



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Estudio sobre el Efecto Físico y Químico del Óxido de Grafeno como Reforzante en
Matrices Híbridas Orgánico – Inorgánico y su Desempeño Mecánico**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES
Presenta:
M. en C. Esther Alejandra Huitrón Segovia**

**Director:
Dr. David Torres Torres
Co-directora:
Dra. Alejandra García García**

Índice

Capítulo 1 Introducción	15
1.1 Justificación	19
1.2 Hipótesis.....	19
1.3 Objetivos	20
Capítulo 2 Marco teórico	21
2.1 Óxido de grafeno.....	21
2.2 Síntesis del GO.....	23
2.2.1 Desempeño mecánico del GO	24
2.2.2 Medición de las propiedades mecánicas por nanoindentación suspendida	25
2.2.3 GO como agente de reforzamiento en polímeros	27
2.3 Matrices Híbridas Orgánico – Inorgánico.....	28
2.3.1 Componente orgánico (resina epólica)	30
2.3.2 Integración del componente inorgánico (Alcóxido-Si)	32
2.3.3 Síntesis de M_h	33
2.3.4 Desempeño mecánico de M_h con alto contenido del componente orgánico....	34
2.3.5 Aplicación en la industria aeronáutica	35
Capítulo 3 Metodología general del proyecto.....	37
3.1 Materiales.....	38
3.2 Síntesis del GO.....	42
3.3 Preparación de las M_h reforzadas	43
3.4 Caracterización química y estructural	45
3.5 Estudio de topografía por AFM	46
3.5.1 Análisis de la rugosidad	47
3.6 Análisis por nanoindentación y método de Oliver y Pharr	49
3.6.1 Desempeño mecánico a partir de relaciones con base en E_r y H	52
3.6.2 Índice de plasticidad.....	53
3.6.3 Creep	55
3.7 Mapeo de las propiedades mecánicas	55
Capítulo 4 Resultados y discusiones.....	60
4.1 Síntesis del GO.....	60
4.1.1 Análisis del número de capas en bulto	60
4.1.2 Análisis del tamaño lateral	64
4.1.3 Análisis de grupos funcionales y grado de oxidación	71
4.1.4 Análisis del espesor y rugosidad de hojuelas individuales.....	80
4.1.5 Modificación total por el grafito	84
4.1.6 Otros factores que influyen en las características del GO obtenido	85
4.2 Análisis del desempeño mecánico	88
4.2.1 Caracterización de las puntas	88
4.2.2 Análisis de rugosidad de las hojuelas.....	89

4.2.3 Nanoindentación suspendida.....	91
4.2.4 Efectos de adhesión en nanoindentación suspendida para el GO.....	97
4.2.5 Nanoindentación en matrices híbridas	102
4.2.6 Mapeo de propiedades mecánicas.	111
4.2.7 Comparativa de desempeño estructural mediante análisis por elemento finito.	118
Capítulo 5 Conclusiones	128
Referencias.....	132
Capítulo 6 Anexos	147
Anexo 1: análisis de rugosidad de los materiales híbridos.....	147
Anexo 2: Mapeo de propiedades mecánicas	151
Zona inferior de la probeta.....	151
Sección transversal de la probeta	153

Lista de ilustraciones

Ilustración 2-1 Estructuras de GO propuestas a lo largo del tiempo, imagen modificada de Szabó, et al., 2006	23
Ilustración 2-2 Imagen modificada de esquema de nanoindentación suspendida: a) con indentador Berkovich y b) con cantiléver AFM (Segovia, et al., 2021).	27
Ilustración 2-3 Imagen modificada de la clasificación de materiales híbridos, Clase I sin enlaces covalentes a) Mezcla física, b) Interpretación de redes. Clase II con enlaces covalentes c) Bloques, d) Redes poliméricas. (Sánchez, et al., 2005)	30
Ilustración 2-4 Reacción de polimerización de una resina epólica: a) Reacción del agente curante (amina) sobre la resina epólica. b) Reacción de polimerización y reticulación que se inicia posterior al rompimiento de los grupos epoxi. (Merhari, 2009)	31
Ilustración 2-5 Enlaces covalente entre grupos epoxi-sílice (Bakhshandeh, et al., 2014).	32
Ilustración 2-6 Esquema de un avión A380 (Ashori, et al., 2017).....	35
Ilustración 2-7 Esquema de esfuerzos de flexión, compresión y tensión en un avión (CGAIVAO, 2021).....	36
Ilustración 3-1 Metodología general del proyecto: 1-Síntesis de GO. 2-Desarrollo de los materiales híbridos por agitación mecánica, 3-Moldes de las probetas,4-Pulido de probetas, 5-Probetas montadas en disco para prueba de nanoindentación, 6-Nanoindentador Hysitron TI-950 y 7-Imágenes SPM, curvas <i>F-h</i> y perfil de la huella residual representativa.....	38

Ilustración 3-2 Esquema oxidación y exfoliación química del grafito.	43
Ilustración 3-3 Agitación mecánica M_h con y sin GO 1: a) M_h siendo agitada mecánicamente con una imagen aumentada de la hélice utilizada, b) hélice correctamente posicionada vs hélice descentrada, c) efecto de la velocidad de la hélice, d) efecto del tamaño de la hélice y e) efecto de la posición de la hélice.	45
Ilustración 3-4 Curvas de indentación Carga-Profundidad de penetración para un material viscoelástico - plástico: a) función de carga triangular y b) función de carga trapezoidal.....	54
Ilustración 3-5 Imagen característica de la definición de una matriz para nanoindentación. ..	56
Ilustración 3-6 Triangulación de las posiciones por los ejes X y Y.....	57
Ilustración 3-7 Coordenadas del punto característico de un triángulo y de los vértices.	58
Ilustración 3-8 Trazado de línea de contorno.....	59
Ilustración 3-9 Conexión de los puntos característicos.....	60
Ilustración 4-1 Difractogramas obtenidos de las diferentes muestras de a) grafito y b) GO.	62
Ilustración 4-2 Esquema de la relación estadística entre N_{001} y N_{002}	63
Ilustración 4-3 Esquema del porcentaje de variación del N_{001} explicado por la ecuación 4.1.....	64
Ilustración 4-4 Esquema de correlación entre N_{001} y N_{002}	64
Ilustración 4-5 Grafito 1: a) micrografía SEM y b) distribución Weibull del tamaño lateral.....	65
Ilustración 4-6 Grafito 2: a) micrografía SEM y b) distribución Weibull del tamaño lateral.....	65
Ilustración 4-7 Grafito 3: a) micrografía SEM y b) distribución weibull del tamaño lateral.....	66
Ilustración 4-8 Grafito 4: a) micrografía SEM y b) distribución Weibull del tamaño lateral.....	67
Ilustración 4-9 GO 1: a) micrografía SEM y b) distribución weibull del tamaño lateral.	68
Ilustración 4-10 GO 2: a) micrografía SEM y b) distribución weibull del tamaño lateral.	69
Ilustración 4-11 GO 3: a) micrografía SEM y b) distribución Weibull del tamaño lateral.....	69
Ilustración 4-12 GO 3: a) micrografía SEM y b) distribución Weibull del tamaño lateral.....	70

Ilustración 4-13 Esquema de la relación estadística entre T_{Gr} y T_{GO}	71
Ilustración 4-14 Esquema del porcentaje de variación del T_{GO} explicado por la ecuación 4.2.....	71
Ilustración 4-15 Comparación de perfiles de TGA/DTG de las muestras de GO.....	74
Ilustración 4-16 Espectros de XPS para: a) el C1s y b) el O1s del GO 1.....	75
Ilustración 4-17 Espectros de XPS para: a) el C1s y b) el O1s del GO 2.....	76
Ilustración 4-18 Espectros de XPS para: a) el C1s y b) el O1s del GO 3.....	77
Ilustración 4-19 Espectros de XPS para: a) el C1s y b) el O1s del GO 4.....	78
Ilustración 4-20 Esquema de la relación estadística entre N_{O02} y T_{Gr} con la relación atómica C/O	79
Ilustración 4-21 Esquema del porcentaje de variación de la relación atómica C/O explicada por la ecuación 4.3.....	79
Ilustración 4-22 Contribución de T_{Gr} y N_{O02} con respecto al R_2	79
Ilustración 4-23 Análisis de AFM del GO 1: a) imagen de topografía modo AC en aire, b) perfil de altura y c) perfil de rugosidad.....	80
Ilustración 4-24 Análisis de AFM del GO 2: a) imagen de topografía modo AC en aire, b) perfil de altura y c) perfil de rugosidad.....	81
Ilustración 4-25 Análisis de AFM del GO 3: a) imagen de topografía modo AC en aire, b) perfil de altura y c) perfil de rugosidad.....	82
Ilustración 4-26 Análisis de AFM del GO 4: a) imagen de topografía modo AC en aire, b) perfil de altura y c) perfil de rugosidad.....	83
Ilustración 4-27 Esquema de la relación estadística entre la relación atómica C/O y R_q	83
Ilustración 4-28 Esquema del porcentaje de variación de la relación atómica C/O explicada por la ecuación 4.4.....	84
Ilustración 4-29 Esquema de correlación entre la relación atómica C/O y R_q	84
Ilustración 4-30 Gráfica radial de las características de las muestras de óxido de grafeno.	85
Ilustración 4-31 Gráfica de contorno del área con respecto a T y t.	87
Ilustración 4-32 Imágenes de SEM: a) cantiléver AFM y b) zona aumentada de la punta esférica; imagen mediante AFM de la punta Berkovich y d) calibración del radio de curvatura R_{Berk} mediante nanoindentaciones elásticas en sílice fundida utilizando el modelo de contacto de Hertz. (Segovia, et al., 2021).....	89

Ilustración 4-33 Análisis de rugosidad del GO: a) hojuela del GO, b) gráfica de perfil del GO, c) sección de la gráfica de perfil del GO, d) gráfica de distribución y e) residuos versus orden (Segovia, et al., 2021)	91
Ilustración 4-34 Nanoindentaciones suspendidas de hojuelas de GO por a-b) Cantilever AFM, y por c-d) Indentador Berkovich, respectivamente (Segovia, et al., 2021)	94
Ilustración 4-35 Gráficas de contorno: a) c_{rad} vs $R_{cant} - h_c$, y b) E^{2D} vs $L_n - c_{rad}$ (Segovia, et al., 2021).	96
Ilustración 4-36 Imagen SEM de a) varias y b) una hojuela individual de GO. Imagen de AFM del GO de tres capas c) topografía y d) imagen de fase. Espectros XPS para e) C 1s y f) O 1s. (Segovia, et al., 2023)	98
Ilustración 4-37 Hojuela de GO a) imagen de AFM y b) perfiles de superficie. Hojuelas de GO después de ser indentada por una punta AFM cantiléver c) imagen de AFM y d) perfiles de superficie. (Segovia, et al., 2023).....	100
Ilustración 4-38 Hojuela de GO a) Imagen de SPM y b) perfiles de superficie. Hojuela de GO después de nanoindentación por una punta de Berkovich c) imagen SPM y d) perfiles de superficie. (Segovia, et al., 2023).....	102
Ilustración 4-39 Micrografía óptica y curvas F vs h de materiales híbridos después de un día a temperatura ambiente: a-b) M_h , c-d) $M_h+0.15\%$ w GO y e-f) $M_h+0.3\%$ w GO.....	104
Ilustración 4-40 Imágenes SPM de nanoindentaciones y líneas de perfil en materiales híbridos después de un día a temperatura ambiente: a-b) M_h , c-d) $M_h+0.15\%$ w GO y e-f) $M_h+0.3\%$ w GO.	105
Ilustración 4-41 Micrografía óptica y curvas F vs h de materiales híbridos después de 15 días a temperatura ambiente a-b) M_h , c-d) $M_h+0.15\%$ w GO y e-f) $M_h+0.3\%$ w GO.	106
Ilustración 4-42 Imágenes SPM de nanoindentaciones y perfiles de línea en materiales híbridos después de 15 días a temperatura ambiente: a-b) M_h , c-d) $M_h+0.15\%$ w GO, y e-f) $M_h+0.3\%$ w GO.	108
Ilustración 4-43 Micrografía óptica y curvas F vs h de materiales híbridos después de 8 meses a temperatura ambiente: a-b) M_h , c-d) $M_h+0.15\%$ w GO y e-f) $M_h+0.3\%$ w GO.....	109
Ilustración 4-44 Imágenes SPM de nanoindentaciones y perfiles de línea en materiales híbridos después de 8 meses a temperatura ambiente: a-b) M_h , c-d) $M_h+0.15\%$ w GO y e-f) $M_h+0.3\%$ w GO.	110
Ilustración 4-45 Gráficos de intervalo para las propiedades mecánicas de los materiales híbridos: a) E_r , b) H y c) S	111
Ilustración 4-46 Mapeo de las PMN, donde a-c) corresponden a la muestra M_h , d-f) a la muestra $M_h+0.15\%$ w GO y g-i) para la muestra $M_h+0.3\%$ w GO, respectivamente	115

Ilustración 4-47 Mapeo de la resistencia a la fractura, al desgaste y a la deformación plástica, donde a-c) corresponden a la muestra M_h , d-f) a la muestra $M_h+0.15\% w$ GO, y g-i) para la muestra $M_h+0.3\% w$ GO, respectivamente.....	116
Ilustración 4-48 Mapeo del índice de plasticidad, carga de iniciación de la deformación plástica y creep, donde a-c) corresponden a la muestra M_h , d-f) a la muestra $M_h+0.15\% w$ GO, y g-i) para la muestra $M_h+0.3\% w$ GO, respectivamente.....	118
Ilustración 4-49 Análisis modal en componente de resina epoxi, donde a) corresponde a la deformación total del primer modo de vibración, b) a la deformación total del segundo modo de vibración, c) la deformación total del tercer modo de vibración y d) el histograma de modos de vibración vs frecuencia.....	121
Ilustración 4-50 Análisis modal en componente de M_h , donde a) corresponde a la deformación total del primer modo de vibración, b) a la deformación total del segundo modo de vibración, c) la deformación total del tercer modo de vibración y d) el histograma de modos de vibración vs frecuencia.....	122
Ilustración 4-51 Análisis modal en componente de $M_h+0.15\% w$ GO, donde a) corresponde a la deformación total del primer modo de vibración, b) a la deformación total del segundo modo de vibración, c) la deformación total del tercer modo de vibración y d) el histograma de modos de vibración vs frecuencia.....	122
Ilustración 4-52 Análisis modal en componente de resina epoxi con fibra de vidrio, donde a) corresponde a la deformación total del primer modo de vibración, b) a la deformación total del segundo modo de vibración, c) la deformación total del tercer modo de vibración y d) el histograma de modos de vibración vs frecuencia.....	123
Ilustración 4-53 Análisis de choque mecánico en componente de resina epoxi, donde a) corresponde al esfuerzo en eje X b) al esfuerzo en el eje Y e c) al esfuerzo en el eje Z.....	125
Ilustración 4-54 Análisis de choque mecánico en componente de M_h , donde a) corresponde al esfuerzo en eje X b) al esfuerzo en el eje Y e c) al esfuerzo en el eje Z.....	125
Ilustración 4-55 Análisis de choque mecánico en componente de $M_h+0.15\% w$ GO, donde a) corresponde al esfuerzo en eje X b) al esfuerzo en el eje Y e c) al esfuerzo en el eje Z.....	126
Ilustración 4-56 Análisis de choque mecánico en componente de resina epoxi con fibra de vidrio, donde a) corresponde al esfuerzo en eje X b) al esfuerzo en el eje Y e c) al esfuerzo en el eje Z.....	126
Ilustración 6-1 Análisis de regresión del área real para un barrido de $5 \times 5 \mu\text{m}$ respecto a la rugosidad promedio.....	148
Ilustración 6-2 Predicción del área real de acuerdo al grado de rugosidad.....	149
Ilustración 6-3 Intervalos de rugosidad promedio de los materiales híbridos.....	150

Ilustración 6-4 Grafica de predicción del área real de acuerdo con la rugosidad promedio de los materiales híbridos.....	150
---	-----

Lista de tablas

Tabla 3-1 Propiedades físicas y químicas del grafito.....	38
Tabla 3-2 Propiedades físicas y químicas de la resina epóxica DGEBA.....	38
Tabla 3-3 Propiedades físicas y químicas del TEOS	39
Tabla 3-4 Propiedades físicas y químicas del IPD	40
Tabla 3-5 Características del GO	40
Tabla 4-1 Comparación del área resultante con respecto a la temperatura y el tiempo.....	83

Agradecimientos

Agradezco a la Real Academia Mexicana de Ciencias por la beca otorgada para participar en el verano de investigación del 2014 en CIMAV Unidad Monterrey y abrirme camino al maravilloso mundo de la ciencia de materiales.

Agradezco a CIMAV por la oportunidad que me ha brindado de alcanzar mis metas y por formar parte de mi desarrollo personal y profesional.

Agradezco a CONACYT por el apoyo económico brindado durante el transcurso de mis estudios de posgrado.

Agradezco a mi director de tesis el Dr. David Torres Torres y a mi co-director la Dra. Alejandra García García por sus consejos oportunos, por el tiempo que le han dedicado a la revisión del proyecto, por los conocimientos que me han aportado y por el apoyo y guía que me han brindado durante alrededor de 10 años.

Agradezco a los miembros del comité sinodal, Dr. Zeuz Montiel González, Dra. Ana María Arizmendi Morquecho, Dra. Lourdes Ramos Galicia, Dr. Jorge Luis Menchaca Arredondo y Dra. Selene Sepúlveda Guzmán, por su tiempo, dedicación y valiosas sugerencias durante la evaluación de esta tesis.

Agradezco a mis compañeros a todos y cada uno de ellos con los que compartí buenos momentos y superé momentos difíciles y grandes desafíos que se presentaron en el camino de mi formación profesional.

Finalmente, agradezco a mi esposo Luis Mario Fabián Pérez por su compañía, por el apoyo que me ha brindado para alcanzar mis metas, por su comprensión y los momentos de alegría.

Dedicatoria

Le dedico esta tesis a la familia que perdí y extraño inmensamente, en especial a mi abuela Nieves Barrera Sarabia quien era mi compañera de toda la vida, comerciante y un buen ejemplo para mí, a mi maravillosa madre María Teresa Segovia Barrera una mujer inteligente, valiente, amorosa, alegre, amable que me crió con buenos valores y me apoyó en todo momento y a mi querido hermano Jose Eduardo Castillo Segovia quien fue un buen hermano mayor y siempre cuidó de mí.

Le dedico esta tesis a la familia que aún tengo y espero pasamos muchos buenos momentos juntos en especial a mi hermana María Teresa Huitron Segovia de quien estoy muy orgullosa, a mis sobrinos quienes siempre están en mis pensamientos y a mi amado esposo Luis Mario Fabian Pérez quien es un buen hombre, inteligente y trabajador.

Le dedico esta tesis a la familia que aún no llega, hijos o sobrinos a quien voy a cuidar, voy a enseñarles valores, guiarlos, apoyarlos y amarlos.

Me dedico esta tesis a mí misma porque me aferre a las cosas buenas, por mi compromiso, por mi valentía y ganas de salir adelante personal y profesionalmente, tuve miedo, estuve cansada y deprimida, más sin embargo me supere y lo logré.

“Si la vida te da grafito, entonces haz óxido de grafeno”

Resumen

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos (O-I) son materiales que combinan dos o más fases con al menos un componente en la escala de longitud nanométrica. El desarrollo de estos materiales avanzados multifuncionales tiene un gran impacto en futuras aplicaciones en campos como la mecánica, aeronáutica y recubrimientos. Sin embargo, estos materiales son rígidos y quebradizos debido al entrecruzamiento de las estructuras, lo que lleva a una pobre resistencia a la iniciación y crecimiento de grietas, lo que ha ido limitando sus aplicaciones en algunas otras áreas, como materiales estructurales y aplicaciones de alta carga, siendo necesario el uso de agentes de reforzamiento, como el óxido de grafeno (GO).

El objetivo del presente trabajo fue obtener matrices híbridas reforzadas mecánicamente con GO, así como estudiar mediante nanoindentación los efectos de su incorporación en el desempeño mecánico de las matrices híbridas.

Óxido de grafeno con relación atómica C/O de 2.1, con tamaño lateral promedio de 4.5 μm y entre 1 y 5 capas, fue obtenido mediante una modificación al método de Hummers, para posteriormente realizar una evaluación estructural y mecánica mediante nanoindentación suspendida. Con lo cual se optimizó el reforzamiento de matrices híbridas explorando diferentes concentraciones del material reforzante. Finalmente, se implementó un análisis por mapeo superficial de las propiedades mecánicas de los materiales híbridos, mediante interpolación lineal, adicionalmente a las mediciones por nanoindentación.

Los principales resultados logrados fueron la obtención de óxido de grafeno con un tamaño lateral, número de capas, grado de oxidación y sobre todo, un alto contenido del grupo epoxi, adecuados

para una buena interacción y acoplamiento entre los componentes de la matriz híbrida y presentar un desempeño mecánico homogéneo. Asimismo, se realizaron con éxito ensayos de nanoindentaciones suspendidas para caracterizar las propiedades mecánicas de las hojuelas de GO utilizadas en el presente trabajo, considerando la geometría del indentador o características de la hojuela de GO y el fenómeno de aplanamiento de las arrugas. Donde para el caso de nanoindentación por AFM cantiléver, la hojuela de GO presentó un módulo elástico de aproximadamente $E_s = 240$ GPa ($E^{2D} = 211$ Nm⁻¹) y un pre-esfuerzo de aproximadamente $\sigma = 1.82$ GPa ($\sigma^{2D} = 1.6$ Nm⁻¹). Mientras tanto, para la nanoindentación de Berkovich, la hojuela de GO presentó un módulo elástico de aproximadamente $E_s = 370$ GPa ($E^{2D} = 325.6$ Nm⁻¹) y un pre-esfuerzo de aproximadamente $\sigma = 949$ MPa ($\sigma^{2D} = 0.835$ Nm⁻¹). Finalmente, fue evidenciado que las variaciones de las propiedades mecánicas de los materiales híbridos fueron menores al tener incorporado el material reforzante, es decir GO, lo que debe permitir resistir mayor deformación previamente a su fractura. Sin embargo, el material $M_h+0.15\text{ \% w}$ GO mostró una mejor heterogeneidad en sus propiedades mecánicas con zonas de menor tamaño, disminuyendo el indeseado comportamiento de distribución ondulante de las variaciones de las propiedades mecánicas, obteniéndose así, una optimización de dicho reforzamiento.

Abstract

Hybrid organic-inorganic (O-I) materials are materials that combine two or more phases with at least one component on the nanometer length scale. The development of these advanced multifunctional materials has a great impact on future applications in fields such as mechanics, aeronautics, and coatings. However, these materials are rigid and brittle due to the cross-linking of structures, leading to poor resistance to crack initiation and growth, which has been limiting their applications in some other areas, such as structural materials and high-pressure applications. charge, making it necessary to use reinforcing agents, such as graphene oxide (GO).

The objective of the present work was to obtain hybrid matrices mechanically reinforced with GO, as well as to study by nanoindentation the effects of its incorporation on the mechanical performance of the hybrid matrices.

Graphene oxide with a C/O atomic ratio of 2.1, with an average lateral size of 4.5 μm and between 1 and 5 layers, was obtained through a modification to the Hummers method to perform a structural and mechanical evaluation using suspended nanoindentation subsequently. The reinforcement of hybrid matrices was optimized by exploring different concentrations of the reinforcing material. Finally, a surface mapping analysis of the mechanical properties of the hybrid materials was implemented through linear interpolation in addition to the nanoindentation measurements.

The main results achieved were obtaining graphene oxide with a lateral size, number of layers, degree of oxidation, and above all, a high epoxy group content, suitable for good interaction and coupling between the components of the hybrid matrix and presenting homogeneous mechanical performance. Likewise, suspended nanoindentation tests were successfully carried out to

characterize the mechanical properties of the GO flakes used in the present work, considering the geometry of the indenter or characteristics of the GO flake and the wrinkle flattening phenomenon. Where for the case of nanoindentation by AFM cantilever, the GO flake presented an elastic modulus of approximately $E_s = 240$ GPa ($E^{2D} = 211$ Nm $^{-1}$) and a pre-stress of approximately $\sigma = 1.82$ GPa ($\sigma^{2D} = 1.6$ Nm $^{-1}$). Meanwhile, for Berkovich nanoindentation, the GO flake presented an elastic modulus of approximately $E_s = 370$ GPa ($E^{2D} = 325.6$ Nm $^{-1}$) and a pre-stress of approximately $\sigma = 949$ MPa ($\sigma^{2D} = 0.835$ Nm $^{-1}$). Finally, it was evident that the variations in the mechanical properties of the hybrid materials were smaller when the reinforcing material was incorporated, that is, GO, which should allow them to resist greater deformation prior to fracture. However, the $M_h+0.15\%$ w GO material showed better heterogeneity in its mechanical properties with smaller zones, reducing the unwanted behavior of undulating distribution of the variations in mechanical properties, thus obtaining an optimization of said reinforcement.

Capítulo 1 Introducción

Los materiales híbridos orgánico-inorgánico (O-I) combinan dos o más fases, con al menos un componente en la escala de longitud nanométrica (Torrico, et al., 2018). Estos materiales se pueden obtener mediante dos métodos: acumulando los nanomateriales utilizados como reforzantes inorgánicos in-situ (por ejemplo, mediante el proceso sol-gel) dentro de la fase orgánica, o por dispersión homogénea en la matriz orgánica de nanomateriales preparados previamente (Špírková, et al., 2010). El segundo método se clasifica en dos tipos: la Clase I corresponde a sistemas en los que ambas fases intercambian únicamente interacciones débiles, como fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno o fuerzas electrostáticas. Mientras que en la clase II, los componentes orgánicos e inorgánicos están unidos por fuertes enlaces químicos, como los covalentes o iónico-covalentes (Sánchez y François, 1994).

Entre las diferencias que presentan los materiales orgánicos e inorgánicos con respecto a sus propiedades, se encuentran las siguientes: los materiales orgánicos son conocidos por su baja densidad, bajo índice de refracción, baja estabilidad térmica y conductividad. Además, por su flexibilidad y elasticidad, son conocidos como materiales suaves; mientras que los materiales inorgánicos son conocidos por su alta densidad, alto índice de refracción, alta estabilidad térmica y conductividad. Estos últimos son considerados materiales duros debido a su resistencia y fragilidad. Al tomar en cuenta las propiedades mencionadas anteriormente, cabe señalar que la incorporación de componentes inorgánicos se realiza con el objetivo específico de aportar o complementar las propiedades de ambas fases, resultando en una mejora del desempeño mecánico y la conductividad, así como en las propiedades ópticas, eléctricas y térmicas, sin comprometer significativamente la densidad (Saveleva, et al., 2019).

Los materiales híbridos O-I han sido evaluados mecánicamente por diferentes técnicas. Uno de los análisis más conocidos en este tipo de materiales es el Análisis Térmico Mecánico

Dinámico (DMTA, por sus siglas en inglés), con el cual se ha determinado en numerosos estudios el comportamiento elástico de los materiales en función de la temperatura y la frecuencia (Mammeri, et al., 2005). Otros métodos de interés son el análisis de tensión y compresión, mediante los cuales se ha analizado el comportamiento elastoplástico de materiales híbridos con un alto contenido del componente orgánico (Wang, et al., 1994). También se ha analizado el comportamiento elastoplástico de híbridos O-I utilizados como recubrimientos mediante la técnica de nanoindentación (Fischer-Cripps, et al., 2004). Al respecto, cuando se opta por utilizar la técnica de nanoindentación, se ha reportado la importancia de controlar el proceso de carga y descarga debido al comportamiento viscoelástico producido por la incorporación de una fase polimérica en el híbrido (Yano, et al., 1994).

Adicionalmente, este tipo de materiales ha sido analizado por diferentes técnicas de caracterización estructural, siendo una de ellas la espectroscopia Raman, la cual se ha utilizado ampliamente para estudiar los materiales híbridos O-I y las reacciones de entrecruzamiento que ocurren durante la síntesis (De Ferri, et al., 2016). Otra de las técnicas ampliamente utilizadas es la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), siendo particularmente importante para dar seguimiento a las reacciones de polimerización inorgánica, así como para observar la polimerización y la degradación térmica de los componentes orgánicos a diferentes temperaturas (Innocenzi, et al., 2005).

Los materiales híbridos O-I no sólo representan una alternativa de materiales compuestos y funcionales; por sus características mejoradas o inusuales, permiten el desarrollo de aplicaciones industriales innovadoras. Entre las áreas de aplicación más prometedoras se encuentran las siguientes: óptica, electrónica, mecánica, energía, medio ambiente, biología y medicina (Das, et al., 2021a). Se han reportado aplicaciones estructurales en la industria automotriz, donde la respuesta al impacto de compuestos híbridos de polímeros reforzados con fibra de vidrio y carbono ayudaría a reducir el riesgo de lesiones (Hung, et al., 2018). En aplicaciones estructurales en aeronáutica, se

ha reportado el uso de materiales híbridos O-I como sustituto del aluminio por su baja densidad, lo que repercute en sistemas más ligeros y menos costosos sin comprometer el desempeño mecánico (Das, et al., 2021b). La industria electrónica también utiliza estos materiales híbridos de forma innovadora, incorporando el grafeno para fabricar dispositivos electrónicos en forma de conductores transparentes (Schwierz, 2010). Este tipo de materiales también se han utilizado en la fabricación de supercondensadores, conocidos principalmente por su estabilidad cíclica (Malak, et al., 2010).

Uno de los retos en el uso de los materiales híbridos O-I es su rigidez y fragilidad, causada por el entrecruzamiento de las estructuras poliméricas. Esto conduce a una resistencia deficiente ante la iniciación y propagación de grietas, lo que ha limitado su aplicación en áreas como la aeronáutica. Para superar este desafío, se requiere el uso de nanomateriales como agentes de refuerzo, tales como fibra de carbono, grafeno, óxido de grafeno (GO) y nanotubos de carbono (Hou, et al., 2020).

La aplicación de interés en el presente proyecto, como perspectiva de uso de los materiales híbridos O-I desarrollados en este estudio, es su aplicación en la industria aeronáutica. Al respecto, se ha reportado el uso las fibras sintéticas, siendo la fibra de vidrio una de las más utilizadas como reforzante estructural debido a su fácil fabricación mediante un proceso de moldeo (Dhas y Arun, 2022). Además, se ha reportado el uso de fibras naturales, como las fibras de bambú, como reforzantes con potencial para sustituir a los materiales convencionales, debido a algunos beneficios, incluyendo el costo económico y su naturaleza no tóxica (Vaghasia y Rachchh, 2018). También se ha reportado el uso de materiales bidimensionales (2D) como reforzantes en híbridos basados en resina epoxi. Se ha demostrado que la densidad de entrecruzamiento mejora aproximadamente en un 45 % con respecto a la matriz sin el material 2D. Siendo evidente la mejora al agregar un material 2D a la matriz en la estructura, lo que además incrementa la resistencia a la fractura (Wazalwar, et al. 2021).

El GO es el material de refuerzo estructural utilizado en los materiales híbridos O-I en el presente trabajo. Se define como un material hidrofílico y estratificado, con menos de 10 capas, que consiste en una red de átomos de carbono sp^2 similar a la del grafeno, pero que incluye grupos funcionales en sus bordes y planos basales (Ray, 2015). El problema principal para usar resinas tipo epoxi reforzadas con GO es la dispersión efectiva, siendo el método de transferencia húmeda (Hou, et al., 2020), así como el método de agitación mecánica (Betancur-Lopera, et al., 2022), los más utilizados para lograr una dispersión adecuada del GO.

Las propiedades y aplicaciones del GO dependen principalmente del tamaño lateral, el número de capas y su grado de oxidación (Zhu, et al., 2010; Kovtun, et al., 2019). Al respecto, una de las razones por las que el GO es ampliamente usado como reforzamiento en materiales compuestos es por sus excepcionales propiedades, donde destacan propiedades mecánicas tales como un módulo de elasticidad bidimensional con valores entre 211 N/m y 326 N/m y el presfuerzo bidimensional con valores entre 0.8 N/m y 1.6 N/m. Estos valores fueron obtenidos mediante la técnica de nanoindentación suspendida (FSI, por sus siglas en inglés), para hojuelas de 3 capas de espesor y una relación atómica C/O de 1.8. La técnica anteriormente mencionada fue diseñada para materiales 2D, donde al aplicar una carga sobre la muestra suspendida se llega a una ruptura catastrófica al sobrepasar el límite elástico, (Segovia, et al., 2021).

Una de las técnicas de caracterización mecánica disponibles para analizar a nivel microestructural a los polímeros es la técnica de nanoindentación. Sin embargo, esta técnica presenta varios desafíos para analizar adecuadamente el desempeño mecánico en polímeros, debido a que son suaves y viscoelásticos, lo que puede resultar en efectos de apilamiento o hundimiento (Lee, et al., 2007). Asimismo, se ha reportado que la incorporación de nanomateriales de reforzamiento a la resina epoxi limita el proceso de curado, aumentando el apilamiento a medida que aumenta la concentración, siendo necesario realizar un tratamiento post-curado. Sin embargo,

si el material tiene una alta rigidez, el efecto de apilamiento será menos notable (Sánchez, et al., 2011).

De acuerdo con los desafíos anteriores, se consideraron las condiciones de las pruebas de nanoindentación utilizadas en materiales poliméricos y la importancia de llevar a cabo el análisis una vez que la muestra esté bien conformada y adecuadamente preparada. Tales condiciones incluyen las características de la punta, la carga aplicada, la profundidad de penetración, el tiempo de permanencia, los efectos de apilamiento y hundimiento, entre otras.

1.1 Justificación

Debido a la fragilidad de las matrices epóxicas y a la necesidad de mejorar su rendimiento mecánico, en el presente trabajo se propone modificar una resina tipo DGEBA con una parte inorgánica (TEOS), mediante el método de agitación mecánica, con el fin de desarrollar matrices híbridas reforzadas con GO sin incrementar significativamente la densidad final del material, logrando así un material con un módulo elástico, rigidez y dureza, que le permitan tener mayor capacidad de deformación elástica.

1.2 Hipótesis

Mediante el control del grado de oxidación, el tamaño lateral y el espesor de las hojuelas del óxido de grafeno, debe ser posible modificar las propiedades físicas y químicas de una matriz híbrida. Esto permitirá optimizar el módulo elástico y la dureza de la matriz reforzada, manteniendo un bajo peso. De esta manera, se puede alcanzar un potencial de aplicación en diferentes campos, como el de la aeronáutica.

1.3 Objetivos

Objetivo general:

Obtener matrices híbridas O-I reforzadas mecánicamente con GO y estudiar los efectos de su incorporación en el desempeño mecánico de las matrices híbridas mediante nanoindentación.

Objetivos específicos:

- Caracterizar estructuralmente el GO con el objetivo de garantizar una dispersión homogénea del material reforzante en la matriz híbrida.
- Determinar las propiedades mecánicas del material reforzante (GO), mediante la técnica de nanoindentación suspendida.
- Encontrar las condiciones óptimas para lograr una dispersión homogénea de las hojuelas de GO dentro de las matrices híbridas.
- Obtener las probetas del material híbrido con diferentes concentraciones del material reforzante (GO) y analizar su impacto en el módulo elástico y la dureza a través de la técnica de nanoindentación.
- Estudiar los efectos de los grupos funcionales presentes en el GO respecto a su interacción con las matrices híbridas.
- Optimizar la metodología de análisis con el fin de disminuir el efecto de viscoelasticidad en las mediciones realizadas por la técnica de nanoindentación, y así determinar adecuadamente las propiedades mecánicas de las probetas del material híbrido con y sin material de reforzamiento.
- Realizar una validación virtual de su potencial aplicación del material híbrido optimizado, en un componente de soporte, en tableros electrónicos usados en la industria aeronáutica.

Capítulo 2 Marco teórico

2.1 Óxido de grafeno

El GO, cuyo principal precursor es el grafito (Razaq, Aamir, et al., 2022), es un material 2D que contiene una alta densidad de grupos funcionales de oxígeno, tales como los grupos hidroxilo (C-OH) y epoxi (C-O-C) en su plano basal, así como, el carbonilo (C=O) y carboxilo (O-C=O) en los bordes. Estos grupos funcionales se intercalan en el anillo de la red de benceno (Yu, et al., 2016; y Kullyakool, et al., 2020). En contraste con el grafeno, que es prácticamente insoluble y no se puede dispersar en agua ni en disolventes orgánicos, el GO exhibe una excelente solubilidad en agua y una fácil intercalación de moléculas de agua entre sus capas. Esto permite su modificación para producir otros materiales 2D, convirtiéndolo en el precursor más utilizado para la obtención de grafeno (Yu, et al., 2016). Por otro lado, el GO tiene fascinantes propiedades químicas, ópticas, mecánicas, térmicas y eléctricas. Estas características, junto con la capacidad de producirlo a gran escala, generan un enorme interés en su aplicación en una amplia gama de áreas (Sujiono, et al., 2020; Guerrero-Contreras y Caballero-Briones, 2015; y Kong, et al., 2019).

Respecto a la estructura química exacta del GO, ha sido objeto de debate a lo largo de los años y aún en la actualidad no existe un modelo bien definido. Esto se debe a la complejidad del material, que varía de muestra a muestra y a una composición atómica no estequiométrica (Khan, Zaheen U., et al., 2016). A pesar de esta complejidad, se han propuesto varios modelos que han tenido éxito en la comprensión de la estructura del GO con éxito. El primer modelo de la estructura del GO fue propuesto por Hofmann y Holst (Hofmann y Holst, 1939), en el cual se describía una estructura con grupos epoxi dispersos en su plano basal. En este modelo, se consideraba que el CO₂ correspondía a su fórmula molecular neta, lo cual se puede observar en la Ilustración 2-1a. En 1946, Ruess (Ruess, G., 1947) sugirió la presencia de grupos hidroxilo junto a los grupos epoxi en el

plano basal del GO. Este modelo muestra una estructura con hibridación sp^3 en lugar de la sp^2 propuesta por Hofmann y Holst (Hofmann y Holst, 1939), tal y como se muestra en la Ilustración 2-1b. Además, este modelo mantiene una unidad repetida donde 1/4 de los ciclohexanos estaba compuesto por grupos epoxi en las posiciones 1 y 3, mientras que se hidrolizaba en la posición 4, formando así una estructura reticular regular. Más tarde, Scholz y Boehm (Scholz y Boehm, 1969) propusieron un nuevo modelo con modificaciones estereoquímicas, que estaba compuesto únicamente por grupos hidroxilo y cetona. Consideraron que no existía evidencia de la presencia de grupos epoxi ni éter en la estructura del GO, la cual se observa en la Ilustración 2-1c. Por otro lado, el modelo introducido por Nakajima et al. (Nakajima, et al., 1988), dio lugar a una estructura que muy similar a la de un compuesto de intercalación de grafito (GIC, por sus siglas en inglés), la cual se puede ver en la Ilustración 2-1d. Los modelos anteriores perdieron importancia con la introducción de modelos estructurales más aceptados, propuestos por Lerf-Klinowski (Lerf, et al., 1998) y más recientemente por Dékány (Szabó, et al., 2006). Con respecto al modelo de Lerf y Klinowski, derivado de estudios de resonancia magnética nuclear con giro de ángulo mágico (MAS NMR, por sus siglas en inglés) de ^{13}C y ^1H , se concluyó la presencia de dos regiones contrastantes en la estructura del GO (Chua y Pumera, 2014). En relación con lo anterior, se postuló que el GO consiste en una región aromática con anillos de benceno no oxidados y otra región con anillos alifáticos de seis miembros (Lerf, et al., 1998), lo que se observa en la Ilustración 2-1e. Funcionalidades de oxígeno como grupo epoxi y grupos hidroxilo poblaron el plano basal, mientras que los bordes contenían principalmente grupos carboxilo e hidroxilo. Incluso, una observación reciente del GO mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM, por sus siglas en inglés), ha indicado la presencia de tales características en las hojuelas de GO, en apoyo al mencionado modelo de Lerf-Klinowski (Erickson, et al., 2010). Finalmente, en la Ilustración 2-1f se muestra un modelo de gran interés propuesto por Dékány, el cual se desarrolló con base en análisis con diferentes técnicas de caracterización química y estructural (Szabó, et al., 2006).

Partiendo de los modelos de Ruess y Scholz-Boehm, Dékány representó la estructura del GO con dos dominios distintos que contienen sillas de ciclohexano enlazadas en trans y cintas hexagonales corrugadas. Las sillas de ciclohexano contenían 1,3-epóxido y grupos hidroxilo terciarios, mientras que las cintas hexagonales estaban pobladas con cetonas y quinonas cíclicas. Además, se introdujeron grupos fenólicos en el modelo para explicar la acidez del GO (Chua y Pumera, 2014).

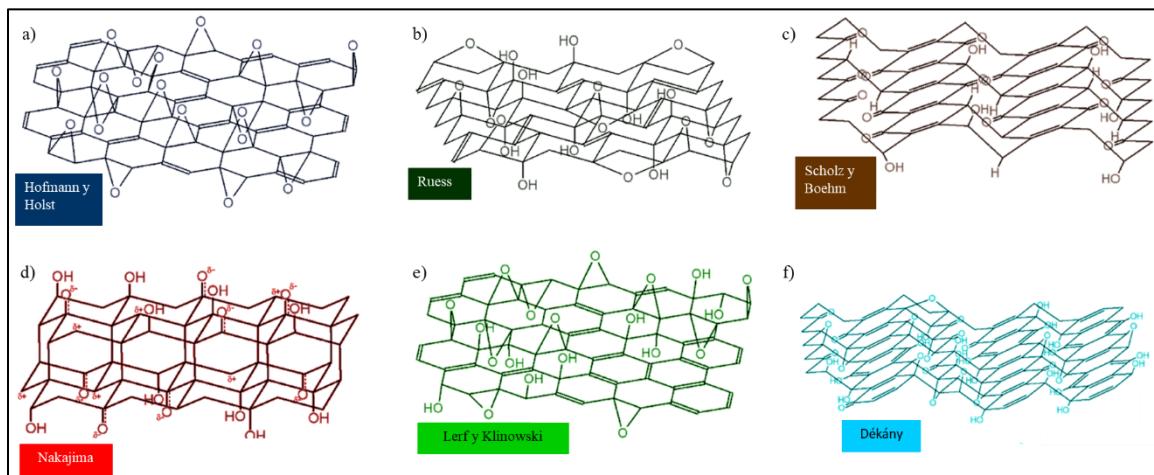


Ilustración 2-1 Estructuras de GO propuestas a lo largo del tiempo, imagen modificada de Szabó, et al., 2006.

2.2 Síntesis del GO

A principios de 1859, Brodie (Brodie, 1859) informó sobre un método de oxidación del grafito mediante la adición de KClO_3 y HNO_3 a 60 °C durante tres o cuatro días. En su estudio, expuso que el material resultante tenía una masa total mayor y estaba compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno. Después de calentarse a una temperatura de hasta 220 °C, la composición química de este material cambió, presentando una pérdida de ácido y óxido carbónicos. Dado que el material era dispersable en agua pura o básica, pero no en medios ácidos, Brodie (Brodie, 1859)

denominó a este material “ácido gráfico”. Posteriormente, en 1898, Staudenmaier (Staudenmaier, 1898) mejoró el enfoque de Brodie agregando clorato (como KClO_3 o NaClO_3) durante la reacción, además de agregar H_2SO_4 concentrado y HNO_3 . Este ligero cambio en el procedimiento dio como resultado una extensión general de la oxidación similar al enfoque de oxidación múltiple de Brodie ($\text{C: O} \sim 2:1$), pero realizado de manera más práctica. Después, en 1958 Hummers y Offeman (Hummers y Offeman, 1958) desarrollaron un método de oxidación alternativo al hacer reaccionar el grafito con NaNO_3 y una mezcla de KMnO_4 y H_2SO_4 concentrado, logrando niveles similares de oxidación a los anteriormente reportados (Staudenmaier, 1898). Aunque el permanganato es un oxidante de uso común, la especie activa real es Mn_2O_7 (Dreyer, et al., 2010), que puede oxidar selectivamente los dobles enlaces alifáticos insaturados sobre los dobles enlaces aromáticos. En términos generales, Brodie, Staudenmaier y Hummers son los tres métodos principales para producir el GO a partir de grafito (Zhao, et al., 2015).

2.2.1 Desempeño mecánico del GO

Investigadores han estudiado el desempeño mecánico del GO, donde cada muestra analizada presentó diferentes características estructurales (Chen, et al., 2008; Chen, et al., 2009). En general, el módulo elástico (E_s) y la resistencia última a la tensión (UTS, por sus siglas en inglés), reportados para “el papel de GO” (diferente a una hojuela de GO), resultaron en un amplio rango de 6 a 42 GPa y de 76 a 293 MPa, respectivamente (Dikin, et al., 2007; Chen, et al., 2008; Chen, et al., 2009; y Zhu, et al., 2010). Además, cuando el espesor de las hojuelas de GO se reduce a menos de 10 capas, su E_s aumenta hasta alcanzar valores del orden de los 200 GPa (Robinson, et al., 2008; Suk, et al., 2010), mientras que la monocapa de GO tiene un módulo elástico por encima de dicho valor. A partir de mediciones por microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), se reportó que una monocapa de GO exhibe un valor promedio de E_s alrededor de 250 GPa,

pero con una gran desviación estándar de 150 GPa (Gómez-Navarro, et al., 2008). En comparación, Suk et al., informaron un valor de $E_s = 207.6 \pm 23.4$ GPa, como resultado de una combinación de mediciones por AFM con simulaciones de elemento finito (FE, por sus siglas en inglés) (Suk, et al., 2010). Factores como el grado de oxidación y la concentración de grupos funcionales, también inducen efectos en las propiedades mecánicas del GO. Por ejemplo, Zheng et al., estudiaron las propiedades mecánicas del grafeno con diferentes grupos funcionales, como hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH) (Zheng, et al., 2010). Posteriormente, Liu et al., investigaron los efectos de la presencia de grupos, así como el tipo de arreglo (ordenado o amorfo) y la relación hidroxilo/oxígeno (OH/O) en las propiedades mecánicas del GO, donde se encontró que el GO ordenado presentaba un mayor E_s y fuerza intrínseca que el GO amorfo. Por otra parte, tanto el GO ordenado como el amorfo presentaron una disminución de E_s al aumentar la cobertura (Liu, et al., 2012). Además, se han estudiado los efectos de las condiciones de contorno del grafeno suspendido, como las interacciones de Van der Waals (VdW) entre el cantiléver usado en AFM y la hojuela, que podrían afectar los resultados de la nanoindentación suspendida de cualquier tipo de material 2D (Niu, et al., 2016; Chen, et al., 2005). Por lo tanto, en el presente trabajo se abordó el estudio de dichas condiciones que afectan el comportamiento mecánico de nuestro material reforzante GO, utilizando técnicas convencionales que se discutirán a continuación.

2.2.2 Medición de las propiedades mecánicas por nanoindentación suspendida

En general, las constantes elásticas en los materiales convencionales están relacionadas con la carga necesaria aplicada en un área determinada para deformar una muestra, por lo que sus unidades son de presión ($\text{Pa} = \text{N/m}^2$). En cambio, en materiales 2D el espesor no es significativo; en consecuencia, el concepto de módulo de elasticidad bidimensional (E^{2D}) se define en términos de la carga necesaria para deformar una hojuela teniendo en cuenta únicamente la longitud transversal determinada, teniendo unidades de N/m . Para realizar una comparación equitativa de

las magnitudes 2D contra materiales en bullo (E_s) se normalizó dividiéndolo entre el espesor de la muestra (th). Este espesor se consideró cercano a la distancia entre las capas que conforman el arreglo tridimensional, ya sea ordenado o amorfo. Según estudios anteriores, el espesor del GO se ha tomado comúnmente como $th = 0.7$ nm (Suk, et al., 2010; Cao, et al., 2015). La misma analogía se utilizó para el pre-estrés (σ^{2D}) en la hojuela. Como resultado, tanto $E^2 (E_s \times th)$ como $\sigma^{2D} (\sigma \times th)$ se asociaron con el estiramiento de la membrana y $E_s \times th^3$ se asoció con la flexión (Cao y Gao, 2019). Al respecto, Ruiz-Vargas (Ruiz-Vargas, et al., 2011) y Cao (Cao y Gao, 2019) mostraron que la relación $F-h$ (carga aplicada vs profundidad de penetración) de una membrana circular sujeta pre-estresada se puede relacionar con $\frac{a}{R_{tip}}$ de la siguiente manera:

$$F = \frac{\sigma^{2D}\pi a}{\ln\left(\frac{a}{R_{tip}}\right)} \left(\frac{h}{a}\right) + E^{2D}q^3a\left(\frac{h}{a}\right)^3 \quad (2.1)$$

Este modelo difiere ligeramente del descrito por Lee et al. (Lee, et al., 2008) teniendo en cuenta el tamaño del radio del indentador (R_{tip}) en el término lineal de la ecuación. En el presente trabajo, σ^{2D} y E^{2D} se tomaron como parámetros libres, como se sugiere en la literatura (Lee, et al., 2008), donde a es el radio de la membrana, h es la deflexión de la lámina en el punto central y q es una constante adimensional en la función de la relación de Poisson, tomada como 0.165 para el grafito en el plano basal (Suk, et al., 2010), que se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$q = \frac{1}{(1.05 - 0.15v - 0.16v^2)} \quad (2.2)$$

En consecuencia, en analogía con el caso en bullo, la rigidez 2D (S_s^{2D}) se puede determinar sustituyendo la ecuación (2.1) en la ecuación de Sneddon respecto a la rigidez (Fischer-Cripps, 2011), (ver más adelante ecuación 3.9), resultando de la siguiente manera:

$$\frac{dF}{dh} = S_s^{2D} = \frac{\sigma^{2D}\pi a^2}{\ln\left(\frac{a}{R_{tip}}\right)} + 3E^{2D}q^3\left(\frac{h}{a}\right)^2 \quad (2.3)$$

Finalmente, en la Ilustración 2-2a se muestra el esquema de las pruebas FSI (por sus siglas en inglés) con el indentador Berkovich ($R_{tip} = 636$ nm) y en la Ilustración 2-2b se puede apreciar el esquema de FSI con el cantiléver AFM ($R_{tip} = 50$ nm), lo cual fue recientemente reportado por nuestro grupo de investigación (Segovia, et al., 2021).

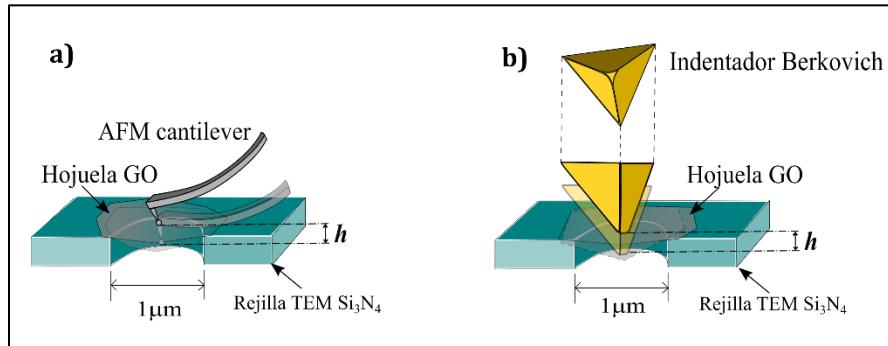


Ilustración 2-2 Imagen modificada de esquema de nanoindentación suspendida: a) con indentador Berkovich y b) con cantiléver AFM (Segovia, et al., 2021).

2.2.3 GO como agente de reforzamiento en polímeros

Los nanocomuestos poliméricos que contienen nanomateriales con un área superficial alta, como fibras de carbono, grafeno y fullerenos, han demostrado producir una serie de mejoras mecánicas significativas (Potts, et al., 2011). El área superficial teórica de hojuelas individuales de grafito es de $2630\text{--}2965 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Chae, et al., 2004), con un espacio entre capas de 0.335 nm y una gran relación de aspecto incluso superior a 2000 (Stankovich, et al., 2007), lo que le permite ser un excelente refuerzo para los polímeros. Hasta la fecha, el grafeno y sus derivados se han aplicado en varios polímeros y han logrado una alta eficiencia como reforzante (Potts, et al., 2011). Para un mejor aprovechamiento de estas estructuras 2D, existen varios factores clave que se deben

considerar en la fabricación de nanocomuestos poliméricos: grado de dispersión, orientación y adhesión interfacial (Wan y Biqiong, 2012).

En cuanto a la dispersión y adhesión interfacial, recientemente se ha demostrado que la interfaz entre el grafeno y los polímeros es relativamente pobre. Por ello, es necesario emplear hojuelas con diámetros grandes (20 μm) para observar niveles significativos de refuerzo (Valles, et al., 2015). Una alternativa de refuerzo en polímeros más viable es el uso del GO debido a la presencia en su superficie de una gran cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno, lo que repercute en una interfaz más fuerte y una buena dispersión en la matriz (Vallés, et al., 2016). En particular, los grupos epoxi presentes en la superficie del GO son atractivos para su uso en nanocomuestos epoxi, tal y como lo reportaron Yang et al., quienes al incorporar tan solo un 0.0375 % en peso de GO, obtuvieron mejoras del 48 % y 1185 % para la resistencia a la rotura por compresión y la tenacidad, respectivamente (Yang, et al., 2009). En comparación con el uso de otros nanomateriales, el reforzamiento mecánico con GO muestra una mejora con un contenido más bajo debido a su alta relación de aspecto (Hou, et al., 2020). Al respecto, ha sido reportado que al incorporar GO a una resina epoxi en diferentes porcentajes en peso (0.05 %, 0.1 %, 0.2 %, 0.4 % y 0.6 %), se produce un aumento en la viscosidad de manera exponencial, lo que resulta en una fuerte disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) (de 170 °C a 137 °C) para Epoxi/GO (0.6 %). Esto puede manifestarse en una reducción en la densidad de entrecruzamiento de una matriz epoxi (Bansal, et al., 2018).

2.3 Matrices Híbridas Orgánico – Inorgánico

En su sentido más general, una matriz híbrida (M_h) se define como aquella que incluye en su composición al menos dos tipos de componentes de diferente naturaleza, siendo, normalmente, una parte orgánica y otra inorgánica, las cuales se combinan a escala nanométrica (Torrico, et al., 2018). Ha sido reportada una demanda considerable de materiales con propiedades fisicoquímicas

específicas, hecho que ha motivado a los investigadores a dirigir sus esfuerzos hacia el diseño de M_h . En este sentido, se han preparado materiales multicomponentes formados por óxidos inorgánicos, moléculas orgánicas, complejos metálicos e incluso polímeros (Férey, 2008; Van Der Voort, et al., 2008).

Una definición más detallada de las M_h se puede realizar atendiendo a la naturaleza química de las interacciones que se establecen entre los fragmentos orgánicos e inorgánicos que conforman su estructura (Sanchez y François, 1994). Denominándose como M_h de Clase I (ver Ilustración 2-3a, b) a aquellas en las que la conexión entre las diferentes unidades estructurales se realiza a través de uniones débiles, tales como enlaces de VdW, enlaces por puente de hidrógeno o interacciones electrostáticas (Sanchez y François, 1994). Por otra parte, las M_h de Clase II (ver Ilustración 2-3c, d) son aquellas donde se producen interacciones fuertes entre los diferentes componentes estructurales. En general, se consideran híbridos de Clase II aquellos con enlaces covalentes entre las unidades estructurales que les confieren una estabilidad, prácticamente irreversible (Sanchez, et al., 2005).

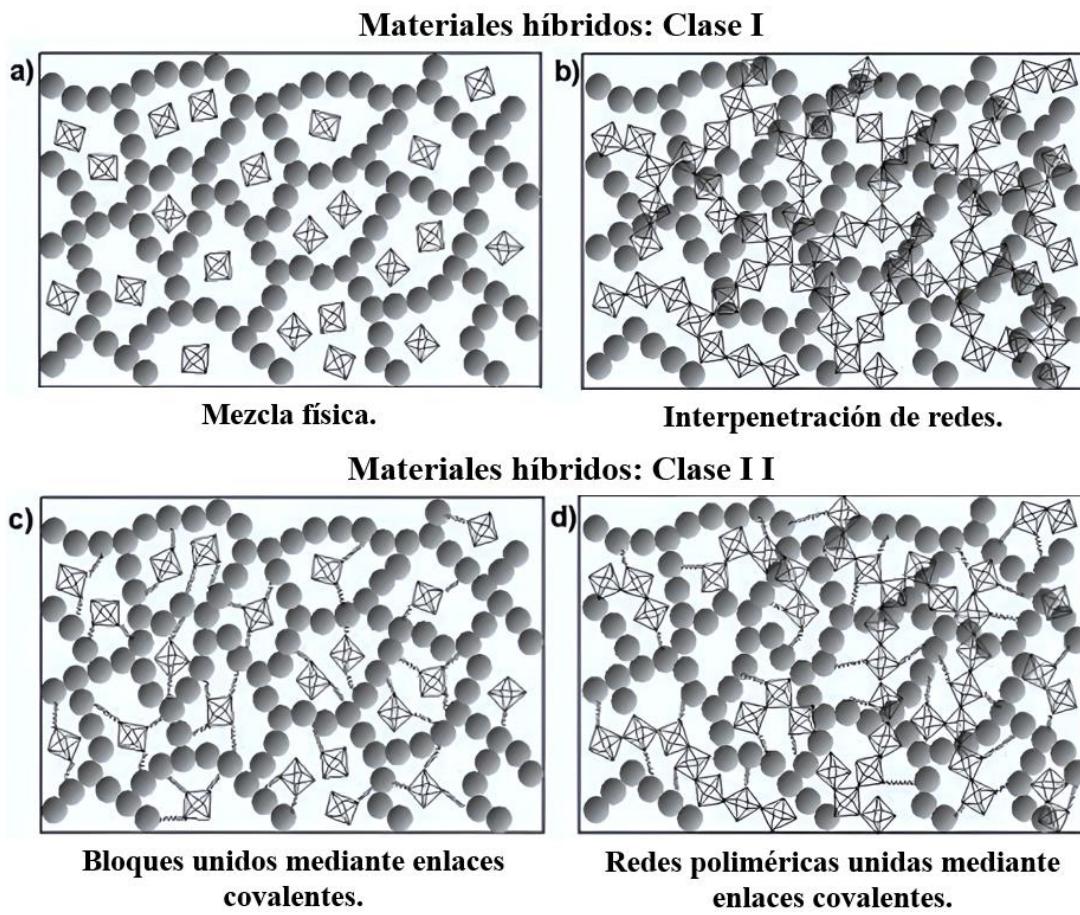


Ilustración 2-3 Imagen modificada de la clasificación de materiales híbridos, Clase I sin enlaces covalentes a) Mezcla física, b) Interpretación de redes. Clase II con enlaces covalentes c) Bloques, d) Redes poliméricas. (Sanchez, et al., 2005)

2.3.1 Componente orgánico (resina epólica)

Las resinas epóxicas son fundamentales en la síntesis de una M_h , debido a que son las que poseen las moléculas más grandes, encargadas de la unión y el entrecruzamiento de sí mismas y de las partículas que se forman de la fase inorgánica. La resina epólica es un material termoplástico que, al entrar en contacto con un agente curante (amina), experimenta entrecruzamiento de sus cadenas hasta formar un polímero termoestable. Químicamente, una resina epólica contiene grupos

epoxi situados en diferentes partes de su estructura molecular, pero el más reactivo e importante es el grupo ubicado en la parte terminal de la cadena de carbonos (α -epoxi). Este grupo terminal, llamado glicidil, es muy importante en muchas aplicaciones debido a que posee una mayor reactividad que los demás (Ibeh, 2011). Los principales agentes curantes son las aminas ($R-NH_3$), debido a que este grupo funcional reacciona de forma inmediata con el grupo epoxi ($C-O-C$) por medio de sustituciones nucleofílicas que forman enlaces covalentes entre sí, uniendo las distintas cadenas que presenta la resina y el agente curante (Merhari, 2009). La reacción de curado involucra dos procesos: el primero es una polimerización donde se unen las cadenas de la resina y el segundo una reticulación o entrecruzamiento de las cadenas poliméricas ya formadas. La polimerización es la principal reacción durante el curado de la resina y cuando finaliza se alcanza el punto de gelación, G. Posterior a ello, comienza el fenómeno de reticulación, donde los monómeros libres unen las cadenas formadas (ver Ilustración 2-4). Estas reticulaciones de las cadenas poliméricas implican la unión de los sitios reactivos, ya sea dentro de las cadenas epóxicas o sitios secundarios sobre los agentes curantes (Ibeh, 2011).

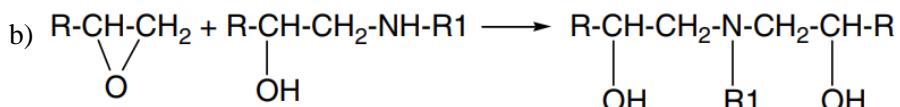


Ilustración 2-4 Reacción de polimerización de una resina epólica: a) Reacción del agente curante (amina) sobre la resina epólica. b) Reacción de polimerización y reticulación que se inicia posterior al rompimiento de los grupos epoxi. (Merhari, 2009)

2.3.2 Integración del componente inorgánico (Alcóxido-Si)

Los materiales híbridos se forman con la compatibilización de una mezcla orgánico-inorgánica, estableciendo enlaces covalentes entre las fases e interacciones físicas en la interfaz. Estas interacciones ayudan a superar la inmiscibilidad que existe entre las diferentes fases. En el caso de la fase orgánica (resina epólica) estos enlaces se forman a partir de los grupos OH remanentes que resultan luego del proceso de curado. Este material híbrido muestra una morfología fina de sílice en nanoestructuras con buena dispersión (ver Ilustración 2-5). Esta buena dispersión se debe a la interacción fuerte en la interfaz, facilitada por los enlaces -OH entre los grupos Si-OH de la sílice y las cadenas de la red polimérica. Este proceso de entrecruzamiento y dispersión mejora significativamente la compatibilidad entre las fases orgánica e inorgánica (Bakhshandeh, et al., 2014).

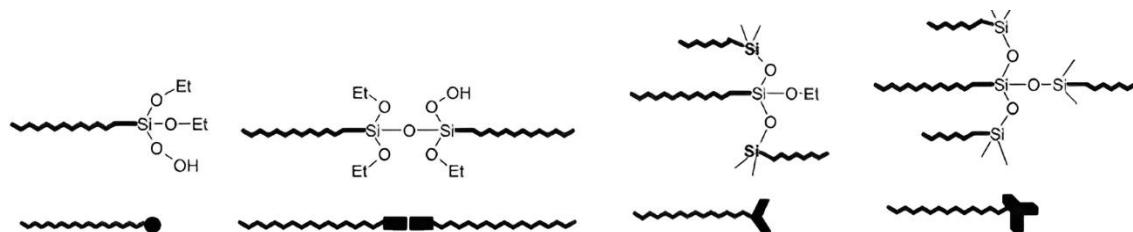


Ilustración 2-5 Enlaces covalente entre grupos epoxi-sílice (Bakhshandeh, et al., 2014).

La separación de las fases epoxi y sílice puede ocurrir durante la polimerización en sistemas donde hay una pobre interacción en la interfaz. Para mejorar la compatibilidad entre las fases, se utilizan agentes de acoplamiento. Los más populares son el 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano (GTMS) y el 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). Estos agentes de acoplamiento mejoran significativamente la adhesión entre las fases orgánica e inorgánica, promoviendo una mayor estabilidad y homogeneidad en el material híbrido. Estos agentes de acoplamiento forman enlaces covalentes entre sí, evitando así la separación de fases. Los híbridos resultantes pueden presentar aumento o disminución de T_g , dependiendo de su composición final. La inmiscibilidad en agua del

reactivo de acoplamiento (TEOS) y un sistema epoxi, requieren de la aplicación de un cosolvente, haciendo este punto fundamental en la síntesis por polimerización. Aunque la evaporación del agua y el disolvente excesivo conduce a la contracción de la muestra, la eliminación de los compuestos volátiles residuales podría conducir a la formación de burbujas o grietas en el producto final, por lo tanto, este es otro aspecto para controlar. Es fundamental encontrar un equilibrio adecuado durante el proceso de curado y eliminación de disolventes para minimizar defectos y asegurar la integridad estructural del material híbrido (Ponyrko, et al., 2013).

2.3.3 Síntesis de M_h

La formación *in-situ* de eslabones estructurales mediante el método sol-gel durante el proceso de síntesis para preparar materiales híbridos es el procedimiento más habitual (Sanchez, et al., 2001), en el cual la generación tanto de especies organometálicas como de unidades inorgánicas silíceas son los casos más relevantes de formación *in-situ*. Las M_h obtenidas por este método exhiben propiedades que se diferencian sustancialmente de las presentadas por los precursores originales a partir de los cuales han sido obtenidas.

En los procesos sol-gel, la utilización de precursores tipo silano facilita la incorporación efectiva de fragmentos orgánicos formando parte de redes estructurales tridimensionales con elevada accesibilidad, ya que los enlaces Si-C se suelen preservar durante las etapas de hidrólisis y condensación en fase acuosa que se llevan a cabo en estos procesos de síntesis (Corriu, et al., 2005). Normalmente, cuando se usan precursores organosilíceos, estos sufren una modificación durante la hidrólisis, formando silanoles (Si-OH) inestables que condensan entre sí para generar grupos Si-O-Si. En las primeras etapas de este proceso, se forman oligómeros, polímeros e incluso compuestos cíclicos en forma de coloides que constituyen el denominado sol. Después de esto, aparecen partículas sólidas que se ensamblan entre sí para formar el gel (Lindner, et al., 1994).

2.3.4 Desempeño mecánico de M_h con alto contenido del componente orgánico

Las propiedades elásticas de una M_h rica en contenido orgánico a menudo se miden mediante pruebas de tracción o compresión. En el estado vítreo, el refuerzo depende solo ligeramente del contenido del óxido (por debajo del 20 % en peso de componente inorgánico), pero en estado gomoso, la presencia de cargas inorgánicas tiene una gran influencia en el módulo de elasticidad. Para contenido inorgánico bajo (<15% en peso), el comportamiento de las M_h es generalmente el mismo que el del polímero orgánico puro, pero con una mayor capacidad de elongación (Wang, et al., 1994). Al aumentar el contenido de relleno, el material se vuelve cada vez más frágil y el rendimiento a la tensión del polímero aumenta al mismo tiempo. Las propiedades de fractura de las M_h y la modificación de los comportamientos mecánicos están relacionadas con la nanoestructura de la fase inorgánica (composición y tamaño). Como consecuencia, para la misma composición O-I, el comportamiento mecánico de los materiales híbridos depende también de la naturaleza de los alcóxidos metálicos introducidos en el polímero. Wen y Mark (Wen y Mark, 1995a; Wen y Mark, 1995b) han investigado el reforzamiento de PDMS con precursores inorgánicos añadiendo dominios inorgánicos generados por la hidrólisis–condensación de varios alcóxidos metálicos (Si, Ti, Al, Zr). Las curvas de tensión-deformación muestran diferencias debido a las interacciones entre los grupos funcionales en la superficie de los dominios de óxido y la matriz PDMS. Por otra parte, Musto et al. (Musto, et al., 2004) han estudiado la mejora de la tenacidad de materiales híbridos sol-gel sílice-poliamida sintetizados mediante la polimerización *in-situ* de TEOS en una solución de poliamida (el contenido de sílice oscila entre el 10 y el 20% en peso). Además, se ha estudiado la falla mediante mecánica de fractura post-fluencia y utilizando el “trabajo esencial de fractura”, herramienta analítica que ha demostrado ser útil en estudios realizados en poliésteres amorfos por Karger-Kocsis et al. (Karger-Kocsis, et al., 1997). El trabajo total para la fractura por unidad de ligamento es una función lineal del tamaño del ligamento. Las

muestras se cortan con precisión para producir los ligamentos y luego se prueban hasta que fallan completamente bajo ensayo de tracción. A cualquier temperatura dada, la mejora de la tenacidad a la fractura es proporcional al contenido de sílice y conlleva un aumento del módulo y del límite elástico. El trabajo esencial (es decir, la energía necesaria para la propagación de la fisura) aumenta linealmente con la temperatura, especialmente en presencia de partículas de sílice. Las partículas de sílice inducen cavitaciones interfaciales en la matriz de poliamida, lo que sugiere que las cavitaciones iniciadas en la interfaz podrían ser, en general, el factor más importante responsable de la mejora de la tenacidad a la fractura exhibida por compuestos híbridos (Musto, et al., 2004).

2.3.5 Aplicación en la industria aeronáutica

Una de las aplicaciones en donde se utilizan matrices híbridas reforzadas con GO es en la industria aeronáutica, principalmente en el fuselaje, el cual se puede ver en la Ilustración 2-6 (Guadagno, et al., 2014; Zotti, et al., 2020; Ashori, et al., 2017). El fuselaje es el cuerpo estructural del avión que aloja a los pasajeros, carga y sistemas que dirigen el avión. Se considera la parte central ya que a ella se acoplan directa o indirectamente otras partes como las superficies aerodinámicas, el tren de aterrizaje y el grupo motopropulsor (Benavente y Gema, 2019).

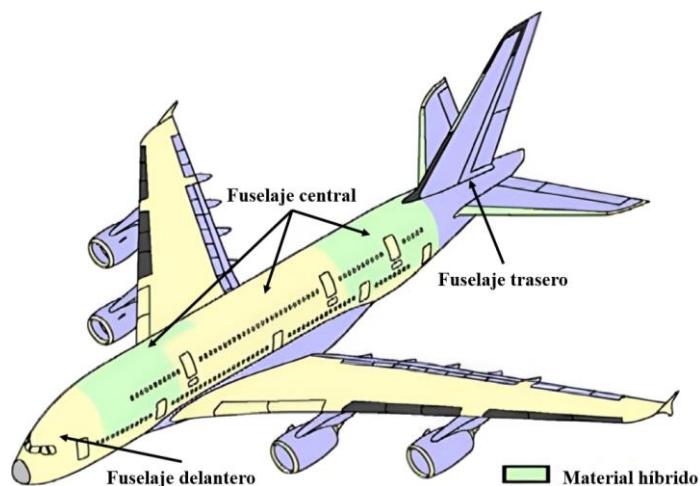


Ilustración 2-6 Esquema de un avión A380 (Ashori, et al., 2017).

El fuselaje debe soportar esfuerzos estructurales de tracción, compresión, flexión, torsión y esfuerzos de contacto (cortantes). La tracción ocurre cuando dos fuerzas actúan en direcciones opuestas, mientras que la compresión, aunque también implica fuerzas en direcciones opuestas, presiona las partículas unas contra otras. Estas fuerzas actúan en la misma dirección. La chapa de los aviones tiende a combarse debido al esfuerzo de compresión, un fenómeno conocido como pandeo. La flexión, por otro lado, es una curvatura que adopta un componente estructural cuando se somete a fuerzas que tienden a doblar la estructura. Esta situación suele darse en la sección del ala más cercana al fuselaje debido a la acción de la sustentación. La torsión se produce cuando la fuerza aplicada tiende a torcer el material, lo que provoca una tendencia al giro. Los esfuerzos de contacto implican la transmisión de una carga de una pieza a otra mediante esfuerzos cortantes. Esto ocurre típicamente en las juntas que unen dos piezas. Es muy común encontrar fallos en las juntas o remaches que no soportan los esfuerzos de contacto, lo que provoca la falla. Esto se debe a remaches excesivamente duros o, por el contrario, remaches demasiado débiles (Benavente y Gema, 2019). En la Ilustración 2-7 se puede ver un esquema representativo de los esfuerzos de flexión, tensión y compresión a los que se somete un avión.

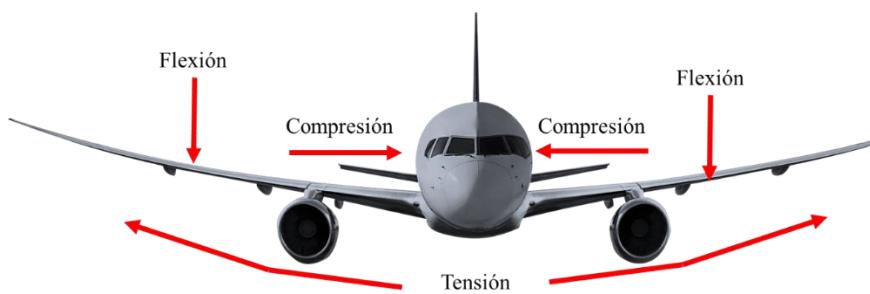


Ilustración 2-7 Esquema de esfuerzos de flexión, compresión y tensión en un avión (CGAIVAO, 2021).

Capítulo 3 Metodología general del proyecto

El presente capítulo comienza con una breve descripción de los materiales utilizados en el proyecto. Además, se describirán procesos de síntesis desarrollados y ejecutados para la obtención del GO, así como la posterior obtención de una M_h . Finalmente, se presentará una descripción de los análisis realizados mediante diferentes técnicas de caracterización y la evaluación del desempeño mecánico tanto del GO y como de las M_h obtenidas.

En la Ilustración 3-1 se puede observar el procedimiento para el análisis del desempeño mecánico de materiales híbridos, el cual consta en los siguientes pasos: 1. Síntesis de GO. 2. Obtención de híbridos por agitación mecánica. 3. Obtención de las probetas en moldes de silicona. 4. Pulido de las probetas con paño, 5. Montaje de las muestras en el disco para analizarlas. 6.

Realización de las pruebas por nanoindentación. 7. Obtención de las micrografías por sonda de barrido (SPM, por sus siglas en inglés) y análisis de las propiedades mecánicas mediante nanoindentación.

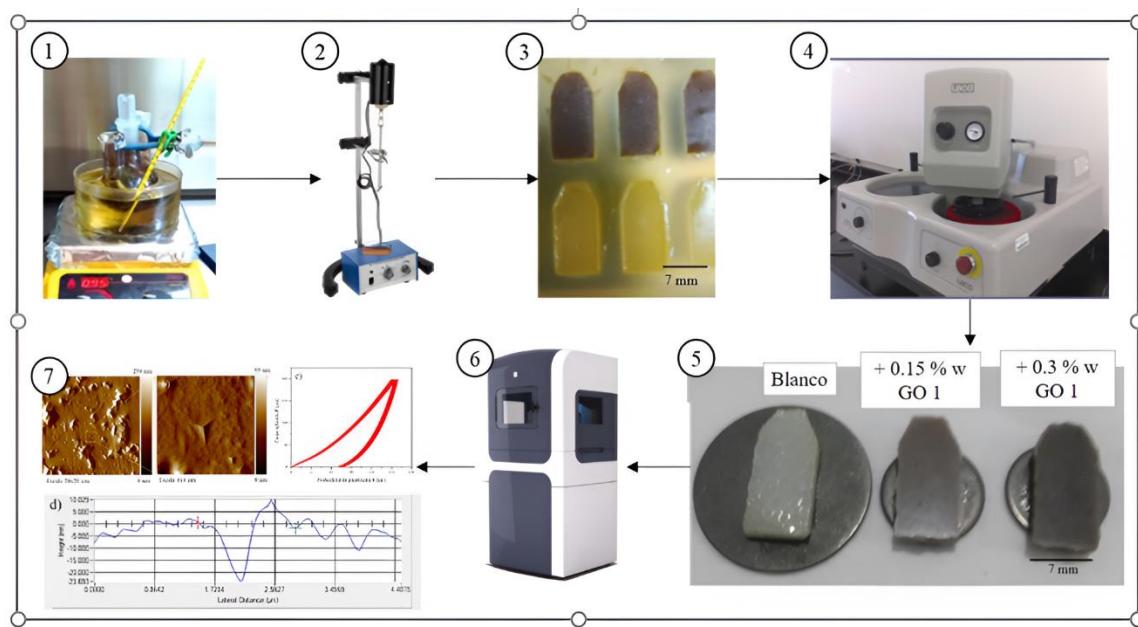


Ilustración 3-1 Metodología general del proyecto: 1-Síntesis de GO. 2-Desarrollo de los materiales híbridos por agitación mecánica, 3-Moldes de las probetas, 4-Pulido de probetas, 5-Probetas montadas en disco para prueba de nanoindentación, 6-Nanoindentador Hysitron TI-950 y 7-Imagenes SPM, curvas $F-h$ y perfil de la huella residual representativa.

3.1 Materiales

Se utilizaron diferentes materiales para cada uno de los procesos. Los reactivos principales fueron: grafito, DGEBA, TEOS, agente de curado y GO. Los demás reactivos de grado analítico empleados, tales como ácidos inorgánicos, peróxidos e hidróxidos, son comúnmente utilizados y conocidos. Se describirán ampliamente solo los principales reactivos empleados en los procesos de síntesis del GO y en la elaboración de los materiales híbridos:

- El grafito (Gr) es un mineral compuesto de carbono dispuesto en láminas de grafeno con anillos hexagonales de seis átomos apilados en capas (Albarede, et al., 2011). El grafito de malla 270 y con pureza del 98 %, adquirido en Sigma-Aldrich, tiene un alto grado de cristalinidad, lo que le otorga una densidad real casi teórica, alta conductividad térmica y eléctrica y baja recuperación elástica. Sus propiedades fisicoquímicas, proporcionadas por la ficha técnica del proveedor se muestran en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1 Propiedades físicas y químicas del grafito.

Apariencia (color)	Gris oscuro
Apariencia (forma)	Escamas (polvo)
Olor	Inodoro
Punto de fusión	3,652 °C
Densidad	2.2136 g/cm ³ a 25 °C

- Bisfenol A diglicidil éter (DGEBA por sus siglas en inglés) es una resina epólica con fórmula empírica C₂₁H₂₄O₄, también conocida como D.E.R. 332, la cual fue adquirida en Sigma-Aldrich. Esta resina se forma por la reacción del exceso de epiclorhidrina con bisfenol A en presencia de hidróxido de sodio acuoso (Gooch, 2007). Sus propiedades fisicoquímicas, proporcionadas por la ficha técnica del proveedor, se muestran en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2 Propiedades físicas y químicas de la resina epólica DGEBA.

Apariencia (color)	Incoloro
Apariencia (forma)	Líquido viscoso
Peso equivalente del grupo epóxido	172-176
Viscosidad Brookfield a 25 °C	4000 - 6000 cps

Punto de fusión	40 °C
Densidad relativa	1.16 g/cm ³ a 25 °C

- Tetraetilo ortosilicato (TEOS por sus siglas en inglés) es un compuesto químico con fórmula lineal Si (OC₂H₅)₄ y una pureza del 98 %, también conocido como éster tetraetílico del ácido ortosilícico y fue adquirido en Sigma-Aldrich. Históricamente, la obtención del TEOS se basa en la adición del tetracloruro de silicio (SiCl₄) a etanol anhidro, seguido de la eliminación del subproducto de cloruro de hidrógeno y la reacción de hidrólisis (Dearing y Reid, 1928). Sus propiedades fisicoquímicas proporcionadas por la ficha técnica del proveedor se muestran en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3 Propiedades físicas y químicas del TEOS.

Apariencia (color)	Incoloro
Apariencia (forma)	Líquido
Punto de inflamación	45 °C
Punto de fusión	-82.5 °C a aprox.1,013 hPa
Punto inicial de ebullición	168 °C
Presión de vapor	< 1 hPa a 20 °C
Densidad de vapor	7.19 - (Aire = 1.0)
Índice de refracción	n _{20/D} 1.382
Densidad relativa	0.933 g/mL a 20 °C

- 5-Amino-1, 3,3-trimetilciclohexanometilamina es un tipo único de agente de curado que contiene tanto un grupo amino cicloalifático primario como un grupo amino alifático primario (Brostow, et al., 2014). Este agente de curado, también conocido como diamina de isoforona (IPD, por sus siglas en inglés), tiene la fórmula lineal H₂NC₆H₇(CH₃)₃CH₂NH₂ y una pureza

del 99 %, fue adquirida en Sigma-Aldrich. Sus propiedades fisicoquímicas, proporcionadas por la ficha técnica del proveedor se muestran en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4 Propiedades físicas y químicas del IPD.

Apariencia (color)	Amarillo claro
Apariencia (forma)	Líquido
Punto de inflamación	110 °C
Punto de fusión	10 °C
Punto inicial de ebullición	247 °C
Presión de vapor	0.0157 hPa a 20 °C
Densidad	0.922 g/cm ³ a 25 °C
Índice de refracción	n _{20/D} 1.488
Viscosidad	19 mm ² /s a 20 °C

- El GO es un material único que se puede ver como una sola capa de grafito con varios grupos oxígeno, como grupos epoxi, carbonilo, carboxilo e hidroxilo (Ray, 2015). Este material 2D, también conocido como grafeno imperfecto (Menéndez y Blanco, 2014), se obtuvo por la metodología de oxidación y exfoliación química que será descrita en la sección 3.2. En la GO obtenidas en el presente proyecto.
- Tabla 3-5 se muestran las características del GO obtenidas en el presente proyecto.

Tabla 3-5 Características del GO.

Apariencia (color)	Café oscuro
Apariencia (forma)	Líquido
Dispersión	En solventes polares y no polares

Concentración	1 mg/200 µL
Relación atómica C/O	~ 2.1
Área promedio	12 µm ²
Tamaño lateral	0.5 µm - 12 µm
Espesor promedio	~ 4 ± 1 nm
Número de capas	~ 4 ± 1
Módulo de elasticidad bidimensional	211 – 326 N/m
Pre-esfuerzo bidimensional	0.8 – 1.6 N/m

3.2 Síntesis del GO

A partir del grafito se pueden obtener diferentes nanoestructuras que dependen del grado de exfoliación y el grado de oxidación como lo es el óxido de grafito (GrO) (Dimiev y Tour, 2014), GO (Bychko, et al., 2022), óxido de grafeno reducido (RGO) (Bychko, et al., 2022) y grafeno (Hansora, et al., 2015). Por lo tanto, al establecer un método, es necesario caracterizar el grado de oxidación y las características estructurales que determinen el tipo de material obtenido (Dimiev y Tour, 2014).

En el presente trabajo, el grafito fue oxidado mediante una modificación a la metodología de Hummers (Hummers y Offeman, 1958) desarrollada por el grupo de investigación del “Laboratorio de Síntesis y Modificación de Nanoestructuras y Materiales 2D”. Como primer paso, se adicionó una mezcla concentrada de ácido nítrico y sulfúrico (H_2SO_4/HNO_3) con una relación V/V de 3:1 a una mezcla de grafito y permanganato de potasio ($KMnO_4$), produciendo una reacción exotérmica alrededor de 40 °C. Enseguida, la mezcla concentrada fue calentada hasta 85 °C y agitada durante 24 h. Finalmente, cantidades adecuadas de agua desionizada y de peróxido de hidrógeno (H_2O y H_2O_2) fueron añadidas para detener la reacción. Una vez que el proceso de

enfriamiento terminó, la mezcla fue purificada a través de múltiples lavados hasta alcanzar un pH neutral.

En la Ilustración 3-2 se muestra el esquema representativo de la oxidación y exfoliación del grafito para la obtención del GO, la cual se puede simplificar a tres pasos. El primer paso corresponde a la intercalación de grupos oxígeno proveniente de la adición del H_2SO_4 y el HNO_3 en el Gr. El segundo paso corresponde a la oxidación del Gr para obtener GrO, de esta etapa depende el grado de oxidación alcanzado (Dimiev y Tour, 2014). El tercer paso implica la conversión del GrO en GO después de la exposición al agua, lo que además de contribuir a la exfoliación del material, este paso implica la hidrólisis de sulfatos y nitratos covalentes y la modificación de los grupos con oxígeno debido a la reacción con el agua (Dimiev, et al., 2013).

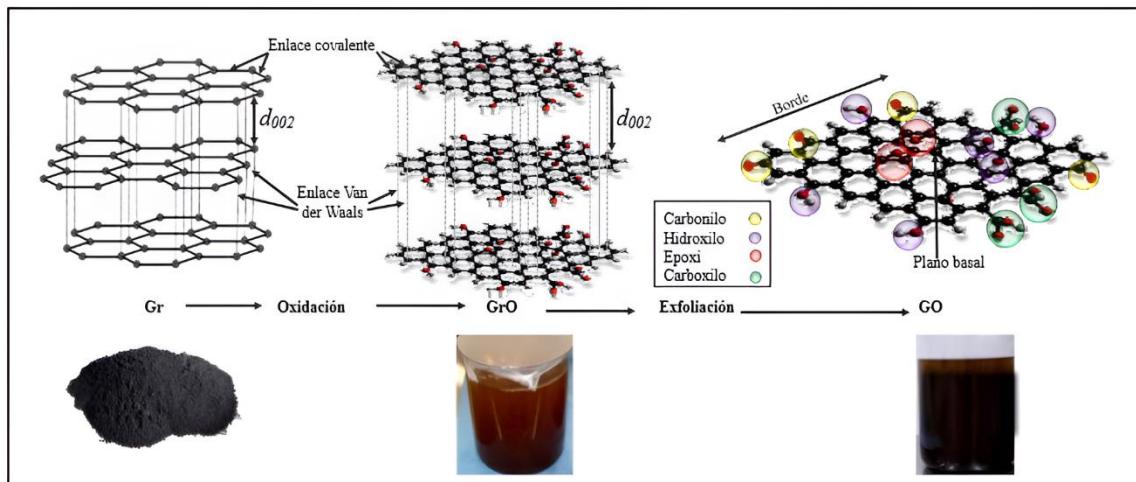


Ilustración 3-2 Esquema oxidación y exfoliación química del grafito.

3.3 Preparación de las M_h reforzadas

Para una adecuada dispersión del agente reforzante y la aceleración del proceso de curado en las M_h , se llevó a cabo la agitación del DGEBA/TEOS a 60 °C durante 15 min a 1000 RPM,

después se agitó el curante/GO con las mismas condiciones de agitación para después incorporarlo a la mezcla DGEBA/TEOS en agitación constante durante 15 min, para acelerar la reacción de polimerización, sin dejar de agitar. El tiempo de maleabilidad y el tiempo para desmoldar dependen de la concentración de GO utilizado, lo cual ha sido previamente reportado por nuestro grupo de investigación (Betancur, et al., 2019; Betancur-Lopera, et al., 2022).

En la preparación de materiales híbridos por agitación mecánica, existen tres factores importantes a considerar para lograr una adecuada dispersión y disminuir o eliminar la producción de burbujas: el tamaño de la hélice, la posición y la velocidad (ver Ilustración 3-3a y e). En cuanto la posición para tener un correcto flujo laminar debe ser de 1/3 del diámetro del recipiente y estar entre 1 y 1.5 veces el diámetro con respecto al fondo (ver Ilustración 3-3b). En cuanto a la velocidad, una hélice demasiado lenta puede generar sedimentaciones y una hélice rápida puede hacer que se introduzca aire en la muestra, (ver Ilustración 3-3c). Con respecto al tamaño, si la hélice es menor a aproximadamente 1/3 del diámetro del recipiente no se tendrá una buena circulación del sólido y se podría generar sedimentación, por otra parte, una hélice mayor a

aproximadamente 1/3 del diámetro del recipiente no produce una correcta circulación del sólido y podría incorporar aire a la muestra (ver Ilustración 3-3d).

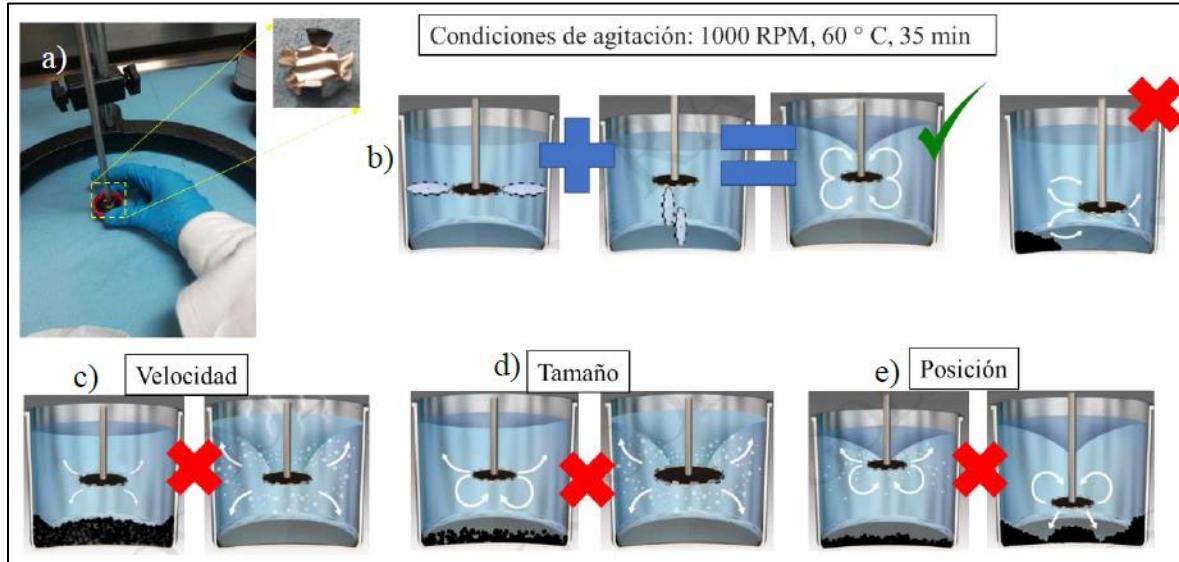


Ilustración 3-3 Agitación mecánica M_h con y sin GO 1: a) M_h siendo agitada mecánicamente con una imagen aumentada de la hélice utilizada, b) hélice correctamente posicionada vs hélice descentrada, c) efecto de la velocidad de la hélice, d) efecto del tamaño de la hélice y e) efecto de la posición de la hélice.

3.4 Caracterización química y estructural

El análisis estructural por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) del Gr y de las hojuelas de GO en polvo se realizó mediante un difractómetro Panalytical Empyrean. La radiación empleada fue la línea Kalpha1 del Cu (1.5406 Å). El espesor y la distancia entre las capas del Gr y del GO se obtuvieron, utilizando la ecuación de Scherrer (Holzwarth y Gibson, 2011) y la ley de Bragg (Zaaba, et al., 2017), respectivamente, a partir de las reflexiones (002) del Gr y (001) del GO que se registró en pasos de 0.01 con intervalos de 80 s por paso. Finalmente, el número de capas resultante se puede calcular con la siguiente relación tal y como se sugiere en la literatura (Saikia, et al., 2009):

$$N_{hkl} = \frac{(L_{hkl} + d_{hkl})}{d_{hkl}} \quad (3.1)$$

Donde N_{hkl} es el número de capas, L_{hkl} es el espesor del nanomaterial y d_{hkl} es la distancia entre capas.

El análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) se realizó con un espectrómetro Thermo Scientific Escalab 250Xi utilizando una fuente monocromática Al Kalpha (1486.68 eV) y un área de análisis de 1.33 mm². El espectro de la muestra se obtuvo midiendo con alta resolución las regiones correspondientes a las energías de enlace C1s, N1s y O1s con 20 eV, un ángulo de despegue de 45° y un análisis por pasos de 0.1 eV. La erosión por pulverización catódica de iones de argón se llevó a cabo mediante un haz de erosión monoatómico con una energía de 3 keV. Además, las caracterizaciones estructural y morfológica del Gr y de las hojuelas individuales de GO se llevaron a cabo utilizando un sistema de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM) modelo Nova 200 (FEI Company) con un detector STEM. Para la preparación de la muestra, se colocó una gota de material disuelto en una rejilla de cobre de malla 300 con una membrana de carbono.

3.5 Estudio de topografía por AFM

La topografía de las muestras se evaluó a través de observaciones por microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés). Se empleó el escaneo en modo AC estándar en un microscopio Asylum MFP 3DSA. Se utilizó un cantiléver AFM de silicio con geometría rectangular, 160 μm de longitud, una rigidez constante de aproximadamente 26 N m⁻¹, una frecuencia de resonancia promedio de 300 kHz y un radio de punta de aproximadamente 9 nm. Las muestras de GO se analizaron después de ser centrifugadas y posteriormente depositadas por el método de “*drop-casting*” sobre una rejilla de nitruro de silicio. Para el caso de las M_h su topografía

se analizó con imágenes SPM de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ y adicionalmente se analizaron algunos defectos superficiales mediante micrografías ópticas de $626 \times 548 \mu\text{m}^2$.

3.5.1 Análisis de la rugosidad

Se cuantificó la rugosidad de las muestras de GO con la finalidad de evaluar su correlación con los grupos funcionales presentes en la superficie, además de evaluar los efectos de adhesión relacionados al efecto del tamaño de la punta (ISE, por sus siglas en inglés) y el fenómeno de aplanamiento de las arrugas durante una prueba de nanoindentación suspendida. Adicionalmente se analizó la rugosidad de las probetas de las M_h , para así asegurar que el pulido haya sido efectivo, es decir tener un acabado espejo (norma DIN 4769, Razaq, et al., 2022) y que este no afecte significativamente al área de contacto, obteniendo desviaciones estándar más reducidas. Ambos casos, a través de los métodos reportados en la literatura (Horcas, et al., 2007).

3.5.1.1 Método de distribución de alturas

Este método se recomienda para analizar la rugosidad de áreas superficiales. Los parámetros principales obtenidos son:

- Rugosidad promedio (R_a): media de la diferencia, en valor absoluto (y), entre la altura media y la altura de cada punto individual de la muestra (n). Indica qué tan rugosa es la muestra y está dada por la siguiente expresión (Torrejón, 2013):

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_i^n |y| \quad (3.2)$$

- Rugosidad RMS (R_q): Raíz cuadrática media de la rugosidad, donde g_i^2 corresponde a su valor absoluto. Viene dada por la siguiente expresión (Torrejón, 2013):

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n g_i^2} \quad (3.3)$$

3.5.1.2 Método de la densidad espectral de potencia

La densidad espectral de potencia (PSD, por sus siglas en inglés) proporciona el espectro de las frecuencias espaciales de la superficie y se expresa en unidades inversas de longitud (Duparre, et al., 2002). La PSD contiene información sobre frecuencias espaciales de 0 a ∞ , desde una superficie plana infinita hasta una superficie con texturas pequeñas infinitas. Matemáticamente, la PSD es una transformada rápida de Fourier al cuadrado (FFT, por sus siglas en inglés) de la superficie y se calcula de acuerdo con la ecuación 3.4 (Duparre, et al., 2002).

$$\text{PSD}(f_x, f_y) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \left| \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} z(x, y) * \exp \left[-2\pi i (f_x x + f_y y) \right] dx dy \right|^2 \quad (3.4)$$

Del gráfico resultante se obtiene directamente el parámetro $Z(X, Y)$, el cual se ha relacionado con la rugosidad de la superficie en función de la longitud de onda (R_q). Lo anterior ha sido calculado de acuerdo con la ecuación (3.5), tal como se ha reportado (Nanosurf, 2007), donde M y N son el número de valores en las direcciones x e y . Mientras que $z(x_k, y_l)$ representa los valores específicos de la topografía obtenida por AFM y L es la longitud del perfil de alturas.

$$R_q = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} (z(x_k, y_l))^2 \quad (3.5)$$

3.6 Análisis por nanoindentación y método de Oliver y Pharr

En primera instancia, las pruebas de nanoindentación suspendida se llevaron a cabo en un microscopio Asylum MFP 3D-SA AFM, Oxford Instruments, colocando hojuelas de GO suspendidas sobre una rejilla TEM de Si₃N₄ con orificios de 1 μm de diámetro. Se utilizó un cantiléver AFM de silicio de geometría rectangular con 450 μm de longitud, una rigidez constante de aproximadamente 0.2 N m⁻¹, una frecuencia de resonancia promedio de 13 kHz y un radio de punta de aproximadamente 50 nm. Esto permitió calcular el E^{2D} del GO, con una carga máxima de 225 nN (Segovia, et al., 2021).

Adicionalmente, se realizaron pruebas de nanoindentación en el Triboindenter Nanomechanical 950, Hysitron Inc., utilizando un indentador Berkovich. Las funciones de carga y descarga se definieron por la carga máxima de nanoindentación de 700 nN para el material reforzante y 200 μN para los materiales híbridos, constando cada paso de 10 s y manteniendo un modo de control de carga. Para el caso de nanoindentación Berkovich, un conjunto de nanoindentaciones en una muestra de sílice fundida (con rugosidad RMS, $R_q = 1.93$ nm) permitió determinar la compliancia de la máquina siguiendo el método de Oliver y Pharr (Oliver y Pharr, 2004) antes de llevar a cabo las mediciones sobre las muestras. La compliancia de la máquina (C_m) y el contacto entre la punta y la muestra (C_s) se modelaron como resortes en serie. Por lo tanto, la compliancia total medida (C_t) fue determinada por la siguiente ecuación:

$$C_t = C_s + C_m \quad (3.6)$$

Dado que C_t es la inversa de la medida de la rigidez total (S_t) y (C_s) es la inversa de la rigidez de contacto del resorte (S_s), la compliancia total medida en función de la relación del módulo elástico reducido (E_r) y el área de contacto (A_c) pudo aproximarse de la siguiente manera:

$$C_t = \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2E_r} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{A_c}} \right) + C_m \quad (3.7)$$

Donde E_r está definido por el módulo de elasticidad, (E_s) y la relación de Poisson de la muestra (ν_s) así como por las constantes elásticas (E_i y ν_i) del indentador, mediante la siguiente relación:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3.8)$$

La relación de Poisson y las propiedades elásticas del indentador de diamante se tomaron de la literatura (Fischer-Cripps, 2011). Usando la solución de Sneddon (Fischer-Cripps, 2011) A_c se determina de la siguiente manera:

$$A_c = \left(\frac{\pi}{4}\right) \left(\frac{S_s^2}{\beta E_r}\right)^2 \quad (3.9)$$

En estudios en los que se calibró un indentador Berkovich de esta forma, se suele utilizar un valor de β de 1.034, ya que da resultados satisfactorios (Oliver y Pharr, 2004); por lo tanto, se utilizó esta opción. Finalmente, la intersección de la gráfica de C_t contra $A_c^{-1/2}$ proporciona el valor de C_m . En estas pruebas, la carga aplicada (F) se midió en función de la profundidad de penetración (h) definida como la profundidad de penetración total de la punta del indentador en la superficie de la muestra, lo que permitió deducir la rigidez expresada en la siguiente ecuación:

$$S_s = \frac{dF}{dh} \quad (3.10)$$

Esto se obtuvo después de contabilizar el cumplimiento de la máquina a través de la siguiente relación de ley de potencias:

$$F = \gamma(h-h_f)^m \quad (3.11)$$

Donde h_f es la profundidad de penetración residual, mientras que γ y m son constantes en el proceso de ajuste de la curva de descarga $F-h$ (Oliver y Pharr, 2004). La geometría del indentador

se determinó utilizando la función del área de contacto A_c (h_c) (Oliver y Pharr, 2004; Bei, et al., 2005), donde la función del área experimental se obtuvo a partir de una serie de nanoindentaciones con cargas bajas variables. Para cada huella (A_c) se midió en función de la profundidad de contacto (h_c). La función de área de contacto resultante tiene la siguiente forma:

$$A_c(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{\frac{1}{2}} + C_3 h_c^{\frac{1}{4}} + C_4 h_c^{\frac{1}{8}} + C_5 h_c^{\frac{1}{16}} \quad (3.12)$$

Para el caso de muestras en bulto, cabe señalar que el análisis puso de manifiesto que un hundimiento excesivo de la superficie del material alrededor de la huella, conocido como “*sink-in*” o un apilamiento en los bordes, conocido como “*pile-up*”, pueden producir imprecisiones en el cálculo del área de contacto. Pequeños efectos de “*sink-in*” vienen considerados implícitamente en el modelo, mientras que los de “*pile-up*” pueden despreciarse siempre que $h_f/h_{max} < 0.7$ (Oliver y Pharr, 2004; Flores, 2017), donde h_{max} es la máxima profundidad de penetración. En cuanto a la dureza (H) es derivada a partir de A_c , recordando su definición:

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (3.13)$$

Donde F_{max} es la carga máxima aplicada y A_c el área de contacto proyectada sobre la superficie inicial de la muestra.

La variación de h_c , se calculó en función de la profundidad de penetración (h) como se muestra a continuación (Oliver y Pharr, 2004):

$$h_c = h - \xi \left(\frac{F}{S_s} \right) \quad (3.14)$$

Donde ξ es un factor de corrección que depende de la geometría del indentador, con un valor de 0.72 para una punta Berkovich (Oliver y Pharr, 2004). Para una geometría esférica, comúnmente utilizada para representar el extremo de la punta, el radio de contacto viene dado por la siguiente ecuación:

$$c_{rad} = \sqrt{2R_{tip} h_c - h_c^2} \quad (3.15)$$

Así, la ecuación utilizada para determinar el módulo de elasticidad, que se puede aplicar a un indentador esférico teniendo en cuenta la curvatura del extremo de la punta, es la siguiente (Oliver y Pharr, 2004):

$$F = \frac{4}{3} R_{tip}^{\frac{1}{2}} E_r (h - h_f)^{\frac{3}{2}} \quad (3.16)$$

Donde R_{tip} es la punta del indentador y h_f es la profundidad de penetración residual, donde la nanoindentación elástica $h_f = 0$. En cuanto a los principios del módulo elástico bidimensional, estos se consideraron como se describió anteriormente mediante las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3).

3.6.1 Desempeño mecánico a partir de relaciones con base en E_r y H

Los materiales compuestos, a menudo se someten a cargas que inducen la propagación de grietas. Por lo cual, la caracterización de la tenacidad a la fractura (K_{IC}) se vuelve crítica en el rendimiento de los materiales. La tenacidad a la fractura de un material se puede calcular en función de la nanoindentación en la muestra utilizando la siguiente ecuación (Bansal, et al., 2018):

$$K_{IC} = \alpha \left(\frac{E_r}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{F}{\frac{C^3}{2}} \right) \quad (3.17)$$

Donde el término $F/(C^3/2)$ es la capacidad del material para oponerse a la propagación de grietas, F es la carga aplicada, C es la longitud de la grieta radial y α es una constante empírica relacionada a la geometría del indentador. Mientras que E_r/H es la resistencia a la fractura (propiedad estática) del material (Leyland and Matthews, 2000).

Por otra parte, la relación H/E_r es adecuada para predecir la durabilidad y la resistencia a la deformación plástica de M_h usadas como recubrimientos, en comparación con la dureza de

nanoindentación individual y el módulo elástico. Además, este parámetro es muy importante para medir la resistencia de una M_h bajo una carga local, donde un incremento en su valor implicaría una mejora en la resistencia al desgaste (Ma, et al., 2019). Adicionalmente, se ha reportado que, después del ciclo de carga-descarga por la técnica de nanoindentación, se puede determinar la resistencia a la deformación plástica (H/E_r^2) mediante la siguiente ecuación (Cholake, et al., 2015):

$$\frac{H}{E_r^2} = \frac{4F_{max}}{\pi S^2} \quad (3.18)$$

Donde S representa la rigidez de la muestra. Adicionalmente, mediante un análisis de Johnson, se puede estimar la carga necesaria para iniciar la deformación plástica (F_y) cuando una punta esférica de radio (R_{tip}) hace contacto con un material elástico/plástico (Tsui, et al., 1995). En este sentido, mediante la observación de Tabor de que la dureza de un material se puede estimar como 3 veces su límite elástico (Tabor, 2000), el análisis de Johnson arroja lo siguiente:

$$F_y = 0.78R_{tip}^2 \frac{H^3}{E_r^2} \quad (3.19)$$

Donde el término H^3/E_r^2 de la ecuación 3.19 es un fuerte indicador de la resistencia a la deformación plástica (Leyland and Matthews, 2000). Por lo tanto, se tiene un valor mayor F_y conforme incrementa el valor de H^3/E_r^2 , es decir, la probabilidad de deformación plástica se reduce en materiales con alta dureza y bajo modulo elástico reducido (Tsui, et al., 1995).

3.6.2 Índice de plasticidad

El índice de plasticidad (ψ) de un cuerpo sólido, es un parámetro que caracteriza el comportamiento elástico - plástico del material cuando se somete a tensiones y deformaciones

(Briscoe, et al., 1998). En el caso de contacto por nanoindentación, una de las definiciones del índice de plasticidad se obtiene mediante la siguiente ecuación (Briscoe, et al., 1998):

$$\psi = \frac{A_1}{(A_1 + A_2)} \quad (3.20)$$

Donde A_1 es el área comprendida entre F_{max} y la curva de descarga, lo cual se considera como el trabajo plástico (irreversible) realizado durante la prueba de nanoindentación y A_2 es el área abarcada por la curva de descarga (ver Ilustración 3-4), es decir la recuperación viscoelástica (trabajo reversible) (Gao, et al., 2015). Al respecto, ha sido reportado que cuando el $\psi = 1$ (es decir, $A_2 = 0$), se tiene una deformación completamente plástica. Por otra parte, cuando el $\psi = 0$ (es decir, $A_1 = 0$) se tiene un comportamiento completamente elástico. Finalmente, para el caso $0 < \psi < 1$ se puede decir que es para superficies con comportamiento viscoelástico – plástico (Shokrieh, et al., 2013).

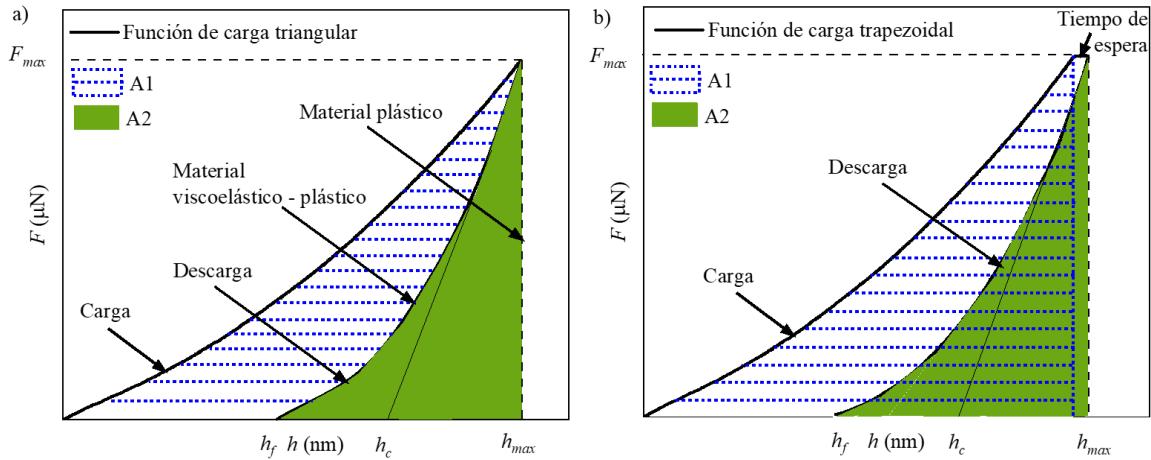


Ilustración 3-4 Curvas de indentación Carga-Profundidad de penetración para un material viscoelástico - plástico: a) función de carga triangular y b) función de carga trapezoidal.

3.6.3 Creep

El Creep (C_r) es una deformación dependiente del tiempo de un material viscoelástico bajo la aplicación de un esfuerzo constante a una temperatura constante (Sorzia, 2016). La tasa de C_r se estimó de la siguiente manera (Wu, et al., 2011):

$$h'(t) = \frac{h(t+\Delta t) - h(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.21)$$

Donde $h'(t)$ es la tasa de C_r en el tiempo (t) mientras que $h(t+\Delta t)$ y $h(t-\Delta t)$ son las profundidades de penetración en el tiempo $t+\Delta t$ y $t-\Delta t$, respectivamente. Por otra parte, el porcentaje de C_r puede ser estimado de la siguiente manera (Chernogorova, et al., 2020):

$$C_r = \frac{(h_2 - h_1)}{h_1} \times 100 \% \quad (3.22)$$

Donde contiene un incremento en la profundidad de penetración ($\Delta h = h_2 - h_1$) en el numerador y la profundidad de penetración en el momento de alcanzar F_{max} está en el denominador.

3.7 Mapeo de las propiedades mecánicas

Inicialmente se debe localizar la zona a analizar, la cual se puede observar mediante una micrografía óptica, donde es posible ver las características y los defectos superficiales. A continuación, se establecen los límites de la muestra, los cuales se emplean para crear, modificar y eliminar áreas de esta. Antes de realizar cualquier desplazamiento en los ejes X y Y, es necesario que el eje Z se mueva primero a la altura de vuelo Z (4 mm por encima), con el fin de reducir al mínimo la probabilidad de que la punta entre en contacto con la muestra. Finalmente, se define la matriz de nanoindentaciones a realizar utilizando el protocolo de traslado serpentino. Este protocolo inicia en el punto superior izquierdo, avanza a lo largo de la fila superior, luego se desplaza al punto

más a la derecha de la segunda fila, y continúa moviéndose de derecha a izquierda, alternando su dirección sucesivamente. Lo descrito anteriormente, se puede observar en la Ilustración 3-5.

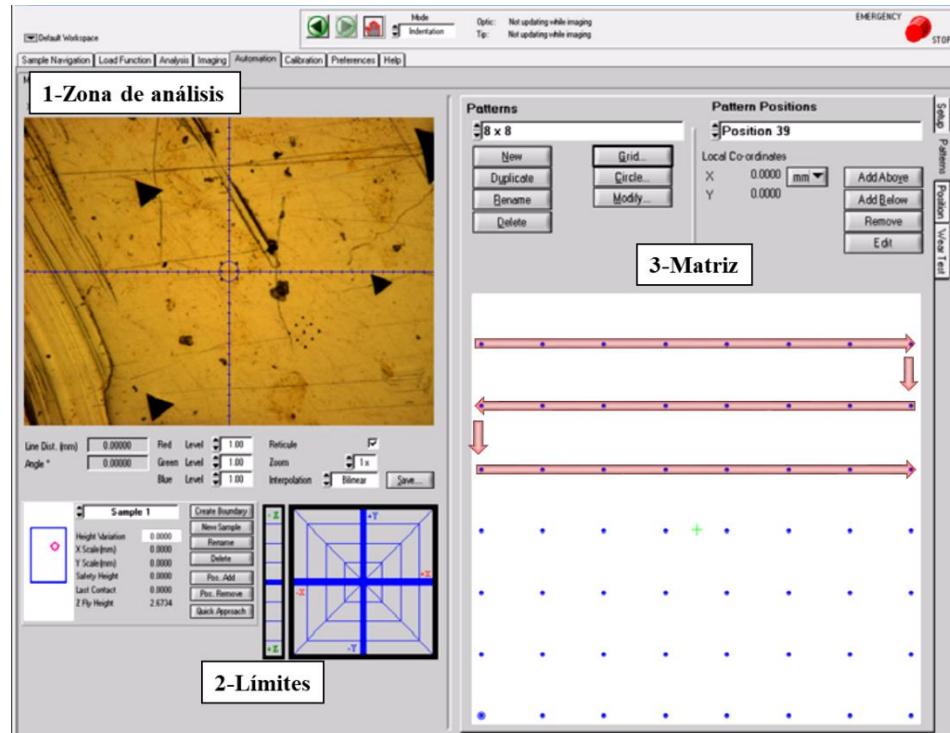


Ilustración 3-5 Imagen característica de la definición de una matriz para nanoindentación.

Una vez completado el procedimiento anterior y determinadas las propiedades mecánicas, se procede a obtener las imágenes de contorno del mapeo superficial, incluyendo los valores X, Y (posiciones de las nanoindentaciones) y Z (propiedades mecánicas), mediante los siguientes pasos:

- Se conectan todos los puntos de datos para formar triángulos de Delaunay (Jing y Stephansson, 2007) en los ejes X y Y. Los triángulos se construyen de manera que sean lo más equiángulos posible. Además, no deben cruzarse dos triángulos. Hay que considerar que cualquier lado es compartido por dos triángulos adyacentes, a menos que esté ubicado en el borde de la malla, tal y como se observa en la Ilustración 3-6.

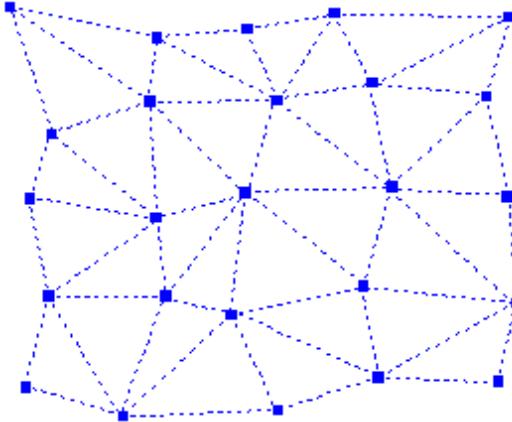


Ilustración 3-6 Triangulación de las posiciones por los ejes X y Y.

- Interpolación lineal (Renka, 1984): se usa para encontrar los puntos de intersección de las curvas de nivel y los lados del triángulo. Al respecto, se tienen las siguientes consideraciones: dado un nivel de contorno (z_c) se atraviesan todos los triángulos para ver si la línea de contorno para ese nivel se cruza o no con los lados del triángulo. Si un lado del triángulo tiene intersección con la línea de contorno, se marcará como un lado característico. Las coordenadas del punto de intersección, que se denominará punto característico en este documento, se calculan con interpolación lineal. Entonces, para un lado del triángulo que conecta dos vértices del triángulo: I(x_i, y_i, z_i) y J(x_j, y_j, z_j), se debe de examinar la siguientes aseveraciones:

$$(z_i - z_c) * (z_j - z_c) < 0 \quad (3.23)$$

$$z_i = z_i - \varepsilon \quad (3.24)$$

$$z_j = z_j - \varepsilon \quad (3.25)$$

Si se cumple lo anterior, se puede decir que corresponde a un lado característico. Además, si el producto a la izquierda de la desigualdad es cero, significará que la curva de nivel pasa por al menos uno de los vértices. En este caso, z_i y z_j se ajustarán restando un pequeño valor de ε ($1e^{-15}$), para

asegurarse de que el punto característico no sea un vértice. Por lo tanto, si se tiene un lado característico, las coordenadas del punto característico (ver Ilustración 3-7) se pueden calcular por interpolación lineal de la siguiente manera (Renka, 1984):

$$x_c = x_i + \frac{x_j - x_i}{z_j - z_i} (z_c - z_i) \quad (3.26)$$

$$y_c = y_i + \frac{y_j - y_i}{z_j - z_i} (z_c - z_i) \quad (3.27)$$

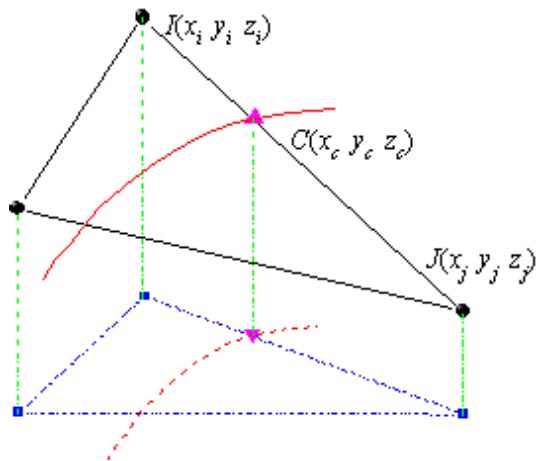


Ilustración 3-7 Coordenadas del punto característico de un triángulo y de los vértices.

- Línea de contorno (Yuan, 1998): es necesario trazar todos los puntos característicos sobre la línea de contorno. Si hay un punto característico en el límite de la malla triangular, el trazado comenzará desde ese punto. De lo contrario, el trazado comenzará con un punto característico aleatorio. Se debe de considerar que un triángulo que intercepta la línea de contorno debe tener exactamente dos lados característicos y que un lado que no está en el borde de la malla debe ser compartido por dos triángulos. Por tanto, el trazado puede ir desde un lado característico (Lado A en la Ilustración 3-8) hasta el otro lado característico del mismo triángulo (Lado B en la Ilustración 3-8). Si este último no está en el borde de la malla triangular, seguramente encontraremos otro triángulo (Triángulo 2 en la Ilustración

3-8) que comparte este lado con el triángulo actual (Triángulo 1 en la Ilustración 3-8). Entonces podemos encontrar el punto característico en el otro lado característico (Lado C en la Ilustración 3-8) de este nuevo triángulo. De esta forma, el trazado continúa hasta llegar al borde de la malla o a un punto característico ya trazado. (En el primer caso, la línea de contorno está abierta, mientras que, en el último caso, está cerrada). Luego, se compara el número de puntos característicos que se han trazado con el número total de puntos característicos para este nivel. Si no son iguales, significará que aún quedan algunos puntos característicos por trazar. El trazado continuará hasta que se hayan trazado todos los puntos característicos.

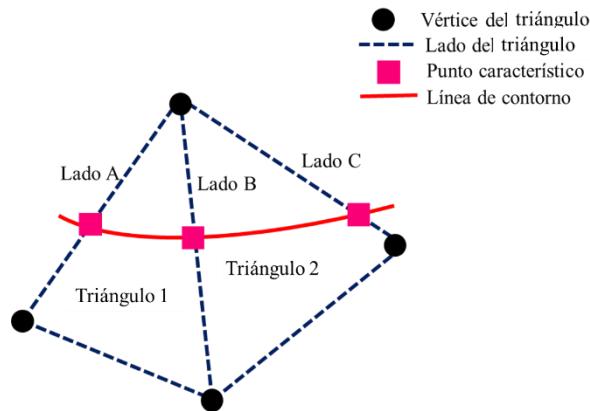


Ilustración 3-8 Trazado de línea de contorno.

- Conexión (Yuan, 1998): finalmente, después del trazado, se procede a conectar los puntos característicos con líneas rectas, tal y como se observa en la Ilustración 3-9.

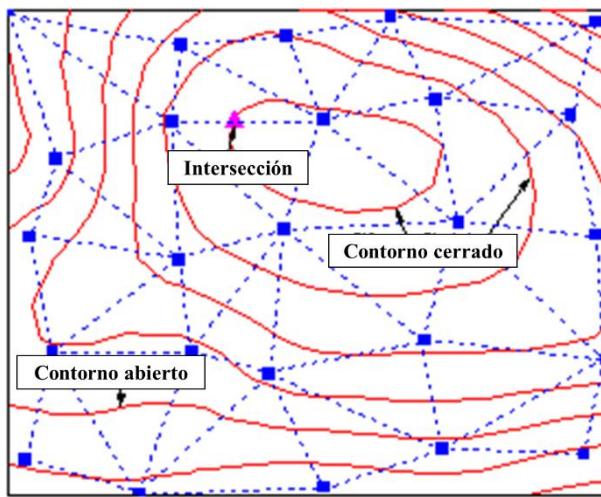


Ilustración 3-9 Conexión de los puntos característicos.

Capítulo 4 Resultados y discusiones

4.1 Síntesis del GO

4.1.1 Análisis del número de capas en bulto

En la Ilustración 4-1a se muestran los difractogramas obtenidos por DRX de distintas fuentes de grafito, los cuales presentan principalmente un pico de difracción en el ángulo $2\theta = 26.5^\circ$ correspondiente al plano (002), que indica la distancia entre capas grafíticas adyacentes, así mismo presentan un segundo pico de difracción en el ángulo $2\theta = 54.6^\circ$ correspondiente al plano (004).

Utilizando la ecuación de Bragg (Zaaba, et al., 2017) para la reflexión en el ángulo de $2\theta = 26.5^\circ$, se calculó la distancia interplanar que existe entre capas grafíticas adyacentes y se obtuvo que presenta un valor alrededor de $d_{hkl} = 0.336$ nm. Asimismo, utilizando la ecuación de Scherrer (Holzwarth y Gibson, 2011) se determinó que las capas apiladas de grafito tienen una altura promedio de 254.7 Å para el Grafito 1, de 339.8 Å para el Grafito 2, de 407.6 Å para el Grafito 3 y de 509.5 Å para el Grafito 4. A partir de estas alturas, se determinó que el Grafito 1 presenta alrededor de 77 capas apiladas, el Grafito 2 alrededor de 102 capas, el Grafito 3 alrededor de 122 capas y el Grafito 4 alrededor de 152 capas.

Por otro lado, en la Ilustración 4-1b se puede observar que en el GO 1 se presenta un pico intenso en el ángulo $2\theta = 10.4^\circ$ correspondiente al plano (001), el cual indica la distancia entre capas adyacentes. Además, se observa un pico de menor intensidad en el ángulo $2\theta = 26.6^\circ$ correspondiente al plano (002) y un tercer pico de baja intensidad en el ángulo $2\theta = 45.6^\circ$ correspondiente al plano (100). En cuanto al GO 2, este presenta un pico de difracción en el ángulo $2\theta = 11.5^\circ$ correspondiente al plano (001) y en el ángulo $2\theta = 24.9^\circ$ correspondiente al plano (002), así mismo presenta un pico de difracción en el ángulo $2\theta = 37.7^\circ$ correspondiente al plano (100) y un cuarto pico de difracción en el ángulo $2\theta = 51.1^\circ$ correspondiente al plano (004), tal como se observa en la imagen aumentada. El GO 3 presenta un pico de difracción en el ángulo $2\theta = 11.5^\circ$ correspondiente al plano (001) y en el ángulo $2\theta = 24.9$ correspondiente al plano (002). También tiene un tercer pico de menor intensidad en el ángulo $2\theta = 37.7^\circ$ correspondiente al plano (100) y un cuarto pico de menor intensidad en el ángulo $2\theta = 51^\circ$ correspondiente al plano (004). Finalmente, el GO 4 se presenta un pico intenso en el ángulo $2\theta = 11^\circ$ correspondiente al plano (001), además tiene un pico de menor intensidad en el ángulo $2\theta = 26.4^\circ$ correspondiente al plano (002) y un tercer pico de baja intensidad en el ángulo $2\theta = 42.4^\circ$ correspondiente al plano (100). Este tipo de corrimiento de los picos de difracción en los planos (002) y (004) se debe a la exfoliación del material y a la incorporación de grupos funcionales de oxígeno (Martínez-Orozco,

et al., 2013), lo cual demuestra que las muestras fueron bien exfoliadas. Así mismo, al utilizar el ángulo de reflexión del plano (001) en la ecuación de Bragg (Zaaba, et al., 2017), se calculó la distancia promedio que presentan las capas adyacentes del GO, el cual presentó un valor de 8.47 Å para el GO 1, 7.7 Å para el GO 2, 7.72 Å para el GO 3 y 8.07 Å para el GO 4. Indicando con esto la introducción de grupos oxígeno entre capas logrando una separación mayor a la de las capas adyacentes del grafito. Mediante la ecuación de Scherrer (Holzwarth y Gibson, 2011), se obtuvo que la altura promedio del GO 1 es de 21.51 Å, lo cual corresponde a aproximadamente 3 ± 1 capas apiladas. La del GO 2 es de 24.85 Å, lo cual corresponde a aproximadamente 3 ± 1 capas apiladas. La del GO 3 es de 27.1 Å, lo cual corresponde a aproximadamente 5 ± 1 capas apiladas. Por último, la altura promedio del GO 4 es de 32.96 Å, lo cual corresponde a aproximadamente 5 ± 1 capas apiladas.

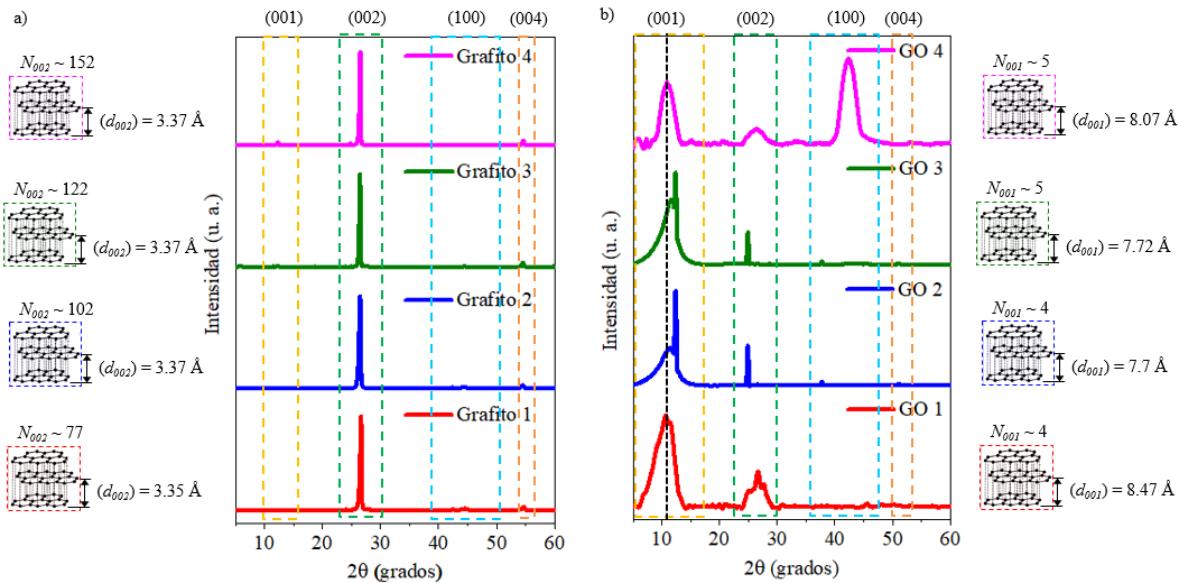


Ilustración 4-1 Diffractogramas obtenidos de las diferentes muestras de a) grafito y b) GO.

Es importante considerar que tanto el número aproximado de capas de las muestras de grafito como las de GO corresponden al valor obtenido de las muestras en bulto, es decir, del

material en polvo después de haber sido liofilizado. Con esta información, se realizó un análisis de regresión lineal del número de capas del GO (N_{001}) con respecto al número de capas del grafito (N_{002}) en donde se obtuvo la siguiente ecuación:

$$N_{001} = 2.718 + 0.01573 N_{002} \quad (4.1)$$

Conjuntamente, tal y como se muestra en el esquema de la Ilustración 4-2, se determinó que, al tener un valor de probabilidad (P) mayor al nivel de significancia $\alpha = 0.05$, no existe una relación estadísticamente significativa entre N_{001} y N_{002} . Esto se puede asociar a la efectividad del método de exfoliación química empleado, el cual no es muy sensible al espesor del material de partida.

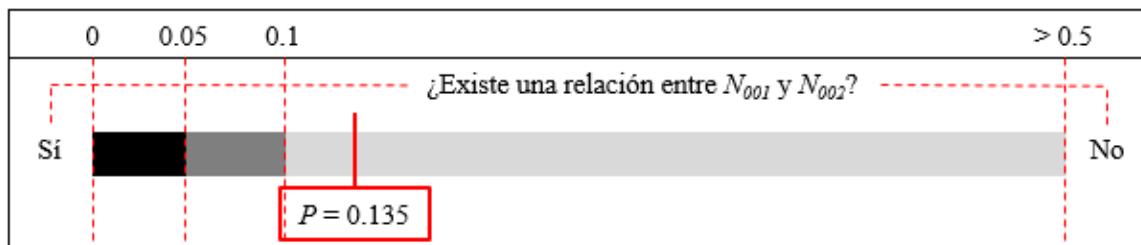


Ilustración 4-2 Esquema de la relación estadística entre N_{001} y N_{002} .

Sin embargo, este modelo de regresión lineal, el cual es representado por la ecuación (4.1), explica aproximadamente el 74.74 % de la variación del número de capas del GO (N_{001}) de acuerdo con el valor R^2 , tal y como se observa en la Ilustración 4-3.

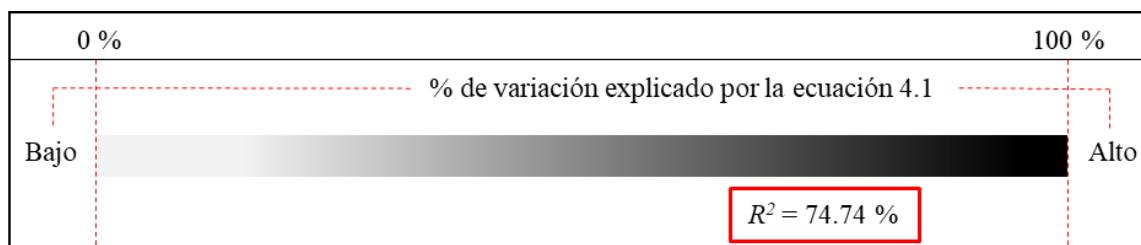


Ilustración 4-3 Esquema del porcentaje de variación del N_{001} explicado por la ecuación 4.1.

Finalmente, en la Ilustración 4-4 se muestra que existe una correlación positiva de 0.86 entre N_{001} y N_{002} , lo cual indica que, al aumentar el número de capas del grafito, el número de capas del GO también tiende a incrementar. A pesar de no ser una correlación estadísticamente significativa, si hay una tendencia observable experimentalmente.

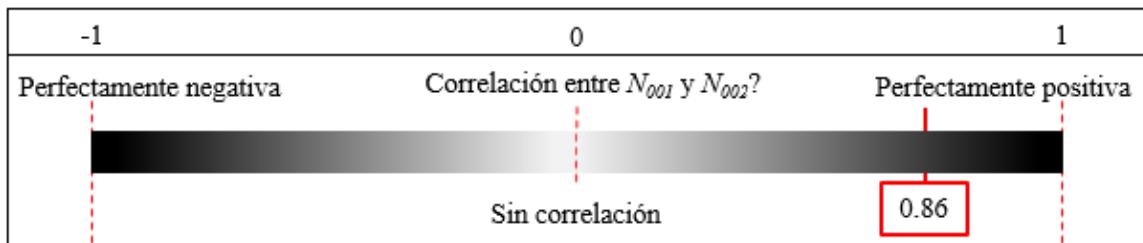
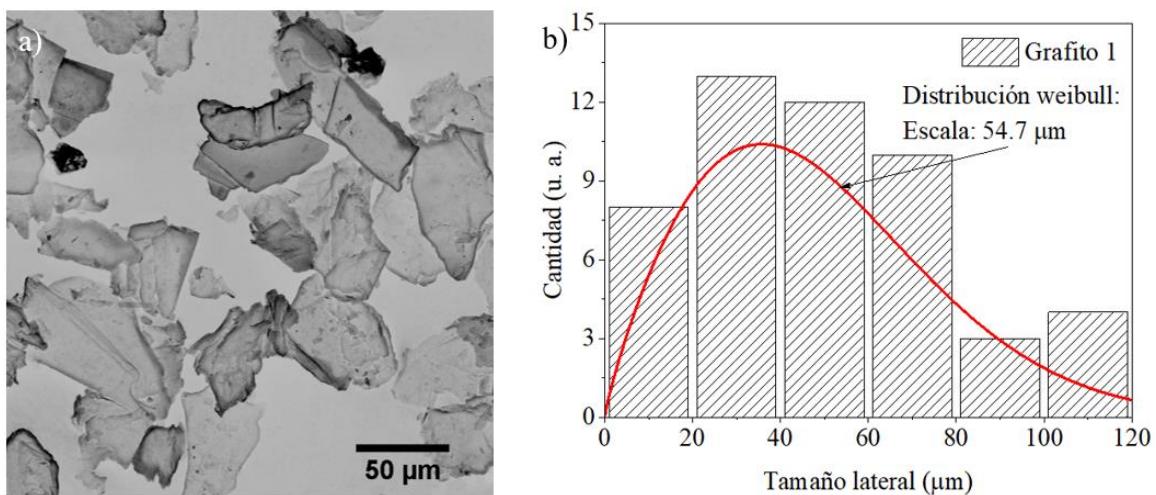


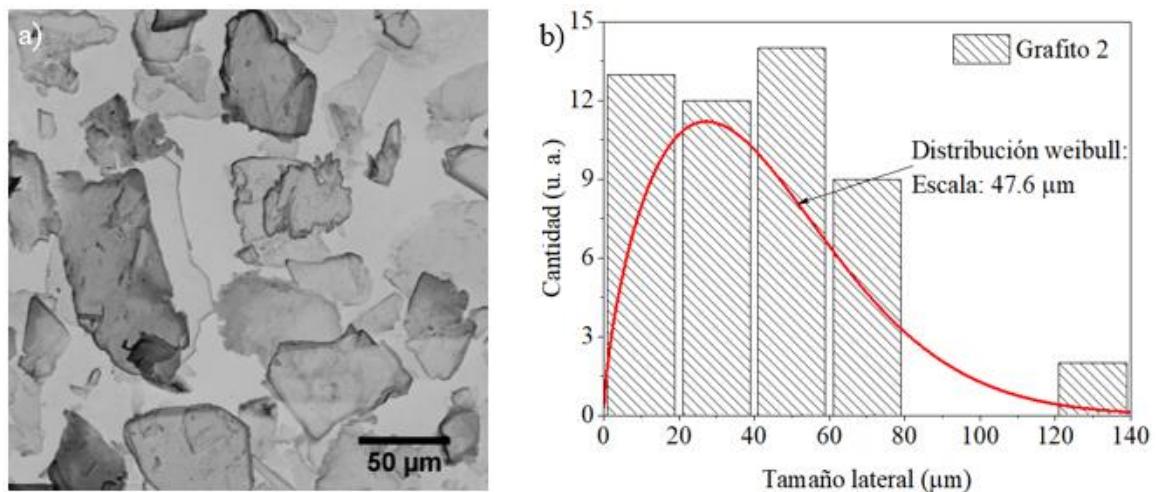
Ilustración 4-4 Esquema de correlación entre N_{001} y N_{002} .

4.1.2 Análisis del tamaño lateral

El análisis del tamaño lateral se realizó primero para el grafito prístino y después para los GO obtenidos. En la Ilustración 4-5a se muestra una micrografía representativa del Grafito 1, en la cual se puede observar que presenta tamaños variados y no muestra la traslucidez ni las arrugas o dobleces característicos del GO. Además, como se muestra en la Ilustración 4-5b, los tamaños laterales fueron ajustados a una distribución Weibull con el 95% de confianza. Donde de acuerdo con la escala obtenida, se puede decir que el 63.2 % del Grafito 1 tiene tamaños laterales alrededor de 54.7 μm .



Así mismo, en la Ilustración 4-6a se puede observar una micrografía característica del Grafito 2, el cual tiene una morfología similar a la del Grafito 1. En la Ilustración 4-6b, los tamaños laterales fueron ajustados a una distribución Weibull con el 95% de confianza. Según la escala obtenida, aproximadamente el 63.2% del Grafito 2 tiene tamaños laterales de aproximadamente $47.6 \mu\text{m}$, mientras que un pequeño porcentaje presenta tamaños laterales que exceden los $100 \mu\text{m}$.



Por otro lado, en la Ilustración 4-7a se muestra una micrografía representativa del Grafito 3, el cual presenta una morfología amorfa, opaca y con más variedad de tamaños. En la Ilustración 4-7b, los tamaños laterales fueron ajustados a una distribución Weibull con el 95% de confianza. Según la escala obtenida, aproximadamente el 63.2% del Grafito 3 tiene tamaños laterales alrededor de 43.4 μm , con un sesgo hacia la izquierda, siendo mínima la proporción de tamaños laterales que exceden los 100 μm .

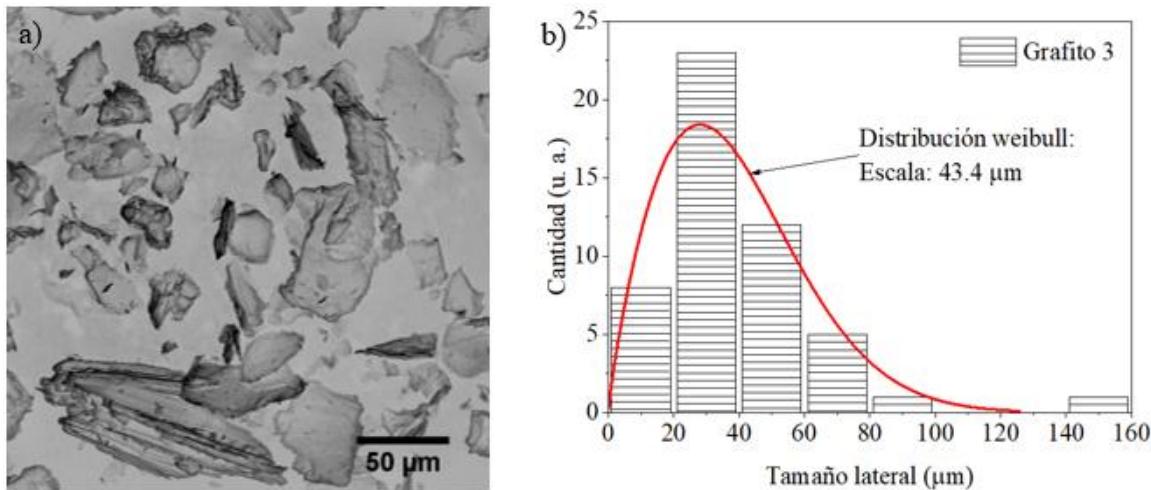


Ilustración 4-7 Grafito 3: a) micrografía SEM y b) distribución weibull del tamaño lateral.

Finalmente, en la Ilustración 4-8a se muestra una micrografía representativa del Grafito 4, el cual presenta una superficie rugosa y un tamaño lateral que es 10 veces más grande en comparación con los otros grafitos. Al respecto, en la Ilustración 4-8b, los tamaños laterales fueron ajustados a una distribución Weibull con el 95% de confianza. Según la escala obtenida, aproximadamente el 63.2% del Grafito 4 tiene tamaños laterales alrededor de 436.5 μm .

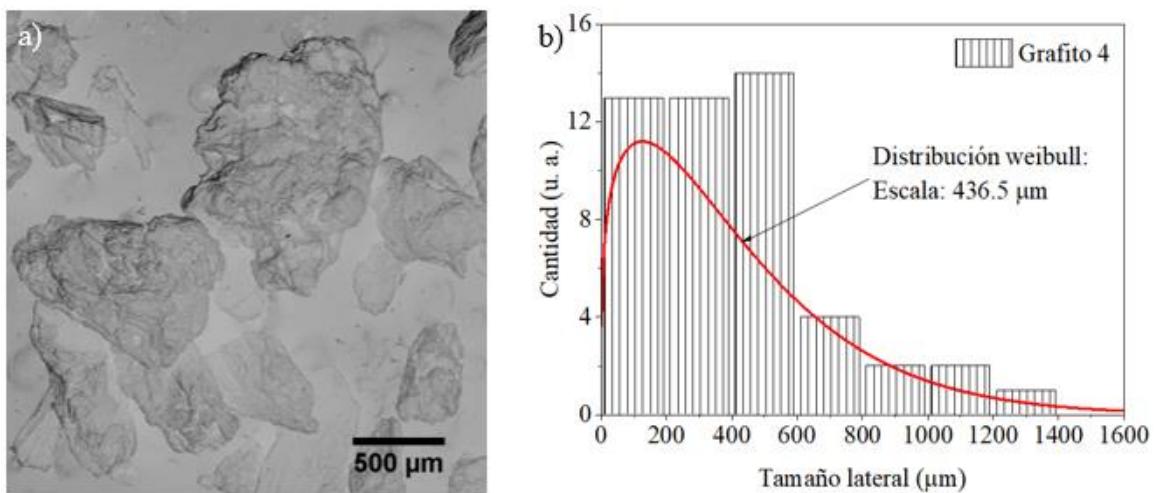


Ilustración 4-8 Grafito 4: a) micrografía SEM y b) distribución Weibull del tamaño lateral.

A continuación, se analizó el tamaño lateral del GO 1. En la Ilustración 4-9a se muestra su micrografía representativa con un tamaño lateral de aproximadamente 3 μm , donde se observan algunas arrugas en la superficie de la hojuela, así como dobleces en los bordes y traslucidez en la muestra, tal como se ha observado en la literatura (Liao, et al., 2021). Al respecto, en la Ilustración 4-9b, los tamaños laterales fueron ajustados a una distribución Weibull con el 95% de confianza. Según la escala obtenida, aproximadamente el 63.2% del GO 1 tiene tamaños laterales alrededor de 4.5 μm , con un máximo observado de hasta 12 μm .

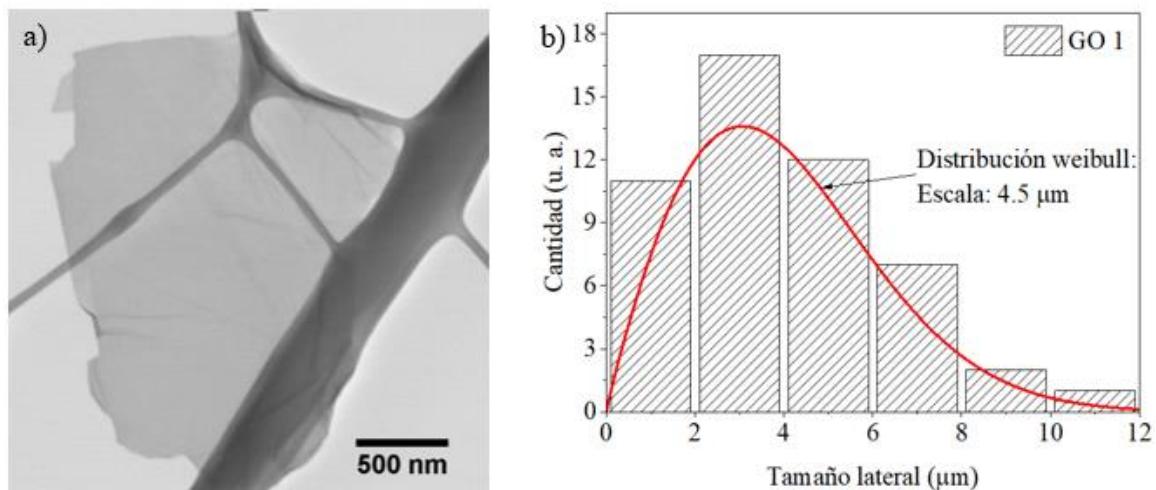
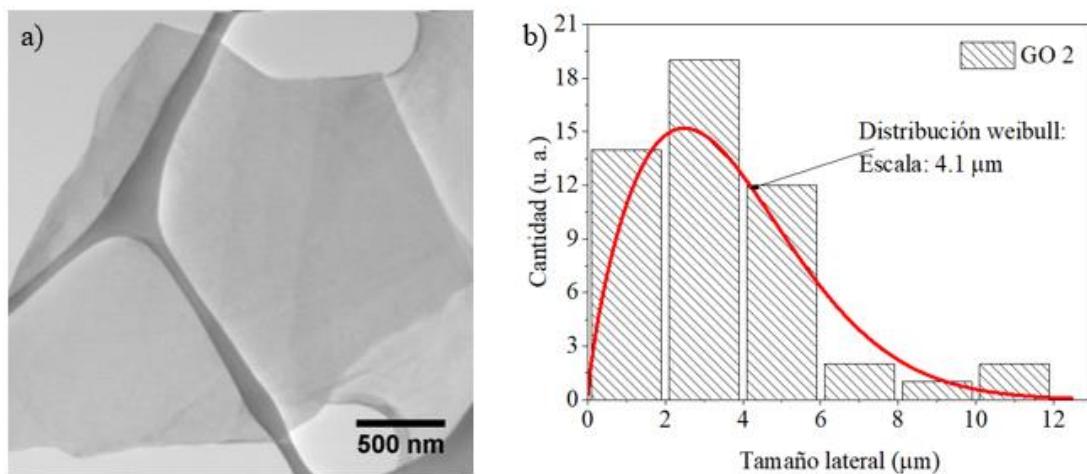
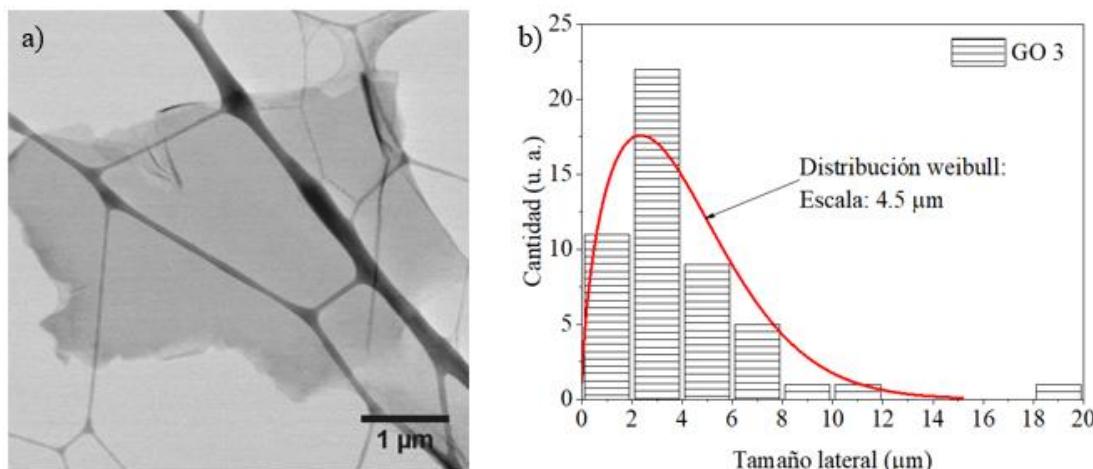


Ilustración 4-9 GO 1: a) micrografía SEM y b) distribución Weibull del tamaño lateral.

También, se analizó el tamaño lateral del GO 2, donde en la Ilustración 4-10a se muestra su micrografía característica con un tamaño lateral de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ y una superficie más plana, posiblemente como resultado de la perdida de grupos oxígeno al secarse la muestra. Al respecto, en la Ilustración 4-10b, los tamaños laterales fueron ajustados a una distribución Weibull con el 95% de confianza. Según la escala obtenida, aproximadamente el 63.2% del GO 2 tiene tamaños laterales alrededor de $4.1 \mu\text{m}$, mostrando una diferencia mínima en comparación con la escala del GO 1.



Asimismo, se analizó el tamaño lateral del GO 3. En la Ilustración 4-11a se muestra su micrografía característica, donde la hojuela tiene un tamaño lateral de aproximadamente 3 μm , mostrando transparencia, así como dobleces y arrugas en los bordes. Adicionalmente, en la Ilustración 4-11b, los tamaños laterales fueron ajustados de la misma manera a una distribución Weibull con un 95% de confianza. Según la escala obtenida, aproximadamente el 63.2% del GO 3 tiene tamaños laterales alrededor de 4.5 μm , con algunas pocas hojuelas que presentan tamaños por encima de los 8 μm .



Finalmente, se analizó el tamaño lateral del GO 4. En la Ilustración 4-12a se muestra su micrografía característica, donde la hojuela tiene un tamaño lateral de aproximadamente 4 μm . Se observa que presenta alrededor de 4 capas, indicado por los cambios en la escala de grises de transparente a opaco, además de tener arrugas en su superficie, como se ha descrito en la literatura (Guerrero-Contreras y Caballero-Briones, 2015). Asimismo, en la Ilustración 4-12b, los tamaños laterales fueron ajustados de la misma manera a una distribución Weibull con el 95% de confianza. Según la escala obtenida, aproximadamente el 63.2% del GO 4 tiene tamaños laterales alrededor de 13 μm , con algunas hojuelas que presentan tamaños laterales que pueden llegar hasta aproximadamente 35 μm .

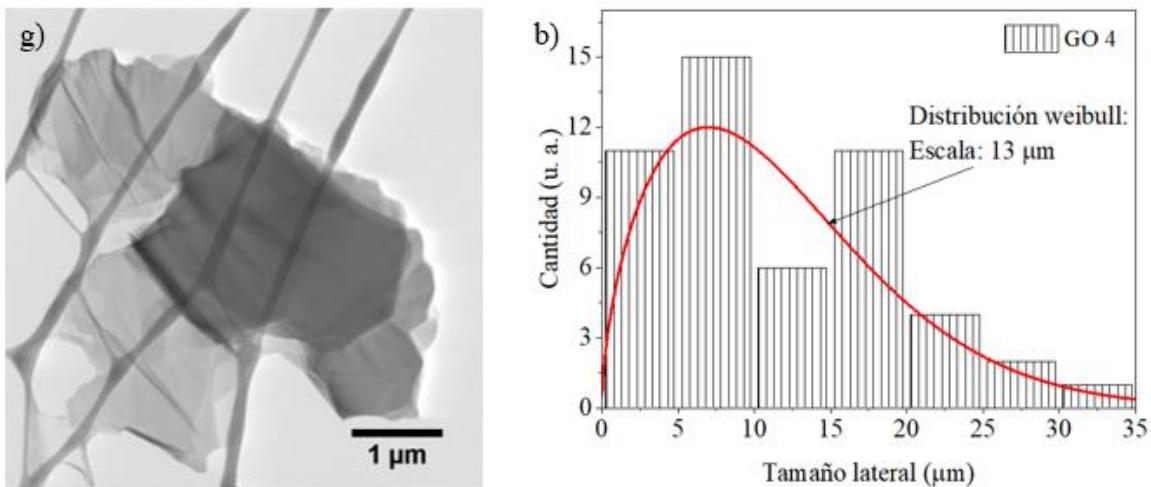


Ilustración 4-12 GO 3: a) micrografía SEM y b) distribución Weibull del tamaño lateral.

Al respecto, se realizó un análisis de regresión lineal del tamaño lateral del GO (T_{GO}) con respecto al tamaño lateral del grafito (T_{Gr}) en donde se obtuvo la siguiente ecuación de predicción:

$$T_{GO} = 3.057 + 0.03109 T_{Gr} - 0.000021 T_{Gr}^2 \quad (4.2)$$

Al mismo tiempo, tal y como se observa en el esquema de la Ilustración 4-13, se determinó que al tener un valor P menor al nivel de significancia $\alpha = 0.05$, existe una relación estadísticamente significativa entre T_{Gr} y T_{GO} .

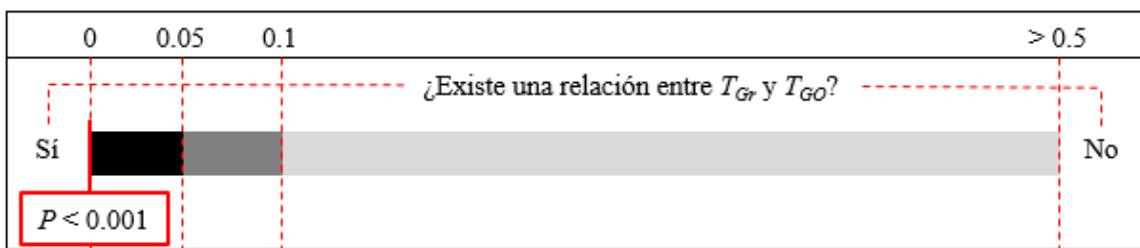


Ilustración 4-13 Esquema de la relación estadística entre T_{Gr} y T_{GO} .

Sin embargo, el modelo de regresión lineal, el cual es representado por la ecuación (4.2), solo explica alrededor del 34.47 % de la variación del T_{GO} , lo cual indica que si bien aumenta el T_{GO} conforme incrementa el T_{Gr} , no explica por completo las variaciones en la distribución. Lo anterior se observa en la Ilustración 4-14.

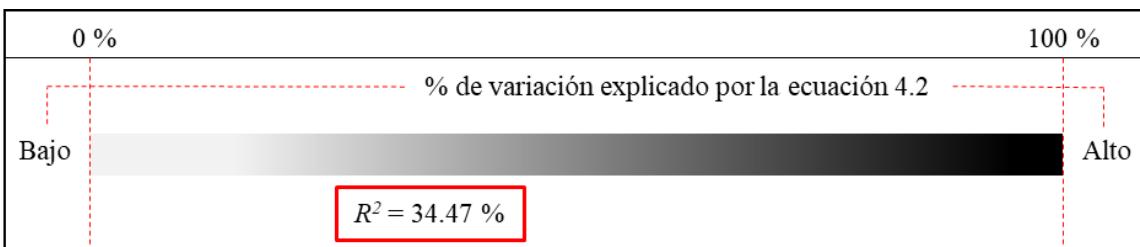


Ilustración 4-14 Esquema del porcentaje de variación del T_{GO} explicado por la ecuación 4.2.

4.1.3 Análisis de grupos funcionales y grado de oxidación

Se realizó un análisis termogravimétrico de las cuatro muestras de GO, el cual se muestra en la Ilustración 4-15. Según Farivar et al. (Farivar, et al., 2021a y Farivar, et al., 2021b), existen tres zonas de temperatura principales con pérdida de peso característica revelada en los gráficos de análisis termogravimétrico y su derivada (TGA y DTG, por sus siglas en inglés) para la familia del grafeno (Garg, et al., 2021): la primera zona (<100 °C) está relacionada con la evaporación del agua, la segunda zona (100-360 °C) está asociada a la descomposición de grupos hidroxilo, epoxi y carbonilo, mientras que la tercera zona (360-1000 °C), está relacionada a la pérdida de los grupos

funcionales de oxígeno más estables como los que están doblemente enlazados al carbono (carboxilos) y al rompimiento de enlaces C-C.

El GO 1, como se muestra en la Ilustración 4-15a, presentó en la curva de TGA un primer paso de pérdida de peso de aproximadamente 13%. Luego, aparece un segundo paso de pérdida de peso de aproximadamente 29%. En la tercera zona, tuvo una pérdida de peso total de aproximadamente 31%. Los dos pasos diferentes presentados están relacionados con el efecto del tamaño de partícula (Farzaneh, et al., 2021a). En consecuencia, la Ilustración 4-15b mostró cinco picos en la gráfica de DTG, un pico en la primera zona con un valor T_{max} de 54 °C. Además, se observaron dos picos con T_{max} de 197.3 °C y 219.4 °C en la segunda zona y en la tercera zona tuvo dos valores T_{max} de 519.5 °C y 948.3 °C.

Para el caso del GO 2, como se muestra en la Ilustración 4-15c, la curva TGA mostró un primer paso con pérdida de peso de aproximadamente el 17%. Luego, aparece un segundo paso de pérdida de peso de aproximadamente el 28%. En la tercera zona, se observó una pérdida de peso total de aproximadamente el 22%. Los dos pasos diferentes presentados están relacionados con el efecto del tamaño de partícula (Farzaneh, et al., 2021a). En relación con el GO 2, la Ilustración 4-15d mostró 6 picos en la gráfica de DTG. Se observó un pico en la primera zona con un valor de T_{max} de 50.7 °C, así como dos valores de T_{max} de 116.3 °C y 219.8 °C en la segunda zona. En la tercera zona, se registraron tres valores de T_{max} de 593.6 °C, 861.3 °C y 897.3 °C.

Mientras tanto, para el caso del GO 3, como se muestra en la Ilustración 4-15e, la curva TGA mostró un primer paso de pérdida de peso de aproximadamente 18.4%. Luego, aparece un segundo valor de pérdida de peso de 27.3 %. En la tercera zona, se observó una pérdida de peso total de 28.3% con una pequeña variación en la pendiente del último paso, que también se relacionó con el efecto del tamaño de partícula (Farzaneh, et al., 2021b). Además, para el GO 3, la gráfica de DTG mostró cuatro picos en la Ilustración 4-15f. Se observó un pico en la primera zona con un

valor T_{max} de 57.4 °C, así como un pico con un valor T_{max} de aproximadamente 236 °C en la segunda zona. En la tercera zona, se registraron dos picos con T_{max} de 542.4 °C y 736.7 °C.

Finalmente, para el caso del GO 4, como se muestra en la Ilustración 4-15g la curva de TGA presenta un primer paso de pérdida de peso de aproximadamente 19.5%. Luego, aparece un segundo paso de pérdida de peso de 31%. En la tercera zona, se observó una pérdida de peso total de 18.5% con tres ligeras variaciones de paso, las cuales se relacionan con el efecto del tamaño de partícula (Farzaneh, et al., 2021b). Además, para el GO 4, en la Ilustración 4-15h se mostraron cinco picos en la curva de DTG. Se observó un pico en la primera zona con un valor de T_{max} de 53.3 °C, así como un pico con un valor T_{max} de aproximadamente 239.1 °C. En la tercera zona, se registraron tres picos con T_{max} de 542 °C, 809.5 °C y 901.4 °C.

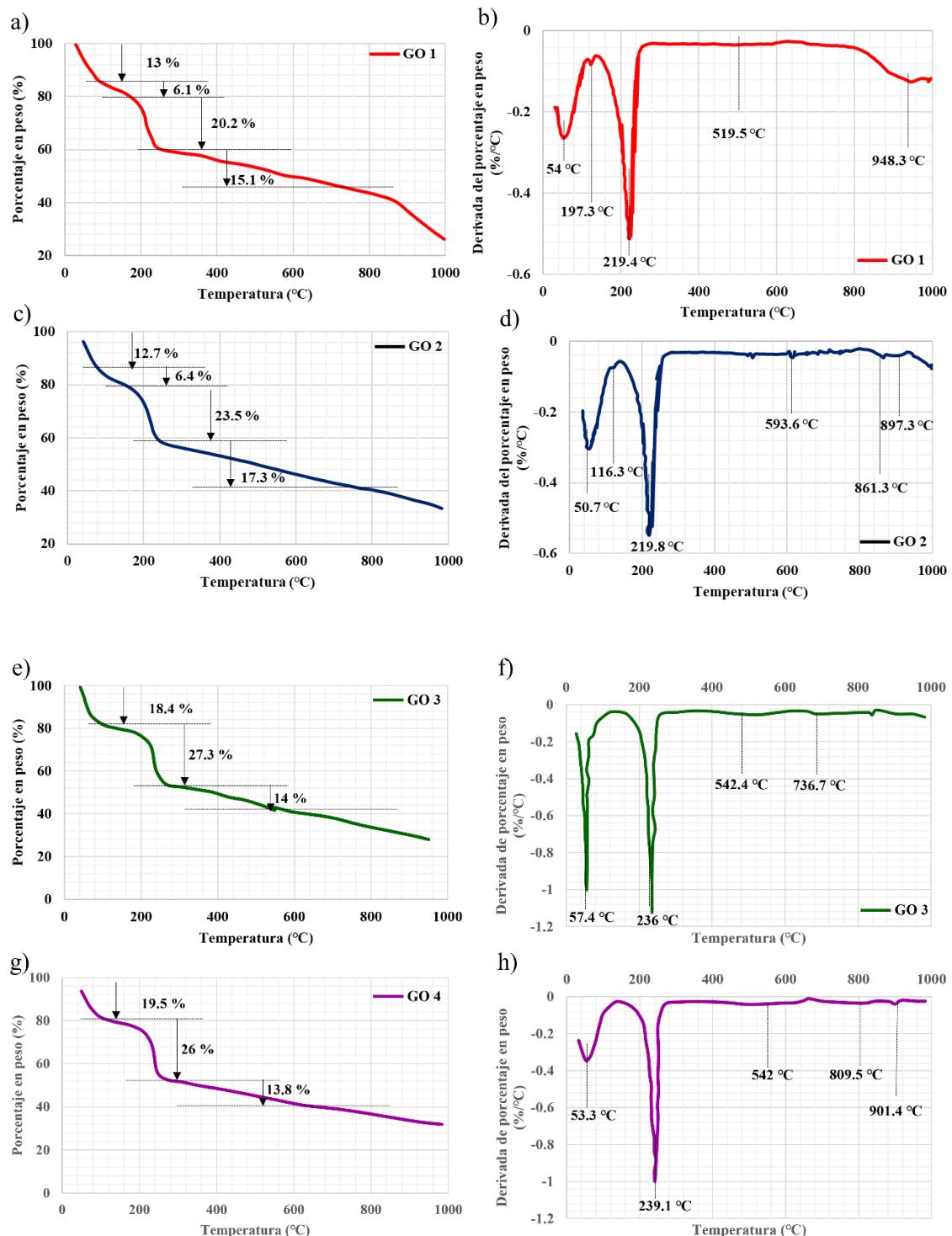


Ilustración 4-15 Comparación de perfiles de TGA/DTG de las muestras de GO.

Considerando la presencia de grupos oxígeno observados en el TGA, se procedió a determinar el grado de oxidación y a identificar el porcentaje de los grupos oxígeno presentes mediante XPS. Al respecto, en la Ilustración 4-16 se pueden observar los espectros de XPS para el C1s y el O1s del GO 1. El espectro del C1s se desconvolucionó en cinco picos correspondientes al carbono hibridación sp^2 (283.9 eV), al carbono hibridación sp^3 (284.8 eV), a los grupos hidroxilos y epoxi (286.9 eV), al grupo carbonilo (287.4 eV) y al grupo carboxilo (288.8 eV). Adicionalmente, el espectro del O1s mostro picos asociados a las energías de enlace con los valores de 531.5 eV, 532 eV, 532.7 eV y 533.2 eV, los cuales corresponden a los grupos O-C=O (23.9 at. %), C=O (12 at. %), C-OH (29.8 at. %) y C-O-C (34.3 at. %). Asimismo, según lo reportado en la literatura (Qiao, et al., 2019; y Ganguly, et al., 2011), el GO presenta un predominio de grupos epoxi e hidroxilo en el plano basal y grupos carbonilo y carboxilo en los bordes. En el caso del GO 1 el predominio es del grupo epoxi en su plano basal, con una relación atómica C/O alrededor de 2.1.

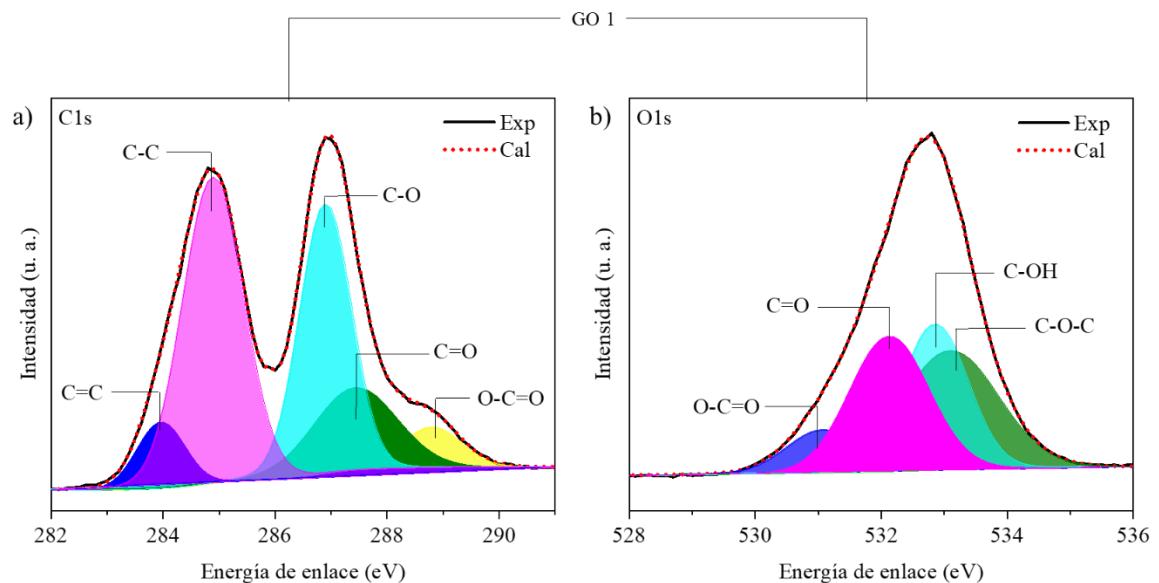


Ilustración 4-16 Espectros de XPS para: a) el C1s y b) el O1s del GO 1.

En cuanto al GO 2, se pueden observar los espectros de XPS para el C1s y el O1s en la Ilustración 4-17. Donde el espectro del C1s se desconvolucionó en cuatro picos correspondientes

al carbono hibridación sp^2 y sp^3 (284.5 eV), a los grupos hidroxilos y epoxi (285.4 eV), al grupo carbonilo (287.2 eV) y al grupo carboxilo (288.6 eV). En cuanto al espectro del O1s, mostró picos asociados a energías de enlace con los valores de 531.7 eV, 532.5 eV, 533 eV y 533.4 eV, las cuales corresponden a los grupos O-C=O (11.4 at. %), C=O (24.3 at. %), C-OH (32.9 at. %) y C-O-C (31.4 at. %), respectivamente. Además, para el caso del GO 2, tiene como predominante al grupo hidroxilo en su plano basal con una relación atómica C/O alrededor de 2.

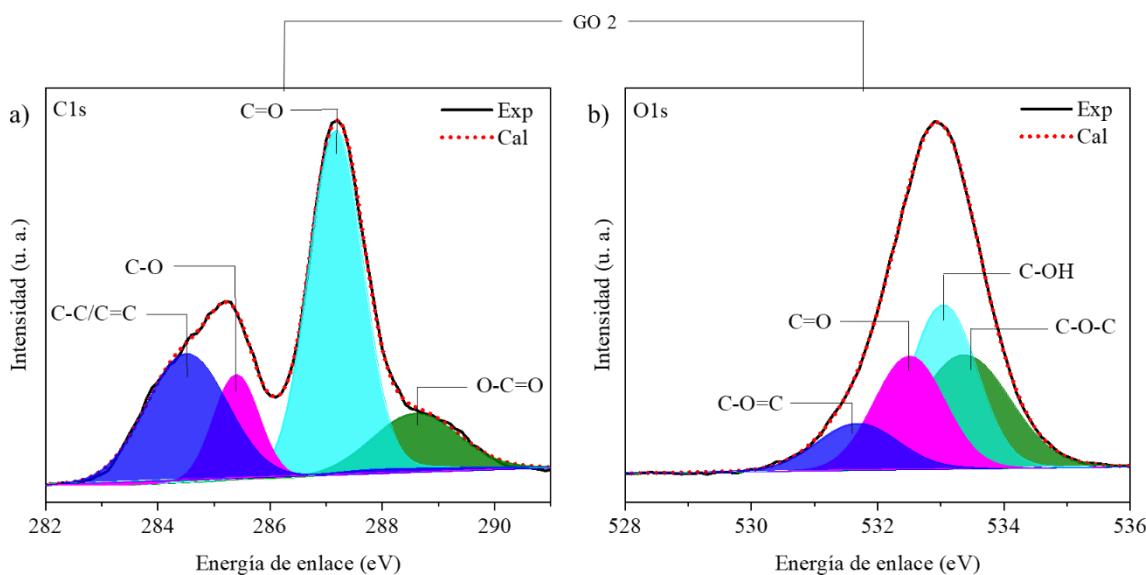


Ilustración 4-17 Espectros de XPS para: a) el C1s y b) el O1s del GO 2.

Mientras que en el GO 3, se pueden observar los espectros de XPS para el C1s y el O1s en la Ilustración 4-18. En cuanto al espectro del C1s, se deconvolucionó en cuatro picos correspondientes al carbono hibridación sp^2 y sp^3 (284.8 eV), a los grupos hidroxilos y epoxi (286.9 eV), al grupo carbonilo (287.9 eV) y al grupo carboxilo (288.9 eV). En cuanto al espectro del O1s, este mostró picos asociados a las energías de enlace con los valores de 530.9 eV, 531.8 eV, 532.7 eV y 533.1 eV, las cuales corresponden a los grupos O-C=O (8.2 at. %), C=O (24.8 at. %), C-OH (37.5 at. %) y C-O-C (29.5 at. %), respectivamente. Además, para el caso del GO 3, tiene como predominante al grupo hidroxilo en su plano basal con una relación atómica C/O alrededor de 1.8.

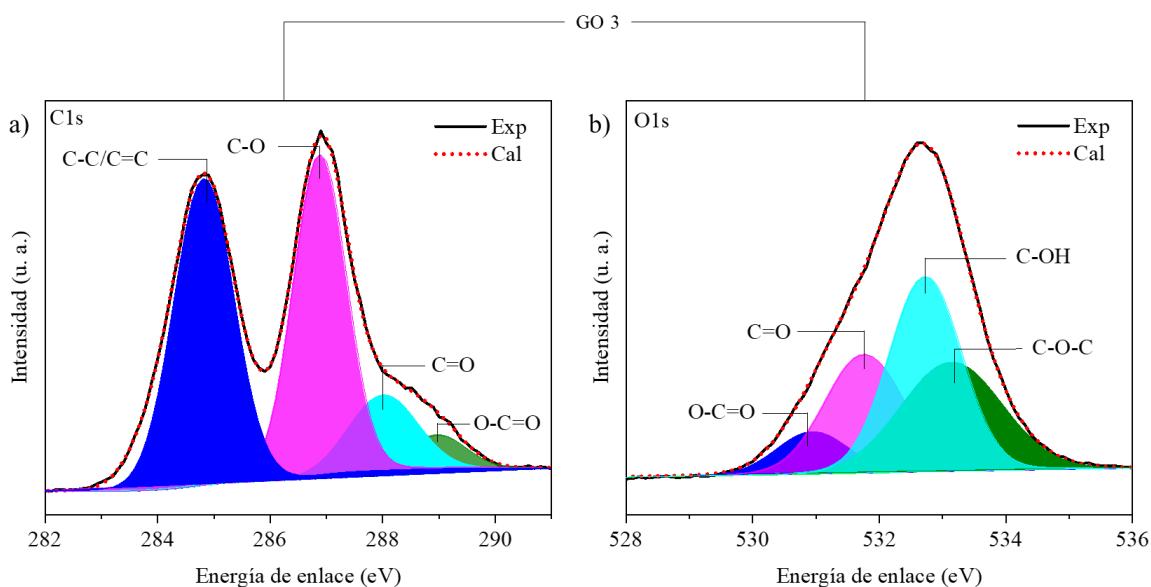


Ilustración 4-18 Espectros de XPS para: a) el C1s y b) el O1s del GO 3.

Finalmente, para el caso del GO 4, se pueden observar los espectros de XPS para el C1s y el O1s en la Ilustración 4-19. En cuanto al espectro del C1s, se deconvolucionó en cuatro picos correspondientes al carbono hibridación sp^2 y sp^3 (284.5 eV), a los grupos hidroxilos y epoxi (285.4 eV), al grupo carbonilo (287.2 eV) y al grupo carboxilo (288.6 eV). En cuanto al espectro del O1s, este mostró picos asociados a las energías de enlace con los valores de 530.9 eV, 531.9 eV, 532.9 eV y 533.4 eV, las cuales corresponden a los grupos O-C=O (3.2 at. %), C=O (15.8 at. %), C-OH (46.2 at. %) y C-O-C (34.8 at. %), respectivamente. Además, para el caso del GO 4, también tiene como predominante al grupo hidroxilo en su plano basal con una relación atómica C/O alrededor de 1.9.

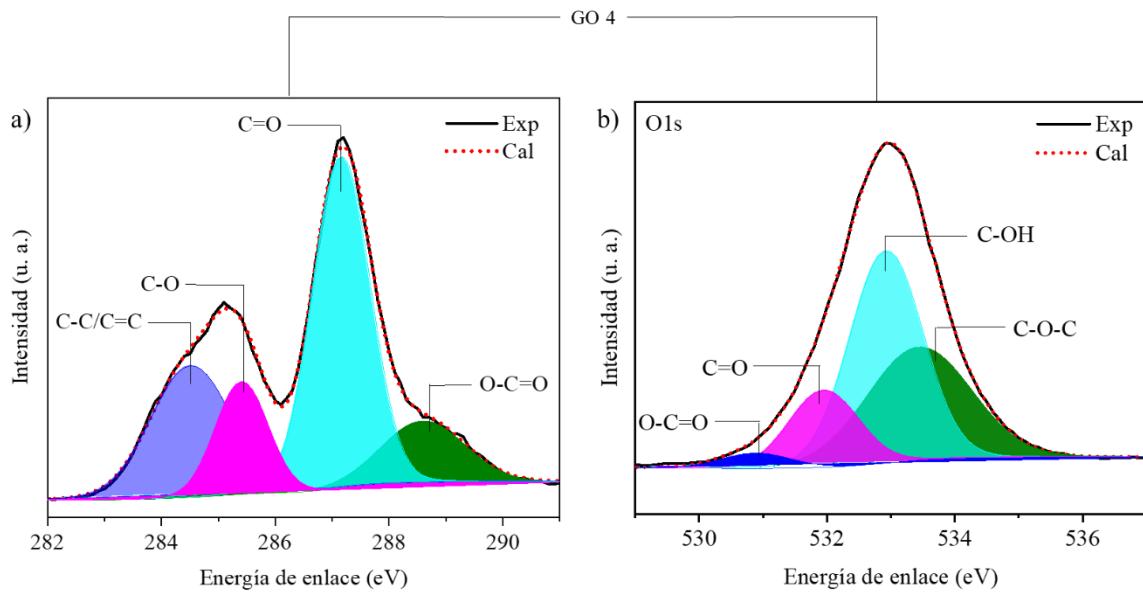


Ilustración 4-19 Espectros de XPS para: a) el C1s y b) el O1s del GO 4.

Según la relación atómica C/O, el aumento en el grado de oxidación de los GO está relacionado con la disminución del valor de esta relación. Por lo tanto, el material que presenta la mayor densidad de grupos funcionales oxígeno tiene la relación atómica C/O más baja. En este sentido, la tendencia en el grado de oxidación sigue como GO 3>GO 4>GO 2>GO 1. Sin embargo, el GO 1 tiene mayor presencia de grupos epoxi en su superficie lo cual es ideal para un mejor acoplamiento en las M_h del presente proyecto, mientras que, en el resto de los óxidos de grafeno, predomina el grupo hidroxilo. Considerando las diferencias en el grado de oxidación, se realizó un análisis de regresión lineal de la relación atómica C/O del óxido de grafeno con respecto a T_{Gr} y al N_{002} , en donde se obtuvo la siguiente ecuación de predicción:

$$\text{C/O} = 3.2 - 0.0202 N_{002} + 0.0002 T_{Gr} + 0.00007 N_{002}^2 - 0.0000001 T_{Gr}^2 \quad (4.3)$$

Al mismo tiempo, tal y como se observa en el esquema de la Ilustración 4-20, se determinó que al tener un valor P menor al nivel de significancia $\alpha = 0.05$, existe una relación estadísticamente significativa entre el T_{Gr} y el N_{002} con la relación atómica C/O.

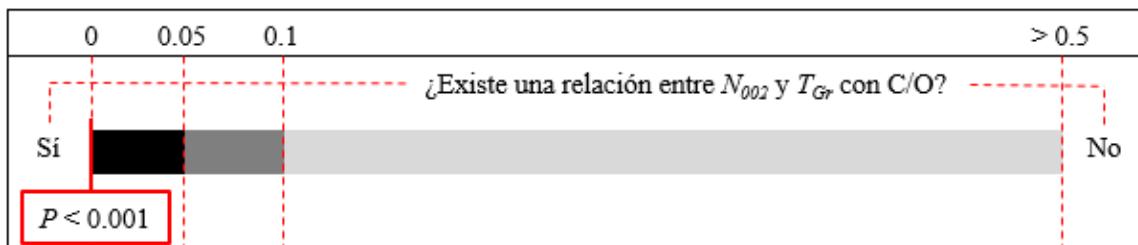


Ilustración 4-20 Esquema de la relación estadística entre N_{002} y T_{Gr} con la relación atómica C/O.

Al respecto, el modelo de regresión lineal, representado por la ecuación (4.3, explica alrededor del 83.31 % de la variación de la relación atómica C/O, tal y como se observa en la Ilustración 4-21. Esto significa que se puede obtener una buena predicción del grado de oxidación del óxido de grafeno si se conocen las dimensiones del grafito.

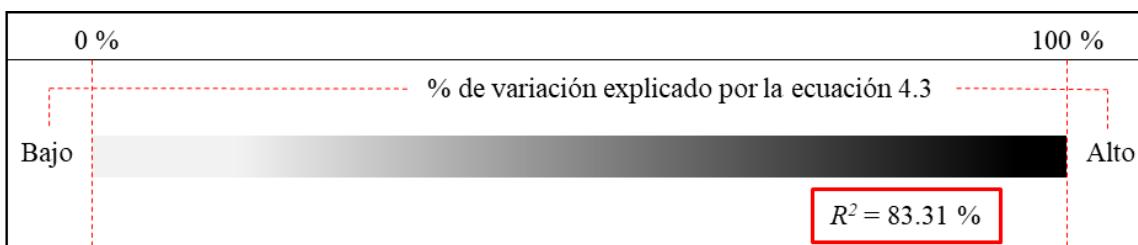


Ilustración 4-21 Esquema del porcentaje de variación de la relación atómica C/O explicada por la ecuación 4.3.

Finalmente, en la Ilustración 4-22 se muestra que el número de capas del grafito (N_{002}) tiene una mayor contribución en la relación atómica C/O del óxido de grafeno, lo cual se puede observar por tener un mayor R^2 .

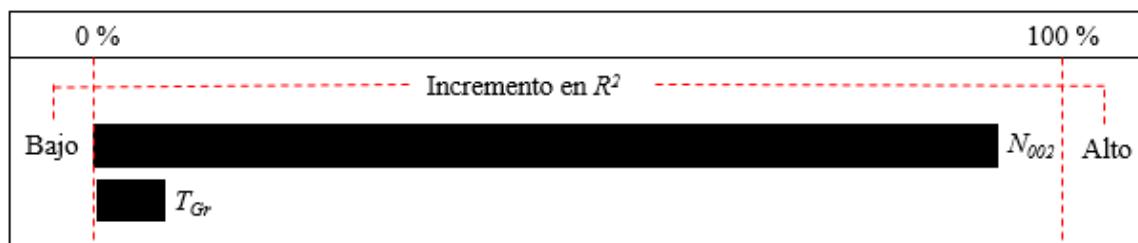


Ilustración 4-22 Contribución de T_{Gr} y N_{002} con respecto al R_2 .

4.1.4 Análisis del espesor y rugosidad de hojuelas individuales

En la Ilustración 4-23a se observa la imagen de topografía del GO 1, donde pasa sobre una de las hojuelas una línea negra que corresponde a una sección transversal. Los colores oscuros definen las arrugas y dobleces característicos de las hojuelas de GO o derivados del grafeno (Liao, et al., 2021). Mientras que en la Ilustración 4-23b se muestra el perfil de altura correspondiente a la sección transversal, donde el GO 1 resultó tener un espesor alrededor de 0.7 nm. Además, en la Ilustración 4-23c se puede observar el perfil de rugosidad con un valor alrededor de 0.06 nm de R_q , lo cual indica una mayor presencia de rugosidad intrínseca (Fasolino, et al., 2007) y pocos dobleces por auto adherencia (Liao, et al., 2021).

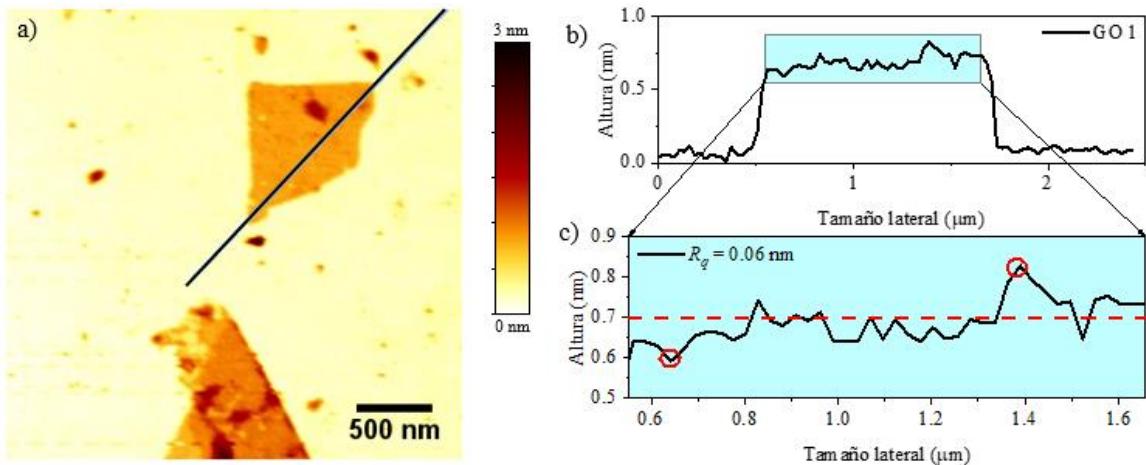


Ilustración 4-23 Análisis de AFM del GO 1: a) imagen de topografía modo AC en aire, b) perfil de altura y c) perfil de rugosidad.

En la Ilustración 4-24a se observa la imagen de topografía del GO 2, donde la línea negra que pasa sobre la hojuela corresponde a la sección transversal mostrada en la Ilustración 4-24b. Los colores oscuros representan a arrugas extrínsecas (Zheng, et al., 2010) en la superficie y dobleces en los bordes de la hojuela. Además, en la Ilustración 4-24b se muestra el perfil de altura

correspondiente a la sección transversal, donde el GO 2 resultó tener un espesor alrededor de 3.1 nm. Asimismo, en la Ilustración 4-24c se puede observar el perfil de rugosidad con un valor alrededor de 0.96 nm de R_q .

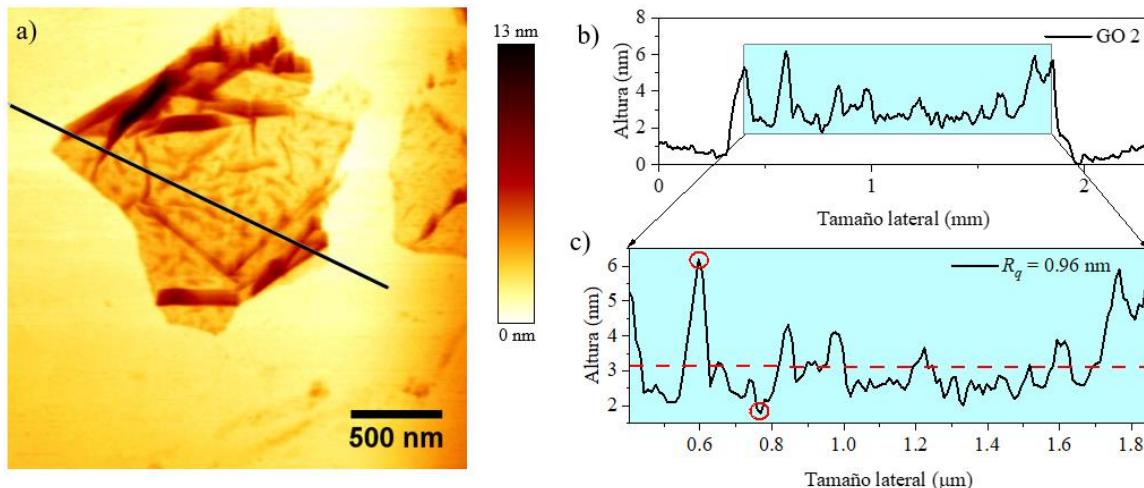


Ilustración 4-24 Análisis de AFM del GO 2: a) imagen de topografía modo AC en aire, b) perfil de altura y c) perfil de rugosidad.

Por otra parte, en la Ilustración 4-25a se observa la imagen de topografía del GO 3, donde la línea negra que pasa sobre la hojuela corresponde a la sección transversal mostrada en la Ilustración 4-25b. Las diferencias en la escala de colores representan una superficie rugosa. En la Ilustración 4-25b se muestra el perfil de altura correspondiente a la sección transversal, donde el GO 3 resultó tener un espesor alrededor de 4.4 nm. Además, en la Ilustración 4-25c se puede observar el perfil de rugosidad con un valor alrededor de 2 nm de R_q .

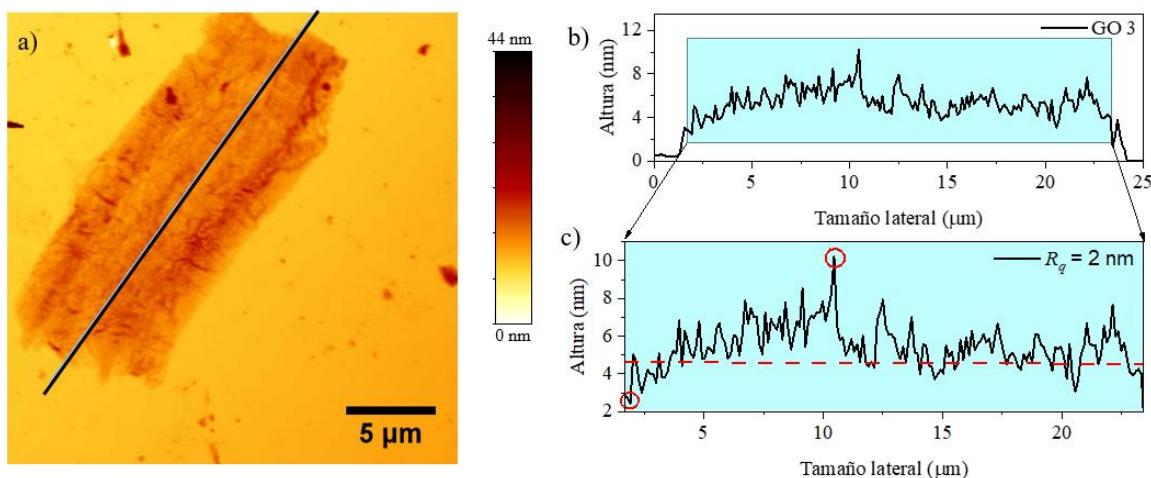


Ilustración 4-25 Análisis de AFM del GO 3: a) imagen de topografía modo AC en aire, b) perfil de altura y c) perfil de rugosidad.

Adicionalmente, en la Ilustración 4-26a se observa la imagen de topografía del GO 4, donde pasa sobre la hojuela una línea negra que corresponde a una sección transversal, donde los colores oscuros representan dobleces y arrugas pronunciadas (Shen, et al., 2014). En la Ilustración 4-26b se muestra el perfil de altura correspondiente a la sección transversal, donde el GO 4 resultó tener un espesor alrededor de 13 nm, por el reapilamiento al depositar la muestra. Finalmente, en la Ilustración 4-26c se puede observar el perfil de rugosidad con un valor alrededor de 1.7 nm de R_q .

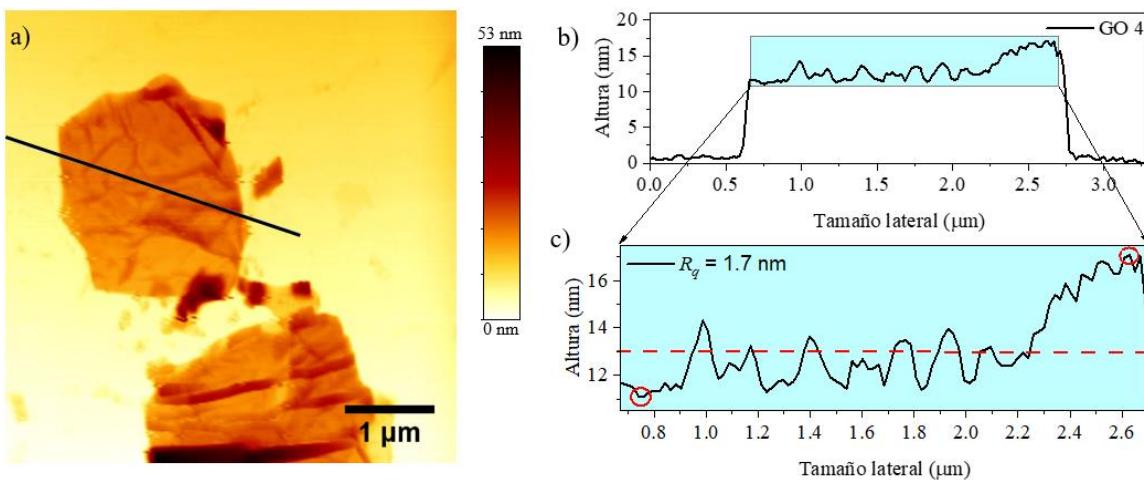


Ilustración 4-26 Análisis de AFM del GO 4: a) imagen de topografía modo AC en aire, b) perfil de altura y c) perfil de rugosidad.

Asimismo, se realizó un análisis de regresión lineal de la raíz cuadrática media de la rugosidad (R_q) del óxido de grafeno con respecto a la relación atómica C/O, donde se obtuvo la siguiente ecuación de predicción:

$$\text{C/O} = 2.122 - 0.1461 R_q \quad (4.4)$$

Al mismo tiempo, tal y como se observa en el esquema de la Ilustración 4-27, se determinó que al tener un valor P menor al nivel de significancia $\alpha = 0.05$, existe una relación estadísticamente significativa entre la relación atómica C/O y R_q .

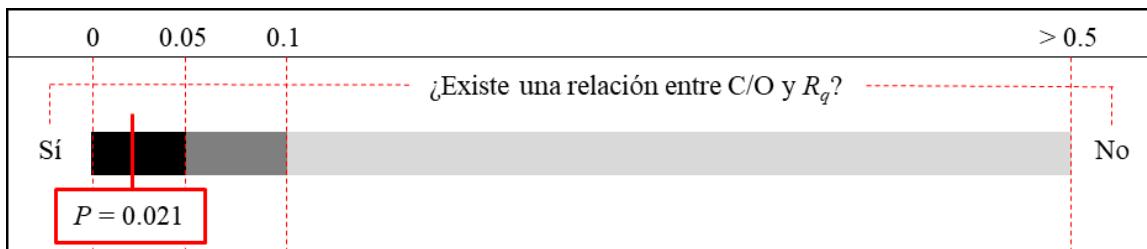


Ilustración 4-27 Esquema de la relación estadística entre la relación atómica C/O y R_q .

Además, el modelo de regresión lineal, el cual es representado por la ecuación (4.4, explica hasta el 95.82 % de la variación de la relación atómica C/O, tal y como se observa en la Ilustración 4-28. Sin embargo, esta fiabilidad es para R_q obtenida de hojuelas de óxido de grafeno depositadas en sustratos de silicio, debido a que el sustrato también puede tener una influencia en la amplitud o formación de arrugas en su superficie (Sampathkumar, et al., 2019).

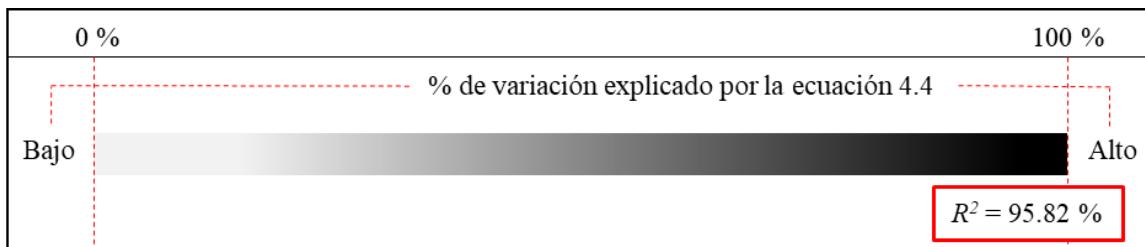


Ilustración 4-28 Esquema del porcentaje de variación de la relación atómica C/O explicada por la ecuación 4.4.

Finalmente, en la Ilustración 4-29 se muestra que existe una correlación casi perfectamente negativa de - 0.98 entre la relación atómica C/O y R_q , lo cual indica que entre mayor sea R_q , menor será la relación atómica C/O del óxido de grafeno.

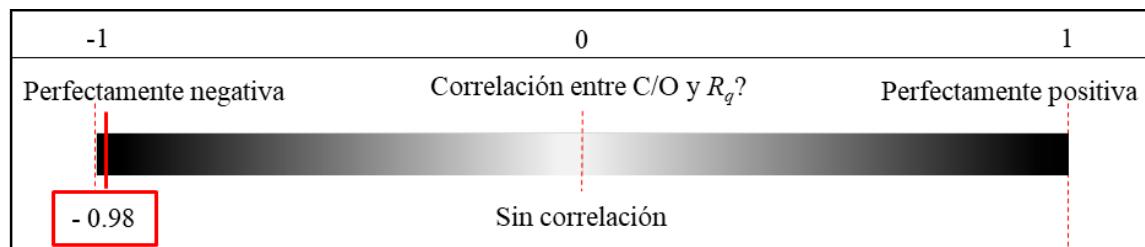


Ilustración 4-29 Esquema de correlación entre la relación atómica C/O y R_q .

4.1.5 Modificación total por el grafito

Se realizó un análisis radial de las características resultantes de las cuatro muestras de óxido de grafeno, obtenidas bajo una misma metodología de síntesis, pero con diferente grafito, el cual

se muestra en la Ilustración 4-30. Al respecto, el número de capas y la relación atómica C/O presentaron poca diferencia, hay una ligera variación en los tamaños laterales y una gran variación en el porcentaje de los grupos oxígeno, principalmente en los hidroxilos. Se seleccionó al GO 1, por tener todas las características idóneas para ser usado como material de reforzamiento en una M_h .

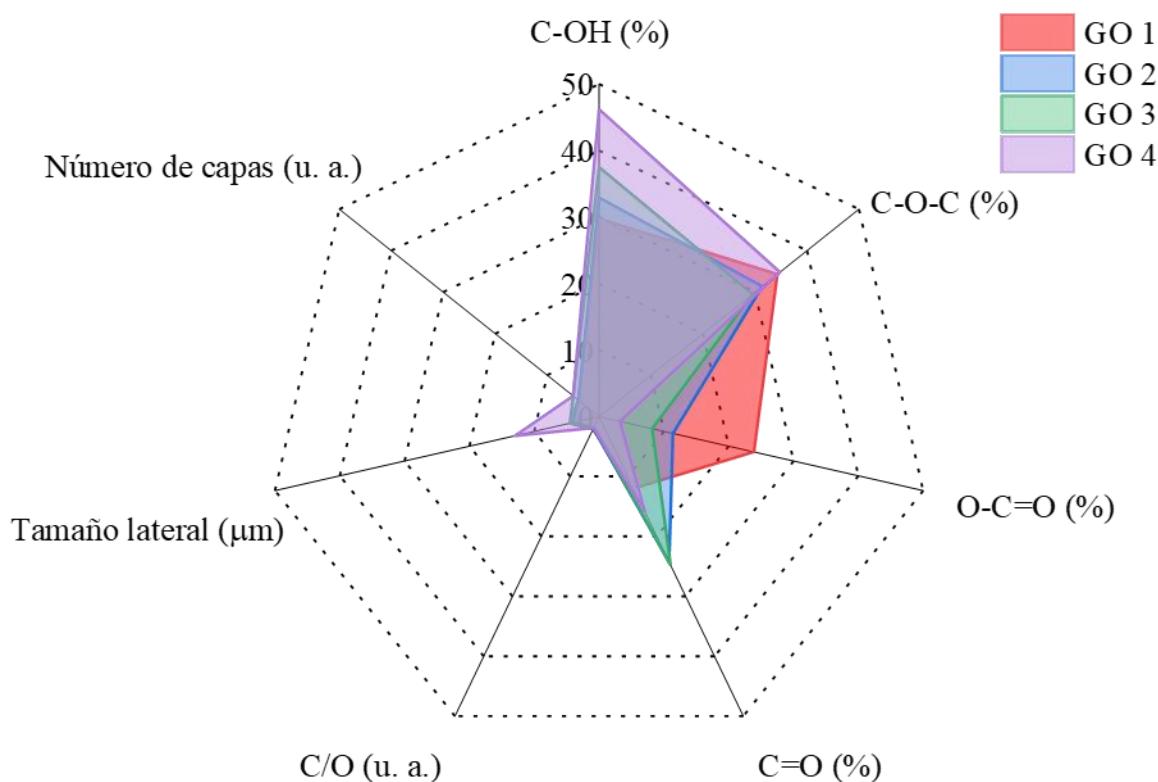


Ilustración 4-30 Gráfica radial de las características de las muestras de óxido de grafeno.

4.1.6 Otros factores que influyen en las características del GO obtenido

Además de las dimensiones del grafito, existen otros factores que influyen en las características del GO como: su tamaño, el número de capas y el grado de oxidación (Kovtun, et al., 2019). Entre los factores que tienen mayor efecto en el GO obtenido, se encuentra la metodología de síntesis, principalmente factores como la temperatura (T), el tiempo (t) de

oxidación, los medios ácidos o el agente oxidante utilizado (Marcano, et al., 2010). En la Tabla 4-1, se compara como ejemplo los resultados de Hummers (Hummers y Offeman, 1958), Brodie (Brodie, 1859), Wei (Wei, et al., 2015) y este proyecto (Segovia, et al., 2021), en donde se realizó un análisis del área (A) de las hojuelas con respecto a T en grados Celsius y t en horas.

Tabla 4-1 Comparación del área resultante con respecto a la temperatura y el tiempo.

Metodología	Concentraciones	T (°C)	t (h)	A (μm^2)
Hummers	3g Gr - 2:1 H ₂ SO ₄ /NaNO ₃ - 9g KMnO ₄	98	0.5	94
Brodie	10g Gr - 1:4 HNO ₃ /H ₂ SO ₄ - 80g KCl	0	21	0.6
Wei	3g Gr - 9:1 H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄ - 18g KMnO ₄	50	12	276
Proyecto	1g Gr - 1:3 HNO ₃ /H ₂ SO ₄ - 8g KMnO ₄	87	24	12

La ecuación de regresión resultante es sólo para tener una idea del comportamiento, no es predictiva debido a que los valores bajos y altos son un intervalo de valores, además de que las concentraciones utilizadas son diferentes. Enseguida, se presenta la ecuación (4.5, donde el tiempo tiene más influencia que la temperatura en el área resultante:

$$A = 93.59 - 44.79 T - 91.82 t + 46.01 T * t \quad (4.5)$$

Además, en la Ilustración 4-31 se puede apreciar una tendencia en el incremento del área al utilizar menores tiempos y menores temperaturas. Sin embargo, de acuerdo con la ecuación (4.5, la

interacción de los factores (T^*t), muestra que el área tiene un incremento al ser mayores T y t . Por lo cual, es de gran importancia considerar las interacciones de los diferentes factores que tienen un efecto durante la síntesis, para obtener el GO con las características requeridas.

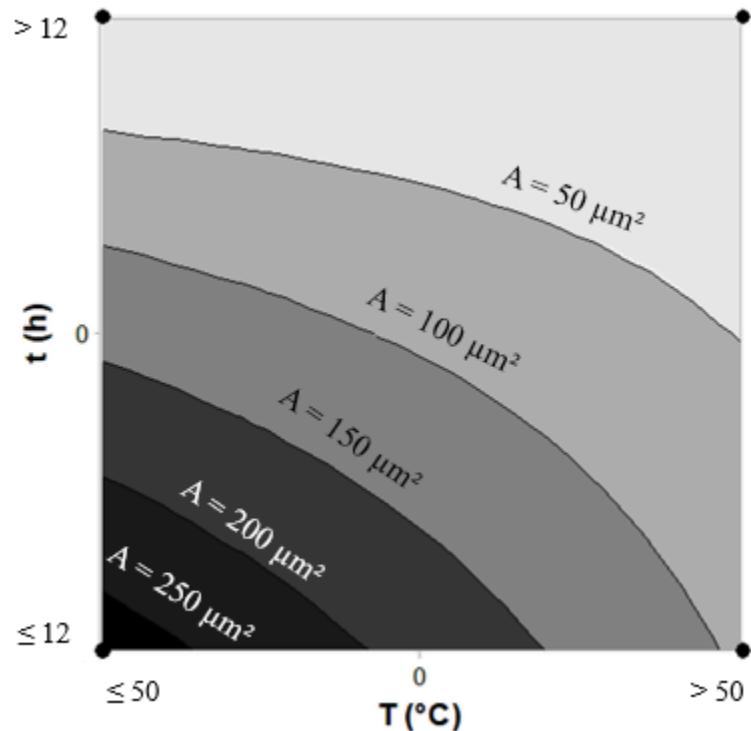


Ilustración 4-31 Gráfica de contorno del área con respecto a T y t .

4.2 Análisis del desempeño mecánico

4.2.1 Caracterización de las puntas

El módulo de elasticidad bidimensional (E^{2D}) de las hojas individuales de GO se obtuvo mediante pruebas de nanoindentación. Para analizar el efecto de geometría del indentador en los valores E^{2D} , se determinaron el radio de la punta del cantiléver AFM (R_{cant}) y el radio de la punta del indentador Berkovich (R_{berk}). La Ilustración 4-32a y la Ilustración 4-32b muestran micrografías SEM de la longitud del cantilever utilizado en el AFM y también del extremo de la punta, respectivamente, el cual tiene un valor R_{cant} de aproximadamente 50 nm. Mientras tanto, en la Ilustración 4-32c se muestra una micrografía AFM del indentador Berkovich redondeado utilizado en el Triboindenter. En consecuencia, para cuantificar el radio de la punta del indentador Berkovich, se llevaron a cabo nanoindentaciones en una muestra estándar de sílice fundida, y se reprodujo una curva elástica $F-h$ basada en el modelo de contacto de Hertz (Torres-Torres, et al, 2010). La Ilustración 4-32d muestra los datos experimentales como puntos cuadrados y la línea continua correspondiente al proceso de ajuste. La cercanía del ajuste valida la idoneidad de la solución de Hertz, obtenida con un valor R_{berk} de aproximadamente 636 nm.

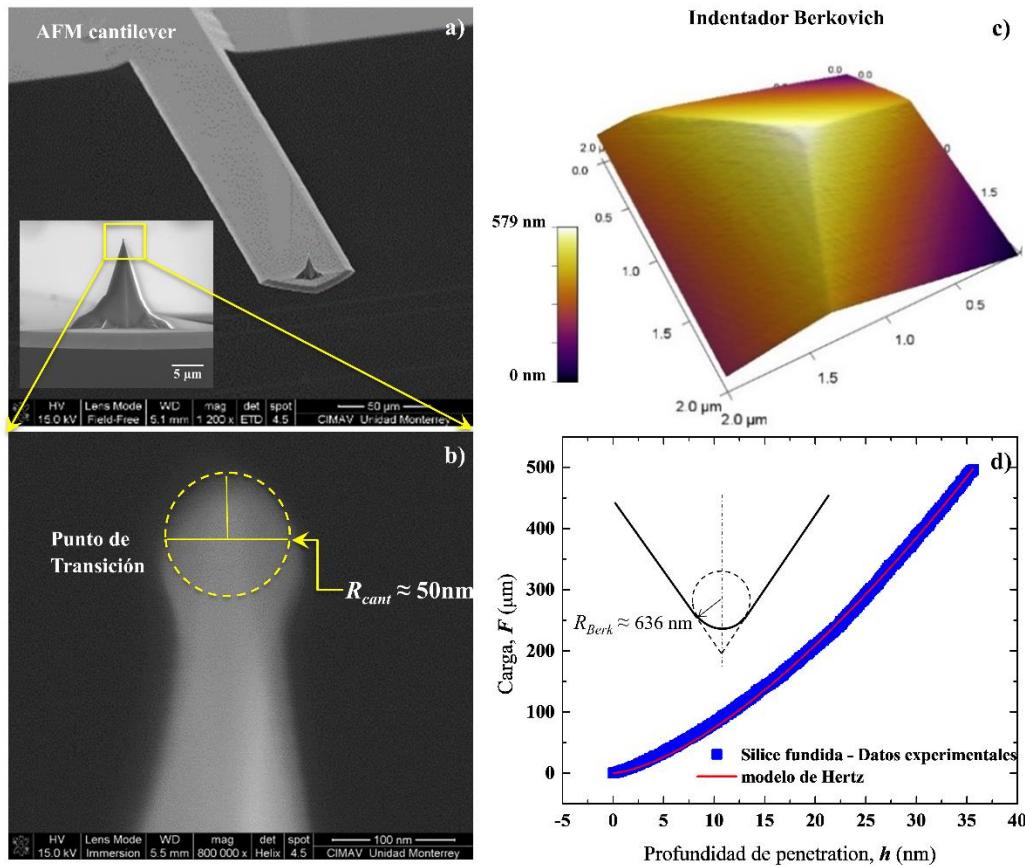


Ilustración 4-32 Imágenes de SEM: a) cantiléver AFM y b) zona aumentada de la punta esférica; imagen mediante AFM de la punta Berkovich y d) calibración del radio de curvatura R_{Berk} mediante nanoindentaciones elásticas en sílice fundida utilizando el modelo de contacto de Hertz.

(Segovia, et al., 2021).

4.2.2 Análisis de rugosidad de las hojuelas

Para determinar la rugosidad representativa de las hojuelas de GO, se midieron 10 muestras a lo largo de cinco secciones por cada una, donde 5 hojuelas tenían un área menor a $200\text{ }\mu\text{m}^2$, mientras que 5 hojuelas eran mayores. Considerando esto, la Ilustración 4-33a muestra una micrografía AFM de una hojuela de GO que tiene un área de aproximadamente $215.4\text{ }\mu\text{m}^2$ y un

espesor promedio de aproximadamente 3.5 nm, que corresponde a una hojuela de GO de tres capas. En la Ilustración 4-33b, se muestra por el perfil de altura en una sección transversal, que la hojuela tiene arrugas de diferentes longitudes y tamaños, así como en la Ilustración 4-33c se muestra un aumento del perfil para cuantificar el número de capas, con respecto a la misma imagen de AFM. Se descubrió que las hojuelas tienen diferentes espesores a lo largo de las capas, como resultado de la distancia interlaminar y los grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie y en las capas intermedias. Adicionalmente, se realizó un análisis de rugosidad promedio, a través de un ajuste de distribución Weibull adecuado para hojuelas de GO con un área de tamaño inferior a $200 \mu\text{m}^2$ y también un ajuste de distribución lognormal adecuado para hojuelas con un área de tamaño mayor a $200 \mu\text{m}^2$, tal y como se muestra en la Ilustración 4-33d. Los principales resultados fueron que las distribuciones de probabilidad muestran una asimetría notable a valores bajos de rugosidad. Por lo tanto, la variación de los valores de rugosidad fue mayor para las hojas GO más pequeñas, área $<200 \mu\text{m}^2$, de acuerdo con los intervalos de confianza obtenidos. A pesar de una diferencia significativa en el intervalo de confianza de la variación de la rugosidad de la distribución de Weibull, frente a la distribución lognormal, el centro de ambas distribuciones está cerca y por debajo de 2 nm, lo que significa que la mayoría de las arrugas presentadas fueron de pequeña altura y menores de 2 nm. Por otro lado, los valores de residuos de las mediciones de rugosidad en la Ilustración 4-33e no presentaron una tendencia respecto al orden en que se realizaron las observaciones. Entonces, se puede argumentar que no existe una correlación entre los valores promedio de rugosidad y el tiempo transcurrido después de que las hojuelas de GO fueron depositadas en los sustratos. No se vio afectada la rugosidad con respecto al tiempo, porque las muestras fueron analizadas en el intervalo de 14 días en el que la luz blanca no produce cambios estructurales significativos en el GO.

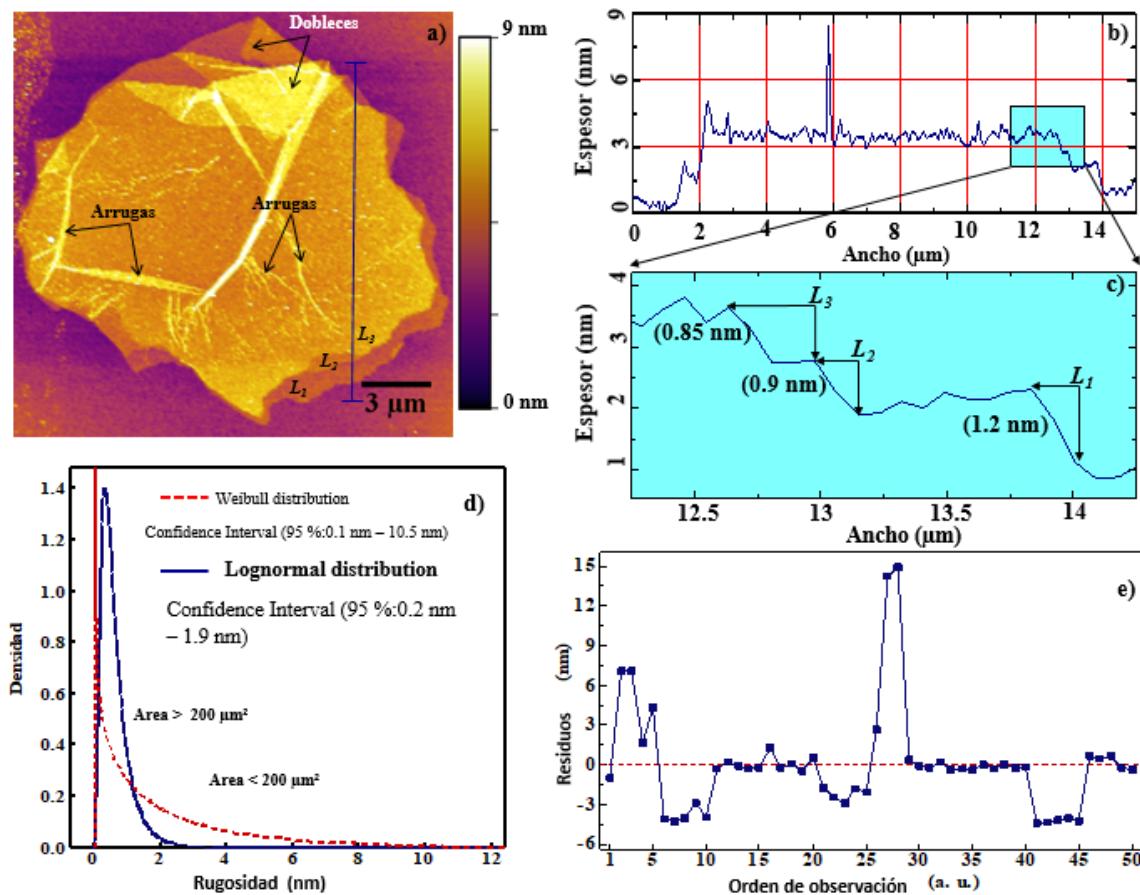


Ilustración 4-33 Análisis de rugosidad del GO: a) hojuela del GO, b) gráfica de perfil del GO, c) sección de la gráfica de perfil del GO, d) gráfica de distribución y e) residuos versus orden (Segovia, et al., 2021).

4.2.3 Nanoindentación suspendida

Posteriormente, con el objetivo de llevar a cabo el proceso típico de nanoindentación suspendida, se depositaron hojuelas de GO individuales en rejillas TEM especializadas. La Ilustración 4-34a muestra una micrografía de AFM de una hojuela de GO depositada sobre una rejilla para TEM, la cual incluye una amplificación del área suspendida donde la hojuela fue indentada. Los datos experimentales obtenidos en dicha prueba se muestran en la Ilustración 4-34b

graficados como puntos cuadrados, así como la línea continua que corresponde a un proceso de ajuste basado en la ecuación (2.1, tomando σ^{2D} y E^{2D} como parámetros libres, tal como se sugería en la literatura (Lee, et al., 2008; Cao y Gao, 2019). Después de calcular las propiedades 2D, las cantidades σ^{2D} y E^{2D} se dividieron por la distancia entre capas del óxido de grafito ($d_{hkl} = 0.88$ nm) para obtener los parámetros en bullo correspondientes. En el caso de nanoindentación mediante AFM cantiléver, el GO presentó un módulo elástico de aproximadamente $E_s = 240$ GPa ($E^{2D} = 211$ N/m) y un pre-esfuerzo de aproximadamente $\sigma = 1.82$ GPa ($\sigma^{2D} = 1.6$ N/m). Por otro lado, dado que una hojuela multicapa (más de dos capas), es difícil de deformar por el cantiléver debido a los aumentos de flexión del cantiléver, se decidió llevar a cabo el mismo análisis, pero por la nanoindentación de Berkovich, cuyas capacidades ofrecen mayor magnitud de carga y un proceso de desplazamiento completamente vertical (Segovia, et al., 2021). Mientras que en la Ilustración 4-34c, se muestra la micrografía de una hojuela de GO en una rejilla TEM obtenida por el escaneo del indentador Berkovich, que también incluye el área amplificada con un punto indicativo donde la hoja fue indentada. En consecuencia, la Ilustración 4-34d muestra los datos experimentales como puntos cuadrados y la línea continua correspondiente a su proceso de ajuste basado en la ecuación (2.1. Donde, una vez más, se calcularon las propiedades mecánicas para el material 2D y los parámetros en bullo correspondientes. Como se puede ver, en ambos experimentos: AFM cantiléver y nanoindentaciones con el indentador Berkovich, la profundidad máxima de penetración máxima, $h_{máx}$, fue inferior a 50 nm. Sin embargo, se obtuvo un valor E^{2D} mayor, de aproximadamente 325.6 N/m ($E_s = 370$ GPa) y un pre-esfuerzo de aproximadamente $\sigma^{2D} = 949$ MPa ($\sigma = 0.835$ N/m), para la hojuela de GO analizada por nanoindentación Berkovich en comparación con la hojuela de GO analizada por la nanoindentación en cantiléver. Las razones para la diferencia del valor de E^{2D} se pueden asociar con las diversas características morfológicas como el número de capas, la rugosidad de las hojuelas y las condiciones de nanoindentación, pero particularmente por el tamaño del radio de la punta, R_{tip} . Por lo tanto, dado que el área suspendida de aproximadamente $0.785 \mu\text{m}^2$ y la

rugosidad de aproximadamente 2.55 nm fueron casi los mismos que los promedios obtenidos para ambas nanoindentaciones, las principales condiciones que afectaron los valores de E^{2D} fueron las diferencias del radio de contacto (c_{rad}). Principalmente, se calculó un valor de c_{rad} de aproximadamente 39 nm para la nanoindentación en cantiléver, mientras que se calculó un valor de c_{rad} de aproximadamente 175 nm para la nanoindentación Berkovich. El espesor no afectó el análisis realizado, ya que se calculó un número de aproximadamente 4 ± 1 capas para ambas pruebas de nanoindentación.

Es importante mencionar que las propiedades en bulto entre ambas nanoindentaciones muestran diferencias significativas, por ejemplo, los valores de E_s difieren aproximadamente 130 GPa, mientras que σ también difiere en los órdenes de magnitud (ver la Ilustración 4 34b y la Ilustración 4 34d). Como se mencionó anteriormente, dichos valores de E_s se calcularon dividiendo el E^{2D} con la distancia interlaminar del GO, dando como resultado el módulo de elasticidad para cada capa. Por lo tanto, una vez que los valores de E_s se normalizaron, la razón principal de las diferencias del módulo de elasticidad debería asociarse con la geometría de la punta. Por lo tanto, se puede argumentar que, dado que fue necesario aplicar una carga mayor para el caso de nanoindentación Berkovich, con el fin de obtener la misma profundidad de penetración que la nanoindentación por AFM cantiléver, un mayor efecto de rigidez se opone a la nanoindentación cuando se usa un radio de punta más grande, debido a que se involucraron más arrugas en el contacto, así como en el alargamiento de la hojuela.

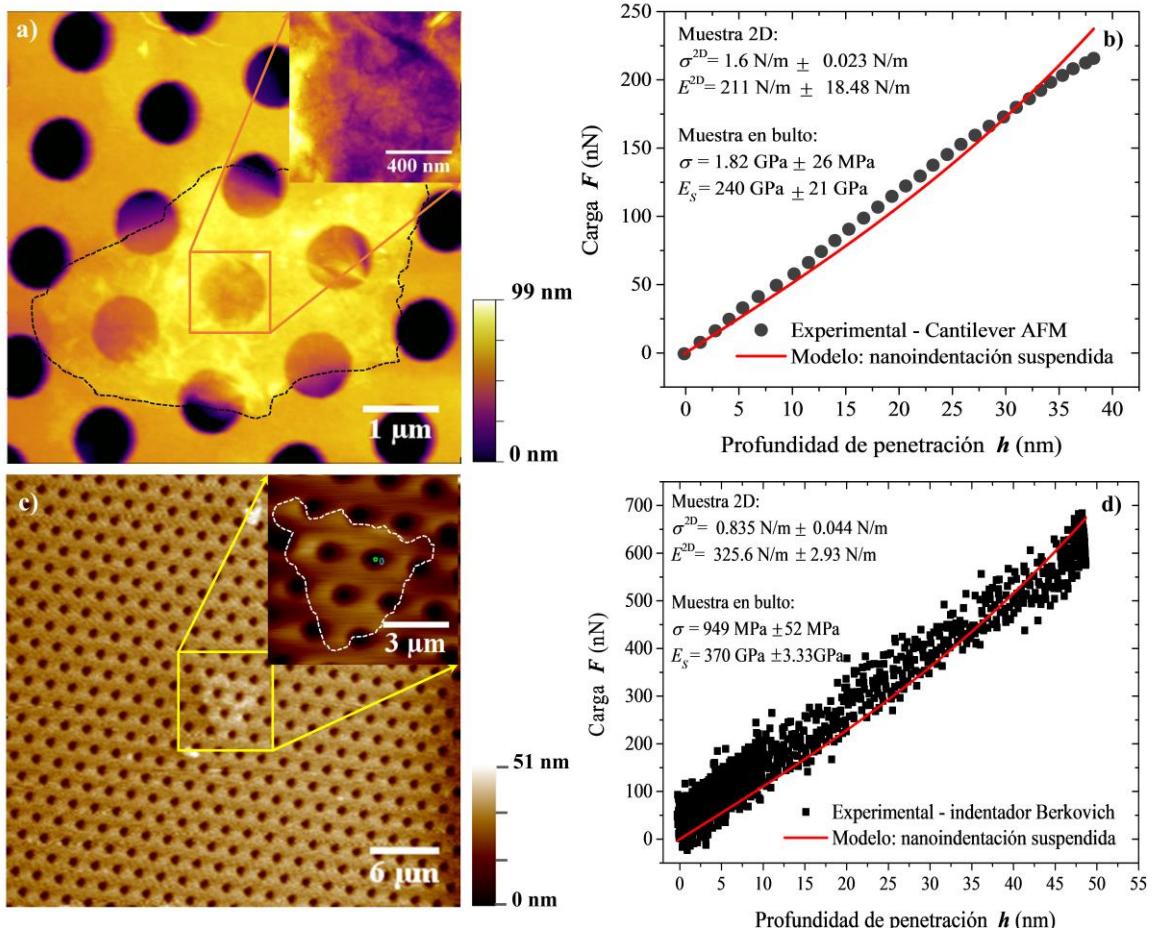


Ilustración 4-34 Nanoindentaciones suspendidas de hojuelas de GO por a-b) Cantiléver AFM, y por c-d) Indentador Berkovich, respectivamente (Segovia, et al., 2021).

Considerando lo anterior, se realizó un análisis computacional de los efectos del radio de contacto (c_{rad}) y el número de capas del material de óxidos de grafeno (L_n) sobre las propiedades mecánicas. Inicialmente, para el caso de la prueba por AFM, se debe notar la variación de los valores de c_{rad} , de acuerdo con el radio de la punta del AFM cantiléver (R_{cant}) y de la profundidad de contacto (h_c) lo cual se muestra en la Ilustración 4-35a. La gráfica de contorno se obtuvo mediante el siguiente modelo:

$$c_{rad} = 6.41 + 0.4 h_c + 0.51 R_{cant} + (0.004 h_c \times R_{cant}) \quad (4.6)$$

Donde la constante numérica está relacionada con el efecto de las variables constitutivas, lo que indica principalmente que c_{rad} aumenta cuando aumentan h_c y R_{cant} . Sin embargo, la gráfica muestra las variaciones más grandes en los valores c_{rad} a valores más bajos de h_c y R_{cant} . Este comportamiento podría revelar que los cálculos del radio de contacto tienden a implicar más diferencias debido a las dificultades de caracterizar la geometría real del extremo de la punta del cantiléver, como resultado de su uso común cuando interactúa con la superficie de la muestra (Bykov, et al., 2003). Finalmente, una vez que se cuantificó la variabilidad de c_{rad} , se analizó su efecto sobre los valores de E^{2D} , considerando el número de capas, como se muestra en la Ilustración 4-35b. Del mismo modo, la tendencia de los contornos sugiere un incremento en el valor E^{2D} , cuando el c_{rad} es mayor. Sin embargo, el signo negativo de la constante en la ecuación propuesta, que representa el diseño de experimentos (DOE por sus siglas en inglés) muestra que el valor E^{2D} disminuye progresivamente a medida que aumenta el número de capas.

$$E^{2D} (\text{N/m}) = 110.9 - 2.07 L_n + 0.76 C_{rad} + (0.28 L_n \times C_{rad}) \quad (4.7)$$

Como se discutió anteriormente, usando la ecuación (2.3), la rigidez fue calculada para el caso bidimensional (S_s^{2D}). El valor de rigidez 2D resultante fue de 3.4 N m^{-1} para la nanoindentación por AFM cantiléver y de 8.8 N m^{-1} para la nanoindentación Berkovich de este trabajo. La diferencia significativa de 5.4 N m^{-1} entre ambos valores de S_s^{2D} , se atribuye principalmente al efecto del tamaño del radio de la punta, teniendo el mayor valor de S_s^{2D} de la nanoindentación por Berkovich, pero con el valor σ^{2D} más pequeño de alrededor de 0.8 N m^{-1} . Al respecto, aunque el área suspendida de aproximadamente $0.79 \mu\text{m}^2$ en el orificio era el mismo en ambos casos, el c_{rad} calculado era más grande para la nanoindentación de Berkovich. En consecuencia, una fluctuación de rugosidad importante para las arrugas involucradas en la zona de contacto parece tener un mayor efecto sobre la rigidez. Por lo tanto, a pesar de que el cálculo de

h_{max} entre ambas pruebas fue muy similar, el aplanamiento de las arrugas juega un papel muy importante, teniendo un fuerte efecto del movimiento restringido de aquellas que estaban en contacto con la punta del nanoindentador y también involucrándose más arrugas lejos de la zona de contacto, para el caso de la nanoindentación de Berkovich.

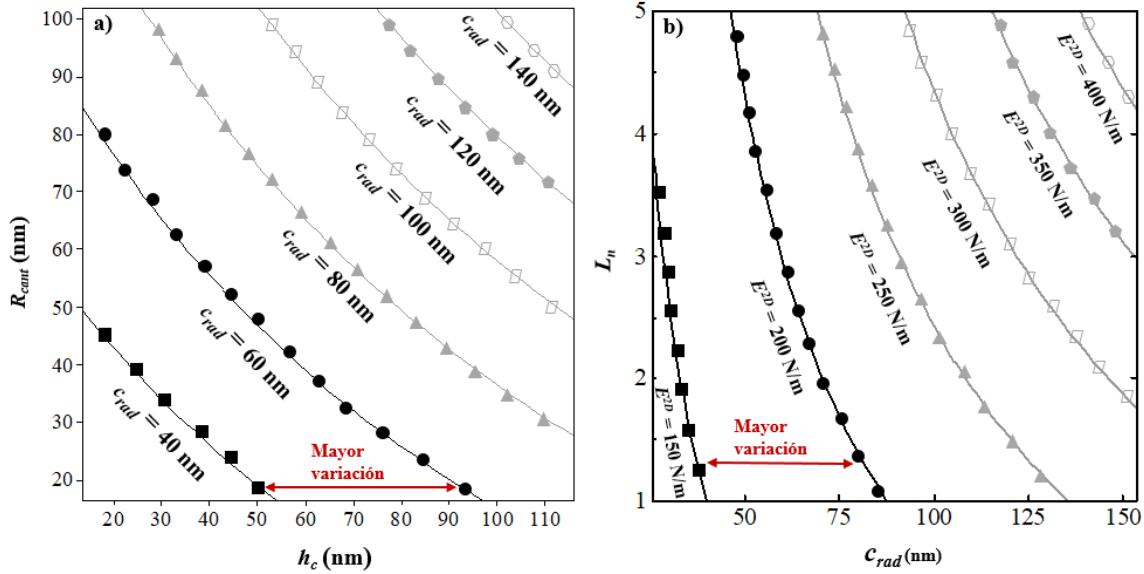


Ilustración 4-35 Gráficas de contorno: a) c_{rad} vs R_{cant} - h_c , y b) E^{2D} vs L_n - c_{rad} (Segovia, et al., 2021).

4.2.4 Efectos de adhesión en nanoindentación suspendida para el GO

La Ilustración 4-36a y la Ilustración 4-36b muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido, SEM por sus siglas en inglés, de varias hojuelas de GO, con tamaños laterales de orden micrométrico y una hojuela de GO individual con dobleces y arrugas que lo caracterizan, respectivamente. En la literatura, se ha informado la presencia de grupos de oxígeno (Shen, et al., 2014), como una de las razones de estas formaciones por la ruptura de la hibridación de sp^2 . La Ilustración 4-36c muestra hojuelas de GO de tres capas con una superficie rugosa, que consta de una capa inferior (L_1) una capa intermedia (L_2) y una capa superior (L_3). En la superficie de L_3 , las arrugas están bien definidas y se atribuyen más ampliamente a los grupos epoxi (Allahbakhsh, et al., 2013). En esta misma Ilustración 4-36c, los grupos epoxi se representan con colores cálidos, mientras que otros grupos de oxígeno se observan cerca de los bordes de cada capa en colores fríos. En la imagen de fase (ver Ilustración 4-36d), el color azul está asignado principalmente a los grupos hidroxilo y epoxi. En el presente trabajo, el contraste de fase se asocia con una mayor adhesión entre la punta y la región de mayor superficie de contacto de la punta (Woźniak, et al., 2008). Al respecto, la interacción más alta se produce debido a la alta energía superficial (SE) de las arrugas, causada principalmente por la unión covalente de los grupos hidroxilo y epoxi (Wang, Shiren, et al., 2009). Dado que la adhesión depende en gran medida de la SE (Kozbial, et al., 2014), se utilizaron mediciones de XPS para corroborar los grupos presentes en el óxido de grafeno. En primer lugar, el análisis de espectro XPS de alta resolución para el C1s se muestra en la Ilustración 4-36e. La deconvolución máxima confirma la presencia de diferentes grupos ubicados en 284.5 eV (C-C/C=C), 285.6 eV (C-O), 287.4 eV (C=O) y 288.7 eV (O-C=O). Según la literatura, el pico situado alrededor de 285.8 eV, describe la interacción de los átomos de carbono con la formación de oxígeno de los grupos funcionales hidroxilo y epoxi en la superficie, mientras que el pico a 288.7 eV describe los grupos carbonilo que se relacionan al carbono

funcionalizado en COOH (Gupta, et al., 2017). Para los espectros O1s, las desconsolaciones se presentan en la Ilustración 4-36f. Donde los picos ubicados en 531.5 eV, 532.1 eV, 533 eV, 533.7 eV y 534.9 eV fueron asignados a O-C=O (4.8%), C=O (18.6%), C-OH (32.2%), C-O-C (42.8%) y H₂O (1.5%) respectivamente, confirmando grupos epoxi e hidroxilo en mayor cantidad. Según lo descrito por el modelo de Lerf (Lerf, et al., 1998), los grupos carboxilo y carbonilo se encuentran principalmente en los bordes y el hidroxilo y el epoxi se encuentran en los planos basales de las hojuelas de GO (Yang, et al., 2018). Finalmente, la relación atómica C/O se calculó en aproximadamente 1.8, mostrando un alto grado de oxidación, que según lo reportado en la literatura (Dai, et al., 2015), produce un efecto significativo sobre la SE.

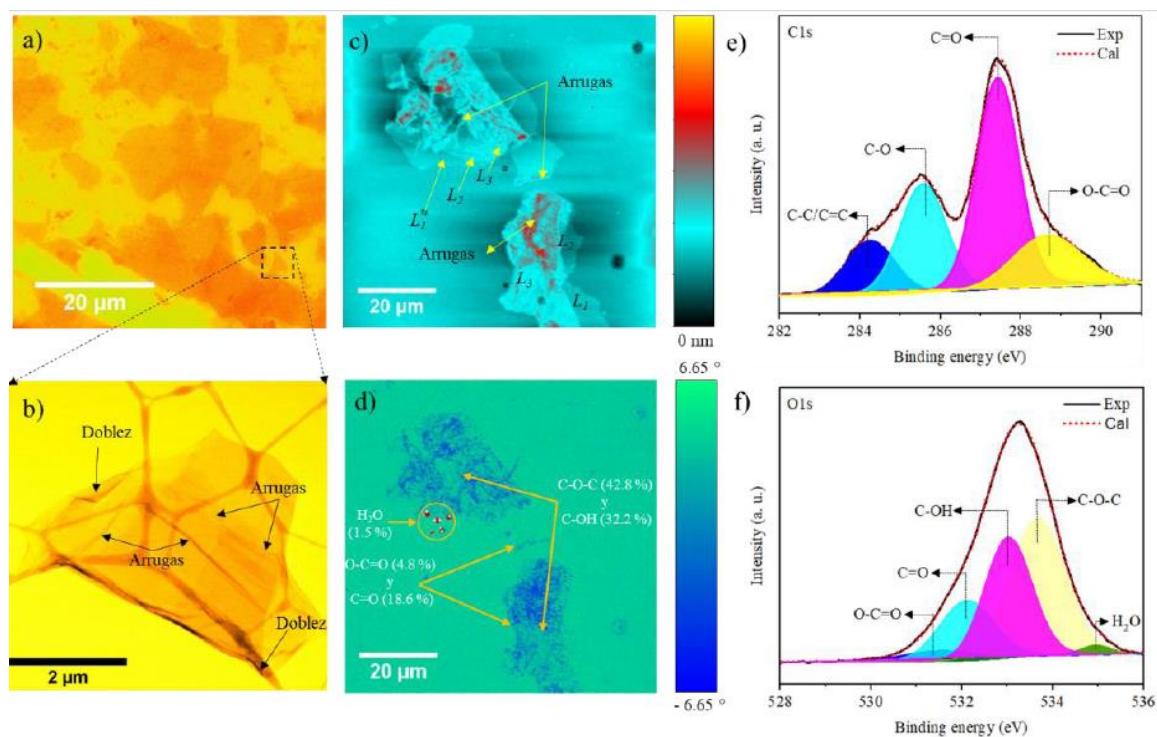


Ilustración 4-36 Imagen SEM de a) varias y b) una hojuela individual de GO. Imagen de AFM del GO de tres capas c) topografía y d) imagen de fase. Espectros XPS para e) C 1s y f) O 1s.
(Segovia, et al., 2023)

Después de la caracterización química, el GO se depositó por gota en una rejilla con orificios que tenían 1 μm de diámetro, ver Ilustración 4-37a. Donde en la imagen de AFM, se puede observar que la hojuela de GO está sujetada al límite del sustrato y se indica mediante la flecha. Al mismo tiempo, la escala más oscura representa la sección suspendida. La línea gris y la línea negra de guiones son dos secciones de perfil que pasan por encima de la zona suspendida (FS) antes de aplicar la carga. Además, la Ilustración 4-37b muestra la superficie correspondiente a los perfiles de altura, con una sección adherida de la hojuela de GO a la pared lateral del sustrato, mientras que la sección FS tiene una forma cóncava. En donde, los informes indican que la adhesión al límite del sustrato es suficiente para generar un pre-esfuerzo en un material 2D (Budrikis y Stefano, 2016). Tal interacción determinó la orientación de las arrugas bien definidas de acuerdo con la curvatura de la pared lateral (Sampathkumar, et al., 2019). Por otra parte, la Ilustración 4-37c muestra la imagen de AFM para la misma membrana FS después de una carga aplicada de 225 nN con una punta en AFM cantiléver, en la que las condiciones de la curva de F vs h fueron reportadas previamente (Segovia, et al., 2021). La línea gris y la línea negra de guiones son los dos perfiles de altura de las secciones que pasan por encima del centro de la zona suspendida después de aplicar la carga. Análogamente, la Ilustración 4-37d muestra el gráfico de perfiles de la hojuela de GO indentada. El efecto de nivelación sugiere una adhesión típica producida entre la punta y grupos de oxígeno en la superficie del GO, nivelando la hojuela de GO a la altura del soporte (rejilla especializada para TEM). Además, la carga aplicada con AFM cantiléver en la hojuela de GO

produce arrugas de gran amplitud (Yildiz, et al., 2021), que dan lugar a un fuerte efecto de adhesión indicado por la flecha dentro de la figura y la escala más brillante.

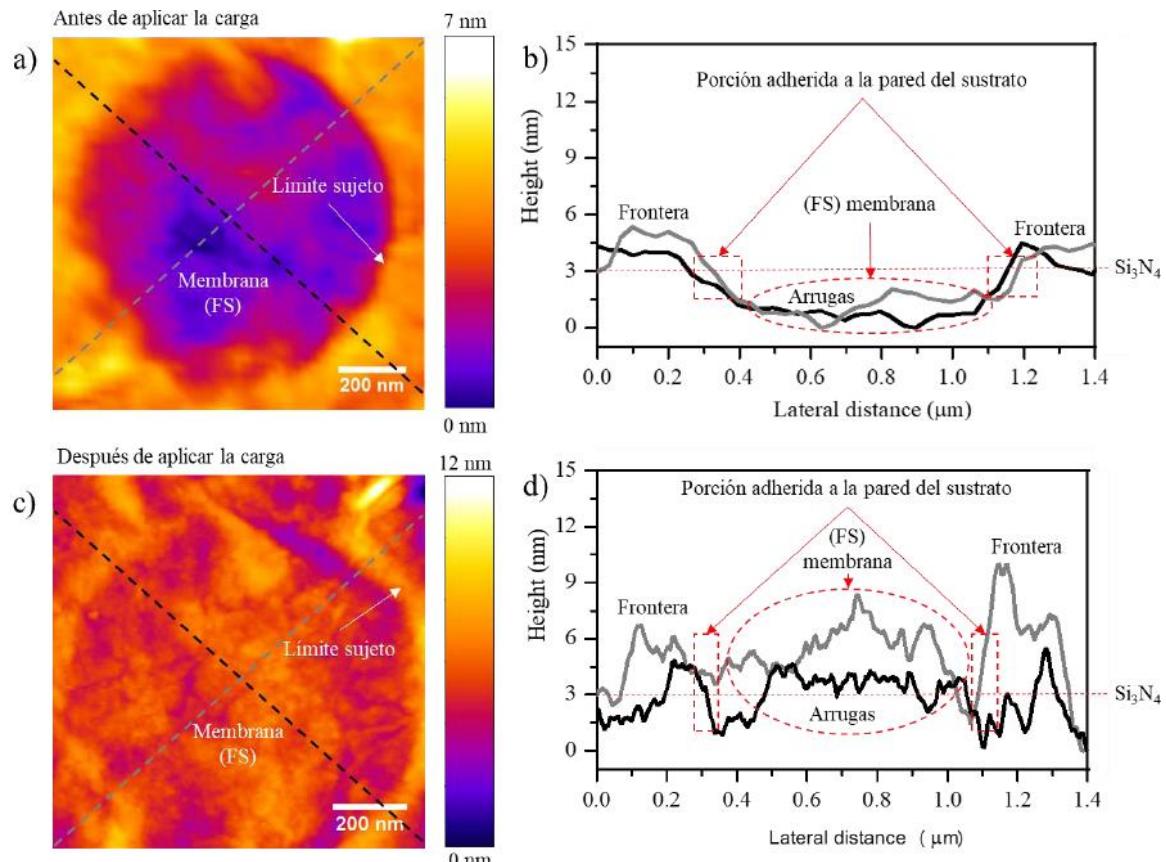


Ilustración 4-37 Hojuela de GO a) imagen de AFM y b) perfiles de superficie. Hojuelas de GO después de ser indentada por una punta AFM cantiléver c) imagen de AFM y d) perfiles de superficie. (Segovia, et al., 2023)

La Ilustración 4-38a muestra una imagen de micrografía de sonda de barrido (SPM por sus siglas en inglés) de una membrana FS antes de llevar a cabo la nanoindentación, estando el límite sujetado. La línea gris y la línea negra de guiones son dos secciones de perfil de altura que pasan sobre la zona suspendida antes de aplicar la carga. Además, la Ilustración 4-38b muestra los respectivos perfiles de superficie, también con una sección adherida de la hojuela de GO a la pared

lateral del sustrato, pero la sección FS arrugada tiene una forma cóncava. Sucesivamente, la Ilustración 4-38c muestra una imagen SPM para el caso de FS membrana después de una carga de nanoindentación de 700 nN con una punta Berkovich, cuyas condiciones de la curva F vs h se informaron previamente (Segovia, et al., 2021). La línea gris y la línea negra de guiones son los dos perfiles de altura de secciones que pasan por encima del centro de la zona suspendida después de aplicar la carga. Además, la Ilustración 4-38d muestra los perfiles superficiales, donde la profundidad de la membrana FS es más pronunciada en comparación con la muestra antes de la nanoindentación. Tal efecto ocurre debido al deslizamiento (Han, et al., 2016) entre las capas en el límite sujeto como lo indican las flechas. Sin embargo, una característica importante es el aplanamiento de las arrugas, lo que sugiere un mayor impacto en el rendimiento mecánico ya que más de ellas fueron involucradas en el área de deformación y contacto. Además, debido a la eliminación de los grupos hidroxilo y epoxi a través de la nanoindentación (Felts, et al., 2015), en el presente trabajo se obtuvo una notable reducción de SE, lo cual sugiere que la hojuela de GO está casi libre de arrugas logrando así una disminución de la adhesión con la superficie de la punta. De acuerdo con lo anterior, el fenómeno de aplanamiento en las arrugas evita que la sección FS tenga una respuesta de recuperación, similar al comportamiento de un resorte, pero sin regresar a su forma original, permaneció en forma cóncava, conservando la forma de la punta.

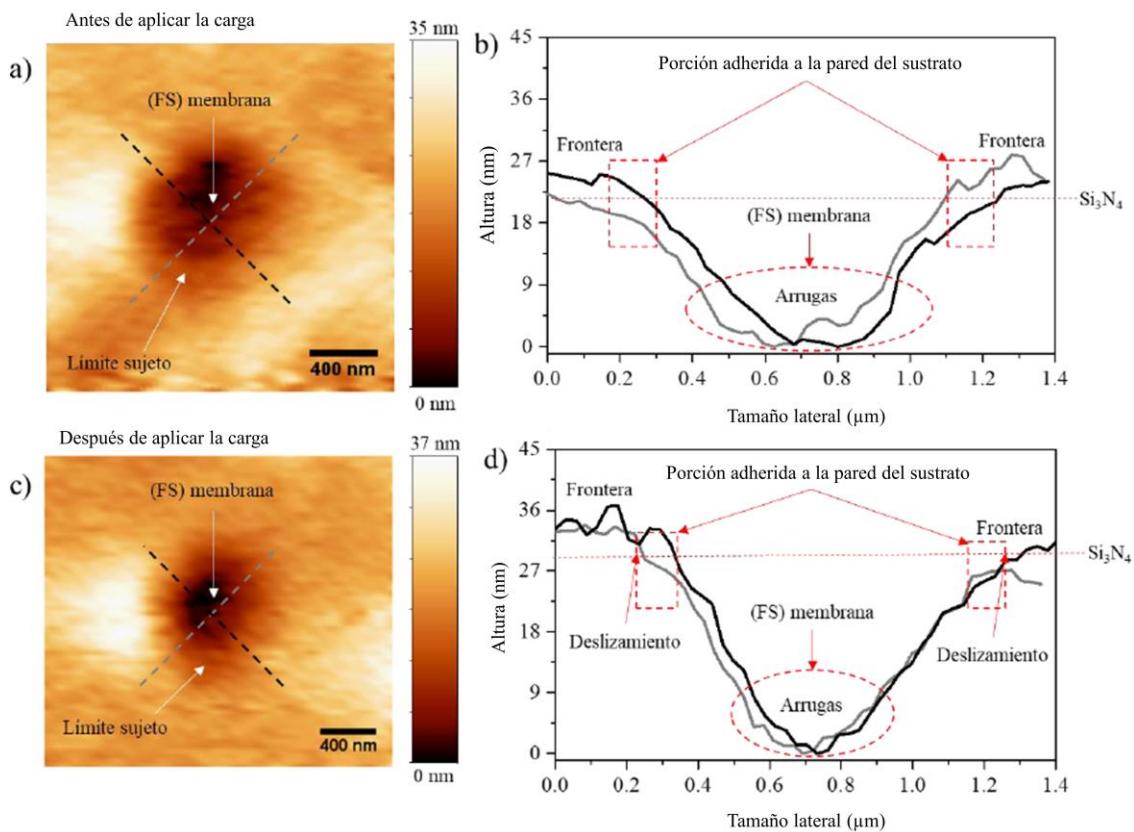


Ilustración 4-38 Hojuela de GO a) Imagen de SPM y b) perfiles de superficie. Hojuela de GO después de nanoindentación por una punta de Berkovich c) imagen SPM y d) perfiles de superficie. (Segovia, et al., 2023)

4.2.5 Nanoindentación en matrices híbridas

La Ilustración 4-39a muestra una micrografía óptica de una muestra de M_h (DGEBA-TEOS: curado al 30% en peso) después de un día a temperatura ambiente (TA). En ella se observan fracturas conectadas a un poro de aproximadamente 100 μm de diámetro y ojos de pez característicos. Además, en la Ilustración 4-39b muestra sus curvas F vs h correspondientes, obtenidas a una carga máxima (F_{max}) de 400 μN , con una variación considerable en la profundidad máxima de penetración (h_{max}). Específicamente, la profundidad de contacto (h_c) y la profundidad

final (h_f) presentaron valores de alrededor de 144 ± 49 nm y 79 ± 43 nm, respectivamente, que se asociaron con porcentajes de recuperación del orden de 57 %. Por otro lado, la Ilustración 4-39 Ilustración 4-39c muestra la micrografía óptica de una $M_h+0.15\%$ w GO después de un día a TA, presentando poros más pequeños, abundantes ojos de pescado y varios rasguños. Además, la Ilustración 4-39 Ilustración 4-39d muestra sus correspondientes curvas F vs h obtenidas a una F_{max} de $400 \mu\text{N}$, con una variación significativa pero menos pronunciada en la h_{max} en comparación con la M_h sin GO. Precisamente, h_c y h_f presentan valores en torno a 187 ± 24 nm y 93 ± 38 nm, respectivamente, y los correspondientes valores de recuperación fueron del orden del 58 %. Mientras tanto, la Ilustración 4-39e muestra la micrografía óptica de $M_h+0.3\%$ w GO después de un día a temperatura ambiente, con muchos poros más pequeños, ojos de pescado de diferentes tamaños y muchos rasguños. Posteriormente, la Ilustración 4-39f muestra sus correspondientes curvas F vs h obtenidas a una F_{max} de $400 \mu\text{N}$, con una variación significativa en la h_{max} al aumentar el contenido de GO. Precisamente, h_c y h_f presentan valores en torno a 160 ± 27 nm y 95 ± 22 nm, respectivamente y los correspondientes valores de recuperación fueron del orden del 51 %.

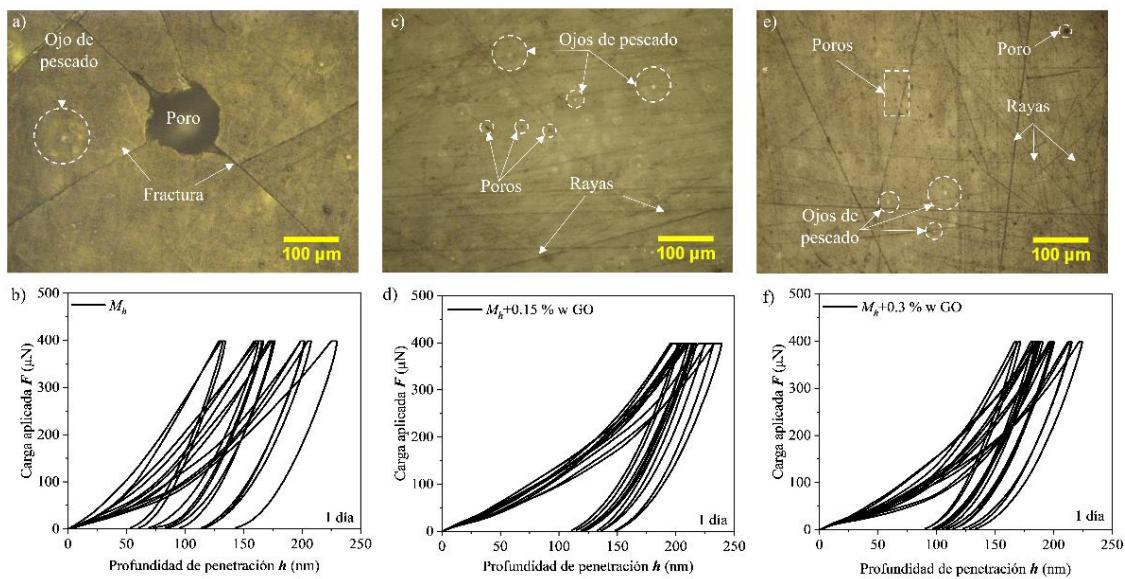


Ilustración 4-39 Micrografía óptica y curvas F vs h de materiales híbridos después de un día a temperatura ambiente: a-b) M_h , c-d) $M_h+0.15\%$ w GO y e-f) $M_h+0.3\%$ w GO.

La Ilustración 4-40 Ilustración 4-40a muestra una imagen de microscopía de sonda de barrido (SPM) de nanoindentación en una superficie rugosa de una M_h después de un día a temperatura ambiente, la cual contiene líneas de barrido defectuosas, no relacionadas con la topografía de la muestra. Lo anterior se debe al arrastre del material y los desechos de la superficie, lo que limita la capacidad de obtener una nanoindentación bien definida. Por lo tanto, su perfil de línea correspondiente muestra en la Ilustración 4-40b una recuperación considerable después de la medición experimental y una deformación por acumulación. La Ilustración 4-40c muestra una imagen SPM de nanoindentación en una $M_h+0.15\%$ w GO con una rugosidad superficial menos pronunciada después de un día en TA, también presentando algunas líneas de exploración defectuosas o artificiales, debido al arrastre del material. A pesar de esto, fue posible obtener una nanoindentación con una mejor definición en comparación con una M_h sin GO. En consecuencia, su perfil de línea correspondiente muestra en la Ilustración 4-40d, un h_f más grande porque el área

nanoindentada estaba más consolidada. Mientras que, la Ilustración 4-40e muestra una imagen SPM de nanoindentación de una $M_h+0.3\%$ w GO con una superficie muy rugosa después de un día a TA, donde no se obtuvo una nanoindentación bien definida, debido al arrastre del material que ensució la punta. En consecuencia, su línea de perfil correspondiente muestra en la Ilustración 4-40f que el material sufre una gran recuperación después de la medición experimental y obtuvo una deformación por acumulación.

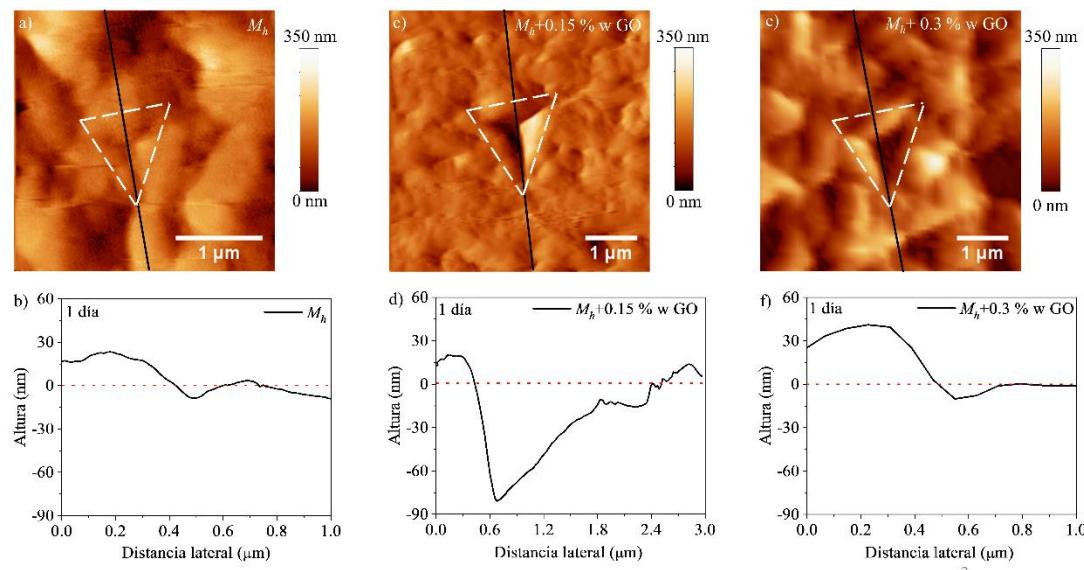


Ilustración 4-40 Imágenes SPM de nanoindentaciones y líneas de perfil en materiales híbridos después de un día a temperatura ambiente: a-b) M_h , c-d) $M_h+0.15\%$ w GO y e-f) $M_h+0.3\%$ w GO.

La Ilustración 4-41a muestra una micrografía óptica de una M_h después de 15 días a temperatura ambiente, la cual contiene numerosos poros cerca de fracturas y los característicos ojos de pescado. Además, la Ilustración 4-41b muestra sus correspondientes curvas F vs h obtenidas a una F_{max} de 200 μN con valores de h_{max} alrededor de 150 nm. Específicamente, el h_c y h_f dieron valores alrededor de 130 ± 4 nm y 8 ± 16 nm, respectivamente, mostrando una extensa recuperación después de mediciones experimentales. Por otro lado, la Ilustración 4-41c muestra las micrografías

ópticas de una $M_h + 0.15\%$ w GO después de 15 días a TA, con poros mayormente pequeños, raspaduras y algunos ojos de pescado. Adicionalmente, la Ilustración 4-41d muestra sus correspondientes curvas F vs h obtenidas a una F_{max} de 200 μ N, con valores h_{max} alrededor de 160 nm. Precisamente, h_c y h_f exhiben valores de alrededor de 135 ± 8 nm y 45 ± 14 nm, respectivamente, mientras que los valores de recuperación correspondientes fueron de alrededor del 73 %. Mientras tanto, la Ilustración 4-41e muestra las micrografías ópticas de una $M_h+0.3\%$ w GO después de 15 días a TA, con poros principalmente pequeños, ojos de pescado de diferentes tamaños y algunas raspaduras. Después, la Ilustración 4-41f muestra sus correspondientes curvas F vs h , obtenidas a una F_{max} de 200 μ N, con mediciones h_{max} alrededor de 170 nm. Precisamente, h_c y h_f exhiben valores alrededor de 140 ± 2 nm y 46 ± 7 nm, respectivamente y los valores de recuperación elástica correspondientes fueron de alrededor del 72 %.

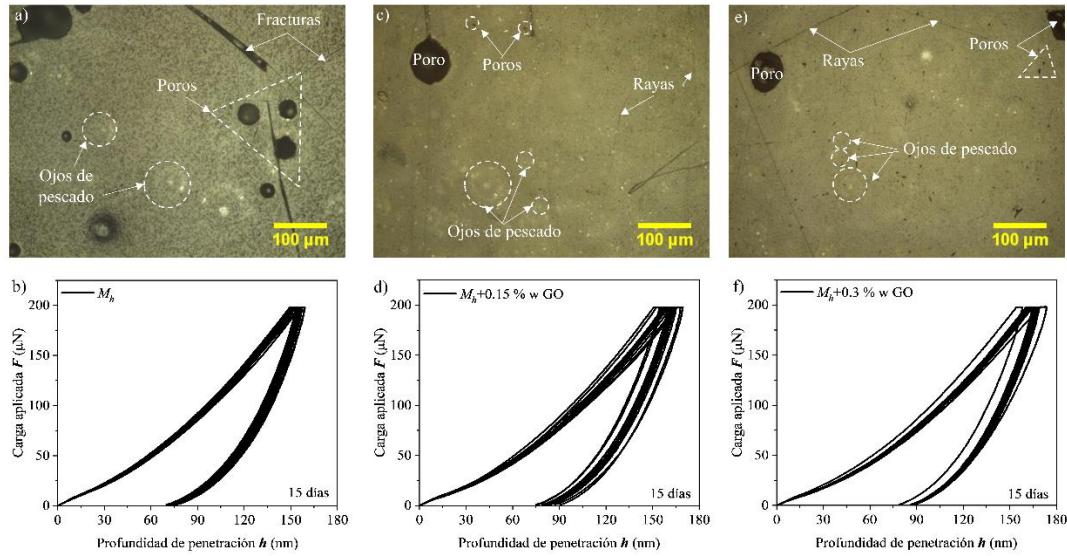


Ilustración 4-41 Micrografía óptica y curvas F vs h de materiales híbridos después de 15 días a temperatura ambiente a-b) M_h , c-d) $M_h+0.15\%$ w GO y e-f) $M_h+0.3\%$ w GO.

La Ilustración 4-42a muestra una imagen SPM de nanoindentación en una superficie rugosa de una M_h después de 15 días a temperatura ambiente, la cual contiene una nanoindentación bien definida como resultado de alcanzar un equilibrio térmico antes de las mediciones experimentales. Por lo tanto, su perfil de línea correspondiente muestra en la Ilustración 4-42b una disminución en la profundidad de la nanoindentación después de la medición experimental, lo que se esperaba debido a la naturaleza viscoelástica de los materiales poliméricos. La Ilustración 4-42c muestra una imagen SPM de nanoindentación en una $M_h+0,15\%$ w GO con una superficie menos rugosa después de 15 días a temperatura ambiente, que presentó una nanoindentación más adecuada. En consecuencia, su línea de perfil correspondiente muestra en la Ilustración 4-42d un h_f alrededor de 30 nm como resultado de la recuperación de material después de la descarga. Mientras que la Ilustración 4-42e muestra una imagen SPM de nanoindentación de una $M_h+0.3\%$ w GO con una disminución de la rugosidad después de 15 días a TA, donde se obtuvo una nanoindentación bien definida. En consecuencia, su línea de perfil muestra en la Ilustración 4-42f que la profundidad de penetración del material sufre una recuperación hasta alcanzar un h_f alrededor de 40 nm después de la medición experimental y no presentó una deformación de acumulación significativa.

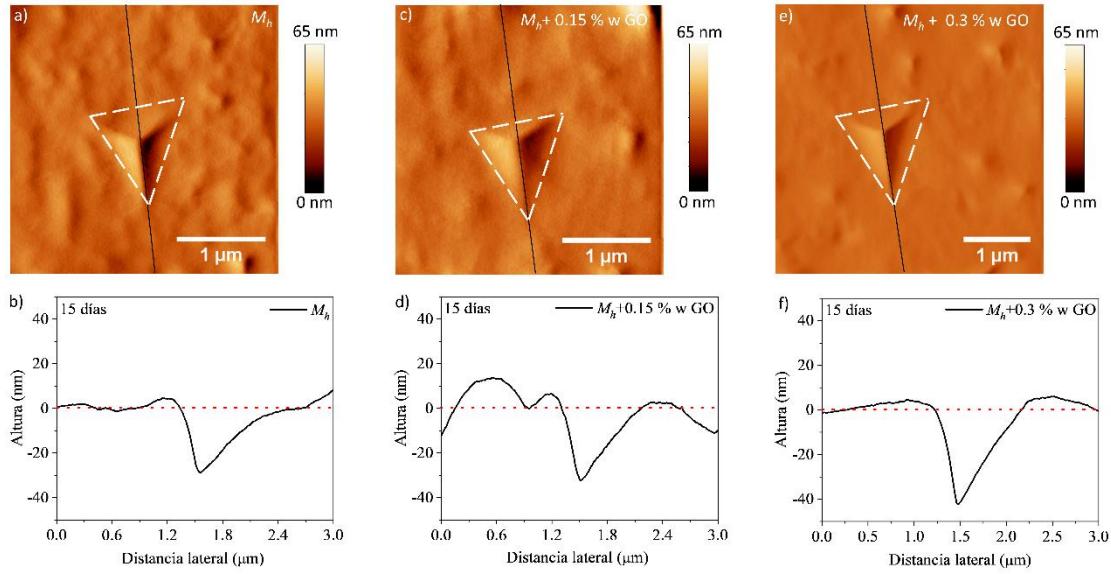


Ilustración 4-42 Imágenes SPM de nanoindentaciones y perfiles de línea en materiales híbridos después de 15 días a temperatura ambiente: a-b) M_h , c-d) $M_h+0.15\% \text{ w GO}$, y e-f) $M_h+0.3\% \text{ w GO}$.

La Ilustración 4-43a muestra una micrografía óptica de una M_h después de 8 meses a temperatura ambiente, que contiene varios poros cerca de las fracturas y los característicos ojos de pescado. Además, la Ilustración 4-43b muestra sus correspondientes curvas F vs h obtenidas a una F_{max} de 200 μN con valores de h_{max} alrededor de 140 nm. Específicamente, h_c y h_f dieron valores alrededor de 113 ± 15 nm y 25 ± 36 nm, respectivamente, mostrando una recuperación extensa después de mediciones experimentales de alrededor del 82 %. Por otro lado, la Ilustración 4-43c muestra las micrografías ópticas de una $M_h+0.15\% \text{ w GO}$ después de 8 meses a TA, presentando pocos poros, rayones y algunos ojos de pescado. Además, la Ilustración 4-43d muestra sus correspondientes curvas F vs h obtenidas a una F_{max} de 200 μN , con valores de h_{max} alrededor de 150 nm. Precisamente, h_c y h_f presentan valores en torno a 124 ± 18 nm y 36 ± 32 nm, respectivamente, en cuanto a los correspondientes valores de recuperación elástica fueron del orden del 76 %. Mientras tanto, la Ilustración 4-43e muestra las micrografías ópticas de una $M_h+0.3\% \text{ w GO}$ después de 8 meses a TA, presentando una superficie más lisa y uniforme.

GO después de 8 meses a temperatura ambiente, con poros predominantemente pequeños, ojos de pescado y algunos rasguños. Posteriormente, la Ilustración 4-43f muestra sus correspondientes curvas F vs h obtenidas a una F_{max} de 200 μN , con medidas de h_{max} alrededor de 160 nm. Precisamente, h_c y h_f presentan valores en torno a 132 ± 17 nm y 37 ± 27 nm, respectivamente, en cuanto a los valores de recuperación fueron del orden del 77 %.

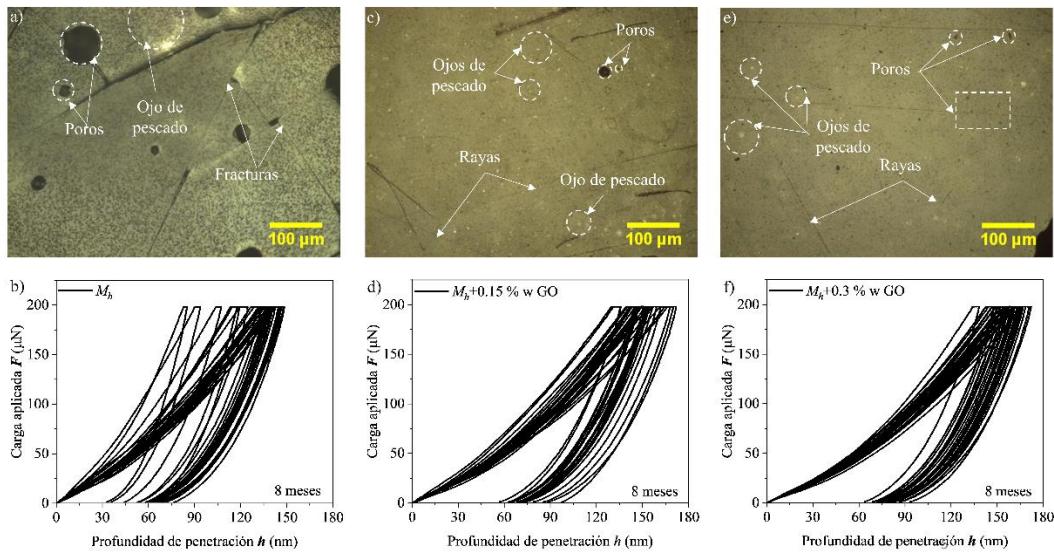


Ilustración 4-43 Micrografía óptica y curvas F vs h de materiales híbridos después de 8 meses a temperatura ambiente: a-b) M_h , c-d) $M_h+0.15\%$ w GO y e-f) $M_h+0.3\%$ w GO.

La Ilustración 4-44a muestra una imagen SPM de nanoindentación en una superficie rugosa de una M_h después de 8 meses a temperatura ambiente, que contiene una nanoindentación bien definida porque la muestra se consolidó con precisión. Por lo tanto, su línea de perfil correspondiente, se muestra en la Ilustración 4-44b una disminución en la profundidad de nanoindentación después de la medición experimental hasta 30 nm aproximadamente. La Ilustración 4-44c muestra una imagen SPM de nanoindentación en una $M_h+0.15\%$ w después de 8 meses a temperatura ambiente, donde la superficie rugosa presenta algunos poros alrededor de la nanoindentación. En consecuencia, su línea de perfil correspondiente muestra en la Ilustración 4-

44d un h_f alrededor de 30 nm como resultado de la recuperación de material después de la descarga. Mientras que la Ilustración 4-44e muestra una imagen SPM de una nanoindentación en una $M_h+0.3\%$ w GO después de 8 meses a temperatura ambiente, donde su superficie tenía valles junto a la nanoindentación bien definida. En consecuencia, su línea de perfil correspondiente muestra en la Ilustración 4-44f que la profundidad de penetración del material sufre una recuperación hasta alcanzar un h_f alrededor de 40 nm después de la medición experimental y no presentó una deformación de acumulación significativa.

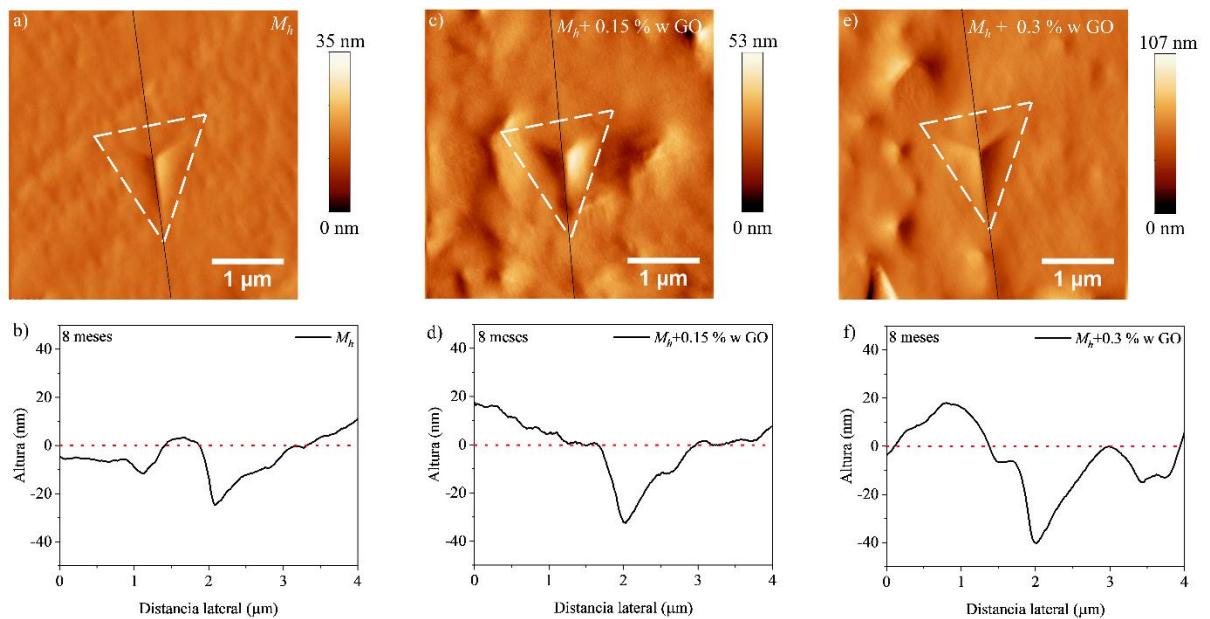


Ilustración 4-44 Imágenes SPM de nanoindentaciones y perfiles de línea en materiales híbridos después de 8 meses a temperatura ambiente: a-b) M_h , c-d) $M_h+0.15\% \text{ w GO}$ y e-f) $M_h+0.3\% \text{ w GO}$.

La Ilustración 4-45a muestra los intervalos de confianza del 95 % para el módulo reducido, E_r , obtenido una vez que las muestras alcanzaron el equilibrio térmico, donde la M_h alcanzó un valor medio de alrededor de 6.3 GPa. Mientras tanto, el caso de $M_h+0.15\% \text{ w GO}$ y $M_h+0.3\% \text{ w GO}$ tuvo una disminución en E_r , mientras que en ambas muestras el valor promedio fue de alrededor

de 5.3 GPa. Por lo tanto, en la Ilustración 4-45b se pueden observar intervalos de confianza del 95 % de la gráfica para la dureza (H) donde la M_h alcanzó un valor medio de alrededor de 317 MPa. Además, al agregar 0.15 % w GO la H presentó una reducción teniendo un valor medio de alrededor de 274 MPa y cuando se le incorporó 0.3 % w GO produjo una disminución mayor, teniendo un valor medio de alrededor de 246 MPa. Además, en la Ilustración 4-45c se pueden observar los intervalos de confianza de la gráfica del 95 % para la rigidez (S) donde la M_h alcanzó un valor medio del orden de 5.7 $\mu\text{N}/\text{nm}$. Por otro lado, al agregar 0.15 % w GO, la S presentó una reducción teniendo un valor medio de alrededor de 5.1 $\mu\text{N}/\text{nm}$ y cuando se le incorporó 0.3 % w GO se produjo un aumento de S teniendo un valor medio de alrededor de 5.4 $\mu\text{N}/\text{nm}$.

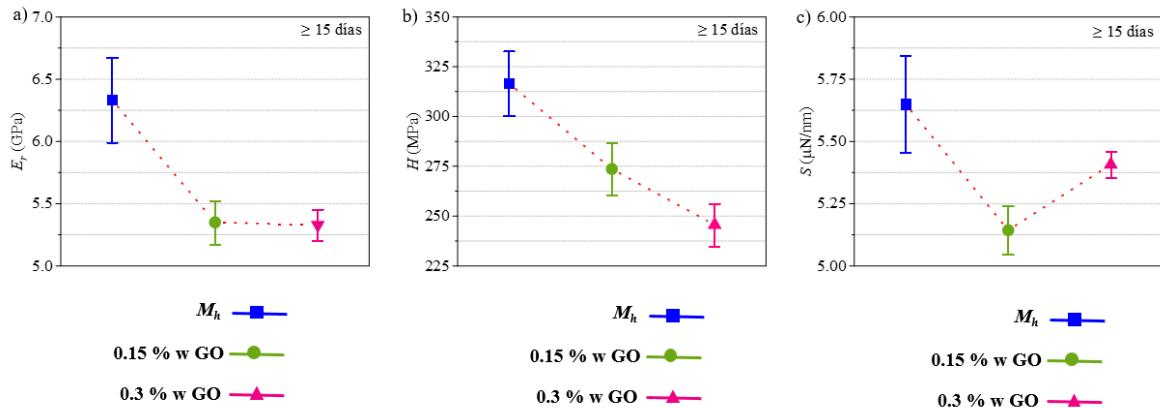


Ilustración 4-45 Gráficos de intervalo para las propiedades mecánicas de los materiales híbridos:

a) E_r , b) H y c) S .

4.2.6 Mapeo de propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste de los materiales híbridos a macroescala, se ven afectadas por sus características y propiedades estructurales a micro/nanoescala, ya que es en ésta última escala en donde se inicia el proceso de su deterioro y

falla. Sin embargo, tradicionalmente los materiales híbridos se han tratado más como materiales homogéneos y con propiedades mecánicas uniformes, ya que la caracterización mecánica de estos materiales se ha llevado a cabo en su mayoría a una macroescala (Díez-Pascual, et al., 2015). No obstante, en los últimos años el progreso y la disponibilidad mejorada de instrumentos avanzados y técnicas de caracterización, como la micro/nanoindentación con detección de profundidad de penetración, ha hecho posible estudiar las propiedades mecánicas de materiales compuestos, tanto dentro del régimen elástico como plástico a micro/nanoescala. Al respecto, la alta resolución espacial de la prueba de nanoindentación ofrece una opción de evaluar la relación entre morfología y las propiedades mecánicas en este tipo de materiales, donde en particular, el mapeo de las propiedades mecánicas por nanoindentación (PMN) se ha aplicado para estudiar por ejemplo la aleación WC-Co (Engqvist, y Urban, 2000), o biomateriales como los dientes humanos (Cuy, et al., 2002; y Balooch., et al., 2004).

Por lo tanto, el presente estudio llevó a cabo el mapeo de las PMN, para evaluar las propiedades mecánicas micro/nanométricas de los materiales híbridos propuestos en el presente trabajo, correlacionándolas con las diferentes fases de los precursores de la matriz, así como para determinar su distribución, particularmente analizando la variación de su módulo elástico reducido, (E_r), dureza (H) y rigidez (S).

De igual forma, se analizaron las variaciones de dichas propiedades mecánicas de la matriz, en función del porcentaje de material reforzante añadido al material híbrido y de esta manera, se definió la distribución más adecuada de las propiedades mecánicas de las muestras, la cual fue alcanzada gracias al material reforzante, optimizando dicho efecto en función del porcentaje en peso del GO.

La información sobre la distribución de las propiedades mecánicas se obtuvo de las tres muestras en estudio, material híbrido sin reforzante (M_h) con material reforzante $M_h+0.15\%$ w GO y $M_h+0.3\%$ w GO, llevando a cabo un mínimo de 80 medidas, distribuidas en tres diferentes zonas para cada material y así cubrir áreas representativas de al menos $70 \times 70 \mu\text{m}^2$, donde la distancia entre nanoindentaciones fue de al menos $10 \mu\text{m}$.

Las áreas analizadas en cada muestra se examinaron utilizando microscopía de escaneo por sonda (SPM por sus siglas en inglés) la cual se pudo realizar in-situ utilizando dicha técnica en el mismo sistema de nanoindentación. Esto permitió evaluar la correlación entre los resultados de la apariencia visual de la superficie correspondiente (es decir, la morfología) y las geometrías de las huellas residuales con la debida geometría para su posterior análisis, como lo requiere el método de Oliver y Pharr. La Ilustración 4-46 muestra los gráficos de contorno para las propiedades mecánicas del E_r , H y S de los materiales híbridos obtenidos mediante el mapeo de las PMN, donde a-c) corresponden a la muestra M_h , d-f) a la muestra $M_h+0.15\%$ w GO, y g-i) para la muestra $M_h+0.3\%$ w GO, respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, el mapeo de las PMN permitió identificar áreas con las variaciones de las propiedades mecánicas, donde para el caso de la muestra M_h , al ver los mapas de E_r , H y S , sus variaciones sugieren la correlación general entre las propiedades mecánicas y las características de fases de matriz, ver Ilustración 4-46a-c. Por ejemplo, es evidente que los valores más altos de módulo/dureza/rigidez se encuentran en donde se tuvo una mayor concentración de las Aminas (KCA-4303) las cuales fueron utilizadas como agente curante, mientras que los valores de dichas propiedades disminuyeron rápidamente hacia el exterior y hacia el espacio ocupado por las zonas, donde hubo un menor grado de entrecruzamiento entre cadenas poliméricas, teniendo, por tanto, los valores más bajos de módulo/dureza/rigidez.

Para el caso del mapeo de las PMN en la muestra $M_h+0.15\%$ w GO, la Ilustración 4-46d-f confirmó el efecto de la presencia de los grupos C-OH y C-O-C del material reforzante, es decir GO, los cuales actuaron como agente curante y de acoplamiento, tal y como se ha reportado en la literatura (Acocella, et al., 2016), permitiendo disminuir la variación entre los valores máximos y mínimos de las propiedades mecánicas de la muestra.

No obstante, dicho efecto de variación de las propiedades mecánicas, con una distribución de comportamiento ondulante, se volvió a generar cuando se duplicó el peso del material reforzante en la muestra $M_h+0.3\%$ w GO, ya que los grupos C-OH y C-O-C del GO, nuevamente concentraron zonas amplias en esta ocasión conteniendo material con un diferente grado de curado, ver Ilustración 4-46g-i. Tal efecto pudiendo provocar concentraciones de esfuerzos en zonas amplias al momento de deformar la muestra, aumentando de nuevo la probabilidad de generarse fallas por deformación plástica o agrietamiento de forma más pronunciada en dichas zonas.

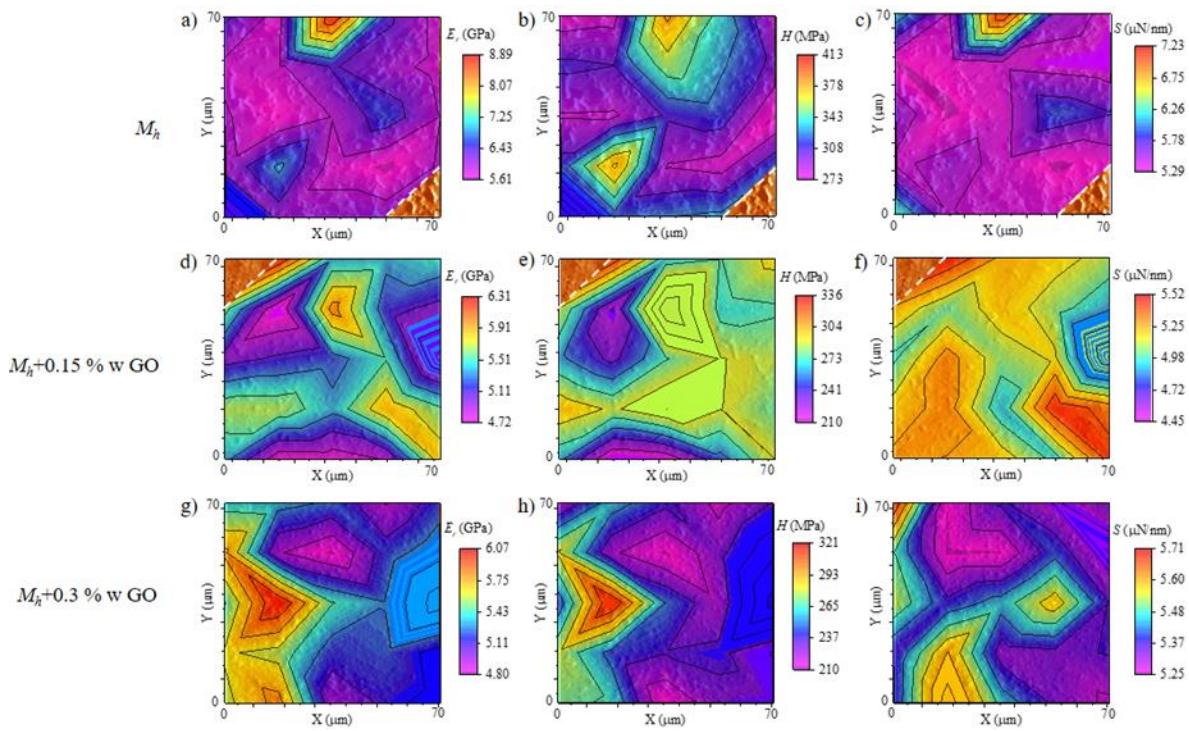


Ilustración 4-46 Mapeo del PMN , donde a-c) corresponden a la muestra M_h , d-f) a la muestra $M_h+0.15\% \text{ w GO}$ y g-i) para la muestra $M_h+0.3\% \text{ w GO}$, respectivamente

Adicionalmente, se realizó el mapeo de la resistencia a la fractura, E_r/H , de la resistencia al desgaste, H/E_r y de la resistencia a la deformación plástica, H/E_r^2 , permitiendo identificar áreas con las variaciones en su desempeño mecánico, donde para el caso de la muestra M_h , al ver los mapas de E_r/H , H/E_r y H/E_r^2 , sus variaciones sugieren que al no contar con un material reforzante, predomina el comportamiento de una resina epoxídica (Bao, et al., 2011) en gran parte del área evaluada, donde se muestra una baja resistencia a la fractura y una casi homogénea resistencia al desgaste y a la deformación plástica, ver Ilustración 4-47a-c.

Para el caso del mapeo de E_r/H , H/E_r y H/E_r^2 en la muestra $M_h+0.15\% \text{ w GO}$, donde en la Ilustración 4-47d-f se confirmó el efecto de la presencia de los grupos C-OH y C-O-C del GO, los cuales, permitieron disminuir la variación entre los valores máximos y mínimos de la resistencia a la fractura, la resistencia al desgaste y la resistencia a la deformación plástica de la muestra.

Sin embargo, dicho efecto de variación de las propiedades mecánicas, con una distribución de comportamiento ondulado, se volvió a generar cuando se duplicó el peso del material reforzante en la muestra $M_h+0.3\% w$ GO, sin embargo, presentó un decremento en la resistencia al desgaste en comparación al material híbrido con 0.15 % del GO, ver Ilustración 4-47g-i.

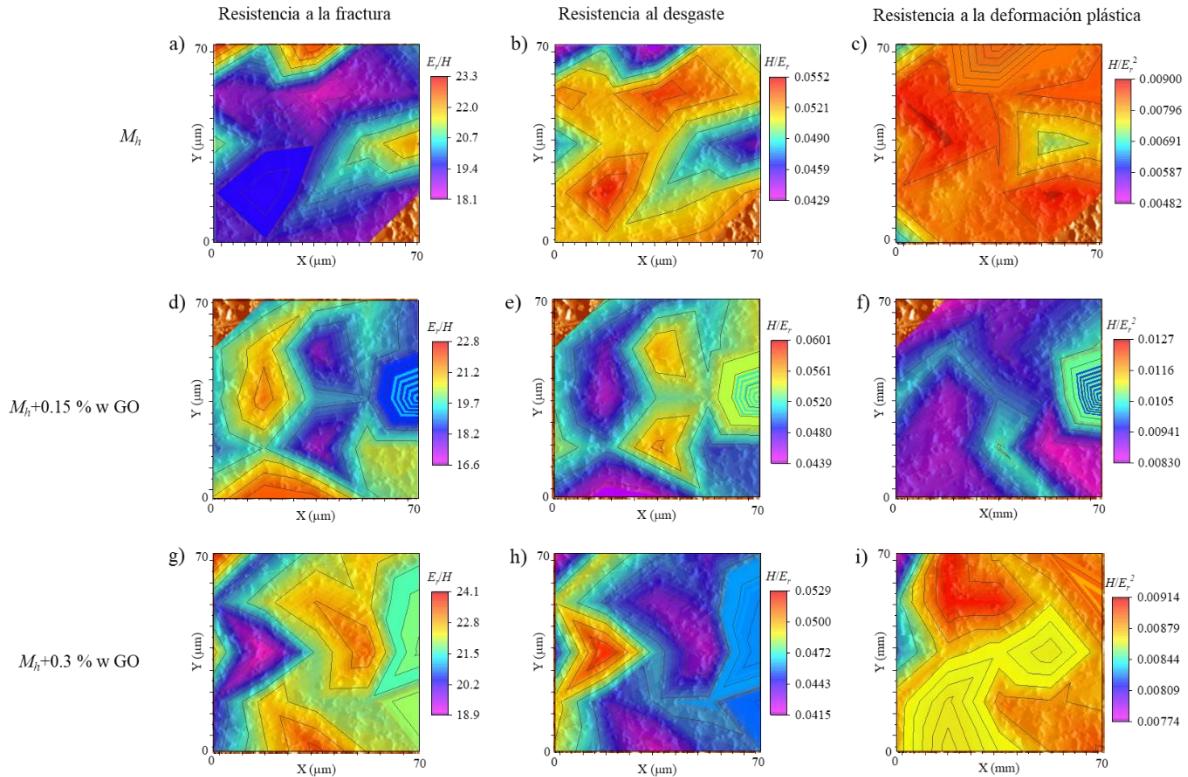


Ilustración 4-47 Mapeo de la resistencia a la fractura, al desgaste y a la deformación plástica, donde a-c) corresponden a la muestra M_h , d-f) a la muestra $M_h+0.15\% w$ GO, y g-i) para la muestra $M_h+0.3\% w$ GO, respectivamente.

Finalmente, se realizó el mapeo del índice de plasticidad, ψ , la carga necesaria para iniciar la deformación plástica (F_y) y el creep (C_r) permitiendo identificar áreas con las variaciones en su desempeño mecánico, donde para el caso de la muestra M_h , al ver el mapa de ψ , se pueden ver cambios abruptos en los mínimos y los máximos, lo cual provoca diferencia marcadas en cuanto a recuperación elástica y por ende producir defectos superficiales en los límites donde se presentan

esos cambios. Además, en el mapa de F_y , se pueden ver diferencias entre los mínimos y máximos, las cuales están mayormente influenciadas por la resistencia a la deformación plástica del material. En cuanto al C_r , se presentó mayor variación en la profundidad de penetración alcanzada en función del tiempo en las zonas donde la muestra mostró menor recuperación elástica, ver Ilustración 4-47a-c.

Para el caso de la muestra $M_h+0.15\% w$ GO, se realizó el mapeo del ψ , donde fue posible ver que hubo una reducción en el intervalo de la escala de colores y diferencias graduales entre los mínimos y los máximos, lo cual indica una mejora en la recuperación elástica del material (Shokrieh, et al., 2013). Además, en el mapa de F_y , se pueden ver diferencias equilibradas entre los mínimos y máximos, las cuales están mayormente influenciadas por la resistencia a la deformación plástica del material. En cuanto al C_r , se presentó menor variación en la profundidad de penetración alcanzada en función del tiempo, lo cual concuerda con el comportamiento de recuperación elástica de la muestra. No obstante, se produjeron diferencias en el comportamiento de la $M_h+0.3\% w$ GO, donde de acuerdo con el mapeo del ψ , fue posible ver que tiene mayor área con valores máximos, lo cual indicaría un decremento en la recuperación elástica del material (Shokrieh, et al., 2013), en comparación a la muestra con 15 % del GO. Además, en el mapa de F_y , se puede ver una disminución en la carga necesaria para iniciar la deformación plástica, lo cual está asociado a la resistencia a la deformación plástica que se presentó. En cuanto al C_r , se presentó un comportamiento similar a la variación en la profundidad de penetración alcanzada en función del tiempo a el caso del material híbrido con 0.15% de GO, lo cual es indicativo de que el grado de curado de los híbrido con material de reforzamiento e mayor que para el caso del híbrido sin reforzante, ver Ilustración 4-48g-i.

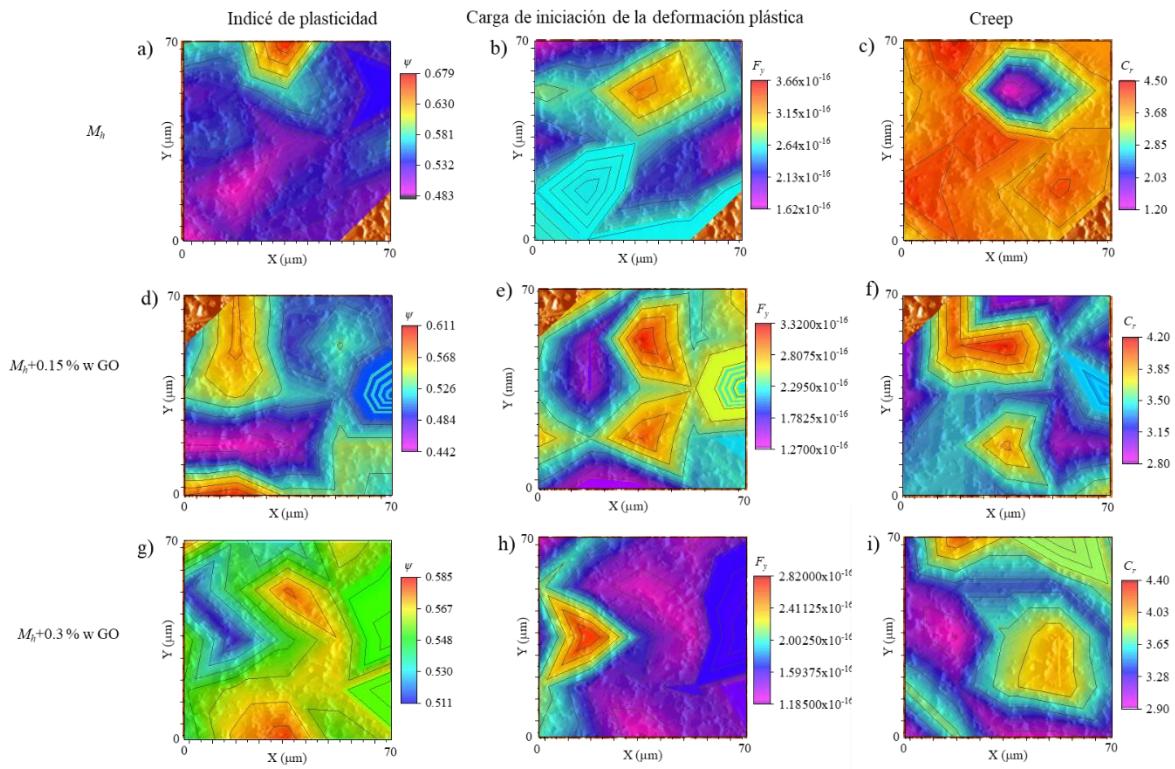


Ilustración 4-48 Mapeo del índice de plasticidad, carga de iniciación de la deformación plástica y creep, donde a-c) corresponden a la muestra M_h , d-f) a la muestra $M_h + 0.15\% \text{ w GO}$, y g-i) para la muestra $M_h + 0.3\% \text{ w GO}$, respectivamente.

4.2.7 Comparativa de desempeño estructural mediante análisis por elemento finito.

Para evaluar a nivel industrial la complejidad del material propuesto en el siguiente trabajo, se utilizó un componente ficticio donde se aplicaron dos tipos de evaluaciones comúnmente utilizadas en la industria aeronáutica y automotriz. La primera, consiste en el análisis modal está basado en la norma ISO 2372, y la segunda, el análisis de choque mecánico basado en el manual ECSS-E-HB-32-25A.

Para evaluar el desempeño mecánico de la resina epoxi y de la resina epoxi reforzada con fibra de vidrio, se utilizaron las propiedades disponibles en la librería de ANSYS Granta. En el caso de la matriz híbrida, tanto con como sin refuerzo de GO, se emplearon los datos obtenidos del análisis mecánico de la muestra tras 15 días de curado, momento en el que no se observa el efecto de la viscoelasticidad. Además, en todos los análisis, se restringieron los seis grados de libertad en los orificios para simular las zonas de fijación a otros componentes. El criterio de aceptación para el análisis modal es tener el primer modo de vibración mayor a 100 Hz para asegurar no alcanzar deformaciones de preocupación antes de lo esperado. Mientras que, para el análisis transitorio o de choque mecánico, el criterio de aceptación es no presentar deformaciones permanentes a una aceleración de 25 veces la gravedad.

Análisis modal

Para analizar el comportamiento los materiales desarrollados en el presente trabajo en alguna potencial aplicación, se deben considerar los siguientes aspectos importantes antes de realizar por ejemplo experimentos de desempeño mecánico. Entonces, la rigidez de la estructura de prueba, de acuerdo con la norma ASTM D638 (plásticos), evidentemente es regida por su geometría y por la rigidez de la muestra, de modo que la vibración del sistema presentará contribuciones tanto de la calidad del maquinado (dimensiones y tolerancias geométricas), como de la reproducibilidad de la síntesis del material con las que se le fabricará. En el caso de una potencial aplicación, como componentes electrónicos para montar en un panel de control o sistemas de navegación en aeronáutica, se considera que el panel en cuestión trabajará con una alta deflexión estática. Para obtener señales de salida que se desean evitar, se produce un movimiento indeseable del panel o estructura, que consiste en una combinación de flexión horizontal y deformación torsional. Este fenómeno puede ser monitoreado mediante sistemas avanzados de medición de vibraciones

(Chiappero, et al., 2014). De modo que estos aspectos limitan el buen funcionamiento de cualquier posible dispositivo electrónico que sea montado en dicha estructura. Por lo tanto, las frecuencias menores a 100 Hz naturales de vibración deben evitarse. Si dentro de la aeronave se presentan dichas frecuencias, entonces la estructura debe disminuir la deformación del panel reduciendo su rigidez (Calvo, 2021). En el presente trabajo se ha realizado una comparación de las frecuencias de resonancia de los posibles modos de vibración que podría presentar una estructura fabricada con los diferentes materiales propuestos, de acuerdo con la respectiva normatividad de vibración.

Las normas aplicables son: MIL-STD-883 Método 2002 para circuitos integrados y MIL-STD-750 Método 2016 para dispositivos semiconductores. Además, para pruebas específicas de vibración en componentes electrónicos de alto y bajo voltaje, se utilizan normas nacionales e internacionales como IEC 60068-2-6, IEC 60068-2-27, VW 80200 y GMW 3172, las cuales garantizan la trazabilidad y reproducibilidad de las pruebas.

El propósito del análisis modal es determinar las frecuencias naturales y el comportamiento vibratorio general del sistema y evaluar si estas frecuencias pueden ser evitadas mediante modificaciones en el material con el que se fabricará el panel potencial.

El problema del análisis modal se resolvió mediante simulación por Elementos Finitos (MEF), utilizando el problema clásico de valores propios, tal como se describe en la literatura introductoria al análisis de vibraciones mecánicas. Asimismo, se utilizó el análisis de respuesta armónica para calcular el comportamiento de la estructura en un rango definido de frecuencias y obtener la amplitud de la vibración en puntos específicos de su superficie. Las amplitudes máximas y mínimas de los modos naturales de vibración se identificaron en el gráfico como frecuencias de resonancia de la estructura, respectivamente. Además, el análisis armónico permitió predecir los espectros vibratorios de la estructura y evaluar otros efectos de las deformaciones forzadas más allá de las primeras tres frecuencias naturales.

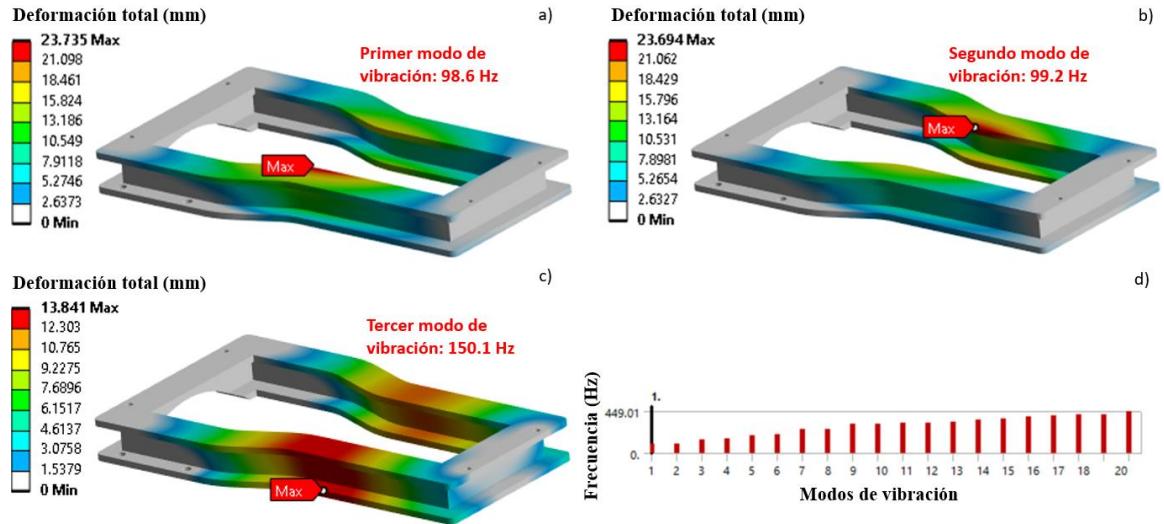


Ilustración 4-49 Análisis modal en componente de resina epoxi, donde a) corresponde a la deformación total del primer modo de vibración, b) a la deformación total del segundo modo de vibración, c) la deformación total del tercer modo de vibración y d) el histograma de modos de vibración vs frecuencia.

El objetivo del presente análisis es evitar que la estructura no presente su primera frecuencia de vibración por debajo de los 100 Hz, ya que los dispositivos electrónicos entran en resonancia alrededor de esta frecuencia natural, en la que son comunes deformaciones considerables, afectando el buen funcionamiento del dispositivo del que formen parte. Por lo tanto, en el presente estudio, se propuso el uso de matrices híbridas con sus respectivos reforzantes para modificar la rigidez de la estructura (ver Ilustración 4-45c); considerando que la frecuencia natural de vibración de un cuerpo (ω) depende de la rigidez (k) y de la masa (m) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (4.8)$$

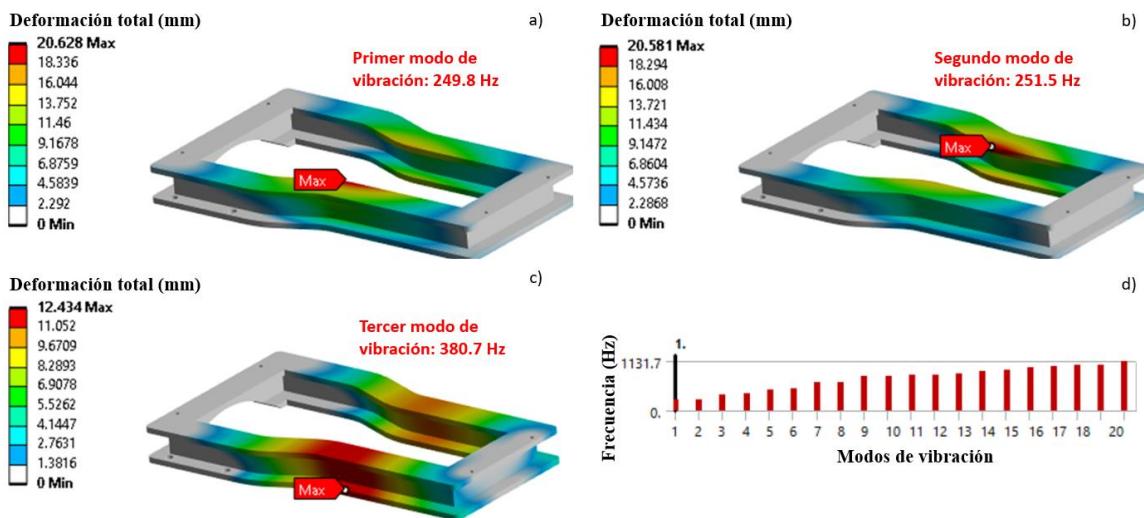


Ilustración 4-50 Análisis modal en componente de M_h , donde a) corresponde a la deformación total del primer modo de vibración, b) a la deformación total del segundo modo de vibración, c) la deformación total del tercer modo de vibración y d) el histograma de modos de vibración vs frecuencia.

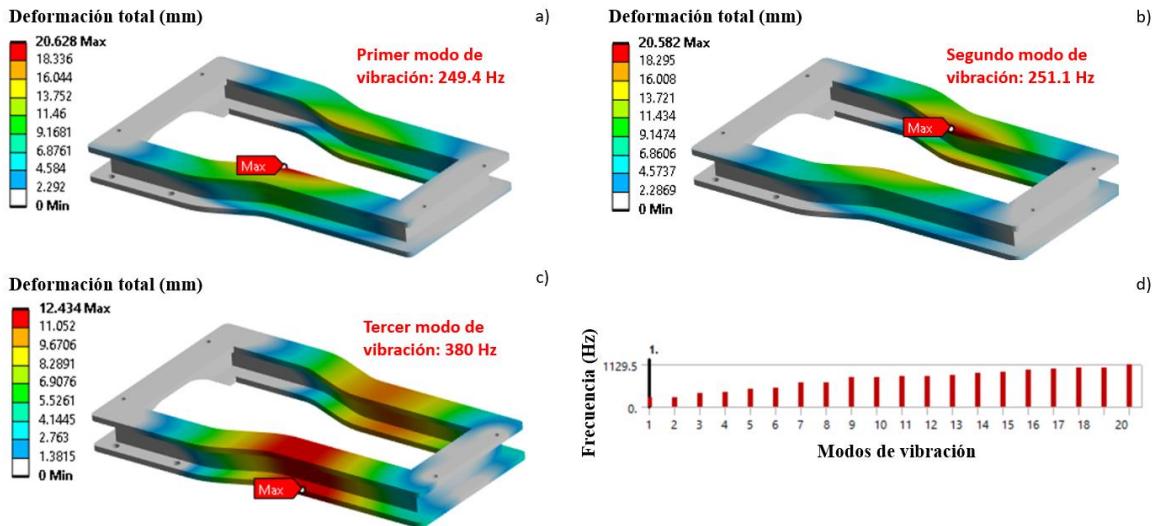


Ilustración 4-51 Análisis modal en componente de $M_h+0.15\% \text{ w GO}$, donde a) corresponde a la deformación total del primer modo de vibración, b) a la deformación total del segundo modo de vibración, c) la deformación total del tercer modo de vibración y d) el histograma de modos de vibración vs frecuencia.

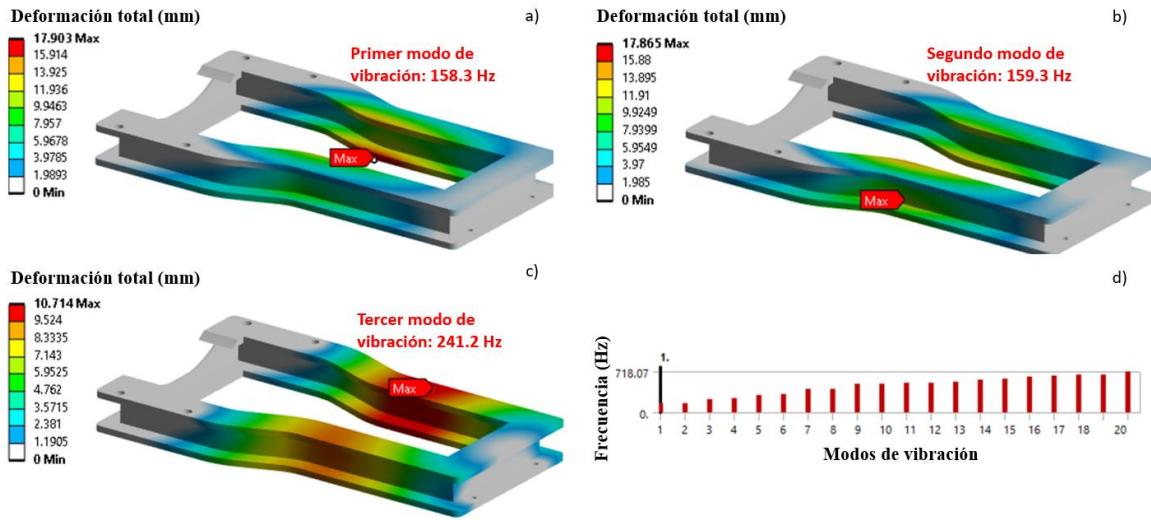


Ilustración 4-52 Análisis modal en componente de resina epoxi con fibra de vidrio, donde a) corresponde a la deformación total del primer modo de vibración, b) a la deformación total del segundo modo de vibración, c) la deformación total del tercer modo de vibración y d) el histograma de modos de vibración vs frecuencia.

Con los resultados obtenidos, se evidenció que, si un material sin refuerzo presenta frecuencias de resonancia indeseables, estas pueden evitarse reforzando el material para cambiar las frecuencias naturales de vibración. Al modificar la rigidez de la matriz, se puede evitar que la estructura fabricada entre en resonancia con el medio circundante, minimizando así las deformaciones considerables en aplicaciones potenciales. Y ambas muestras, M_h y $M_h+0.15\% w$ GO, no mostraron una diferencia considerable entre sus respuestas vibratorias.

Asimismo, la comparación entre la matriz sin refuerzo y la misma matriz con refuerzo de fibra de vidrio mostró que, aunque el refuerzo logró modificar las frecuencias naturales de la estructura, estas se aproximaron más a las frecuencias naturales que se desean evitar.

Por otro lado, también se evaluó el desempeño mecánico en la presente aplicación mediante simulación por Elementos Finitos (MEF) para la prueba de choque mecánico.

Análisis transitorio

El propósito de los ensayos transitorios, de choques mecánicos, es evaluar la confiabilidad de los dispositivos sometidos a choques severos que pueden resultar de fuerzas aplicadas repentinamente o cambios bruscos en el movimiento producidos por un manejo brusco, transporte u operación en el campo.

La forma de onda generada es un pulso de medio seno, con una distorsión inferior a $\pm 20\%$ de la aceleración máxima. El dispositivo está sujeto a 3 pulsos de choque a lo largo de cada eje, tanto en dirección positiva como negativa (18 pulsos en total). El nivel y la duración del pico de pulso (g) se especifican en las condiciones de prueba de los estándares aplicables. La condición de prueba predeterminada para circuitos integrados es la condición de prueba B (nivel máximo de 25 G y duración de pulso de 11 ms). La duración del pulso se mide entre los puntos en los que la aceleración alcanza el 10% de su valor máximo durante el tiempo de subida y el 10% durante el tiempo de caída. Para compensar el pulso de medio seno y asegurar que el desplazamiento final y la velocidad sean cero, se pueden agregar pulsos de compensación antes o después del pulso principal, generando así una forma de onda optimizada.

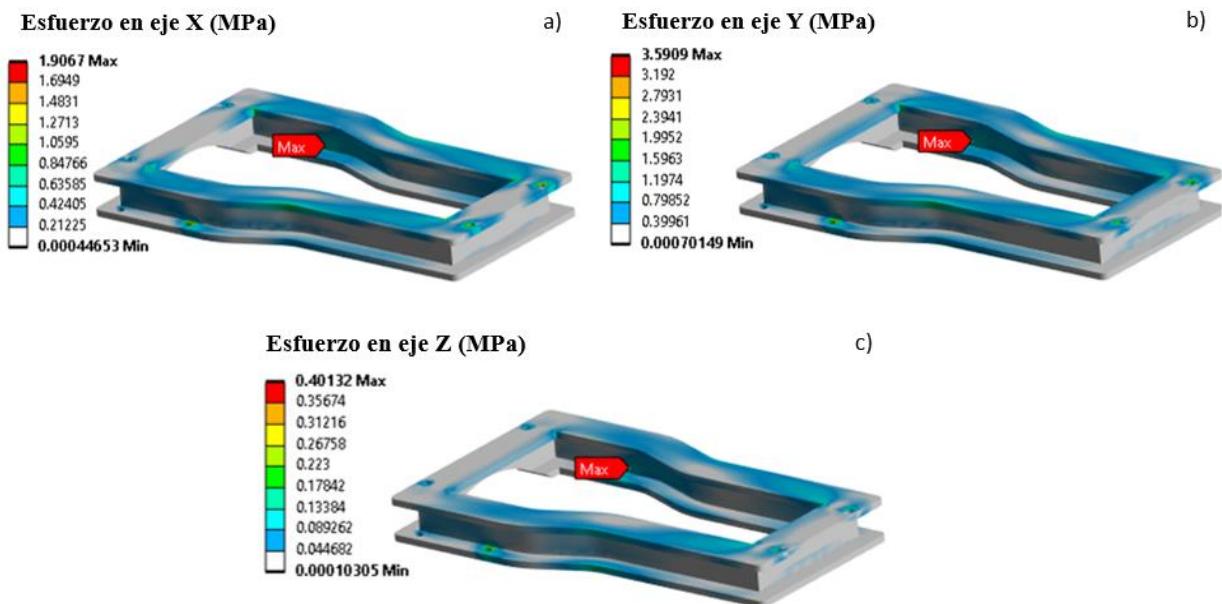


Ilustración 4-53 Análisis de choque mecánico en componente de resina epoxi, donde a) corresponde al esfuerzo en eje X b) al esfuerzo en el eje Y e c) al esfuerzo en el eje Z.

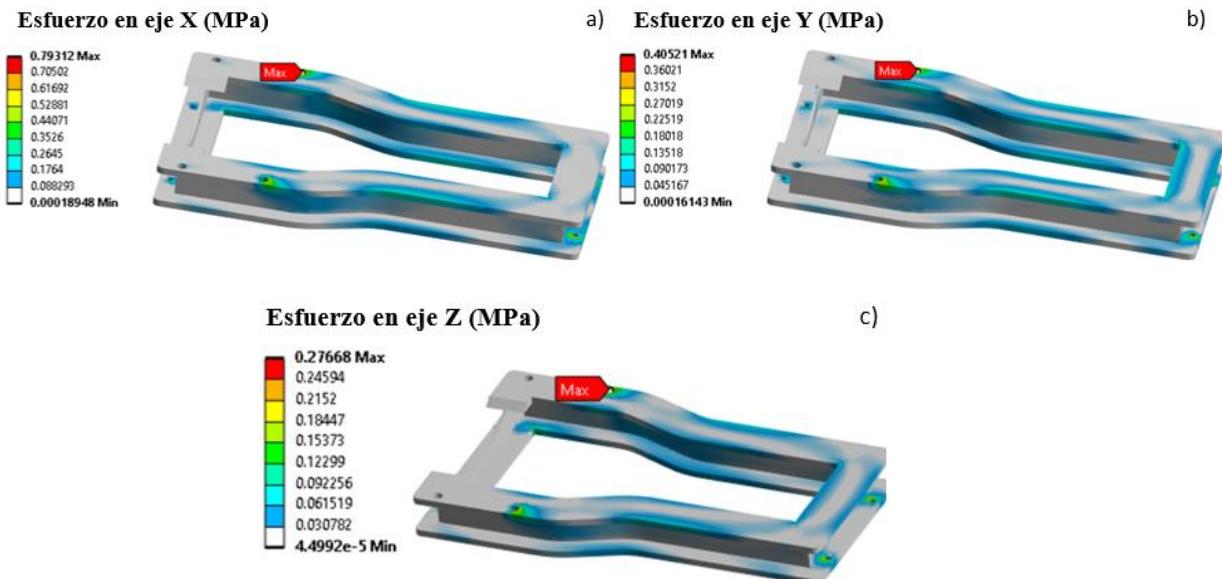


Ilustración 4-54 Análisis de choque mecánico en componente de M_h , donde a) corresponde al esfuerzo en eje X b) al esfuerzo en el eje Y e c) al esfuerzo en el eje Z.

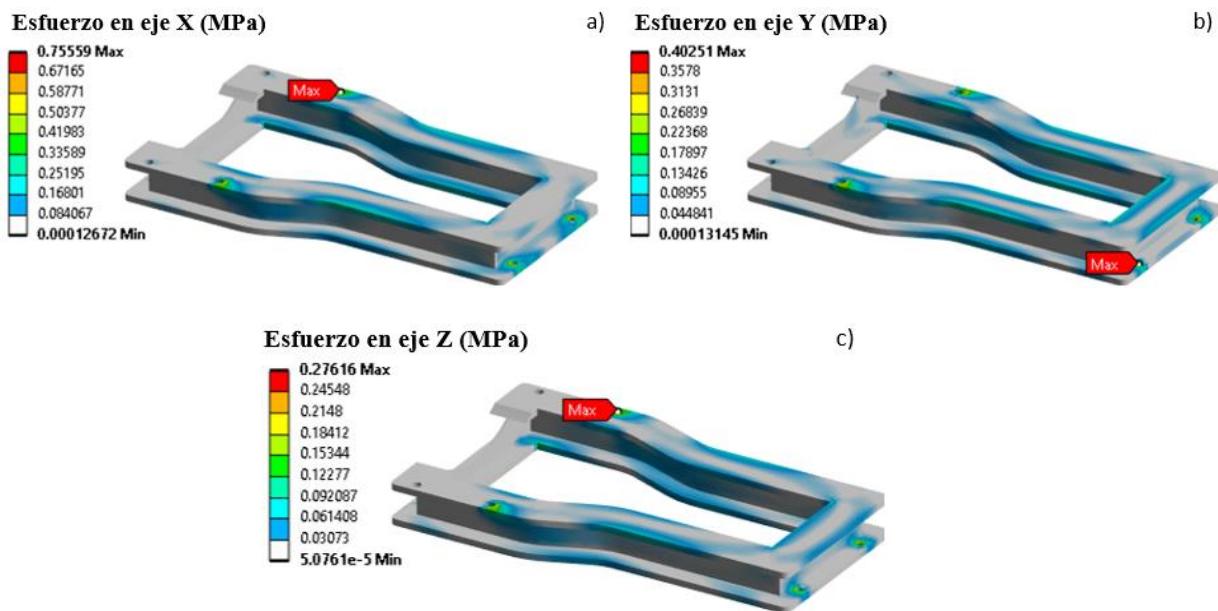


Ilustración 4-55 Análisis de choque mecánico en componente de $M_h+0.15\%$ w GO, donde a) corresponde al esfuerzo en eje X b) al esfuerzo en el eje Y e c) al esfuerzo en el eje Z.

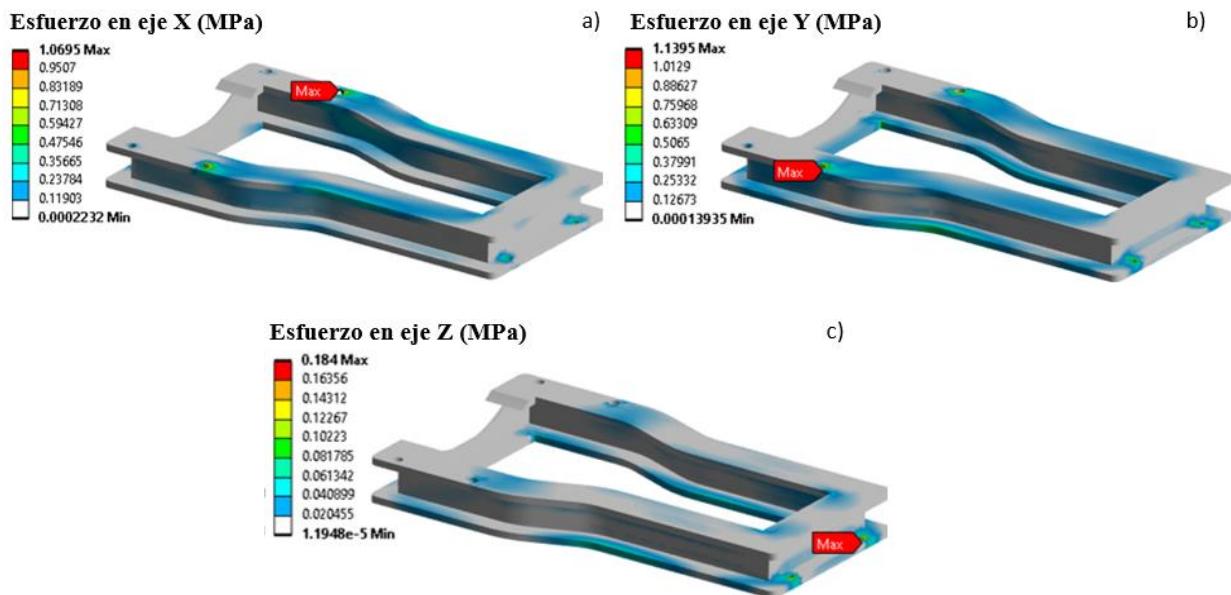


Ilustración 4-56 Análisis de choque mecánico en componente de resina epoxi con fibra de vidrio, donde a) corresponde al esfuerzo en eje X b) al esfuerzo en el eje Y e c) al esfuerzo en el eje Z.

Como conclusión de la última prueba de desempeño virtual de choque mecánico, se pudo corroborar que la disminución de la rigidez de la muestra sin reforzamiento y reforzada con fibra de vidrio, respecto a las muestras M_h y $M_h+0.15\% w$ GO del presente trabajo, obtuvieron valores de esfuerzos menores durante la prueba. Esto significa, que las muestras que se reportan en el presente trabajo, alcanzaron un rango de esfuerzo mayor al someterlas a las mismas condiciones que las demás, por lo que se puede inferir, que las muestras M_h y $M_h+0.15\% w$ GO van a comportarse de manera factible sin llegar a la falla a rangos de esfuerzos más altos, mientras que la muestra en comparación, la matriz sin reforzamiento y la reforzada con fibra de vidrio, pueden garantizar su correcto desempeño pero a niveles de esfuerzo inferiores.

Capítulo 5 Conclusiones

En esta sección se exponen los resultados más relevantes del trabajo relacionados con la obtención de matrices híbridas Orgánico-Inorgánicas reforzadas mecánicamente con GO, y los efectos causados por su incorporación, así como, las diferencias en el desempeño mecánico de las mismas antes y después de la adición de GO mediante nanoindentación.

Conclusión sobre la caracterización estructural del GO

El tamaño lateral y el número de capas del grafito original resultaron tener una influencia principalmente en la distribución del tamaño lateral, el grado de oxidación y sobre todo, en el contenido de grupos funcionales del óxido de grafeno, observados a partir de la caracterización mediante AFM y XPS. Donde el óxido de grafeno con aproximadamente el 35 % del grupo funcional epoxi muestra una excelente estabilidad en su relación atómica C/O y estructural cuando se exponen a la luz. Además, fue posible demostrar que es posible manipular el contenido de funcionalidades de oxígeno a través de diferentes fuentes de luz. Lo cual puede ser de gran utilidad cuando se requiere conservar algunas otras características dimensionales, como el tamaño lateral y el espesor, o producir un cambio en el grado de oxidación, según los requerimientos de su aplicación.

Asimismo, se realizaron con éxito ensayos de nanoindentaciones suspendidas para caracterizar las propiedades mecánicas de las hojuelas de GO utilizadas en el presente trabajo. Se analizaron hojuelas de GO multicapa (<5 capas) mediante nanoindentaciones por AFM cantiléver y Berkovich, para obtener los módulos elásticos y pre-esfuerzos involucrados en las nanoindentaciones suspendidas. En la nanoindentación por AFM cantilever, la hojuela de GO presentó un módulo elástico de aproximadamente $E_s = 240 \text{ GPa}$ ($E^{2D} = 211 \text{ Nm}^{-1}$) y un pre-esfuerzo

de aproximadamente $\sigma = 1.82 \text{ GPa}$ ($\sigma^{2D} = 1.6 \text{ Nm}^{-1}$). Mientras tanto, para la nanoindentación de Berkovich, la hojuela de GO presentó un módulo elástico de aproximadamente $E_s = 370 \text{ GPa}$ ($E^{2D} = 325.6 \text{ Nm}^{-1}$) y un pretensado de aproximadamente $\sigma = 949 \text{ MPa}$ ($\sigma^{2D} = 0.835 \text{ Nm}^{-1}$). Por el contrario, en comparación con la nanoindentación vertical de Berkovich, se evidenció que podrían presentarse algunas complicaciones durante el proceso de nanoindentación con el sistema de AFM, ya que las hojuelas de GO presentaron una condición de estiramiento incompleto para el caso del R_{tip} más pequeño, en comparación a la condición de estiramiento completo para el caso del R_{tip} más grande, a profundidades de penetración similares. Por lo tanto, se concluyó que tal práctica, para llevar a cabo la caracterización mecánica de materiales 2D puede resultar en factores experimentales que afectan significativamente las mediciones de nanoindentación. En este sentido, la rugosidad de la hojuela de GO resultó tener un efecto significativo, por ejemplo, con la rigidez 2D; es decir, cuando una hojuela de GO con mayor rugosidad está en contacto con una punta de indentador más grande la rigidez 2D de la muestra tendrá un incremento considerable. Por lo cual, el resultado obtenido en el presente trabajo mostró una diferencia de aproximadamente $Ss^{2D} = 5.4 \text{ Nm}^{-1}$ entre ambos tipos de pruebas de nanoindentación, asumida para el efecto del tamaño de la nanoindentación.

Además de caracterizarse exhaustivamente las características de las hojuelas de GO, una contribución importante del presente trabajo fue calcular los valores de E_s más representativos durante la nanoindentación suspendida, ya que la iteración de σ así como la de E_s , comúnmente se consideran como parámetros de ajuste libre, pero sin considerar la geometría del indentador o características de la hojuela de GO y el fenómeno de aplanamiento de las arrugas.

Conclusión sobre el efecto del tamaño de indentación

Una condición importante, es la consideración de que el radio de la punta más grande ofrece ventajas experimentales, es decir, evita deformaciones muy localizadas y reduce las demandas de resolución de carga experimental. Los resultados y la información sobre los procedimientos de caracterización aquí analizados proporcionan la información necesaria para mejorar la investigación mecánica de materiales 2D, donde el análisis de la nanoindentación suspendida debe incluir las consideraciones adicionales informadas, es decir, efectos de deslizamiento entre capas, adhesión con la pared lateral del sustrato, así como la modificación de su rugosidad superficial mediante la inducción de arrugas extrínsecas.

Adicionalmente, este trabajo muestra los efectos de adhesión de un arreglo FS para una hojuela de GO de tres capas con un grado de oxidación de 1.8. Donde, la fuerte adherencia para el caso del AFM cantiléver se atribuyó a los efectos mecánico-químicos de la superficie rugosa producidos por los grupos hidroxilo (32%) y epoxi (43%) presentes. En el estudio con punta Berkovich, el aplanamiento de arrugas se relacionó con la pérdida de grupos de oxígeno, donde se observó una disminución en el valor de la relación O/C de 0.6 a 0.5. Los hallazgos de este trabajo contribuyen a desestimar los efectos de adhesión, teniendo un impacto más significativo el tamaño de la punta utilizada en las mediciones. En el caso de AFM, el estudio está muy localizado en un área de la hojuela de óxido de grafeno, mientras que con la punta Berkovich, el área cubierta por la punta es mucho más grande.

Conclusión sobre la distribución del GO en la matriz híbrida

El tiempo de curado óptimo de las muestras, se monitoreó mediante su comportamiento viscoelástico. Para el caso de las muestras hibridas con GO, 15 días después de la fabricación de la muestra se observó menor porcentaje de apilamiento del material al aplicar una indentación, lo que indicó que las cadenas poliméricas tuvieron el máximo entrecruzamiento, bajo las condiciones establecidas en el presente trabajo.

Finalmente, fue evidenciado que las variaciones de las propiedades mecánicas de los materiales híbridos fueron menores en ambas muestras con material reforzante, es decir GO, lo que debe permitir a ambas muestras resistir mayor deformación previamente a su fractura. Sin embargo, el material $M_h+0.15\% w$ GO mostró una heterogeneidad en sus propiedades mecánicas con zonas de menor tamaño, en donde nuevamente al comparar el mapeo de las PMN de las otras dos muestras, es evidente que en la muestra $M_h+0.15\% w$ GO se disminuyó el indeseado comportamiento de distribución ondulante de las variaciones de las propiedades mecánicas, obteniéndose así, una optimización de dicho reforzamiento.

Conclusiones de la potencial aplicación

Mediante análisis estructurales, modal y transitorio, a través de simulación por elemento finito, se validó virtualmente la potencial aplicación del material híbrido con reforzante, en un componente electrónico comúnmente usado en aeronáutica. Mostrando que la adición de un reforzante bidimensional, es capaz de modificar considerablemente la rigidez del híbrido, evitando coincidir con las frecuencias naturales de las partes electrónicas que componen el tablero.

Referencias

- 1 Torrico, R. F., Harb, S. V., Trentin, A., Uvida, M. C., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., & Hammer, P. Structure and properties of epoxy-siloxane-silica nanocomposite coatings for corrosion protection. *Journal of colloid and interface science*, 513 (2018), 617-628.
- 2 Špírková, Milena, et al. "The influence of nanoadditives on surface, permeability and mechanical properties of self-organized organic–inorganic nanocomposite coatings." *Journal of Coatings Technology and Research* 7.2 (2010): 219-228.
- 3 Sanchez, Clément, and François Ribot. "Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry." *New Journal of Chemistry* 18.10 (1994): 1007-1047.
- 4 Saveleva, Mariia S., et al. "Hierarchy of hybrid materials-The place of inorganics-in-organics in it, their composition and applications." *Frontiers in chemistry* 7 (2019): 179.
- 5 Mammeri, Fayna, et al. "Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials." *Journal of materials chemistry* 15.35-36 (2005): 3787-3811.
- 6 Wang, Shuhong, Z. Ahmad, and J. E. Mark. "Polyimide-silica hybrid materials having interfacial bonding through use of a sol-gel technique." *Macromolecular reports* 31.3-4 (1994): 411-419.
- 7 Fischer-Cripps, Anthony C., and D. W. Nicholson. "Nanoindentation. Mechanical engineering series." *Appl. Mech. Rev.* 57.2 (2004): B12-B12.
- 8 Yano, Shoichiro, et al. "Preparation and properties of poly (vinyl acetate/silica-gel microhybrids." *Journal of applied polymer science* 54.2 (1994): 163-176.
- 9 De Ferri, Lavinia, Andrea Lorenzi, and Pier Paolo Lottici. "OctTES/TEOS system for hybrid coatings: real-time monitoring of the hydrolysis and condensation by Raman spectroscopy." *Journal of Raman Spectroscopy* 47.6 (2016): 699-705.
- 10 Innocenzi, Plinio, et al. "Structural characterization of hybrid organic-inorganic materials." *Handbook of sol-gel science and technology* (2005): 1-23.

- 11 Das, S. "Hybrid Organic-Inorganic Materials: Applications in Optics, Electronics, and Energy." *Journal of Material Science and Engineering*, vol. 10, no. 4, 2021a, pp. 123-145.
- 12 Hung, Pui-yan, et al. "Impact response of hybrid carbon/glass fibre reinforced polymer composites designed for engineering applications." *Composites Part B: Engineering* 133 (2018): 86-90.
- 13 Das, S., et al. "Hybrid Organic-Inorganic Materials as a Substitute for Aluminum in Aeronautical Structural Applications: A Review." *Journal of Material Science and Engineering*, vol. 10, no. 4, 2021b, pp. 123-145.
- 14 Schwierz, Frank. "Graphene transistors." *Nature nanotechnology* 5.7 (2010): 487-496.
- 15 Malak, A., et al. "Hybrid materials for supercapacitor application." *Journal of Solid State Electrochemistry* 14 (2010): 811-816.
- 16 Hou, Weixin, et al. "Recent advances and future perspectives for graphene oxide reinforced epoxy resins." *Materials Today Communications* 23 (2020): 100883.
- 17 Dhas, J. Edwin Raja, and M. Arun. "A review on development of hybrid composites for aerospace applications." *Materials Today: Proceedings* 64 (2022): 267-273.
- 18 Vagharia, Bhavik, and Nikunj Rachchh. "Evaluation of physical and mechanical properties of woven bamboo glass polyester hybrid composite material." *Materials Today: Proceedings* 5.2 (2018): 7930-7936.
- 19 Wazalwar, Radhika, Megha Sahu, and Ashok M. Raichur. "Mechanical properties of aerospace epoxy composites reinforced with 2D nano-fillers: current status and road to industrialization." *Nanoscale Advances* 3.10 (2021): 2741-2776.
- 20 Ray, Sekhar. Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials. William Andrew, 2015.
- 21 Betancur-Lopera, A. F., et al. "Role of low-dimensional carbon nanostructures in hybrid material as anticorrosive coating." *Progress in Organic Coatings* 163 (2022): 106682.

- 22 Zhu, Yanwu, et al. "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications." *Advanced materials* 22.35 (2010): 3906-3924.
- 23 Kovtun, Alessandro, et al. "Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy." *Carbon* 143 (2019): 268-275.
- 24 Segovia, E. Alejandra Huitrón, et al. "Indentation size effects in graphene oxide under suspended nanoindentation." *Mechanics of Materials* 158 (2021): 103875.
- 25 Lee, Hyukjae, et al. "Characterization of carbon nanotube/nanofiber-reinforced polymer composites using an instrumented indentation technique." *Composites Part B: Engineering* 38.1 (2007): 58-65.
- 26 Sánchez, M., Rams, J., Campo, M., Jiménez-Suárez, A., & Ureña, A. (2011). Characterization of carbon nanofiber/epoxy nanocomposites by the nanoindentation technique. *Composites Part B: Engineering*, 42(4), 638-644.
- 27 Razaq, Aamir, et al. "Review on graphene-, graphene oxide-, reduced graphene oxide-based flexible composites: From fabrication to applications." *Materials* 15.3 (2022): 1012
- 28 Yu, Huitao, et al. "High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method." *Scientific reports* 6.1 (2016): 1-7.
- 29 Kullyakool, Saifon, et al. "Highly exfoliated graphene oxide with enhanced carbonyl content and facile amine functionalization for biomedical applications." *ACS Applied Nano Materials* 3.7 (2020): 7260-7269.
- 30 Sujiono, Eko Hadi, et al. "Graphene oxide based coconut shell waste: synthesis by modified Hummers method and characterization." *Heliyon* 6.8 (2020): e04568.
- 31 Guerrero-Contreras, Jesus, and Felipe Caballero-Briones. "Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method." *Materials Chemistry and Physics* 153 (2015): 209-220.

- 32 Kong, Wei, et al. "Path towards graphene commercialization from lab to market." *Nature nanotechnology* 14.10 (2019): 927-938.
- 33 Khan, Zaheen U., et al. "A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques." *Journal of plastic film & sheeting* 32.4 (2016): 336-379.
- 34 Hofmann, Ulrich, and Rudolf Holst. "Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd." *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 72.4 (1939): 754-771.
- 35 Ruess, G. "Über das graphitoxyhydroxyd (graphitoxyd)." *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* 76.3 (1947): 381-417.
- 36 Scholz, W., and H. P. Boehm. "Graphite oxide. 6. Structure of graphite oxide." *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* 369.3-6 (1969): 327.
- 37 Nakajima, T., A. Mabuchi, and R. Hagiwara. "A new structure model of graphite oxide." *Carbon* 26.3 (1988): 357-361.
- 38 Lerf, Anton, et al. "Structure of graphite oxide revisited." *The Journal of Physical Chemistry B* 102.23 (1998): 4477-4482.
- 39 Szabó, Tamás, et al. "Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides." *Chemistry of materials* 18.11 (2006): 2740-2749.
- 40 Chua, Chun Kiang, and Martin Pumera. "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint." *Chemical Society Reviews* 43.1 (2014): 291-312.
- 41 Erickson, Kris, et al. "Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide." *Advanced materials* 22.40 (2010): 4467-4472.
- 42 Brodie, Benjamin Collins. "XIII. On the atomic weight of graphite." *Philosophical transactions of the Royal Society of London* 149 (1859): 249-259.

- 43 Staudenmaier, L. "Method for the preparation of graphitic acid." *Ber Dtsch Chem Ges* 31 (1898): 1481-1487.
- 44 Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.
- 45 Dreyer, Daniel R., et al. "The chemistry of graphene oxide." *Chemical society reviews* 39.1 (2010): 228-240.
- 46 Zhao, Jijun, Lizhao Liu, and Fen Li. *Graphene oxide: physics and applications*. Vol. 1. London, UK:: Springer, 2015.
- 47 Chen, Haiqun, et al. "Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper." *Advanced Materials* 20.18 (2008): 3557-3561.
- 48 Chen, Chengmeng, et al. "Self-assembled free-standing graphite oxide membrane." *Advanced materials* 21.29 (2009): 3007-3011.
- 49 Dikin, Dmitriy A., et al. "Preparation and characterization of graphene oxide paper." *Nature* 448.7152 (2007): 457-460.
- 50 Robinson, Jeremy T., et al. "Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices." *Nano letters* 8.10 (2008): 3441-3445.
- 51 Suk, J. W., Piner, R. D., An, J., & Ruoff, R. S. (2010). Mechanical properties of monolayer graphene oxide. *ACS nano*, 4(11), 6557-6564.
- 52 Gómez-Navarro, Cristina, Marko Burghard, and Klaus Kern. "Elastic properties of chemically derived single graphene sheets." *Nano letters* 8.7 (2008): 2045-2049.
- 53 Zheng, Qingbin, et al. "Effects of functional groups on the mechanical and wrinkling properties of graphene sheets." *Carbon* 48.15 (2010): 4315-4322.
- 54 Liu, Lizhao, et al. "Mechanical properties of graphene oxides." *Nanoscale* 4.19 (2012): 5910-5916.

- 55 Niu, Tianxiao, Guoxin Cao, and Chunyang Xiong. "Fracture behavior of graphene mounted on stretchable substrate." *Carbon* 109 (2016): 852-859.
- 56 Chen, Shaohua, Lei Liu, and Tzuchiang Wang. "Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating–substrate combinations." *Surface and Coatings Technology* 191.1 (2005): 25-32.
- 57 Cao, C., Daly, M., Singh, C. V., Sun, Y., & Filleter, T. (2015). High strength measurement of monolayer graphene oxide. *Carbon*, 81, 497-504.
- 58 Cao, G., & Gao, H. (2019). Mechanical properties characterization of two-dimensional materials via nanoindentation experiments. *Progress in Materials Science*, 103, 558-595.
- 59 Ruiz-Vargas, C. S., Zhuang, H. L., Huang, P. Y., Van Der Zande, A. M., Garg, S., McEuen, P. L., ... & Park, J. (2011). Softened elastic response and unzipping in chemical vapor deposition graphene membranes. *Nano letters*, 11(6), 2259-2263.
- 60 Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385-388.
- 61 Fischer-Cripps, A. C. (2011). Contact mechanics. In *Nanoindentation* (pp. 1-19). Springer, New York, NY.
- 62 Potts, Jeffrey R., et al. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* 52.1 (2011): 5-25.
- 63 Chae, Hee K., et al. "A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals." *Nature* 427.6974 (2004): 523-527.
- 64 Stankovich, Sasha, et al. "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide." *carbon* 45.7 (2007): 1558-1565.
- 65 Wan, Chaoying, and Biqiong Chen. "Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites." *Journal of Materials Chemistry* 22.8 (2012): 3637-3646.
- 66 Valles, Cristina, et al. "The effect of flake diameter on the reinforcement of few-layer graphene–PMMA composites." *Composites Science and Technology* 111 (2015): 17-22.

- 67 Vallés, Cristina, et al. "Effect of the C/O ratio in graphene oxide materials on the reinforcement of epoxy-based nanocomposites." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 54.2 (2016): 281-291.
- 68 Yang, Huafeng, et al. "Convenient preparation of tunably loaded chemically converted graphene oxide/epoxy resin nanocomposites from graphene oxide sheets through two-phase extraction." *Journal of Materials Chemistry* 19.46 (2009): 8856-8860.
- 69 Bansal, Suneev Anil, et al. "Improved mechanical performance of bisphenol-A graphene-oxide nano-composites." *Journal of Composite Materials* 52.16 (2018): 2179-2188.
- 70 Férey, Gérard. "Hybrid porous solids: past, present, future." *Chemical Society Reviews* 37.1 (2008): 191-214.
- 71 Van Der Voort, Pascal, et al. "Ordered mesoporous materials at the beginning of the third millennium: new strategies to create hybrid and non-siliceous variants." *Physical Chemistry Chemical Physics* 10.3 (2008): 347-360.
- 72 Sanchez, Clément, et al. "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites." *Journal of Materials Chemistry* 15.35-36 (2005): 3559-3592.
- 73 Ibeh, Christopher C. *Thermoplastic materials: properties, manufacturing methods, and applications*. CRC Press, 2011.
- 74 Merhari, Lhadi, ed. *Hybrid nanocomposites for nanotechnology*. New York, NY, USA:: Springer US, 2009.
- 75 Bakhshandeh, Ehsan, et al. "Anti-corrosion hybrid coatings based on epoxy-silica nano-composites: Toward relationship between the morphology and EIS data." *Progress in Organic Coatings* 77.7 (2014): 1169-1183.
- 76 Pomyrko, Sergii, et al. "Epoxy-silica hybrids by nonaqueous sol-gel process." *Polymer* 54.23 (2013): 6271-6282.

- 77 Sanchez, Clément, et al. "Designed hybrid organic–inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks." *Chemistry of Materials* 13.10 (2001): 3061-3083.
- 78 Corriu, Robert JP, Ahmad Mehdi, and Catherine Reyé. "Molecular chemistry and nanosciences: on the way to interactive materials." *Journal of Materials Chemistry* 15.40 (2005): 4285-4294.
- 79 Lindner, Ekkehard, et al. "Supported organometallic complexes. 5. Polysiloxane-bound ether-phosphines and ruthenium complexes. A characterization by solid-state NMR spectroscopy and catalysis." *Journal of the American Chemical Society* 116.1 (1994): 348-361.
- 80 Wen, Jianye, and James E. Mark. "Sol-gel preparation of composites of poly(dimethylsiloxane) with SiO₂ and SiO₂/TiO₂, and their mechanical properties." *Polymer journal* 27.5 (1995): 492-502.
- 81 Wen, Jianye, and James E. Mark. "Synthesis, structure, and properties of poly(dimethylsiloxane) networks reinforced by in situ-precipitated silica-titania, silica-zirconia, and silica-alumina mixed oxides." *Journal of applied polymer science* 58.7 (1995): 1135-1145.
- 82 Musto, Pellegrino, et al. "Toughness enhancement of polyimides by in situ generation of silica particles." *Polymer* 45.12 (2004): 4265-4274.
- 83 Karger-Kocsis, József, Tibor Czigány, and Eric J. Moskala. "Thickness dependence of work of fracture parameters of an amorphous copolyester." *Polymer* 38.18 (1997): 4587-4593.
- 84 Guadagno, Liberata, et al. "Development of epoxy mixtures for application in aeronautics and aerospace." *Rsc Advances* 4.30 (2014): 15474-15488.
- 85 Zotti, Aldobenedetto, et al. Thermal and Mechanical Characterization of an Aeronautical Graded Epoxy Resin Loaded with Hybrid Nanoparticles *Nanomaterials* 10.7 (2020): 1388.
- 86 Ashori, A., H. Nguyen, and W. Zatar. "Hybrid polymer composites for structural applications. Hybrid Polymer Composite Materials." (2017): 39.

- 87 Andrés Benavente, María Gema. Optimización de la estructura de un fuselaje de avión con distintos materiales CFRP. BS thesis. 2019.
- 88 CGAIVAO. curriculumnacional. Obtenido de Recursos Educativos (16 de junio de 2021).:
https://www.curriculumnacional.cl/portal/Curso/Tecnico-Profesional/3-Medio-TP/215790:Estructuras-Principales-del-Avion#descargas_recurso
- 89 Albareda, F. In: , et al. (2011). Graphite. Encyclopedia of Astrobiology. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 685–686.
- 90 In: Gooch, J.W. (eds.) (2007). Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA). Encyclopedic Dictionary of Polymers. Springer, New York, NY.
- 91 Dearing, A. W., & Reid, E. E. (1928). Alkyl Orthosilicates1. Journal of the American Chemical Society, 50(11), 3058-3062.
- 92 Brostow, W., Goodman, S. H., & Wahrmund, J. (2014). Epoxies. Handbook of Thermoset Plastics, 191–252.
- 93 Menéndez, R., & Blanco, C 2014, El Grafeno, Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, ES.
- 94 Dimiev, A. M., & Tour, J. M. (2014). Mechanism of graphene oxide formation. ACS nano, 8(3), 3060-3068.
- 95 Bychko, I., Abakumov, A., Didenko, O., Chen, M., Tang, J., & Strizhak, P. (2022). Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 164, 110614.
- 96 Hansora, D. P., Shimpi, N. G., & Mishra, S. (2015). Graphite to graphene via graphene oxide: an overview on synthesis, properties, and applications. Jom, 67(12), 2855-2868.
- 97 Dimiev, A. M., Alemany, L. B., & Tour, J. M. (2013). Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. ACS nano, 7(1), 576-588.

- 98 Betancur, A. F., A. García, and F. R. Pérez. "Thermal stability and chemical analysis of hybrid materials reinforced with graphene oxide." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 1219. No. 1. IOP Publishing, 2019.
- 99 Holzwarth, U., & Gibson, N. (2011). The Scherrer equation versus the'Debye-Scherrer equation'. *Nature nanotechnology*, 6(9), 534-534.
- 100 Zaaba, N. I., Foo, K. L., Hashim, U., Tan, S. J., Liu, W. W., & Voon, C. H. (2017). Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence. *Procedia engineering*, 184, 469-477.
- 101 Saikia, B. K., Boruah, R. K., & Gogoi, P. K. (2009). A X-ray diffraction analysis on graphene layers of Assam coal. *Journal of chemical sciences*, 121(1), 103-106.
- 102 Horcas, Ignacio, et al. "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology." *Review of scientific instruments* 78.1 (2007): 013705.
- 103 Torrejón Magdaleno, Daniel. Estudio de la adhesión en la rugosidad del aluminio. BS thesis. 2013.
- 104 Duparre, Angela, et al. "Surface characterization techniques for determining the root-mean-square roughness and power spectral densities of optical components." *Applied optics* 41.1 (2002): 154-171.
- 105 Nanosurf, A. G. "Operating Instructions easyScan 2 AFM Version 1.6." Liestal/Schweiz: Nanosurf AG (2007).
- 106 Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of materials research*, 19(1), 3-20.
- 107 Bei, H., George, E. P., Hay, J. L., & Pharr, G. M. (2005). Influence of indenter tip geometry on elastic deformation during nanoindentation. *Physical review letters*, 95(4), 045501.

- 108 Flores, A. (2017). Indentation in polymers. *Journal of Materials Education* 2017, 39, 173-191.
- 109 Leyland, A., and A. Matthews. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear* 246.1-2 (2000): 1-11.
- 110 Ma, Yanjun, et al. "Preparation and tribological behaviors of a novel organic-inorganic hybrid resin bonded solid lubricating coating cured by ultraviolet radiation." *Progress in Organic Coatings* 127 (2019): 348-358.
- 111 Cholake, S. T., M. R. Mada, and R. Kumar. Comparative nanoindentation creep study of ductile metal, ductile polymer and polymer-fly ash composite. *Ann Mater Sci Eng* 2.2 (2015):1-6.
- 112 Tsui, T. Y., et al. "Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks." *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 383 (1995).
- 113 Tabor, David. *The hardness of metals*. Oxford university press, 2000.
- 114 Briscoe, B. J., L. Fiori, and E. Pelillo. "Nano-indentation of polymeric surfaces." *Journal of Physics D: Applied Physics* 31.19 (1998): 2395.
- 115 Gao, Shuai, et al. "Effects of different pH-values on the nanomechanical surface properties of PEEK and CFR-PEEK compared to dental resin-based materials." *Materials* 8.8 (2015): 4751-4767.
- 116 Shokrieh, M. M., et al. "Nanoindentation and nanoscratch investigations on graphene-based nanocomposites." *Polymer Testing* 32.1 (2013): 45-51.
- 117 Sorzia, Andrea. "Modelling of creep and stress relaxation test of a polypropylene microfibre by using fraction-exponential kernel." *Modelling and simulation in Engineering* 2016 (2016).
- 118 Wu, Ziheng, et al. "The effect of holding time on nanoindentation measurements of creep in bone." *Journal of biomechanics* 44.6 (2011): 1066-1072.
- 119 Chernogorova, O. P., E. I. Drozdova, and I. N. Lukina. "Indentation creep of superelastic hard carbon." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 1431. No. 1. IOP Publishing, 2020.

- 120 Jing, Lanru, and Ove Stephansson. "Explicit discrete element method for block systems—the distinct element method." *Developments in Geotechnical Engineering*. Vol. 85. Elsevier, 2007. 235-316.
- 121 Renka, Robert J. "Interpolation of data on the surface of a sphere." *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)* 10.4 (1984): 417-436.
- 122 Yuan, F. "Automatic drawing of equal quantity curve." *Computer Aided Engineering* 3 (1998).
- 123 Martínez-Orozco, R. D., Rosu, H. C., Lee, S. W., & Rodríguez-González, V. (2013). Understanding the adsorptive and photoactivity properties of Ag-graphene oxide nanocomposites. *Journal of hazardous materials*, 263, 52-60.
- 124 Liao, Yangchao, Zhaofan Li, and Wenjie Xia. "Size-dependent structural behaviors of crumpled graphene sheets." *Carbon* 174 (2021): 148-157.
- 125 Farivar, Farzaneh, et al. "Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against "Fake graphene" materials." *Carbon* 179 (2021a): 505-513.
- 126 Farivar, Farzaneh, et al. "Thermogravimetric analysis (TGA) of graphene materials: effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters." *C* 7.2 (2021b): 41.
- 127 Garg, Mayank, et al. "Different Types and Intense Classification of 2D Materials." *Advanced Applications of 2D Nanostructures*. Springer, Singapore, 2021. 11-28.
- 128 Qiao, Q., Liu, C., Gao, W., & Huang, L. (2019). Graphene oxide model with desirable structural and chemical properties. *Carbon*, 143, 566-577.
- 129 Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P., & Hamilton, J. (2011). Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution *in situ* X-ray-based spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(34), 17009-17019.
- 130 Fasolino, A., Los, J.H., Katsnelson, M.I., 2007. Intrinsic ripples in graphene. *Nat. Mater.* 6, 858–861.

- 131 Shen, X., Lin, X., Yousefi, N., Jia, J., Kim, J.-K., 2014. Wrinkling in graphene sheets and graphene oxide papers. *Carbon* 66, 84–92.
- 132 Sampathkumar, K., Androulidakis, C., Koukaras, E. N., Rahova, J., Drogowska, K., Kalbac, M. & Frank, O. (2019). *Carbon*, 146, 772-778.
- 133 D.C. Marcano, D. Kosynkin, J. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 4806–4814.
- 134 Wei, X., Mao, L., Soler-Crespo, R. A., Paci, J. T., Huang, J., Nguyen, S. T., & Espinosa, H. D. (2015). Plasticity and Ductility in Graphene Oxide Through a Mechanochemically Induced Damage Tolerance Mechanism. *Nature Communications*, 6.
- 135 D Torres-Torres et al 2010 Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 18 075006DOI 10.1088/0965-0393/18/7/075006.
- 136 Bykov, V. A., et al. "Defining the parameters of a cantilever tip AFM by reference structure." *Ultramicroscopy* 96.2 (2003): 175-180.
- 137 Allahbakhsh, Ahmad, Farhad Sharif, and Saeedeh Mazinani. "The influence of oxygen-containing functional groups on the surface behavior and roughness characteristics of graphene oxide." *Nano* 8.04 (2013): 1350045.
- 138 Woźniak, M. J., et al. "Application of phase imaging and force modulation mode for description of dispersion of carbon nanotubes in polyol matrix." *Materials Science-Poland* 26.1 (2008): 103-106.
- 139 Wang, Shiren, et al. "Wettability and surface free energy of graphene films." *Langmuir* 25.18 (2009): 11078-11081.
- 140 Kozbial, Andrew, et al. "Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements." *Langmuir* 30.28 (2014): 8598-8606.
- 141 Gupta, Bhavana, et al. "Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication." *Scientific reports* 7.1 (2017): 1-14.

- 142 Yang, Hongmei, Jiu-Sheng Li, and Xiangqiong Zeng. "Correlation between molecular structure and interfacial properties of edge or basal plane modified graphene oxide." *ACS Applied Nano Materials* 1.6 (2018): 2763-2773.
- 143 Dai, Jinfeng, et al. "Study on the surface energies and dispersibility of graphene oxide and its derivatives." *Journal of Materials Science* 50.11 (2015): 3895-3907.
- 144 Segovia, E. Alejandra Huitrón, D. Torres-Torres, and A. Garcia-Garcia. "Adhesion effects on free-standing indentations for graphene oxide." *Diamond and Related Materials* 136 (2023): 109926.
- 145 Budrikis, Zoe, and Stefano Zapperi. "Temperature-dependent adhesion of graphene suspended on a trench." *Nano letters* 16.1 (2016): 387-391.
- 146 Yildiz, Gulsah, Majbritt Bolton-Warberg, and Firas Awaja. "Graphene and graphene oxide for bio-sensing: General properties and the effects of graphene ripples." *Acta Biomaterialia* 131 (2021): 62-79.
- 147 Han, Jihoon, et al. "Effect of interlayer sliding on the estimation of elastic modulus of multilayer graphene in nanoindentation simulation." *EPL (Europhysics Letters)* 114.6 (2016): 68001.
- 148 Felts, Jonathan R., et al. "Direct mechanochemical cleavage of functional groups from graphene." *Nature communications* 6.1 (2015): 1-7.
- 149 Díez-Pascual, Ana M., et al. "Nanoindentation in polymer nanocomposites." *Progress in Materials Science* 67 (2015): 1-94.
- 150 Engqvist, Håkan, and Urban Wiklund. "Mapping of mechanical properties of WC–Co using nanoindentation." *Tribology Letters* 8.2 (2000): 147-152.
- 151 Cuy, Janet L., et al. "Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel." *Archives of oral biology* 47.4 (2002): 281-291.

- 152 Balooch, G., et al. "Evaluation of a new modulus mapping technique to investigate microstructural features of human teeth." *Journal of biomechanics* 37.8 (2004): 1223-1232.
- 153 Acocella, Maria Rosaria, et al. "Graphene oxide as a catalyst for ring opening reactions in amine crosslinking of epoxy resins." *RSC advances* 6.28 (2016): 23858-23865.
- 154 Bao, Chenlu, et al. "In situ preparation of functionalized graphene oxide/epoxy nanocomposites with effective reinforcements." *Journal of Materials Chemistry* 21.35 (2011): 13290-13298.
- 155 Chiappero, Guillermo, José Stuardi, and Raúl Ritta. "Técnica de medición de vibraciones torsionales."(2014).
- 156 Calvo Revaliente, David. Estudio de aplicación práctica de estructuras de rigidez variable. BS thesis. Universitat Politècnica de Catalunya, 2021.
- 157 Alaboodi, Abdulaziz S., and Zahid Hussain. "Finite element modeling of nano-indentation technique to characterize thin film coatings." *Journal of King Saud University-Engineering Sciences* 31.1 (2019): 61-69.
- 158 ISO (International Organization for Standardization): Metallic Materials—Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters ISO 14577 (2002).
- 159 Zhi, X., Mao, Y., Yu, Z., Wen, S., Li, Y., Zhang, L. ... & Liu, L. (2015). γ - Aminopropyl triethoxysilane functionalized graphene oxide for composites with high dielectric constant and low dielectric loss. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76, 194-202.

Capítulo 6 Anexos

Anexo 1: análisis de rugosidad de los materiales híbridos

En la Ilustración 6-1 se puede observar la relación del área real para un barrido de $5 \times 5 \mu\text{m}$ respecto a la rugosidad promedio (R_a) donde se puede observar que hay una relación estadísticamente significativa porque el valor P es menor al valor de significancia $\alpha = 0.05$, donde el modelo de regresión lineal explica alrededor del 64.19 % de la variación en el área real de la muestra. Además, existe una correlación positiva de hasta 0.8, lo cual indica que conforme incrementa la R_a , el área real también tiende a incrementar. Finalmente se muestra la gráfica del ajuste del modelo de regresión lineal, con 2 casos aislados de valores elevados de R_a que incrementan alrededor de $0.04 \mu\text{m}^2$ el área real de la superficie. El fenómeno anterior, puede ser responsables de la diferencia de en los valores estimados del módulo de elasticidad, al aplicar el método de análisis de O&M o de esfuerzo-deformación de indentación, sobre todo cuando se utilizan cargas bajas y la influencia de la rugosidad juega un papel importante (Alaboodi y Zahid, 2019).

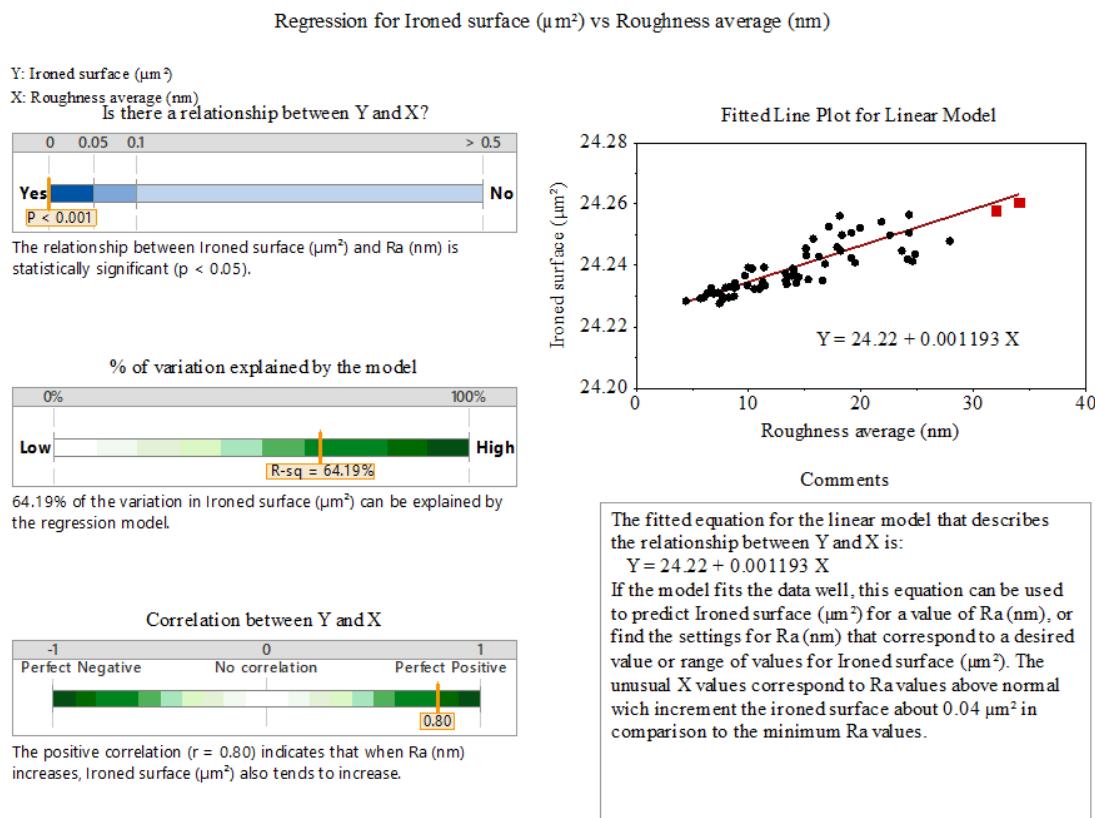


Ilustración 6-1 Análisis de regresión del área real para un barrido de $5 \times 5 \mu\text{m}$ respecto a la rugosidad promedio.

Adicionalmente se llevó a cabo la predicción del área real de la superficie de acuerdo a los grados de rugosidad, N, establecidos por la norma DIN4769 (ver Ilustración 6-2), donde lo ideal es tener una rugosidad N 1, ya que corresponde a una rugosidad baja, de grado espejo, la cual es empleada para análisis por microscopia.

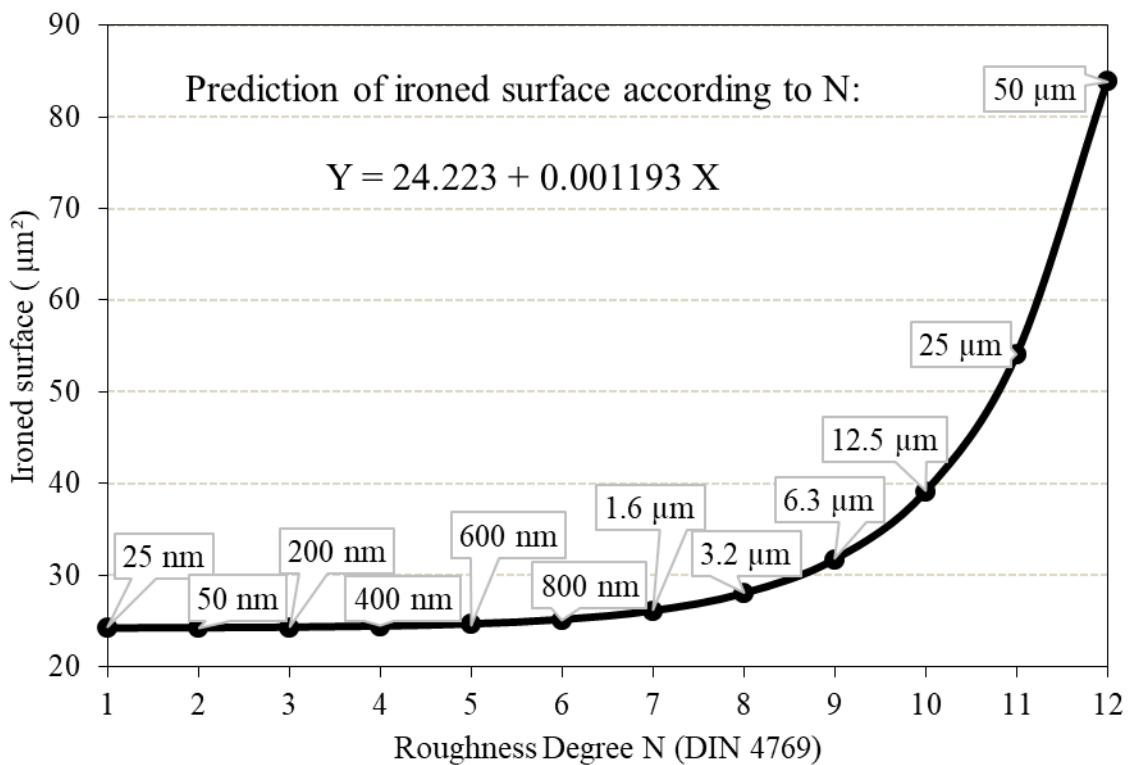


Ilustración 6-2 Predicción del área real de acuerdo al grado de rugosidad.

La rugosidad promedio superficial de las M_h del proyecto, tienen intervalos de confianza del 95 %, rondando entre los 10 nm y 20 nm, donde la media de la R_a de la M_h es alrededor de 16 nm, mientras que la media de la R_a de la $M_h+0.15\% w$ de GO es alrededor de 17 nm y la media de la R_a de la $M_h+0.3\% w$ de GO es alrededor de 11 nm. De acuerdo con lo anterior se puede decir que todas las muestras analizadas presentaron un grado de rugosidad N 1, de acuerdo con la norma DIN4769 (ver Ilustración 6-3). Como resultado, el efecto de la rugosidad promedio, fue descartado de acuerdo con la literatura, donde se menciona que, para evitar la problemática anteriormente planteada, la profundidad de penetración máxima, h_{max} , debe ser mayor que el 5% de los valores de R_a (ISO 14577, 2002) y esta condición fue satisfecha por completo en las pruebas de nanoindentación realizadas.

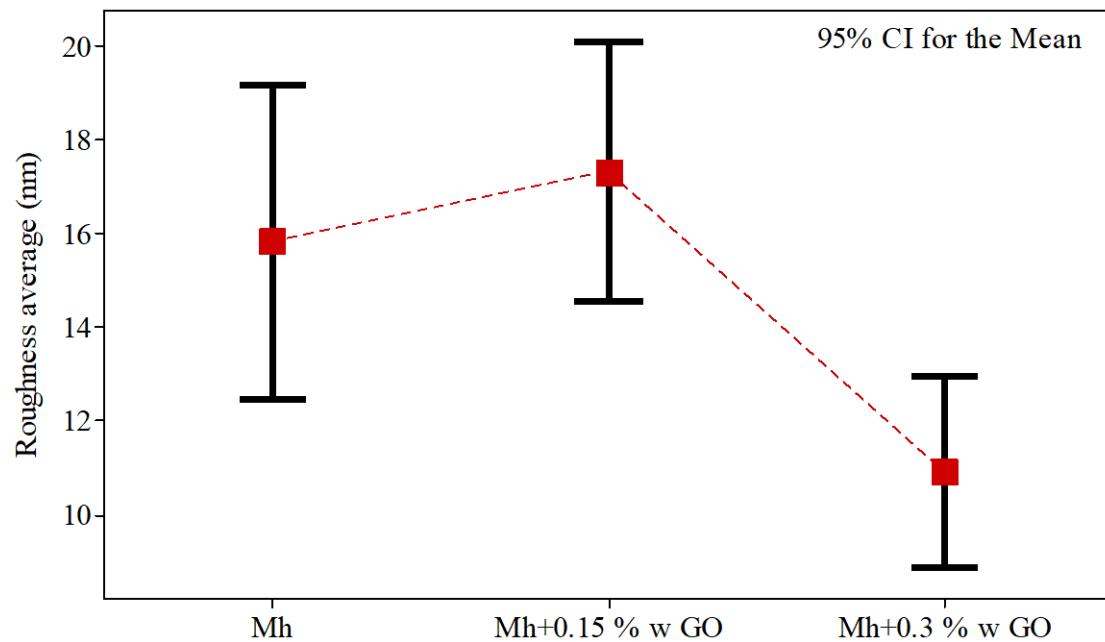


Ilustración 6-3 Intervalos de rugosidad promedio de los materiales híbridos.

Finalmente, en la Ilustración 6-4, se puede corroborar la poca variación en el área real de la superficie de las muestras con respecto a la rugosidad promedio.

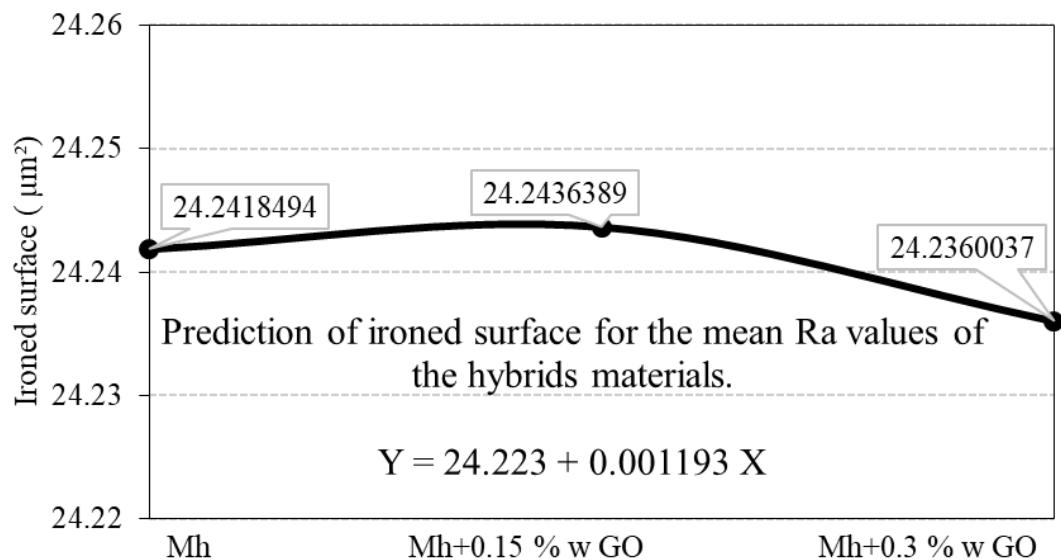
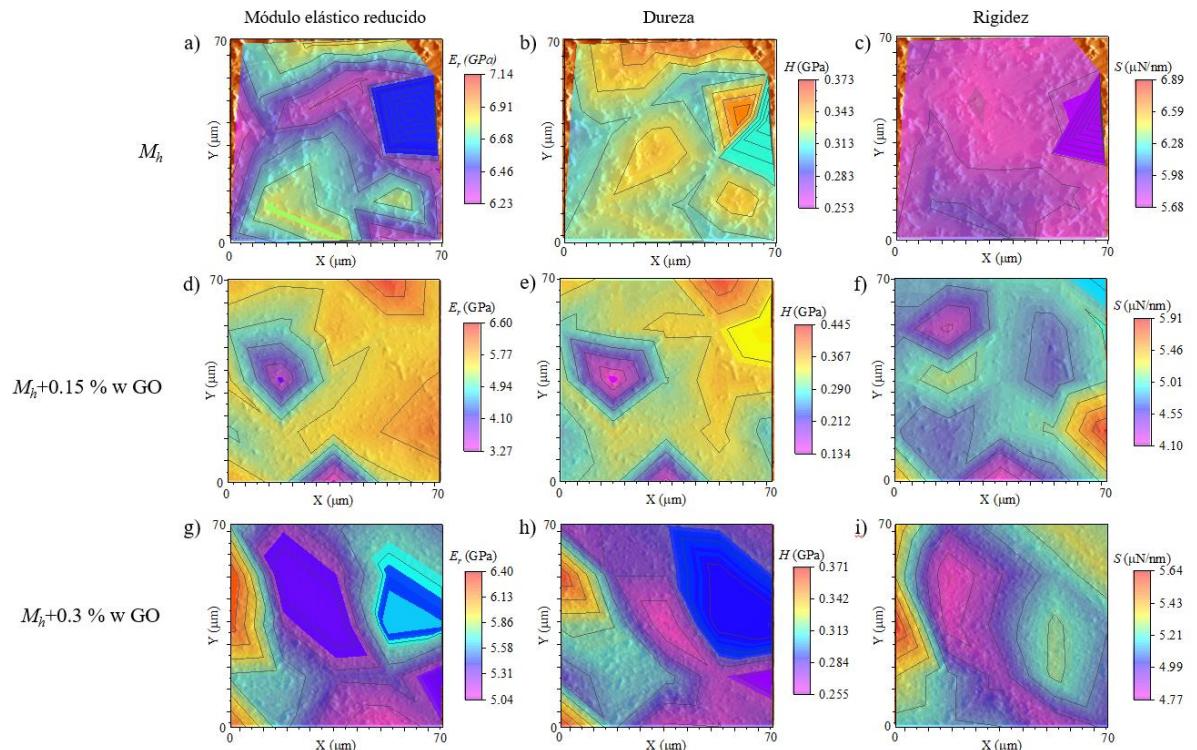


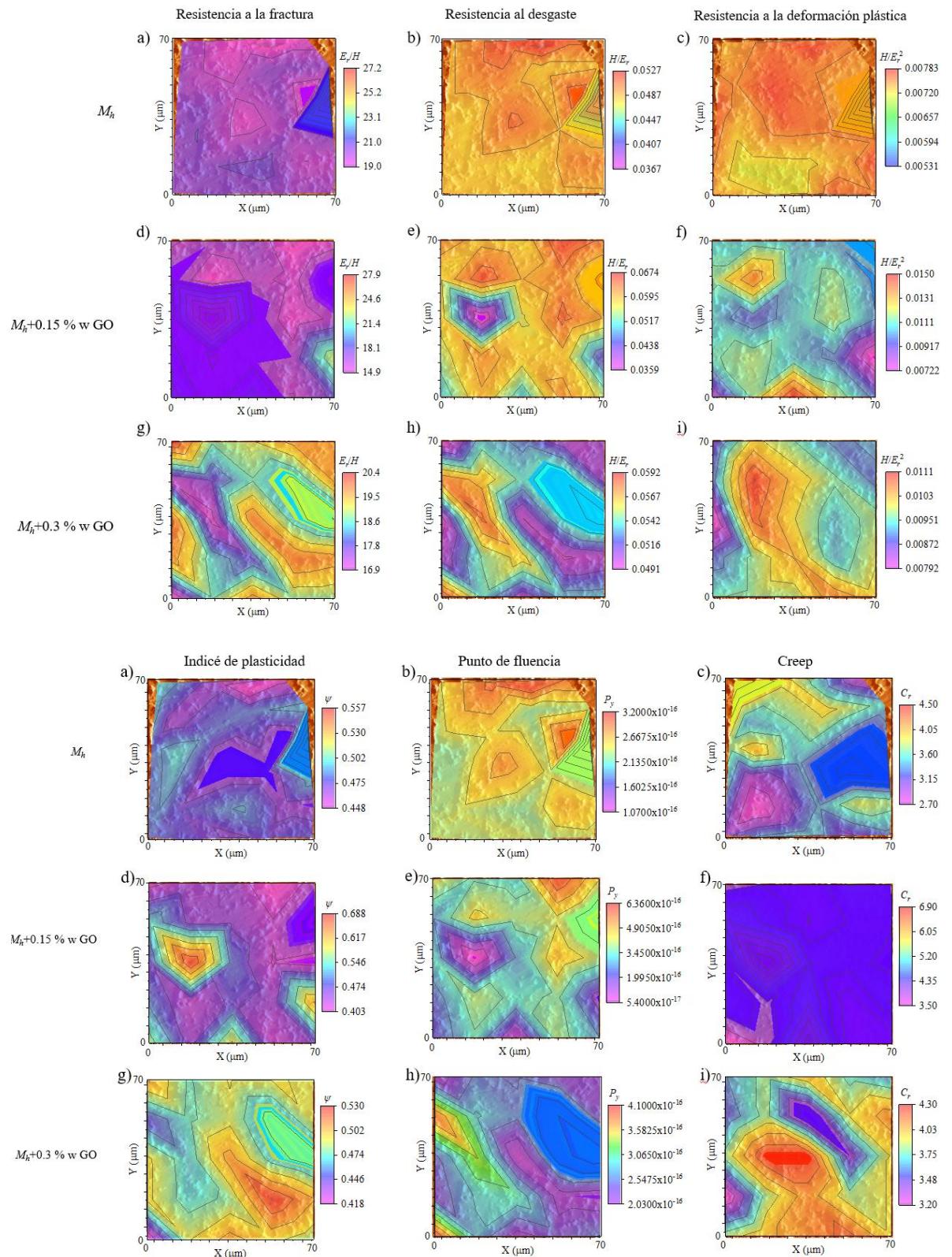
Ilustración 6-4 Grafica de predicción del área real de acuerdo con la rugosidad promedio de los materiales híbridos.

Anexo 2: Mapeo de propiedades mecánicas

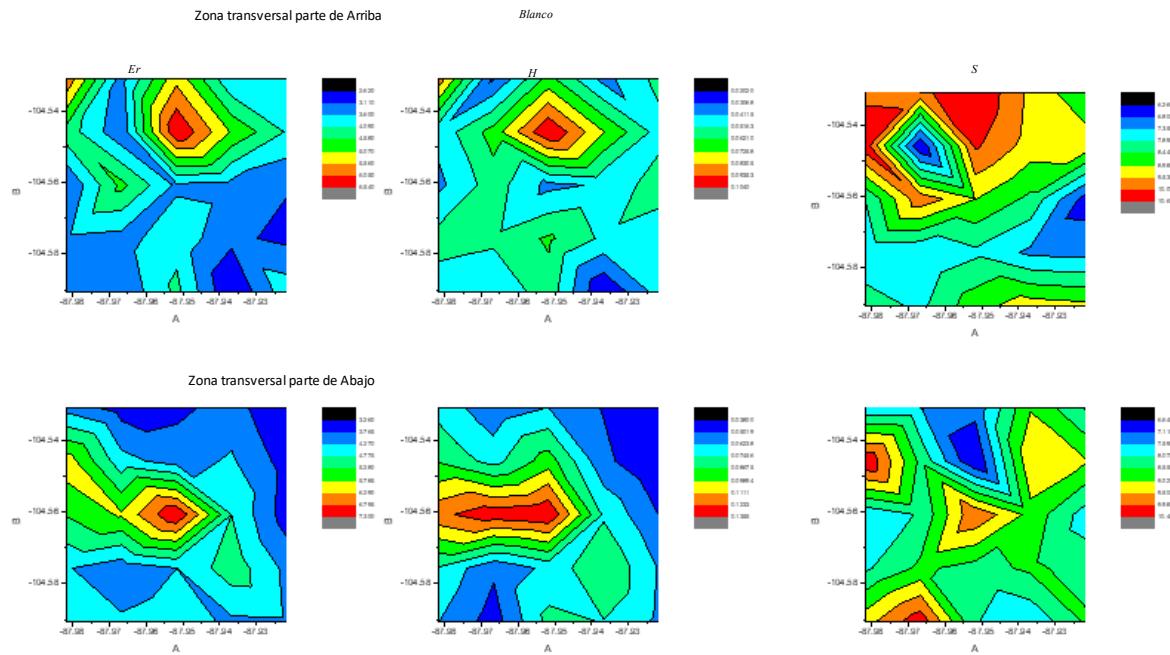
Con la finalidad de demostrar la reproducibilidad en el desempeño mecánico de las probetas, y que es independiente de la zona donde se realizó el análisis, así como para comprobar una adecuada dispersión del GO en la matriz híbrida (por el método de agitación mecánica), se llevó a cabo el mapeo de las propiedades mecánicas en la Zona inferior (cara inferior) y en Secciones transversales de las probetas.

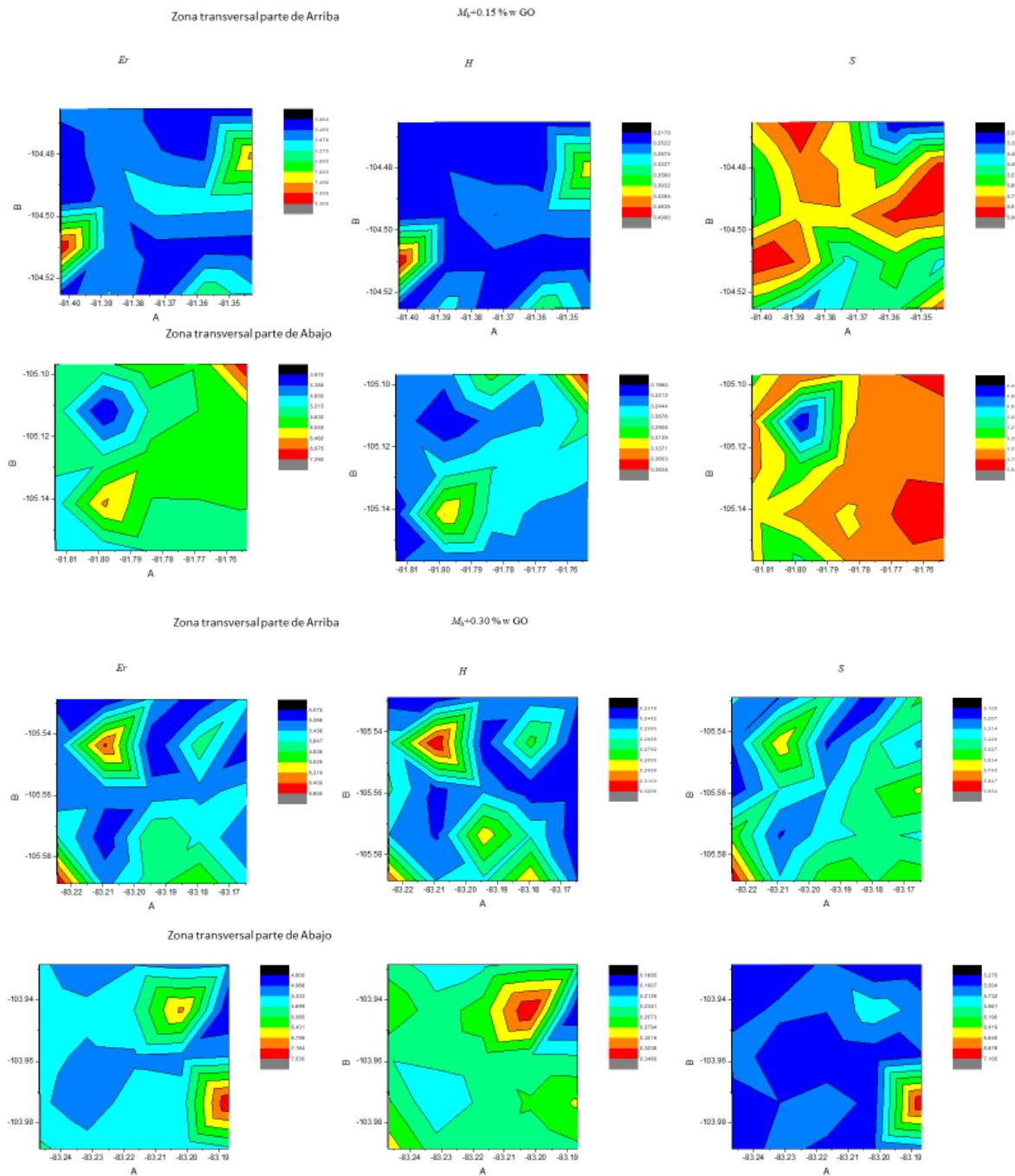
Zona inferior de la probeta





Sección transversal de la probeta





Como se puede observar en estos últimos mapeos de E_r , H y S , tanto en las comparaciones de las mediciones en la “Zona inferior de la probeta” y de las mediciones en la “Sección transversal de la

probeta”, el efecto de variación en máximos y mínimos de dichas propiedades mecánicas son muy similares, a los obtenidos en los primeros análisis de la “Zona superficial de la probeta” Ilustraciones 6-5,47 y 48.

Y de igual forma, la distribución de comportamiento ondulado se volvió a presentar, cuando se hicieron estos últimos escaneos en la Zona inferior y Sección transversal de la probeta. Finalmente, cabe resaltar que la muestra $M_h+0.15\% w$ de GO, de nuevo tuvo más pequeñas y dispersas zonas con valores máximos y mínimos, lo que permite homogenizar el desempeño mecánico respecto a E_r , H y S a lo largo y ancho de toda la probeta.