asaro, I. A. Zucchi, and R. J. J. Williams, "Toughening an epoxy network by the addition of an acrylic triblock copolymer and halloysite nanotubes," *Compos. Commun.*, vol. 12, pp. 86–90, 2019.
- [48] R. Rong, X. Xu, S. Zhu, B. Li, X. Wang, and K. Tang, "Facile preparation of homogeneous and length controllable halloysite nanotubes by ultrasonic scission and uniform viscosity centrifugation," *Chem. Eng. J.*, vol. 291, pp. 20–29, 2016.
- [49] M. Saeedifar and D. Zarouchas, "Damage characterization of laminated composites using acoustic emission: A review," *Compos. Part B Eng.*, vol. 195, no. April, p. 108039, 2020.
- [50] J. F. Timmerman, M. S. Tillman, B. S. Hayes, and J. C. Seferis, "Matrix and fiber influence of elastomer distribution on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, pp. 323–329, 2002.
- [51] K. Mallick *et al.*, "An integrated systematic approach to linerless composite tank development," in *46th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Materials Conference*, 2005, pp. 1–17.
- [52] T. A. Sebaey, J. Costa, P. Maimí, Y. Batista, N. Blanco, and J. A. Mayugo, "Measurement of the in situ transverse tensile strength of composite plies by means of the real time monitoring of microcracking," *Compos. Part B Eng.*, vol. 65, pp. 40–46, 2014.

- [53] J. Varna and L. Asp, "Microdamage in composite laminates: Experiments and observation," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 518, pp. 84–89, 2014.
- [54] S. Yalvaç, L. D. Yats, and D. G. Wetters, "Transverse Ply Cracking in Toughened and Untoughened Graphite/Epoxy and Graphite/Polycyanate Crossply Laminates," *J. Compos. Mater.*, vol. 25, no. 12, pp. 1653–1667, 1991.
- [55] K. Mallick *et al.*, "Ultralight linerless composite tanks for in-space applications," in *AIAA Space 2004 Conference and Exposition, 2004*, vol. 1, pp. 1–13.
- [56] D. T. G. Katerelos, A. Paipetis, T. Loutas, G. Sotiriadis, V. Kostopoulos, and S. L. Ogin, "In situ damage monitoring of cross-ply laminates using acoustic emission," *Plast. Rubber Compos.*, vol. 38, no. 6, pp. 229–234, 2009.
- [57] M. L. Loukil, J. Varna, and Z. Ayadi, "Damage characterization in glass fiber/epoxy laminates using Electronic Speckle Pattern Interferometry," *Exp Tech*, vol. 39, no. 2, pp. 38–45, 2015.
- [58] D. G. Katerelos, L. N. McCartney, and C. Galiotis, "Local strain re-distribution and stiffness degradation in cross-ply polymer composites under tension," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 12, pp. 3335–3343, 2005.
- [59] D. G. Katerelos, P. Lundmark, J. Varna, and C. Galiotis, "Raman spectroscopy investigation of stiffness change and residual strains due to matrix cracking," *Mech. Compos. Mater.*, vol. 42, no. 6, pp. 535–546, 2006.
- [60] D. Hagemaiier, H. J. McFaul, and D. Moon, "Nondestructive testing of graphite fiber composite structures," in *National Aeronautic and Space Engineering and Manufacturing Meeting*, 1970.
- [61] C. Grosse and M. Ohtsu, *Acoustic emission testing: basics for research - applications in civil engineering*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [62] F. Awaja, S. Zhang, M. Tripathi, A. Nikiforov, and N. Pugno, "Cracks, microcracks and fracture in polymer structures: Formation, detection, autonomic repair," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 83, pp. 536–573, 2016.
- [63] C. Barile, C. Casavola, G. Pappalettera, and P. K. Vimalathithan, "Experimental wavelet analysis of acoustic emission signal propagation in CFRP," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 210, no. March 2018, pp. 400–407, 2019.
- [64] Q. Q. Ni and M. Iwamoto, "Wavelet transform of acoustic emission signals in failure of model composites," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 69, no. 6, pp. 717–728, 2002.
- [65] R. Gutkin, C. J. Green, S. Vangrattanachai, S. T. Pinho, P. Robinson, and P. T. Curtis, "On acoustic emission for failure investigation in CFRP: Pattern recognition and peak

- frequency analyses,” *Mech. Syst. Signal Process.*, vol. 25, no. 4, pp. 1393–1407, 2011.
- [66] R. Joffe, J. Varna, and L. A. Berglund, “Acoustic emission signals from composite laminates with simple damage characteristics,” in *5th International Symposium on Acoustic Emission from Composite Materials (AECM -5)*, 1995, pp. 179–186.
- [67] B. Chandrashekhar, M. R. Bhat, and C. R. L. Murthy, “Acoustic emission characterization of failure modes in composites with ANN,” *Compos. Struct.*, vol. 61, no. 3, pp. 213–220, 2003.
- [68] Z. Hashin, “Analysis of cracked laminates: a variational approach,” *Mech. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 121–136, 1985.
- [69] R. Talreja, “Transverse cracking and stiffness reduction in composite laminates,” *J. Compos. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 355–375, 1985.
- [70] J. Varna, F. Paris, and J. C. Del Cano, “The effect of crack-face contact on fiber/matrix debonding in transverse tensile loading,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 5, pp. 523–532, 1997.
- [71] J. A. Nairn and S. Hu, “The formation and effect of outer-ply microcracks in cross-ply laminates: A variational approach,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 41, no. 2, pp. 203–221, 1992.
- [72] L. Di Stasio, J. Varna, and Z. Ayadi, “Energy release rate of fiber/matrix interface crack growth in cross-ply laminates under transverse loading: effect of the 0/90 interface and of 0 layer thickness,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2019.
- [73] R. Talreja, S. Yalvac, L. D. Yats, and D. G. Wetters, “Transverse Cracking and Stiffness Reduction in Cross Ply Laminates of Different Matrix Toughness,” *J. Compos. Mater.*, vol. 26, no. 11, pp. 1644–1663, 1992.
- [74] Y. He *et al.*, “Micro-crack behavior of carbon fiber reinforced Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide modified epoxy composites for cryogenic application,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 108, no. December 2017, pp. 12–22, 2018.
- [75] L. N. McCartney, “Predicting transverse crack formation in cross-ply laminates,” *Fail. Criteria Fibre-Reinforced-Polymer Compos.*, pp. 157–178, 2004.
- [76] J. F. Timmerman, M. S. Tillman, B. S. Hayes, and J. C. Seferis, “Matrix and fiber influences on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, pp. 323–329, 2002.
- [77] M. W. Joosten, S. Agius, T. Hilditch, and C. Wang, “Effect of residual stress on the matrix fatigue cracking of rapidly cured epoxy/anhydride composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 101, pp. 521–528, 2017.



- [78] T. Yokozeki, Y. Iwahori, and S. Ishiwata, "Matrix cracking behaviors in carbon fiber/epoxy laminates filled with cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs)," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 3, pp. 917–924, 2007.
- [79] N. Zobeiry and A. Poursartip, *The origins of residual stress and its evaluation in composite materials*. Elsevier Ltd, 2015.
- [80] M. Chwal, A. Muc, A. Stawiarski, and M. Barski, "Residual Stresses in Multilayered Composites - General Overview," *Compos. theory Pract.*, vol. 16, pp. 132–138, 2016.
- [81] A. S. Crasto, R. A. N. Y. Kim, and J. D. Russell, "In situ monitoring of residual strain development during compiste cure," *Polym. Compos.*, vol. 23, no. 3, pp. 454–463, 2002.
- [82] J. Hohe *et al.*, "Performance of fiber reinforced materials under cryogenic conditions—A review," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 141, (in press), 2021.
- [83] S. R. White and H. T. Hahn, "Cure Cycle Optimization for the Reduction of Processing-Induced Residual Stresses in Composite Materials," *J. Compos. Mater.*, vol. 27, no. 14, pp. 1352–1378, 1993.
- [84] A. K. Gopal, S. Adali, and V. E. Verijenko, "Optimal temperature profiles for minimum residual stress in the cure process of polymer composites," *Compos. Struct.*, vol. 48, no. 1, pp. 99–106, 2000.
- [85] S. L. Agius, M. Joosten, B. Trippit, C. H. Wang, and T. Hilditch, "Rapidly cured epoxy/anhydride composites: Effect of residual stress on laminate shear strength," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 90, pp. 125–136, 2016.
- [86] G. Struzziero, D. Nardi, J. Sinke, and J. J. E. Teuwen, "Cure-induced residual stresses for warpage reduction in thermoset laminates," *J. Compos. Mater.*, vol. 54, no. 22, pp. 3055–3065, 2020.
- [87] E. B. Jeon, S. H. Yoo, S. H. Chang, and H. S. Kim, "Effect of the smart cure cycle on mechanical property of carbon epoxy composite laminate," *ICCM Int. Conf. Compos. Mater.*, vol. 1, pp. 2–6, 2011.
- [88] L. G. Zhao, N. A. Warrior, and A. C. Long, "A micromechanical study of residual stress and its effect on transverse failure in polymer-matrix composites," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 43, no. 18–19, pp. 5449–5467, 2006.
- [89] L. Khoun and P. Hubert, "Cure shrinkage characterization of an epoxy resin system by two in situ measurment methods," *Polym. Compos.*, vol. 31, no. 9, pp. 1603–1610, 2010.
- [90] M. Khalina, M. H. Beheshty, and A. Salimi, "The effect of reactive diluent on mechanical properties and microstructure of epoxy resins," *Polym. Bull.*, vol. 76, pp. 3905–3927, 2019.

- [91] X. Fei *et al.*, "Simultaneous enhancements in toughness, tensile strength, and thermal properties of epoxy-anhydride thermosets with a carboxyl-terminated hyperbranched polyester," *Eur. Polym. J.*, vol. 90, no. February, pp. 431–441, 2017.
- [92] G. Levita, S. De Petris, A. Marchetti, and A. Lazzeri, "Crosslink density and fracture toughness of epoxy resins," *J. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 2348–2352, 1991.
- [93] C. Li, N. Zobeiry, K. Keil, S. Chatterjee, and A. Poursartip, "Advances in the characterization of residual stress in composite structures," *Int. SAMPE Tech. Conf.*, 2014.
- [94] M. R. Wisnom, M. Gigliotti, N. Ersoy, M. Campbell, and K. D. Potter, "Mechanisms generating residual stresses and distortion during manufacture of polymer-matrix composite structures," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 4, pp. 522–529, 2006.
- [95] M. Safarabadi and M. M. Shokrieh, *Understanding residual stresses in polymer matrix composites*. Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [96] B. C. Kim, S. W. Park, and D. G. Lee, "Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite," *Compos. Struct.*, vol. 86, no. 1–3, pp. 69–77, 2008.
- [97] R. Bagheri, B. T. Marouf, and R. A. Pearson, "Rubber-toughened epoxies: A critical review," *Polym. Rev.*, vol. 49, no. 3, pp. 201–225, 2009.
- [98] M. R. Ricciardi, I. Papa, A. Langella, T. Langella, V. Lopresto, and V. Antonucci, "Mechanical properties of glass fibre composites based on nitrile rubber toughened modified epoxy resin," *Compos. Part B Eng.*, vol. 139, pp. 259–267, 2018.
- [99] C. O. Blattmann and S. E. Pratsinis, "Nanoparticle filler content and shape in polymer nanocomposites," *KONA Powder Part.*, pp. 1–30, 2018.
- [100] M. A. Ashraf, W. Peng, Y. Zare, and K. Y. Rhee, "Effects of size and aggregation/agglomeration of nanoparticles on the interfacial/interphase properties and tensile strength of polymer nanocomposites," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, 2018.
- [101] M. Kotal and K. Bhowmick, "Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 51, pp. 127–187, 2015.
- [102] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, "Carbon nanotubes: Present and future commercial applications," *Science (80-. )*, vol. 339, no. 6119, pp. 535–539, 2013.
- [103] F. Liu, P. Ming, and J. Li, "Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 6, pp. 1–7, 2007.

- [104] J. Cho, I. M. Daniel, and D. A. Dikin, "Effects of block copolymer dispersant and nanotube length on reinforcement of carbon/epoxy composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 12, pp. 1844–1850, 2008.
- [105] G. Gkikas, N. M. Barkoula, and A. S. Paipetis, "Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 6, pp. 2697–2705, 2012.
- [106] D. Quan, J. L. Urdániz, and A. Ivanković, "Enhancing mode-I and mode-II fracture toughness of epoxy and carbon fibre reinforced epoxy composites using multi-walled carbon nanotubes," *Mater. Des.*, vol. 143, pp. 81–92, Apr. 2018.
- [107] Y. C. Shin, W. Il Lee, and H. S. Kim, "Mode II interlaminar fracture toughness of carbon nanotubes/epoxy film-interleaved carbon fiber composites," *Compos. Struct.*, vol. 236, p. 111808, 2020.
- [108] M. Ellenbecker *et al.*, "The difficulties in establishing an occupational exposure limit for carbon nanotubes," *Nanoparticle Res.*, vol. 20, no. 5, 2018.
- [109] L. A. Menucci and A. R. Rossini, "Características químicas y físicas de arcillas refractarias argentinas," in *II Seminario de ALAFAR*, 1972, p. 28.
- [110] M. Du, B. Guo, and D. Jia, "Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review," *Polym Int*, vol. 59, pp. 574–582, 2010.
- [111] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, and C. Zhou, "Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite," *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 8. Elsevier Ltd, pp. 1498–1525, 2014.
- [112] M. Bashar, U. Sundararaj, and P. Mertiny, "Study of matrix micro-cracking in nano clay and acrylic tri-block-copolymer modified epoxy/basalt fiber-reinforced pressure-retaining structures," *Express Polym. Lett.*, vol. 5, no. 10, pp. 882–896, 2011.
- [113] C. Li, J. Liu, X. Qu, B. Guo, and Z. Yang, "Polymer-Modified Halloysite Composite Nanotubes," *Polym. Sci.*, vol. 110, no. 6, pp. 3638–3646, 2008.
- [114] D. A. Prishchenko, V. V. Zenkov, Evgeniy V. Mazurenko, R. F. Fakhrullin, Y. M. Mazurenko, R. F. Lvovac, and V. G. Mazurenko, "Molecular dynamics of the halloysite nanotubes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 8, pp. 5841–5849, 2018.
- [115] R. J. Williams, "The Application of Halloysite Nanotubes in Epoxy Resin Nanocomposites," Sheffield, Faculty of Engineering, 2019.
- [116] T. V. Brantseva, S. O. Ilyin, I. Y. Gorbunova, S. V. Antonov, Y. M. Korolev, and M. L. Kerber, "Epoxy reinforcement with silicate particles: Rheological and adhesive properties - Part II: Characterization of composites with halloysite," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 68, pp. 248–

- 255, 2016, doi: Brantseva, T. V., Ilyin, S. O., Gorbunova, I. Y., Antonov, S. V., Korolev, Y. M., & Kerber, M. L. (2016). Epoxy reinforcement with silicate particles: Rheological and adhesive properties - Part II: Characterization of composites with halloysite. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 68, 248–255.
- [117] P. Vijayan P, A. Tanvir, M. Mrlik, M. Urbanek, and M. Al-Maadeed, "TiO<sub>2</sub>/Halloysite hybrid filler reinforced epoxy nanocomposites," *Polym. Compos.*, 2018.
- [118] T. J. Mason, "Ultrasound in synthetic organic chemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 26, no. 6, pp. 449–451, 1997.
- [119] S. Zeng, C. Reyes, P. A. Rodgers, S. H. Wentworth, and L. Sun, "Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 55, no. 25, pp. 6519–6528, 2014.
- [120] Y. Ye, H. Chen, J. Wu, and C. M. Chan, "Interlaminar properties of carbon fiber composites with halloysite nanotube-toughened epoxy matrix," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 5, pp. 717–723, 2011.
- [121] Y. Ye, H. Chen, J. Wu, and C. M. Chan, "Evaluation on the thermal and mechanical properties of HNT-toughened epoxy/carbon fibre composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, no. 8, pp. 2145–2150, 2011.
- [122] M. Il Kim, S. Kim, T. Kim, D. K. Lee, B. Seo, and C. S. Lim, "Mechanical and thermal properties of epoxy composites containing zirconium oxide impregnated halloysite nanotubes," *Coatings*, vol. 7, no. 12, 2017.
- [123] Z. Li, L. Liu, A. J. Gonzalez, and D.-Y. Wang, "Bioinspired polydopamineinduced assembly of ultrafine Fe(OH)<sub>3</sub> nanoparticles on halloysite toward highly efficient fire retardancy of epoxy resin via an action of interfacial catalysis," *Polym. Chem.*, vol. 8, no. 26, pp. 3926–3936, 2017.
- [124] Y. Tang *et al.*, "Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite-epoxy nanocomposites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 4, pp. 345–354, 2011.
- [125] J. Zhang, D. Zhang, A. Zhang, Z. Jia, and D. Jia, "Dendritic polyamidoaminegrafted halloysite nanotubes for fabricating toughened epoxy composites," *Iran. Polym. J.*, vol. 22, no. 7, pp. 501–510, 2013.
- [126] P. Sun, G. Liu, D. Lv, X. Dong, J. Wu, and D. Wang, "Simultaneous improvement in strength, toughness, and thermal stability of epoxy/halloysite nanotubes composites by interfacial modification," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 13, 2016.
- [127] M. Sánchez, J. F. Uicich, G. F. Arenas, E. S. Rodríguez, P. E. Montemartini, and M. E. Penoff, "Chemical reactions affecting halloysite dispersion in epoxy nanocomposites," *J.*

- Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 38, pp. 1–12, 2019.
- [128] J. Hornak, P. Kadlec, and R. Polanský, “Halloysite Nanotubes as an Additive to Ensure Enhanced Characteristics of Cold-Curing Epoxy Resins under Fire Conditions,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 9, p. 1881, 2020.
- [129] M. S. Zainol Abidin, T. Herceg, E. S. Greenhalgh, M. Shaffer, and A. Bismarck, “Enhanced fracture toughness of hierarchical carbon nanotube reinforced carbon fibre epoxy composites with engineered matrix microstructure,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 170, no. August 2018, pp. 85–92, 2019.
- [130] T. S. Gaaz, A. B. Sulong, A. A. H. Kadhum, A. A. Al-Amiery, M. H. Nassir, and A. H. Jaaz, “The impact of halloysite on the thermo-mechanical properties of polymer composites,” *Molecules*, vol. 22, no. 5, pp. 13–15, 2017.
- [131] M. J. Saif *et al.*, “Halloysite reinforced epoxy composites with improved mechanical properties,” *Polish J. Chem. Technol.*, vol. 18, no. 1, pp. 133–135, 2016.
- [132] V. Vahedi, P. Pasbakhsh, and P. Pasbakhsh, “Instrumented impact properties and fracture behaviour of epoxy/modified halloysite nanocomposites,” *Polym. Test.*, 2014.
- [133] M. S. Saharudin, R. Atif, S. Hasbi, M. N. A. Nazri, N. U. Saidin, and Y. Abdullah, “Synergistic effects of halloysite and carbon nanotubes (HNTs + CNTs) on the mechanical properties of epoxy nanocomposites,” *AIMS Mater. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 900–910, 2019.
- [134] F. París, E. Correa, L. Távara, I. G. García, and V. Mantič, *Micromechanics of interfacial damage in composites*, vol. 2. 2017.
- [135] E. J. Barbero, *Introduction to composite materials design*, Third. Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2017.
- [136] F. L. Matthews, G. A. O. Davies, D. Hitchings, and C. Soutis, *Finite element modelling of composite materials and structures*. Boca Raton, Boston, New York, Washington, DC: CRC Press LLC, 2000.
- [137] O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor, and J. Z. Zhu, *The finite element method: its basis and fundamentals*, Sixth. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [138] E. Oñate, P. Díez, F. Zárata, and A. Larese, “Introduction to the finite element method.” Master of science in computational mechanics. Erasmus Mundos, 2008.
- [139] J. T. Oden *et al.*, “Simulation based engineering science. Revolutionizing engineering science through simulations.” 2006.
- [140] F. V. Souza and D. H. Allen, “Computation of homogenized constitutive tensor of elastic solids containing evolving cracks,” *Int. J. Damage Mech.*, vol. 21, no. 2, pp. 267–291,

2012.

- [141] F. V. Souza, L. S. Castro, S. L. Camara, and D. H. Allen, "Finite-element modeling of damage evolution in heterogeneous viscoelastic composites with evolving cracks by using two-way coupled multiscale model," *Mech. of Composite Mater.*, vol. 47, no. 1, pp. 95–108, 2011.
- [142] W. Curtin, M. Pamel, and H. Scher, "Time-dependent damage evolution and failure in materials. II Simulations," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 55, no. 18, pp. 12038–12050, 1997.
- [143] B. Waloddi Weibull, "A Statistical Distribution Function of Wide Applicability," *J. Appl. Mech.*, vol. Vol. 18, pp. 293–297, 1951.
- [144] A. Turon, C. G. Dávila, P. P. Camanho, and J. Costa, "An engineering solution for mesh size effects in the simulation of delamination using cohesive zone models," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 74, no. 10, pp. 1665–1682, 2007.
- [145] E. Correa, M. I. Valverde, M. L. Velasco, and F. París, "Microscopical observations of inter-fibre failure under tension," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 155, pp. 213–220, 2018.