

DESARROLLO DE SENSORES ESTRUCTURALES DE RESINAS EPOXI BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO

TESIS DOCTORAL
ROCÍO MORICHE TIRADO

MÓSTOLES, 2015



Escuela Superior de Ciencias
Experimentales y Tecnología

Departamento de Matemática
Aplicada, Ciencia e Ingeniería
de Materiales y Tecnología
Electrónica

Dirigida por:
Dra. Silvia González Prolongo
Dra. María Sánchez Martínez

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

**Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de
Materiales y Tecnología Electrónica**



**Desarrollo de sensores estructurales de resinas
epoxi basados en nanopartículas de grafeno**

Tesis Doctoral

Rocío Moriche Tirado

Móstoles, 2015

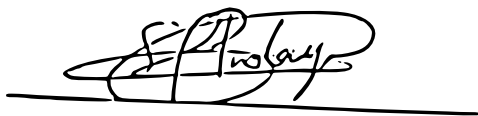
Dña. **Silvia González Prolongo**, Profesora Titular del Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica de la Universidad Rey Juan Carlos.

Dña. **María Sánchez Martínez**, Profesora Contratado Doctor del Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica de la Universidad Rey Juan Carlos.

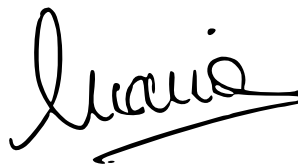
CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, con el título ***Desarrollo de sensores estructurales de resinas epoxi basados en nanopartículas de grafeno*** que constituye la memoria de la tesis presentada por **Rocío Moriche Tirado** para optar al título de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos con mención “Doctor Internacional”, ha sido realizado bajo su supervisión en el Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica de la Universidad Rey Juan Carlos, cumpliendo todos los requisitos necesarios.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firman en Móstoles a 17 de Diciembre de 2015:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'S. González Prolongo', written over a horizontal line.

Fdo.: Dña. Silvia
González Prolongo

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'María Sánchez Martínez', written over a horizontal line.

Fdo.: Dña. María
Sánchez Martínez

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi agradecimiento a la Dra. Silvia González Prolongo y la Dra. María Sánchez Martínez por el apoyo recibido, no sólo en la dirección de la tesis sino también en el ámbito personal y otros aspectos del profesional.

Al Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos por todo lo compartido en estos años y darme la posibilidad de disfrutar de la actividad docente e investigadora de la que he formado parte. Al Prof. Ton Peijs y Dr. Emiliano Bilotti de la *Queen Mary University* de Londres, por la atención recibida durante la estancia.

Al Ministerio de Economía y Competitividad de España por el proyecto *Sensorgraph* (MAT2013-46695-C3-1-R), a la Comunidad de Madrid por los proyectos *Estrumat* (S2009/MAT-1585) y *Multimat* (P2013/MIT-2862) y a la Fundación Iberdrola por la Ayuda a la Investigación en Energía y Medio Ambiente disfrutada para el *Desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones de interfaz térmica (TIM) basados en grafeno*.

A mis compañeros, y amigos, por los momentos de risas tanto dentro como fuera de la Universidad. En especial a Alberto, Ainhoa y Javi, por animarme y ayudarme en los instantes en los que lo necesitaba.

A mis amigos de siempre que, en la distancia, me han apoyado en todas mis decisiones, incluso en las equivocadas.

A David, por ayudarme siempre en los aspectos técnicos y sacarme una sonrisa en los momentos críticos quitándole importancia a aquellas cosas quizás no tan importantes.

A mis padres y hermana, por todo, por hacer de mí la persona que soy, por apoyarme de forma incondicional en todos los momentos de mi vida y también por criticar de forma constructiva todo aquello que tenía que ser criticado.

Sin ellos, estas páginas nunca habrían sido escritas.

RESUMEN

La necesidad de detectar, localizar y cuantificar daño en componentes estructurales de forma remota ha cobrado una mayor importancia en los últimos años debido a que en algunos sectores, como la energía eólica, la búsqueda de nuevos emplazamientos, alta mar en el caso de las plantas eólicas, el coste que conllevan las operaciones de inspección junto con el riesgo que supone para los operarios es muy elevado. Este es el motivo de que se estén investigando sistemas para la monitorización de salud estructural en componentes estructurales de un amplio rango de industrias.

La presente tesis está centrada en el desarrollo de materiales compuestos de fibra de vidrio y matriz polimérica con capacidad de auto-monitorización, de forma que permitan la detección, localización y cuantificación de daño en sí mismos mediante la medida de la variación de la resistencia eléctrica del propio material. La capacidad de auto-monitorización se consigue con la adición de nanopartículas de grafeno en la matriz polimérica del material compuesto o mediante la disposición de un recubrimiento en el tejido de fibra, incorporando dichas nanopartículas en el ensimaje, como alternativa. Las nanopartículas de grafeno crean una red eléctrica, a lo largo de la matriz o el recubrimiento, que es susceptible a deformaciones y discontinuidades que puedan aparecer en el material por variaciones en la resistencia túnel o de contacto entre nanopartículas, haciendo posible la monitorización de salud estructural.

Los valores de sensibilidad de los sensores obtenidos, tanto en la matriz nanorreforzada, material nanocompuesto, como en el material compuesto multiescalar son superiores a aquéllos de las galgas extensiométricas comerciales y permiten la localización y cuantificación del daño. Asimismo, el comportamiento eléctrico del sensor difiere según la naturaleza de las deformaciones lo que permite el análisis del estado de cargas de forma remota, siempre que se conozca el histórico de la señal eléctrica. Junto con la capacidad de auto-monitorización que le confiere al material la adición de nanopartículas de grafeno, se consigue un aumento de la conductividad térmica del material así como de la rigidez y el módulo de almacenamiento. La resistencia mecánica del material, en cambio, se ve reducida en el caso de que las nanopartículas no estén funcionalizadas y aumenta en materiales nanocompuestos reforzados con nanopartículas de grafeno funcionalizadas con grupos NH_2 . Sin embargo, en los materiales compuestos multiescales no se observa este incremento al añadir nanopartículas de grafeno funcionalizadas.

ABSTRACT

The necessity of remote detection, location and quantification of damage in structural components have become increasingly important during the last years due to the high cost of maintenance inspections and the risks concerning the operators in some industries, such as offshore wind energy where emplacement is difficult to access and these periodical inspections constitute additional cost and risks for operators. This is the reason of the emerged researching in structural health monitoring systems.

The present thesis is centred in the development of glass fibre reinforced epoxy matrix composite materials with self-monitoring properties, which permits detection, location and quantification of damage by themselves by the measurement of variations in the electrical resistance. The self-monitoring is achieved by the addition of graphene nanoplatelets into the epoxy matrix or by a graphene nanoplatelets doped sizing on the fibre fabric, as alternative. Graphene nanoplatelets incorporated into the epoxy resin create an electrical network that is modified by strain and discontinuities. This modifications cause changes in electrical resistance due to variations in tunnel and contact resistance, between adjacent and overlying nanoparticles, respectively, what makes possible the structural health monitoring.

The sensitivity values of the sensors developed in this work, nanocomposites and multiscale composite materials, are higher than those strain gauges commercially available. Additionally, the sensors are able to locate and quantify damage that sometimes is not visible or is inside the material. The electrical response of the materials differs from different loading conditions, i.e. compression and tensile loads, what is advantageous in order to analyse the strain state of structural components.

As well as the self-monitoring properties achieved by the addition of graphene nanoplatelets into the epoxy resin of composite materials, enhancement of thermal conductivity and increase of the stiffness and storage modulus were achieved. In contrast, the mechanical strength of nanocomposite materials decreases when non-functionalized nanoplatelets are added but it slightly augments when NH_2 -functionalized graphene nanoplatelets are used as nanorreinforcement, although it remains constant in multiscale composite materials.

ÍNDICE

OBJETIVO.....	7
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	7
1.1. Los materiales compuestos de matriz polimérica en la actualidad	9
1.2. Monitorización de salud estructural	12
1.2.1. El concepto.....	12
1.2.2. Sistemas SHM en la actualidad.....	15
1.3. Sistemas de auto-monitorización basados en la adición de nanorrefuerzos conductores a una matriz polimérica.....	23
1.4. El grafeno como refuerzo en materiales con capacidad de auto-monitorización	27
CAPÍTULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	33
2.1. Materiales.....	35
2.1.1. Matriz de resina epoxídica	35
2.1.2. Refuerzo de nanopartículas de grafeno	35
2.1.3. Tejido de fibra de vidrio.....	37
2.1.4. Proceso de fabricación	38
2.2. Técnicas de caracterización.....	39
2.2.1. Difracción de Rayos X.....	39
2.2.2. Espectroscopía Raman	40
2.2.3. Técnicas de microscopía	41
2.2.3.1. Microscopía óptica.....	41
2.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido	42
2.2.3.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	42
2.2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión.....	43
2.2.4. Caracterización eléctrica	43
2.2.5. Ensayos de monitorización de salud estructural	45

2.2.5.1. Ensayos de monitorización de deformaciones en materiales nanocompuestos	46
2.2.5.2. Ensayos de monitorización de deformaciones y detección, localización y cuantificación de daños en materiales compuestos multiescalares	49
2.2.5.3. Medida simultánea de canales	56
2.2.5.4. Tratamiento de datos	57
2.2.6. Caracterización mecánica.....	59
2.2.6.1. Ensayos de tracción uniaxial	59
2.2.6.2. Ensayo de flexión en tres puntos	61
2.2.6.3. Ensayo de cortadura interlaminar	62
2.2.6.4. Ensayo de tenacidad a la fractura interlaminar en modo I.	63
2.2.7. Caracterización termomecánica.....	64
2.2.8. Caracterización térmica	65
CAPÍTULO 3: NANOCOMPUESTO GNP/EPOXI.....	67
3.1. Caracterización estructural de las nanopartículas de grafeno.....	69
3.1.1. Nanopartículas de grafeno tipo M25 y H25 (<i>XGScience</i>).	69
3.1.2. Nanopartículas de grafeno tipo AO2, AO3 y AO4 (<i>Graphene Supermarket</i>).	74
3.1.3. Nanopartículas de grafeno funcionalizadas con grupos NH ₂ (<i>Cheaptubes</i>).....	76
3.2. Optimización del proceso de dispersión.....	78
3.2.1. Introducción a las técnicas de dispersión basadas en la aplicación de ultrasonidos y fuerzas de cizalla.....	78
3.2.2. Caracterización estructural del nanocompuesto	86
3.2.3. Efecto de la gravedad en la dispersión	92
3.3. Conductividad eléctrica de los materiales nanocompuestos.....	97
3.4. Monitorización de salud estructural de los materiales nanocompuestos nanorreforzados con GNP tipo M25.....	105
3.4.1. Monitorización de deformaciones provocadas por tracción.....	106

3.4.2. Monitorización de deformaciones provocadas por compresión.....	110
3.4.3. Monitorización de deformaciones provocadas por flexión	112
3.4.4. Selección del material para su empleo como sensor	116
3.4.5. Influencia de la relación de forma en la sensibilidad del sensor	119
3.4.6. Reversibilidad del sensor	123
3.4.7. Influencia de la velocidad de deformación	128
3.5. Monitorización de deformaciones basado en la adición de nanopartículas funcionalizadas con grupos NH ₂	129
3.6. Propiedades mecánicas.....	134
3.7. Otras propiedades.....	143
3.7.1. Propiedades termomecánicas	143
3.7.2. Conductividad térmica	145
3.8. Desarrollo de sensores superficiales o galgas extensiométricas	147
CAPÍTULO 4: MATERIAL MULTIESCALAR	159
4.1. Caracterización microestructural y eléctrica	161
4.2. Monitorización de salud estructural	167
4.2.1. Monitorización de deformaciones bajo cargas uniaxiales de tracción y compresión	168
4.2.2. Monitorización de deformaciones, detección y localización de daño bajo carga a flexión	179
4.2.3. Detección y localización de daño: monitorización de ensayo de ILSS	183
4.2.4. Detección, localización y cuantificación de delaminaciones: Monitorización de ensayos de tenacidad a la fractura interlaminar en modo I y II	187
4.2.5. Monitorización de daño fuera del plano del tejido.....	192
4.3. Propiedades mecánicas.....	194
4.4. Recubrimiento del tejido con ensimaje cargado con GNP como vía alternativa de sistema de auto-monitorización.	198
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	209

5.1. Dispersión de las GNP en la matriz polimérica.....	211
5.2. Monitorización de deformaciones en materiales nanocompuestos	211
5.3. Propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas en materiales nanocompuestos	213
5.4. Monitorización de deformaciones y daño en materiales compuestos multiescalares	214
5.5. Propiedades eléctricas y mecánicas en materiales compuestos multiescalares	214
CAPÍTULO 6. LÍNEAS FUTURAS.....	217
CAPÍTULO 7. EXTENDED ABSTRACT	221
7.1. Objectives.....	223
7.2. Introduction	225
7.3. Experimental method	228
7.3.1. Materials.....	228
7.3.2. Manufacturing process	228
7.3.3. Microstructure characterization.....	229
7.3.4. Electrical characterization	230
7.3.5. Structural health monitoring characterization	231
7.3.6. Mechanical characterization.....	231
7.3.7. Thermal and thermomechanical characterization.....	232
7.4. GNP/epoxy nanocomposite.....	233
7.4.1. Optimization of dispersion method	233
7.4.2. Electrical conductivity.....	236
7.4.3. Strain monitoring of non-functionalized GNP/epoxy nanocomposites	237
7.4.3.1. Strain monitoring under different load conditions	237
7.4.3.2. Influence of the GNPs thickness in sensitivity of the strain sensor	240
7.4.3.3. Reversibility and cyclic loading of the strain sensor	241

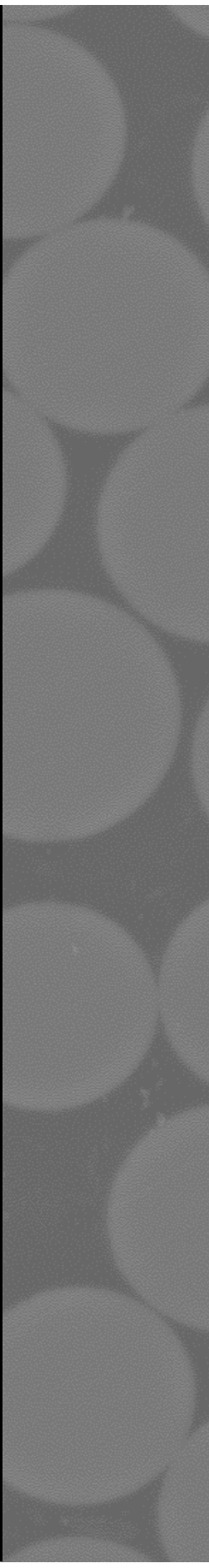
7.4.3.4. Influence of strain rate	241
7.4.4. Strain monitoring of NH ₂ -functionalized GNP/epoxy nanocomposites	242
7.4.5. Mechanical properties of non-functionalized and functionalized GNP/epoxy nanocomposites	242
7.4.6. Thermomechanical and thermal properties	244
7.4.7. Non-functionalized GNP/epoxy nanocomposites as surface strain sensors or strain gauges.....	245
7.5. Multiscalar composite material	246
7.5.1. Microstructural and electrical characterization	246
7.5.2. Structural health monitoring	247
7.5.2.1. Strain monitoring under different loads conditions.....	247
7.5.2.2. Reversibility of the strain sensor and influence of the strain rate	248
7.5.2.3. Detection and location of damage: monitoring of ILSS tests ..	249
7.5.2.4. Detection, location and quantification of delaminations and out of plane damage.....	250
7.5.3. Mechanical properties	251
7.5.4. GNPs coated glass fabric as alternative sensor	253
7.6. Conclusions.....	254
7.6.1. Dispersion of GNPs into the epoxy matrix	254
7.6.2. Strain monitoring in nanocomposite materials.....	255
7.6.3. Electrical, thermal and mechanical properties of nanocomposites ..	256
7.6.4. Strain and damage monitoring in multiscale composite materials..	256
7.6.5. Electrical and mechanical properties of multiscale composite materials	257
BIBLIOGRAFÍA (<i>REFERENCES</i>).....	259
ANEXO I: FIGURAS Y TABLAS ADICIONALES	279
I.1. Figuras	279
I.2. Tablas.....	285

ÍNDICE DE FIGURAS	287
FIGURE CAPTIONS	299
ÍNDICE DE TABLAS	309
TABLE CAPTIONS	311
PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES (<i>PUBLISHED PAPERS</i>)	313
CONTRIBUCIONES A CONGRESOS (CONGRESS)	315

Nota de autor:

En la presente memoria, se utilizan puntos como separadores decimales en el texto con el fin de seguir la misma nomenclatura que en las tablas en lengua inglesa.

OBJETIVO





OBJETIVO

El objetivo de la presente tesis es el desarrollo de materiales nanocompuestos y compuestos multiescalares con capacidad de monitorización de salud estructural mediante la incorporación de nanopartículas de grafeno y empleando técnicas de medida que apliquen bajo voltaje a la estructura sin que conlleven una fuerte invasión en el material. Esta puntualización hace referencia al diseño de los electrodos que se localizan fundamentalmente en la superficie para la medida de la resistencia eléctrica, a través de la cual se realiza la monitorización.

En el progreso de la investigación se proponen una serie de objetivos específicos que conducen a la consecución del objetivo central, los cuales se especifican a continuación.

El primero de los objetivos parciales, que define la primera etapa de la investigación, lo constituye el desarrollo de un auto-sensor, con sensibilidad competitiva, de matriz polimérica reforzada con nanopartículas de grafeno. Este objetivo se puede desglosar a su vez en los siguientes:

- i. Optimización del método de dispersión de las nanopartículas en la matriz empleando técnicas escalables a la industria.
- ii. Determinación del mínimo contenido de nanopartículas de grafeno necesario para conseguir un material con conductividad eléctrica, denominado nivel de percolación.
- iii. Selección del tipo y contenido de nanopartículas que maximicen la sensibilidad del auto-sensor, de forma que no se produzca un detrimento de las propiedades mecánicas respecto a la matriz polimérica sin nanorrefuerzo.
- iv. Caracterización del comportamiento electromecánico del material nanocompuesto con capacidad de auto-monitorización ante solicitaciones mecánicas de diferente naturaleza con la finalidad de determinar la influencia de las distintas deformaciones inducidas en la red eléctrica de las nanopartículas de grafeno.
- v. Caracterización del comportamiento electromecánico del material nanocompuesto con capacidad de auto-monitorización ante solicitaciones mecánicas cíclicas con el objetivo de determinar si existe detrimento en las propiedades sensitivas del mismo por la sucesión de ciclos.
- vi. Estudio de propiedades físicas adicionales que supongan un valor añadido al material.

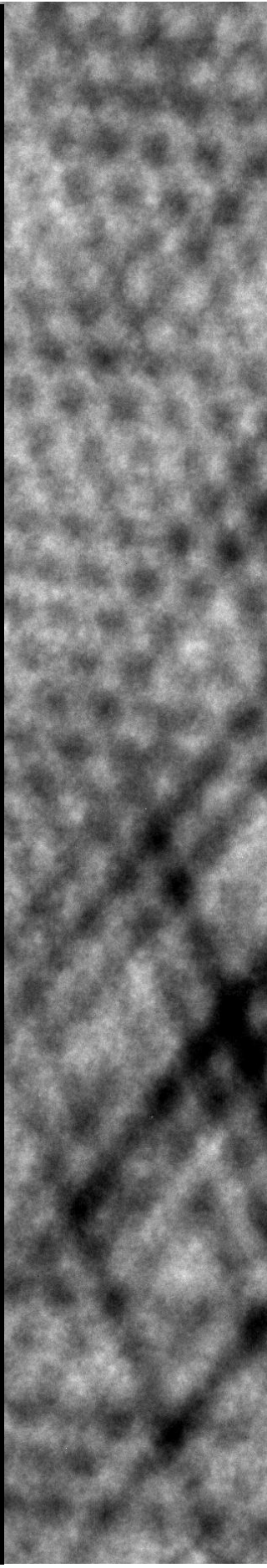


- vii. Análisis de la aplicación del material nanocompuesto como recubrimiento en materiales compuestos para la monitorización de deformaciones superficiales y comparación con las galgas extensiométricas.

El segundo objetivo parcial, en el que se basa la segunda fase de la presente investigación, es la incorporación del auto-sensor como matriz de materiales compuestos de fibra de vidrio, que incluye:

- i. Selección y optimización del proceso de fabricación de los materiales compuestos multiescalares de forma que se eviten los posibles fenómenos de filtrado.
- ii. Consecución de un material con una conductividad eléctrica suficiente para la monitorización de daño, lo que conlleva la elección del mínimo contenido de nanopartículas.
- iii. Caracterización del sensor ante cargas mecánicas de distinta naturaleza que inducen una deformación en el mismo y estudio de la influencia de la disposición del tejido de fibra de vidrio respecto al material nanocompuesto.
- iv. Caracterización de la respuesta del sensor ante la aparición y crecimiento de daños, para lo que se propone la evaluación de delaminaciones controladas en cortadura interlaminar y fracturas en modo I y modo II, así como el corte perpendicular al plano del laminado. De esta forma, se permiten establecer tamaños y distancias tanto mínimas como máximas detectables.
- v. Consecución de los niveles I, II y III establecidos para sistemas de monitorización de salud estructural, definidos en la introducción y que se corresponden con (I) la detección de la existencia de daño en el componente, (II) la localización geométrica del mismo y (III) su cuantificación.
- vi. Caracterización del efecto de la adición de nanopartículas de grafeno a la matriz del material compuesto multiescalar en las propiedades mecánicas del auto-sensor para asegurar que no se produce una reducción significativa de las mismas.
- vii. Propuesta de métodos alternativos al dopado de la matriz para conseguir un auto-sensor de material compuesto de matriz polimérica reforzada con fibra de vidrio.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN





CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

1.1. Los materiales compuestos de matriz polimérica en la actualidad

Los materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzo de fibra de vidrio y carbono se emplean en numerosos campos industriales. En los últimos años, se ha lanzado un gran número de productos en los que se incorpora este tipo de compuestos por motivos tecnológicos. El 50 % del avión *Boeing 787-9* (2013) está construido con materiales compuestos [1]. *BMW* comenzó en el mismo año la producción del modelo eléctrico *BMW i3* cuyo habitáculo está fabricado de materiales compuestos de fibra de carbono [2]. *Aston Martin* también lanza en 2015 el modelo deportivo *Aston Martin Vulcan* [3], cuya carrocería y bastidor monocasco están fabricados de fibra de carbono. *CTruck* desarrolla una embarcación militar en la que el empleo de materiales compuestos de fibra de carbono le permite alcanzar mayores velocidades por la reducción de peso y conlleva una resistencia a la corrosión superior disminuyendo las operaciones de mantenimiento a lo largo de su vida útil [4].

Una de las principales ventajas de estos materiales es su densidad. Un proyecto del centro de investigación *Fraunhofer* afirma que la sustitución de las piezas de aluminio de un motor de automóvil, como la camisa del cilindro, por materiales compuestos de matriz polimérica podrían reducir un 20 % su peso sin costes adicionales [5]. *SBHPP High Performance Plastics* prevé que los primeros reemplazos del aluminio por polímeros reforzados con fibra de vidrio se produzcan en el año 2020, en motores de motocicletas y coches comerciales [6].



Capítulo 1

Otro campo de aplicación es en la industria ferroviaria, donde el uso de materiales compuestos poliméricos con refuerzo continuo de fibra de vidrio es frecuente. Un ejemplo es la estructura de la caja del vagón del *Tilting Train Express*, un tren surcoreano de alta velocidad [7]. El empleo de estructuras de fibra de vidrio, en este caso, permite la reducción del consumo de energía ya que se consigue aproximadamente una reducción de peso del 25 % respecto al acero [8].

La importancia de los materiales compuestos en la actualidad, además de ser avalada con el lanzamiento de nuevos productos en los que son incorporados, queda patente con la inversión de capital que se proyecta y las colaboraciones que se establecen entre empresas. Un ejemplo es la colaboración que en 2013 establece la *NASA* con empresas como *Bell Helicopter Textron Inc.* y *Boeing Research*, entre otras, con la finalidad de reducir el tiempo necesario para el desarrollo, la verificación y la aceptación de nuevos materiales compuestos en investigación y nuevas estructuras [9]. La aprobación de estas nuevas líneas llevaría a periodos de tiempos de implementación menores a los actuales y, consecuentemente, la transferencia de tecnología a la industria sería más rápida.

A pesar de que los materiales compuestos de matriz polimérica hayan adquirido cierta importancia en la industria actual por sus buenas propiedades específicas, entre otras, durante la vida en servicio sufren daños. Este daño puede ser causado principalmente por impactos o cargas excesivas que conducen a la aparición de delaminaciones y/o grietas, disminuyendo la durabilidad del producto [10]. Los vagones de los trenes, así como los aviones [10] y los coches [11], aunque estos últimos en menor medida, están sometidos a fuertes impactos frecuentes que pueden causar daño en el material provocando una merma de la resistencia en la estructura [7].

Este daño, en muchos de los casos, es invisible en la superficie del componente, de ahí que haya que recurrir a técnicas de inspección que permitan su detección, generalmente ensayos no destructivos (END). Uno de los problemas que surgen es que para realizar los ensayos no destructivos se emplean dispositivos independientes de la estructura a analizar y es necesario llevarlos a cabo fuera del funcionamiento, por lo que hay que ejecutar una parada en el servicio con la pérdida económica asociada.

Uno de los ejemplos en auge en la actualidad, en el que es fundamental conocer el estado de la estructura, es el sector de la energía eólica. El empleo de materiales



compuestos en palas de aerogeneradores adquiere importancia con la perspectiva de aumento del tamaño de las mismas, pero la configuración bidimensional de los laminados hace que el fallo por cortadura interlaminar dificulte el desarrollo de generaciones de aerogeneradores de mayores dimensiones [12]. Las palas de los aerogeneradores se encuentran en contacto directo con los agentes atmosféricos que causan el fallo prematuro de los componentes. Esto conlleva que dicho componente presente una mayor tendencia a la aparición de grietas y deformaciones severas [13], entre otros, que modifican la aerodinámica de la misma perjudicando así su eficiencia en cuanto a la generación de energía se refiere.

En un aerogenerador con una predicción de vida de 20 años, el coste generado por operaciones y mantenimiento supone un porcentaje entre el 25 y el 30 % del coste total de generación de la energía y de un 75 a un 90 % de la inversión total [14]. Este coste se incrementa considerablemente en plantas emplazadas en el mar (*offshore*) [15], cuya localización permite obtener una mayor energía debido a una mayor fuerza del viento.

Según el daño que se produce en la estructura, éste se puede catalogar en tres categorías diferentes en función de cómo afecte a la función del aerogenerador: (I) fallos severos que obligan la inhabilitación de la turbina, (II) aquéllos que afectan a la capacidad de producción de energía, pero no la inhabilitan, y (III) fallos provocados por velocidades elevadas que se pueden controlar fácilmente [16]. En cualquiera de los casos, se hace necesario conocer el estado de daño de la estructura del aerogenerador para diseñar la estrategia de actuación. En el caso de END, se requiere el desplazamiento de los operarios al emplazamiento de la turbina con el equipamiento adecuado. Además, dependiendo de la técnica, puede ser necesario que el operario se cuelgue de la estructura con el riesgo y coste adicional que ello conlleva. En aquellos casos en los que el aerogenerador se encuentre *offshore*, tanto el riesgo como el coste se ven potenciados.

Una de las posibles soluciones que se propone para evitar estos desplazamientos, cuya finalidad es la de conocer el estado de las turbinas, es la implementación de sistemas de monitorización de salud estructural. De esta forma, el estado de la estructura podría ser evaluado de forma remota y sólo en aquellos casos en los que fuese necesario se desplazaría un equipo humano al lugar en el que se encuentra emplazado el aerogenerador.



Ésta es una de las proyecciones que Braga y col. [17] incluyen en su artículo *Advanced design for lightweight structures: Review and prospects* de 2014, donde proponen como nuevas líneas en materiales ligeros un diseño basado en la seguridad con un cierto nivel de tolerancia de daño, la integración de sistemas de monitorización de salud estructural y la incorporación de la capacidad de auto-reparación. A partir de estas líneas de actuación se define el marco de la presente tesis, que se centra en el segundo de los objetivos que estos autores proponen: la monitorización de salud estructural.

1.2. Monitorización de salud estructural

1.2.1. El concepto

Farrar y Worden [18] definen la monitorización de salud estructural (*Structural Health Monitoring*, SMH) como “el proceso de implementación de una estrategia de identificación de daño en infraestructuras de ingeniería aeroespacial, civil y mecánica”.

La denominación daño se refiere a todo cambio que se produce en las propiedades geométricas o del material, de modo que se encuentra incluida cualquier modificación en las condiciones de contorno o conectividad que pueda afectar a la integridad del componente [19]. La identificación del mismo se puede llevar a cabo de forma pasiva o activa. La primera consiste en la medida de diferentes parámetros operacionales a partir de los cuales se puede conocer el estado de la estructura. El segundo, en cambio, trata de conocer el estado estructural detectando la presencia de daño y su alcance [20].

Aunque los objetivos son similares a los END, los sistemas de monitorización de salud estructural no se consideran una tipología de ensayos no destructivos para la detección de deformaciones y/o daño en componentes estructurales. La principal ventaja de estos sistemas es que permiten la monitorización de la estructura de forma continua y remota, de manera que se pueda predecir la necesidad de reparación de dicho sistema o, en su caso, el fallo del mismo. Además, los sistemas de SHM se



incorporan de forma permanente en la estructura, de modo que no sea necesaria la intervención de un operario para su funcionamiento [21].

Esta monitorización en tiempo real hace posible la detección de daños causados durante el servicio o por eventos extremos, siendo capaz de discernir el tipo de daño inducido en el material. Adicionalmente, su valor radica en la predicción de la vida en servicio del componente.

Los campos de aplicación de la monitorización de salud estructural incluyen diferentes industrias como la construcción, la industria aeronáutica, aeroespacial y del automóvil, entre otras [22]. Mediante el desarrollo de materiales inteligentes, definidos como aquellos materiales capaces de sentir y responder ante los cambios provocados por el medio que los rodea [23], dicha monitorización se realizaría por el propio material de manera que, mediante un software de análisis de la respuesta eléctrica, sería posible determinar el punto crítico en el que el componente estructural necesitaría ser reparado o, en caso extremo, sustituido.

Aunque las bases de los sistemas SHM están asentadas, su aplicación en componentes estructurales reales tiene aún retos tecnológicos significativos [24]. Sin embargo, su aplicación en estructuras civiles, como puentes, es una realidad. En ellos se encuentran sistemas de sensores de corrosión, galgas extensiométricas, fibra óptica, transductores y acelerómetros, entre otros [25].

Con la implementación del sistema de monitorización estructural se lograría disminuir las inspecciones periódicas que, en algunos casos, ponen en riesgo la integridad del operador. Este es el caso de las inspecciones de palas eólicas cuyo riesgo se maximiza en plantas de tecnología *offshore*. Al mismo tiempo, el beneficio se extiende tanto a fabricantes como propietarios y operarios debido a que es capaz de indicar en qué estado se encuentra el componente durante su vida en servicio [15].

Según publica Rytter en su tesis doctoral titulada “*Vibrational Based Inspection of Civil Engineering Structures*” (1993) [26], existen distintos niveles en la monitorización de salud estructural que responden a diferentes niveles en la identificación de daño:

Nivel I. Detección de la existencia de daño en la estructura.

Nivel II. Localización geométrica del daño en la estructura.



Capítulo 1

Nivel III. Cuantificación del daño.

Nivel IV. Predicción del tiempo de vida restante o prognosis.

La consecución de los cuatro niveles hace que sea posible el conocimiento del estado estructural del componente, de manera que permite estimar el tiempo de vida útil remanente con el daño generado.

Worden y col. [19] definen siete axiomas que consideran que han surgido fruto del desarrollo de la tecnología SHM. De estos axiomas, se destacan los dos primeros que se resumen a continuación. El axioma I afirma la inherencia de defectos en los materiales. En el desarrollo del mismo se describe la diferencia entre fallo, daño y defecto. Los defectos son inherentes al material en mayor o menor medida. Sin embargo, el daño supone que una estructura no opere en las condiciones ideales, aunque mantiene la capacidad de cumplir su función. Por último, el fallo del material se produce cuando la estructura no puede continuar con su función. El segundo de los axiomas surge a partir del primero, en el que se asume una concentración de defectos inherentes a la estructura, expone que la caracterización de daño requiere una comparación entre dos estados, asumiendo un estado inicial base que permita la cuantificación.

Otra de las ideas fundamentales que incluye este trabajo es que al aumentar la sensibilidad de un sistema de SHM, éste también tiene mayor sensibilidad a modificaciones ambientales u operacionales. Esto hace que sea necesario un estudio de cómo dichos parámetros afectan al mismo y así discriminar entre daño y fenómenos de distinta naturaleza que no suponen una merma en la función del componente estructural.

Entre los fenómenos ambientales y operacionales influyentes, Sohn [24] destaca factores como la temperatura, las condiciones de contorno, cuyas variaciones pueden ser debidas a la expansión térmica, o a las variaciones producidas por el viento. La magnitud de la influencia de cada uno de ellos en el sensor dependerá del mecanismo en que se basa la caracterización del daño y, por tanto, del sistema de SHM particular empleado.



1.2.2. Sistemas SHM en la actualidad

El número de publicaciones sobre monitorización de salud estructural ha aumentado considerablemente durante la última década. La Figura 1.1 muestra la evolución de dichas publicaciones al introducir en una búsqueda realizada en la base de datos *Web of Science* las palabras clave: “*structural health monitoring*”.

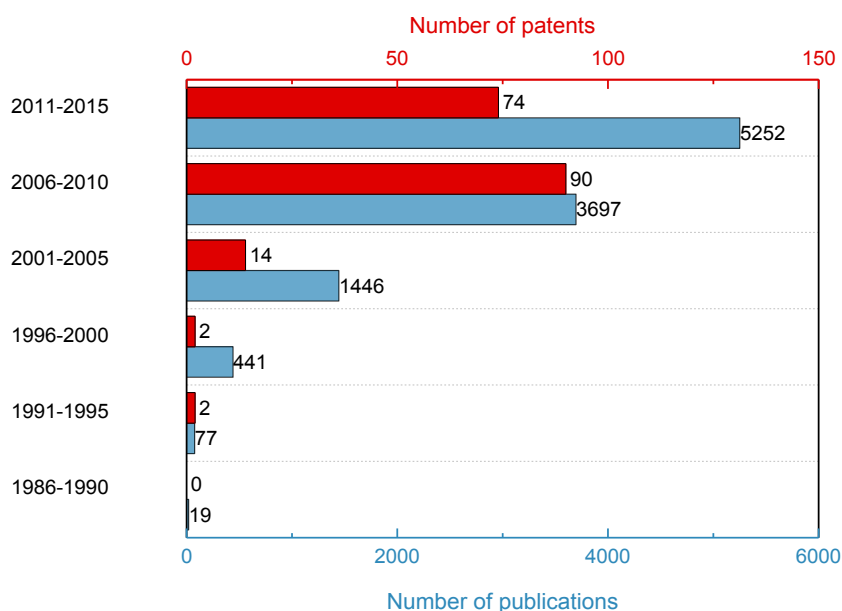


Figura 1.1. Evolución del número de publicaciones relacionadas con monitorización de salud estructural en revistas indexadas en *Journal Citation Report* (JCR).

En los últimos 5 años, 5252 son las publicaciones que hacen referencia a esta tecnología, lo que supone un crecimiento del 42 % respecto a los años precedentes.



En cuanto a las patentes, el número de patentes ha aumentado en la última década pero son aún inferiores a 100 aquéllas que hacen referencia a SHM. Estos valores elucidan la importancia de la búsqueda e investigación de sistemas de SHM para su implementación en estructuras.

Entre los sistemas de SHM que se están investigando en la actualidad se encuentran, entre otros, la monitorización mediante fibra de Bragg, galgas extensiométricas resistivas, fotogrametría, piezoeléctricos, análisis modal, vacío comparativo y sistemas de auto-monitorización. La Figura 1.2 muestra un gráfico del número de publicaciones entre 1986 y 2015 relativas a cada uno de los métodos nombrados. No se incluye en el gráfico la monitorización por vacío comparativo debido a que el número de publicaciones en este caso no supera las 70 en el conjunto.

Las técnicas más estudiadas a lo largo de los años son los materiales piezoeléctricos, las fibras de Bragg y las galgas extensiométricas. Se puede observar que la investigación en todos los sistemas de SHM se incrementa con los años. Sin embargo, las tres técnicas mencionadas experimentan una caída en los últimos 5 años frente al aumento que se sigue produciendo en el resto de métodos.

La monitorización haciendo uso de piezoeléctricos se basa en la capacidad de estos materiales de generar una corriente eléctrica, que es reversible, cuando se someten a esfuerzos mecánicos, siendo la carga eléctrica que se produce proporcional a la fuerza aplicada [27]. Este tipo de material no sólo se emplea en SHM sino que tienen diferentes aplicaciones como actuadores, sensores y transductores [28,29] en diferentes campos industriales. La Figura 1.3.a muestra un ejemplo sencillo de la caída de potencial que se produce en un resonador cerámico al dejar impactar una esfera de acero y los consecuentes rebotes tras el impacto que se corresponden con una atenuación de la señal [30].

En SHM, se introducen distribuciones de sensores y actuadores piezoeléctricos, superficiales, incluso como pintura [31], o embebidos, como sistemas activos de control, constituyendo estructuras inteligentes. Pero estos sistemas necesitan modelos matemáticos complejos que permitan predecir el comportamiento dinámico del componente [32,33]. Se emplean métodos probabilísticos para conseguir una detección precisa de la salud de la estructura, de este modo es necesaria la categorización de datos basada en historiales de fallos [34].

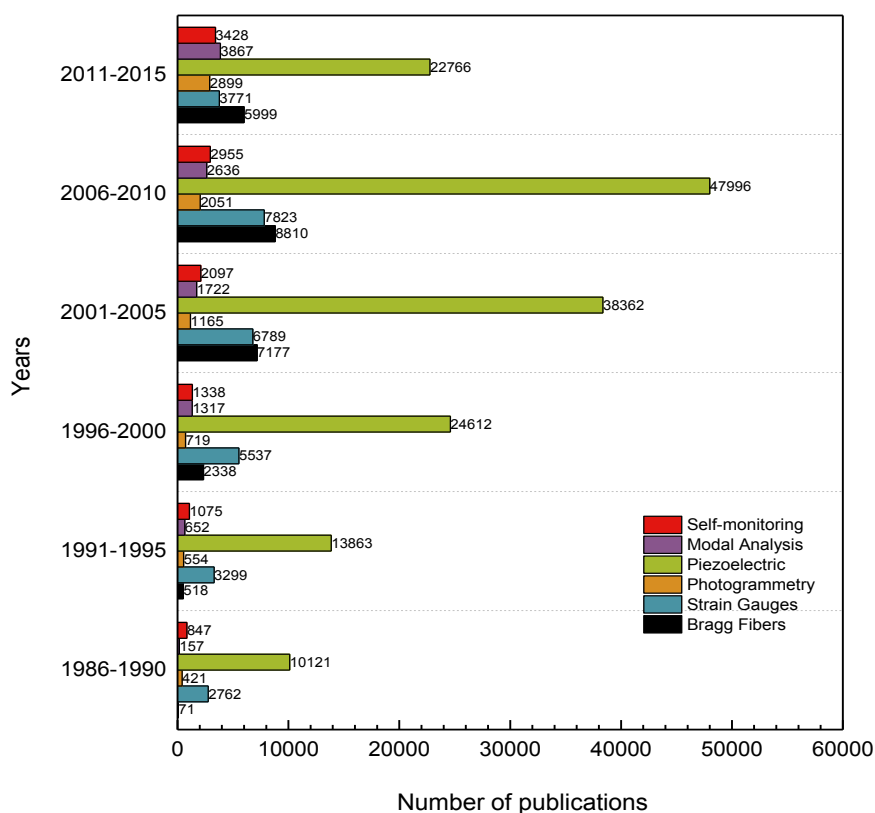
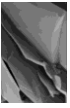


Figura 1.2. Número de publicaciones relacionadas con los diferentes métodos de SHM en vías de investigación.

Masmoudi y col. [35] analizan el comportamiento de sensores piezoeléctricos de emisión acústica integrados en laminados durante ensayos de flexión y compresión en función del daño que se provoca en el material. La señal eléctrica que se obtiene difiere según la naturaleza del daño, de forma que se genera una respuesta eléctrica diferente si aparecen grietas a lo largo de la matriz (Figura 1.3.b) o se origina



Capítulo 1

despegue de fibra matriz (Figura 1.3.c), rotura de fibras (Figura 1.3.d) o delaminación (Figura 1.3.e).

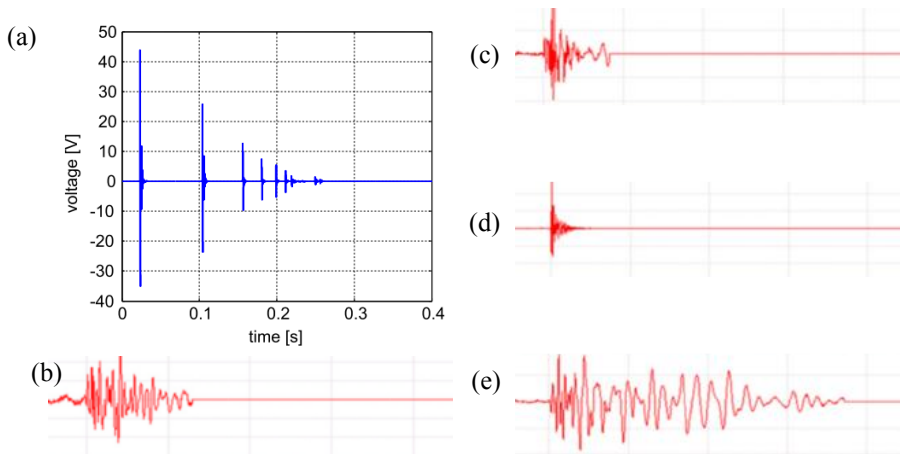


Figura 1.3. Diferencia de potencial generado (a) durante una sucesión de impactos en un piezoelectrico [30] y (b, c, d, e) en sensor de daño por emisión acústica en función del tipo de daño en el material [35].

Numerosos autores han demostrado la capacidad de sensores de emisión acústica integrados en materiales compuestos para la monitorización de deformaciones y daño en estructuras [21,36–39] que, a su vez, es un sistema escalable. Un ejemplo es la monitorización de una estructura de túnel de metro completa realizada por Feng y col. [40]. Otro ejemplo de escalabilidad es el diseño desarrollado por Gómez Muñoz y col. [41] para palas eólicas, aplicación en la que el uso de estos sistemas se encuentra generalizado [42], no sólo como sistema SHM sino como ensayo no destructivo.

La monitorización de deformaciones mediante el empleo de fibra óptica o fibra de Bragg se basa en su capacidad para reflejar señales ópticas en una longitud de onda de resonancia, que es función del índice de refracción del núcleo de la fibra y de la modulación de la red, en el caso de redes de Bragg [43]. El índice de modulación y



el índice de refracción se ven afectados tanto por perturbaciones mecánicas como térmicas y el análisis numérico que correlaciona la respuesta de la fibra con la deformación o el daño producido es complejo [44].

A pesar de su complejidad, existen publicaciones en las que se demuestra la escalabilidad de la fibra de Bragg como sistema de SHM en distintos campos. Oh y col. [45] han realizado con éxito pruebas de detección de daño en palas eólicas con fibras de Bragg que monitorizan la temperatura y la deformación de las mismas. Sante y col. [46] han demostrado también la capacidad como sensor de deformaciones para su aplicación en estructuras náuticas con la fibra embebida en el material compuesto de fibra de carbono. Ruzek y col. [47] lo han validado para paneles de un fuselaje de fibra de carbono sometido a impacto y fatiga, detectando todos los cambios que se producen en el mismo y correlacionándolos con otros métodos de monitorización.

Las fibras ópticas están constituidas por dos capas concéntricas que actúan como guías de onda debido a la pequeña diferencia entre el índice de refracción de ambas. Las más empleadas tienen un núcleo de sílice dopada con óxido de germanio de $\sim 8 \mu\text{m}$ de espesor y un recubrimiento de sílice pura de $\sim 125 \mu\text{m}$ [48]. La dimensión micrométrica del diámetro de la fibra de vidrio hace que la intrusión sea mínima en la estructura [47], aunque es un orden de magnitud superior al diámetro de las fibras empleadas como refuerzo, que se encuentra en un rango de 5 a $20 \mu\text{m}$ (Figura 1.4), por lo que causa una distorsión localizada en el material [49,50]. Algunos autores como Liu y col. [51], demuestran que cuando la fibra se implementa como parte del propio material, las propiedades mecánicas se ven afectadas. Una opción, para no afectar las propiedades mecánicas del sistema, es posicionar la fibra óptica en la superficie del material [48,52,53], lo que hace que pueda ser empleado como galga extensiométrica [54].

Las galgas extensiométricas resistivas, generalmente, se constituyen de una lámina metálica con una envolvente polimérica que se adhiere a la superficie del componente cuya deformación se requiere monitorizar. Al variar su longitud, fruto de las deformaciones que se producen en el componente, la resistencia eléctrica de la misma se modifica con una dependencia lineal. Esta dependencia lineal es la que permite la medida de las deformaciones en las tres dimensiones del espacio, según la configuración de las mismas [55]. Para la medida de deformaciones en diferentes ejes, se pueden emplear las denominadas configuraciones roseta [56].

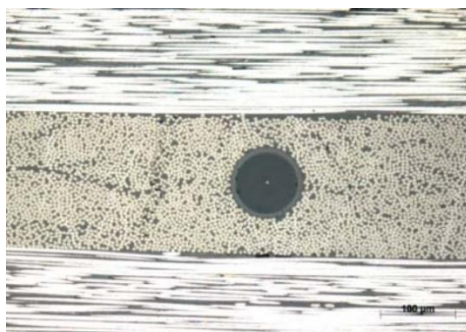


Figura 1.4. Fibra de Bragg embebida en un laminado 0/90 [49].

Una de las limitaciones de este sistema es que la monitorización se realiza en un punto localizado de la estructura, por lo que se necesita una red de puntos para la monitorización completa de una superficie. La Figura 1.5.a muestra un ejemplo de un sistema de 30 galgas diseñado por Yao y col. [57] que permite la detección de grietas por fatiga en un panel de acero de $15.24 \times 15.24 \text{ mm}^2$. Este diseño demuestra que se necesita un número relativamente elevado para monitorizar una superficie. De ahí la necesidad de la búsqueda de nueva tecnología que aporte nuevas funcionalidades. En esta búsqueda, las galgas extensiométricas se emplean como sistema de referencia en la medida de deformaciones [58,59].

Este sistema de SHM tiene un amplio campo de aplicación en la industria [60–63]. Una de sus aplicaciones es la monitorización de implantes en cuerpos humanos; en este campo se demuestra su viabilidad para la monitorización de bajas cargas en implantes dentales [64] y la caracterización del comportamiento mecánico de huesos [65]. Un ejemplo de esta última aplicación se muestra en la Figura 1.5.b, donde se puede ver la disposición de galgas en un codo humano para su caracterización mecánica.

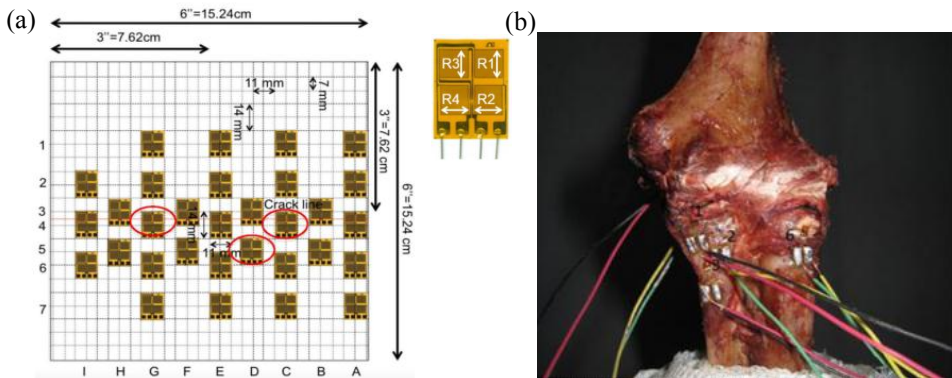
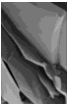


Figura 1.5. Aplicaciones de galgas extensiométricas: (a) configuración diseñada para medir grietas en un panel de $15.24 \times 15.24 \text{ mm}^2$ [57] y (b) caracterización mecánica de un codo humano [65].

Las investigaciones actuales en galgas extensiométricas se orientan hacia la búsqueda de sistemas de mayor sensibilidad que emplean nanomateriales como nanofibras, con las que Baik y col. [66] obtienen una sensibilidad de 11.45 frente a un valor de 2 [67], de las galgas comerciales. Otra de las vías que emplea nanotecnología es el desarrollo de polímeros reforzados con nanopartículas conductoras, como nanohilos de plata o nanotubos de carbono, que se disponen en forma de película sobre la superficie [68]. Lin y col. [69], en cambio, proponen el empleo de superficies de grafito, pintadas con la mina de un lápiz, como sensores de deformación.

El análisis modal se fundamenta en las vibraciones que se producen en la estructura. Se aplica en estructuras civiles, como monitorización de forjados, aeronáuticas [59] y trenes [8], entre otras.

La fotogrametría consiste en el registro de desplazamientos que se producen en un componente mediante una serie de sensores ópticos que son monitorizados con cámaras de alta velocidad (Figura 1.6).

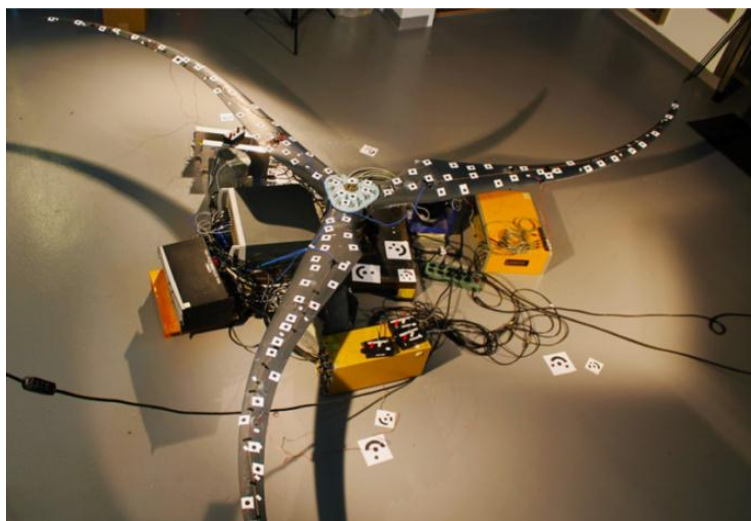


Figura 1.6. Distribución de sensores ópticos en una pala eólica para SHM mediante fotogrametría [70].

A diferencia de los sistemas descritos hasta el momento, los materiales con capacidad de auto-monitorización forman parte del conjunto de materiales inteligentes ya que no necesitan ser embebidos o adheridos al componente objeto de la monitorización [22], sino que son ellos mismos los que permiten la monitorización del componente. Sin embargo, en el caso particular de sistemas basados en modificaciones de la resistencia eléctrica del propio material, es necesaria la disposición de una serie de electrodos superficiales que permitan la medida de la misma. La presente tesis pretende desarrollar un material con dicha capacidad, por este motivo, se realiza un análisis del estado del arte de esta tecnología.



1.3. Sistemas de auto-monitorización basados en la adición de nanorrefuerzos conductores a una matriz polimérica.

El número de publicaciones referentes a los sistemas de auto-monitorización se ha incrementado considerablemente en la última década, tal y como se puede ver en la Figura 1.7, cuadruplicando el número de resultados obtenidos entre 1986 y 1990. En los últimos 5 años, el incremento en la investigación es de un 16 % respecto al quinquenio anterior y, a pesar de que existen patentes, el número es inferior a 10. Esto supone que la tecnología aún se encuentra en desarrollo y, por consiguiente, se hace necesaria la búsqueda de nuevos sistemas o la mejora de otros ya existentes que permitan su escalabilidad a nivel industrial.

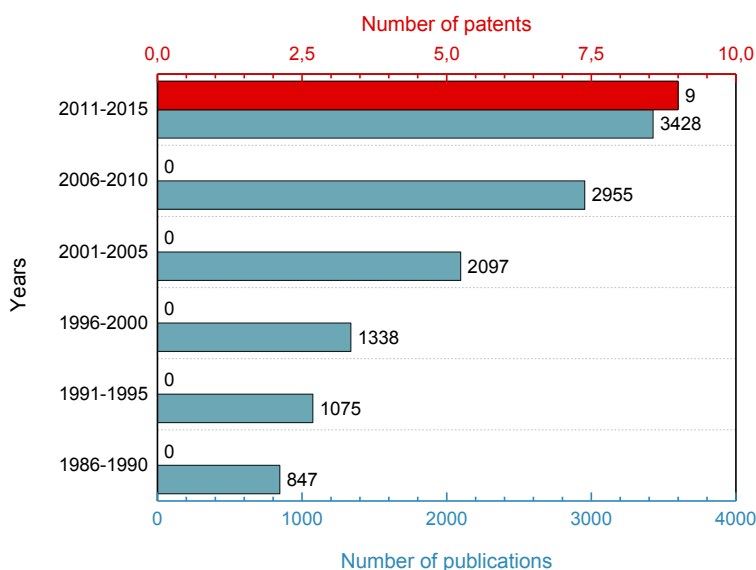


Figura 1.7. Evolución del número de publicaciones y patentes relacionadas con sistemas de auto-monitorización entre 1986 y 2015.

La nanotecnología incluye el diseño, la fabricación y la aplicación de materiales nanoestructurados o nanomateriales en una escala comprendida entre 1 y 100 nm [71]. Los materiales nanocompuestos implementan la adición de nanopartículas de



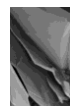
diferente naturaleza que les confiere una propiedad adicional, como por ejemplo conductividad térmica o eléctrica, o mejoran una de las inherentes de dicha matriz. En el caso de que añada una funcionalidad adicional a la que ya posee el material original, se obtiene lo que se denomina un material multifuncional.

Existen numerosos sistemas matriz-nanorrefuerzo con diferentes aplicaciones. Entre los nanorrefuerzos empleados se encuentran los nanotubos de carbono (CNT) para conferir propiedades eléctricas a matrices aislantes de distinta naturaleza [72–74] y mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas [75,76], óxido de grafito y grafeno como retardantes de llama [77], nanopartículas de cobre para la mejora de la conductividad térmica [78] y nanohilos de plata con la finalidad de mejorar tanto la conductividad térmica como la eléctrica [79], entre otros.

Otras de las aplicaciones de la adición de nanorrefuerzo son el diseño y la fabricación de materiales con capacidad de auto-monitorización, que son en las que se centra la presente tesis. Entre las partículas a escala nanométrica más estudiadas en la última década se encuentran los nanotubos de carbono [80–82] y las nanopartículas de grafeno (GNP) [83–85], debido a su elevada conductividad eléctrica.

La adición de nanopartículas eléctricamente conductoras a una matriz de naturaleza aislante hace que ésta se vuelva conductora. Para conseguir que el material sea conductor eléctrico, es necesario superar un contenido mínimo de refuerzo denominado nivel o umbral de percolación. En este umbral de percolación, se produce una caída pronunciada de la resistividad eléctrica del material debido a la formación de caminos eléctricos a lo largo de la matriz. La conductividad eléctrica en dichos caminos se puede conseguir cuando las partículas se encuentran a una distancia suficientemente pequeña como para conseguir la conductividad por efecto túnel o bien por el contacto entre las mismas.

La piezorresistividad del auto-sensor viene dada por tres contribuciones diferentes. En primer lugar, la piezorresistividad de las partículas de refuerzo en sí mismas: una deformación de la red cristalina provoca una variación en la resistencia eléctrica de la misma. Sin embargo, este mecanismo es el de menor sensibilidad en este tipo de sensores. En segundo lugar, se encuentra el efecto túnel, en el que la conductividad eléctrica se alcanza cuando las partículas se encuentran a una distancia aproximada de 10 nm y su valor depende exponencialmente de espaciado entre las partículas. El último mecanismo piezorresistivo es el basado en la conductividad



eléctrica por contacto entre partículas, que tiene una dependencia lineal con la deformación. En este caso, se induce una variación en la resistencia eléctrica por modificaciones en el área de contacto entre partículas.

La capacidad como sensor de este tipo de materiales se basa entonces en la susceptibilidad de la red eléctrica que se crea en el interior de la matriz a cambios dimensionales o presencia de daño. Cualquier variación dimensional que se produzca en el material nanorreforzado causa una variación en la distancia entre nanopartículas, lo que conlleva un cambio en la conductividad eléctrica del material. La Figura 1.8 muestra un esquema de este mecanismo donde las nanopartículas se separan por la acción de una fuerza de tracción. Del mismo modo, la inducción de daño supone un obstáculo en la red conductora, interrumpiendo caminos conductores y, por tanto, modificando la conductividad eléctrica del sistema.

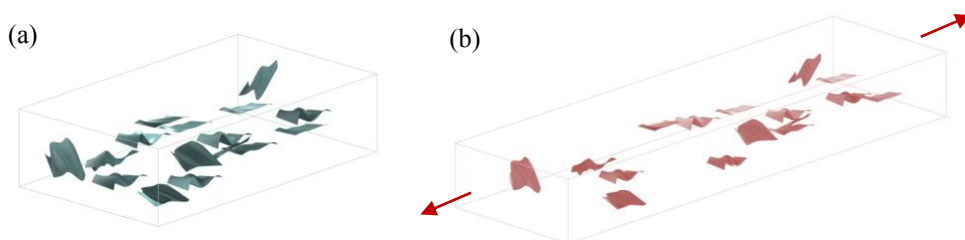


Figura 1.8. Esquema del mecanismo de un auto-sensor basado en la adición de nanopartículas: (a) estado inicial y (b) con deformación a tracción.

En los niveles cercanos al umbral de percolación, la conductividad eléctrica está dominada por el efecto túnel entre nanopartículas, que es el que brinda una mayor sensibilidad ya que la concentración de partículas en contacto puede considerarse despreciable. Sin embargo, una vez superado dicho umbral, la concentración de contactos aumenta causando una saturación en la curva de percolación que se corresponde con la saturación de la conductividad eléctrica. Esto significa que la adición de un contenido superior no provoca un aumento en dicha conductividad.



La sensibilidad, definida como la variación de la resistencia eléctrica normalizada en función de la deformación, que se obtiene en este tipo de sensores es máxima en contenidos cercanos al nivel de percolación debido a que, como se ha mencionado, el efecto túnel entre nanopartículas adyacentes es el dominante; y su contribución a la conductividad del material disminuye al aumentar el contenido de nanopartículas [81]. Además, dicha sensibilidad es generalmente superior, hasta un orden de magnitud, a la de las galgas extensiométricas comerciales basadas en el uso de metales [80].

Amjadi y col. [86], mediante la adición de nanohilos de plata con un diámetro medio de 150-200 nm y una longitud media de 10-20 μm a una matriz de polidimetilsilixano, consiguen sensibilidades en el rango de 2 a 14. Njuguna y col. [81] obtienen sensibilidades en el mismo orden de magnitud con CNT, de 70 nm de diámetro medio y 8.7 μm de longitud media, como refuerzo en una matriz de resina epoxi, nanocompuestos en los que alcanza una sensibilidad de 8.54 para un contenido del 2 % en peso y de 5.31 al aumentar el contenido hasta un 3 %. Este hecho pone de manifiesto la afirmación de la reducción de la sensibilidad en sensores de esta naturaleza con el incremento de carga. En cambio, Hu y col. [87], al incorporar CNT de menor longitud (5 μm) con un diámetro medio de 50 nm, obtienen sensores con valores de sensibilidad entre 10 y 25, en función del contenido (1-10 % en peso). Estos resultados hacen notable la dependencia del comportamiento electromecánico de la relación de aspecto del refuerzo empleado en los materiales nanocompuestos empleados como sensores, entre otros factores.

En contraste con los nanorrefuerzos monodimensionales (1D) mencionados, los CNT y los nanohilos de plata, el grafeno presenta una estructura bidimensional (2D). Esta estructura bidimensional hace que la red eléctrica que se crea a lo largo de la matriz tenga una mayor susceptibilidad a modificaciones geométricas y discontinuidades y, por lo tanto, presente una mayor sensibilidad, siendo en algunos casos un orden de magnitud superior [88].



1.4. El grafeno como refuerzo en materiales con capacidad de auto-monitorización

En 2010, Andre Geim y Konstantin Novoselov ganaron el Premio Nobel en Física por llevar a cabo experimentos con grafeno tras conseguir en 2004 la exfoliación mecánica de una monocapa atómica de grafito. El premio se concede por conducir: “*ground breaking experiments regarding the two-dimensional material graphene*” [89]. Esto supuso un comienzo de un amplio campo de investigación demostrable con el número de publicaciones que germinan en dicho año y el número de patentes de los siguientes años (Figura 1.9). En la actualidad, el número de publicaciones que hacen referencia a este material supera el valor de 70000, teniendo en cuenta los años comprendidos entre 2011 y 2015 y el número de patentes ha crecido considerablemente en el último quinquenio. De estas patentes, una hace referencia a sistemas de auto-monitorización.

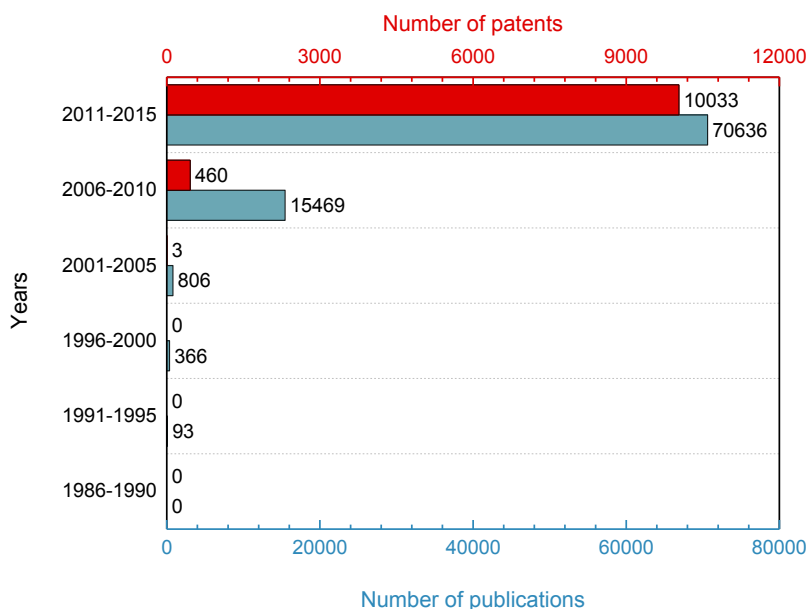
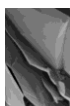


Figura 1.9. Número de publicaciones y patentes que incluyen el grafeno.



El interés que despierta el grafeno en la comunidad científica se debe a las propiedades que presenta, entre las que se destacan sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas [90], que se incluyen en Tabla 1.1. Estas propiedades se las debe a su estructura de enlaces covalentes de átomos de carbono con hibridación sp^2 , que forman una red hexagonal bidimensional constituida por una sola capa atómica (Figura 1.10). Analizando las mismas propiedades en el grafito, en el plano (002), estas propiedades disminuyen considerablemente debido a que la unión entre capas atómicas se realiza mediante fuerzas de van der Waals. Sin embargo, en la dirección paralela al plano basal, las propiedades son similares, aunque ligeramente inferiores en algunos casos.

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del grafeno y del grafito.

Property	Graphene	Graphite	
		Paralel to basal plane (ab)	Perpendicular to basal plane (c)
Tensile Strength (MPa)	130000 [91,92]	130000 [93] 95.2 (Pyrolitic graphite) [94]	3.5 (Pyrolitic graphite) [94]
Young's Modulus (GPa)	1000 [91,92]	1060 -1090 [95,96]	35.5 [95]
Thermal conductivity (W/mK)	~1500-5000 [97,98]	398 [95]	2.2 [95]
Electrical conductivity (S/m)	6000-10 ⁷ [91,99]	200000-400000 [95]	333 [95]

El grafeno es una forma alotrópica del carbono, a partir de la cual se pueden construir los nanotubos de carbono y el grafito, este último se puede visualizar como un número finito de monocapas atómicas de grafeno enlazadas por fuerzas de van der Waals [100].

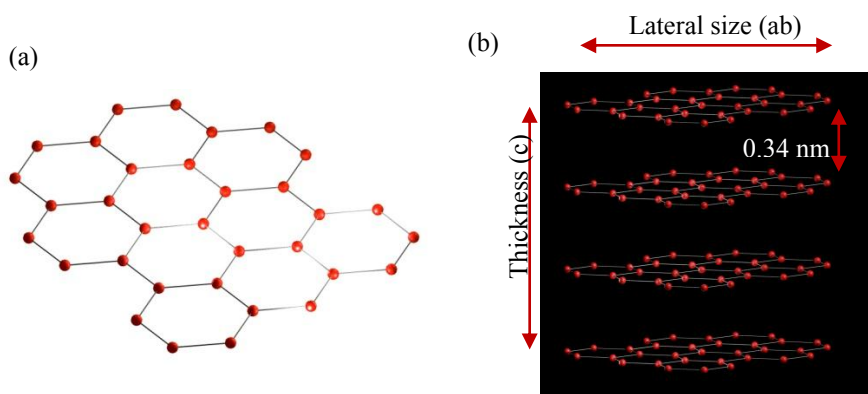
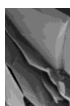


Figura 1.10. Estructura del (a) grafeno y (b) de las nanopartículas de grafeno.

Sin embargo, la producción de grafeno como una capa atómica a gran escala es aún un reto. Yao y col. [101] afirman que la síntesis de grafeno, como única capa atómica, es la clave para llevar este material a aplicaciones reales. Esta afirmación se debe a que las propiedades del mismo son fuertemente dependientes del número de capas atómicas constituyentes [102].

Uno de los métodos de fabricación más empleado en la obtención de grafeno que permite una presencia mínima de defectos en la red cristalina es la deposición química en fase vapor (CVD) [103,104]. No obstante, el grafeno obtenido por este método actualmente está prácticamente limitado a aplicaciones en las que se requiere poca cantidad de material y el coste del mismo no constituye un factor limitante, como es el caso de aplicaciones electrónicas, por ejemplo en canales de transistores o, como electrodos en celdas fotovoltaicas, actualmente en investigación, entre otros.

Por esta razón, en el caso de aplicaciones como refuerzo en materiales compuestos, aplicación en la que Zaman y col. [105] proponen al grafeno como el refuerzo de la nueva generación, no se emplea grafeno tal y como se ha definido, sino que se utilizan nanopartículas de grafeno (GNP). Esta denominación presenta controversia entre diferentes autores refiriéndose también como nanopartículas de grafito. En ambos casos, el término hace referencia a partículas constituidas por un número de capas atómicas que suponen un espesor de partícula inferior a 100 nm. En estas nanopartículas, la producción se lleva a cabo por métodos térmicos o químicos,



entre los que destaca el método desarrollado por Hummers, referenciado en un gran número de publicaciones [106–109].

Uno de los inconvenientes de estas nanopartículas es que las propiedades singulares del grafeno se pierden al aumentar el número de capas constituyentes [105], por ello, tanto las propiedades mecánicas como eléctricas y térmicas se asemejan progresivamente en mayor medida a las del grafito. Por esta razón, se busca el uso de GNP del mínimo espesor disponible comercialmente.

Actualmente, existen numerosas investigaciones en el empleo de GNP como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica para la mejora de propiedades o dotación de nuevas funcionalidades. Entre las vías de investigación, se encuentra el aumento de la conductividad térmica. En este campo, Chu y col. [98] han publicado conductividades térmicas superiores a 1 W/mK con la adición de un 10 % en volumen de GNP a una resina epoxi. Sin embargo, demuestran que esta conductividad disminuye por debajo de 0.9 W/mK si las GNP muestran pliegues en su estructura. Esto hace que el método de dispersión de las GNP en la matriz sea fundamental en el desarrollo de estos materiales. Tang y col. [110] demuestran que una mejor dispersión de las GNP permite obtener mayores temperaturas de transición vítrea, entre 5 y 9 °C superiores según el contenido. Del mismo modo que las conductividades eléctricas que alcanzan son mayores, del orden de 10^{-8} S/m para contenidos del 0.2 % en peso. Esta dependencia hace que los resultados propuestos por diferentes autores difieran. Por ejemplo, An y col. [111] sitúan la percolación eléctrica en nanocompuestos similares en un 2 % en peso, que es un orden de magnitud superior propuesto por los anteriores autores.

De la misma forma que sucede con las conductividades eléctricas y térmicas, las propiedades mecánicas que se obtienen en materiales compuestos reforzados con GNP generan controversia en la comunidad científica. Mientras que la mayoría de los autores publican incrementos de módulos [112,113], existen artículos que afirman que la resistencia mecánica experimenta un aumento [114,115] frente a otros que confirman un detrimento [93,116] y no experimentan el aumento esperado [117], lo que se atribuye a una falta de interacción matriz-refuerzo. Un ejemplo es el estudio publicado por Zaman y col. [118], quienes obtienen una merma del ~23 % en la resistencia a tracción con un contenido en GNP de 5.5 % en peso.

Sin embargo, sí hay una mayor coincidencia en la tenacidad a la fractura interlaminar donde Shadlou y col. [119] demuestran que la adición de nanopartículas



de óxido de grafeno y, en general, nanopartículas de geometría bidimensional, actúan con una mayor eficiencia en la mejora de la tenacidad a la fractura interlaminar en modo I. Otra de las propiedades que se ha demostrado que mejora este tipo de nanorrefuerzo es la resistencia a la erosión por oxígeno atómico donde se consigue una reducción del 46 % en la pérdida de masa con la incorporación de un 0.5 % en peso de GNP a una matriz polimérica de resina epoxi [120].

La presente tesis se centra en el desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica en los que se incorporan GNP con la finalidad de crear una red eléctricamente conductora. Dichos materiales se abren un amplio campo de aplicaciones, entre las que cabe destacar su uso como sistemas de auto-monitorización, pieles electrónicas, transistores y antenas, dispositivos táctiles y baterías [68]. En particular, la caracterización llevada a cabo se centra en SHM, sin embargo, su aplicación en el resto de sensores también podría ser viable.

CAPÍTULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL





CAPÍTULO 2.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

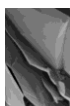
2.1. Materiales

2.1.1. Matriz de resina epoxídica

La matriz polimérica de los materiales compuestos desarrollados en la presente tesis es una resina epoxídica bicomponente *Araldite® LY556* endurecida con una amina aromática *XB3473*, ambos suministrados por *Huntsman*. Las principales propiedades del sistema se muestran en la Tabla 2.1.

2.1.2. Refuerzo de nanopartículas de grafeno

Las partículas de grafeno empleadas en la presente investigación han sido suministradas por distintas empresas, según han surgido necesidades en el desarrollo de los materiales. Las empresas suministradoras y las características técnicas detalladas por el fabricante se recogen en la Tabla 2.2. Las partículas de grafito utilizadas en el estudio de la exfoliación que produce la aplicación de ciclos de calandra realizado durante la estancia fueron suministradas por *Alfa Aesar* (Referencia 43319) con una pureza del 99.9 %.



Capítulo 2

Tabla 2.1. Propiedades del sistema LY556/XB3473 (según fabricante).

<i>Araldite LY556</i>	
Viscosity (25 °C)	10000 - 12000 mPa s
Density (25 °C)	1.15 - 1.2 g/cm ³
<i>XB3473</i>	
Viscosity (25 °C)	95 - 145 mPa s
Density (25 °C)	0.99 - 1.02 g/cm ³
<i>Araldite LY556/XB3473</i>	
Viscosity (25 °C)	5200 - 6000 mPa s
Viscosity (40 °C)	700 - 900 mPa s
Gel time (140 °C)	35 - 43 min
Flexural strength	110 - 120 MPa
Strain at break	5.5 - 6.5 %
Young's modulus	2.7 - 2.9 GPa
Fracture Toughness (G _{IC})	190 -220 J/m ²

Tabla 2.2. Características de las nanopartículas de grafeno (según fabricante).

Name	Manufacturer	Thickness (nm)	Number of atomic planes	Lateral size (μm)	Specific surface area (m ² /g)	Purity (%)
M-25	<i>XGScience</i>	6	18*	25	120-150	>99.5
H-25		15	45*	25	50-80	>99.5
AO2	<i>Graphene Supermarket</i>	8	25*	0.55	100	99.2
AO3		12	36*	4.5	80	98.5
AO4		60	176*	3-7	15	98.5
GNP - NH ₂	<i>Cheaptubes</i>	< 4	12*	5	750	99.9
*Calculated considering (002) interplanar space of 0.34 nm.						



2.1.3. Tejido de fibra de vidrio

El tejido de fibra de vidrio que se emplea para el material multiescalar objeto de estudio en el *Capítulo 4* es un tejido *HexForce® 01031 1000 TF970 E UD 4H* suministrado por *Hexcel*. Se trata de un tejido con un patrón tipo satén (4H), un peso nominal de 305 g/m² y un espesor de 0.24 mm. El tejido tiene una disposición del 87 % de la fibra como urdimbre y del 13 % como trama (Figura 2.1). La estructura se genera con dos tipos diferentes de fibra de vidrio tipo E con un diámetro de 9 µm: EC9 136 en la dirección de la urdimbre y EC9 34 en la dirección de la trama.

Este tejido se emplea tanto para el material multiescalar con la matriz reforzada con GNP como para la realización de recubrimientos de GNP sobre dichos tejidos para dotarles la capacidad como sensor.

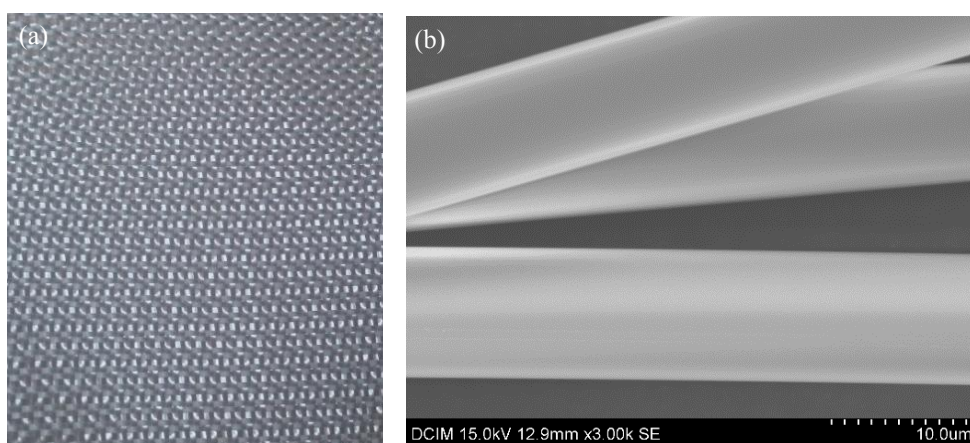
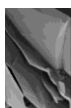


Figura 2.1. Tejido de fibra de vidrio tipo E empleado como refuerzo continuo en los materiales multiescales: (a) fotografía e (b) imagen de microscopía electrónica de barrido.



2.1.4. Proceso de fabricación

El proceso de dispersión de las nanopartículas de grafeno en la matriz epoxídica (*LY556*) se optimiza en el desarrollo de la presente tesis. Para dicho fin se estudian diferentes métodos que incluyen el empleo de una mini-calandra *Exakt 80E* (*Exakt GmbH*) y una sonda de ultrasonidos de la marca comercial *Hielscher* modelo *UP400S* de 400 W de potencia y 24 kHz de frecuencia.

Una vez se dispersan las partículas en la resina, la mezcla se desgasifica para asegurar la eliminación de los gases ocluidos mediante agitación magnética a 80°C en vacío durante 15 minutos. Completada la desgasificación se añade el entrecruzante (*XB3473*) en relación 100:23 en peso (*LY556:XB3473*) para asegurar la estequiometría de la mezcla y se homogeneiza.

En el caso de la fabricación del material nanocompuesto se vierte la mezcla sobre un molde abierto de acero previamente tratado con antiadherente (*Frekote 770*) y se realiza el curado a 140°C durante 8 horas.

La fabricación del material multiescalar, con una fracción volumétrica de matriz del 50 %, se realiza mediante impregnado manual para evitar fenómenos de filtrado, observados en anteriores investigaciones realizadas por el grupo. El impregnado se lleva a cabo manteniendo la resina o matriz dopada con GNP y la fibra de vidrio a una temperatura de 80 °C para facilitar el mojado de la fibra. Se hace uso de rodillos de aireación para evitar la presencia de porosidad (< 5%) en el material final de modo que se evite la caída en las propiedades mecánicas por este hecho. El número de capas de tejido, orientadas todas en la misma dirección, y las dimensiones del laminado dependen del espesor requerido en cada ensayo, que se define en el apartado correspondiente a cada uno de ellos.

El curado de estos materiales se realiza en una prensa de platos calientes *Fontijne LabEcon300*, con control de presión y temperatura que permite la fabricación de paneles de dimensiones hasta 320 x 320 mm². La temperatura máxima que alcanza es de 300 °C y la fuerza de cierre máxima admisible es de 300 N.

El curado se realiza, del mismo modo que en el material nanocompuesto, a una temperatura de 140 °C durante 8 horas. La presión aplicada según el ciclo de curado



del material se optimiza de manera que se aplica una presión gradual desde 0.3 bares, en etapas iniciales, hasta un máximo de 6 bares en la última etapa (Figura 2.2).

La fabricación del recubrimiento del tejido con GNP se lleva a cabo mediante inmersión en una suspensión de GNP en ensimaje de *Nanocyl* denominado *Sizicyl™* sin carga de nanotubos de carbono mezclado con agua destilada en proporción 1:1, según indicaciones del fabricante. La dispersión previa de las GNP en el ensimaje, en un contenido del 5 % en peso, se conduce por aplicación de ultrasonidos durante 45 minutos haciendo uso de la sonda descrita anteriormente. Una vez recubierto el tejido se seca en una estufa a 150 °C durante 24 horas. En este caso, no se fabrica el material multiescalar sino que se caracteriza el comportamiento del tejido recubierto con el ensimaje cargado con GNP.

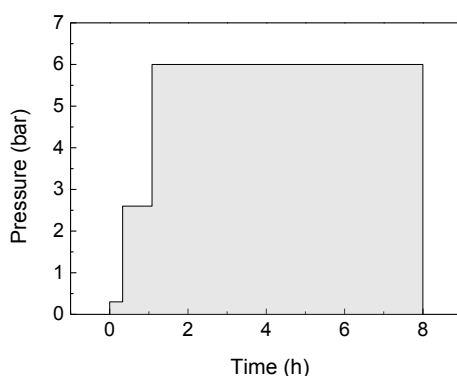
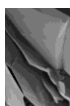


Figura 2.2. Ciclo de presión aplicado durante el curado del material compuesto en la prensa de platos calientes.

2.2. Técnicas de caracterización

2.2.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD) se lleva a cabo en un difractómetro *Panalytical X'Pert PRO*. La fuente de radiación empleada es la



Capítulo 2

correspondiente a Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operando a un potencial de 45 kV y empleando una intensidad de corriente eléctrica de 300 mA. El barrido se realiza en un rango de 2θ de 10° a 90° con un paso de 0.02° y un tiempo de adquisición de 20 s.

Los espectros de difracción de las nanopartículas y los materiales nanocompuestos resultantes se analizan mediante el programa *X'Pert HighScore Plus* con la finalidad de obtener los valores correspondientes a la anchura total a media altura (FWHM), posición e intensidad de pico para así poder calcular el tamaño del dominio cristalino en cada uno de los casos. El cálculo del tamaño de partícula se realiza mediante la ecuación de Scherrer [121,122], suponiendo que no existe deformación en el cristal:

$$L_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_o \cdot \cos\theta} \quad (2.1)$$

donde L_{hkl} es el tamaño del cristal en la dirección perpendicular al plano (hkl), λ es la longitud de onda de la fuente de radiación, β_o es la FWHM y θ es el ángulo en el que se produce la difracción.

2.2.2. Espectroscopía Raman

El equipo empleado para la espectroscopía Raman es un *Horiba Jobin-Yvon HR800UV* con una longitud de onda de excitación de 632.8 nm correspondiente con un láser He-Ne. Se emplea una geometría de retrodispersión.

El barrido se realiza empleando un tiempo de adquisición de 40 s acumulando 5 medidas con una apertura de 500 μm . El espectro se divide en dos rangos donde se producen las bandas activas del grafeno: 1200-1700 cm^{-1} y 2300-2700 cm^{-1} .

La espectroscopia Raman se emplea para el análisis de cómo las nanopartículas de GNP se ven afectadas por el proceso de dispersión llevado a cabo para la fabricación de los materiales en función de la relación de intensidad de las bandas.



2.2.3. Técnicas de microscopía

2.2.3.1. Microscopía óptica

Se hace uso de la microscopía óptica para el estudio de la dispersión de las partículas a lo largo de la matriz. Asimismo, se estudia la posible variación en el tamaño en referencia a las partículas de grafeno ya que, al tratarse de un material micrométrico en dos de las direcciones del espacio, son observables mediante esta técnica.

El microscopio empleado es un *Leica DMR* y el software para el tratamiento de imágenes es el *Image-Pro.Plus*. En los casos en los que se requiere la cuantificación del refuerzo, para asegurar la correcta cuantificación, se aplica una máscara digital para diferenciar las partículas de la matriz. Un ejemplo de este tratamiento se ilustra en la Figura 2.3.

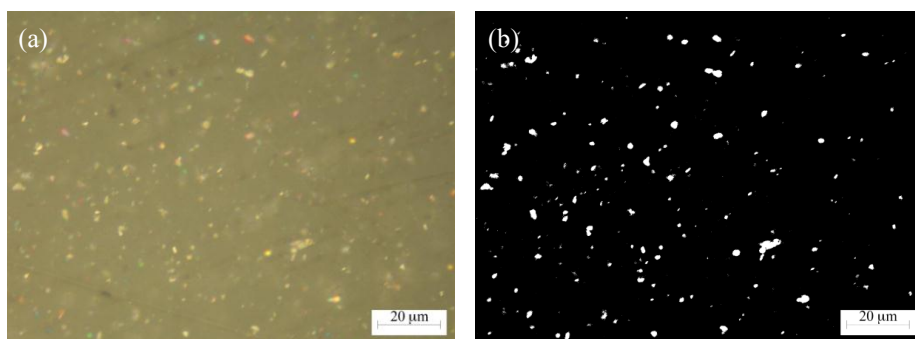


Figura 2.3. (a) Microscopía óptica de una dispersión de GNP en la matriz polimérica y (b) resultado de la máscara aplicada.

Además del estudio de la dispersión de las partículas en la matriz, la técnica de microscopía óptica se emplea para la localización y caracterización de daño, como puede ser presencia de grietas, delaminaciones u otras, en el material ensayado,



nanocompuesto y multiescalar, con la finalidad de corroborar conclusiones determinadas a partir de los ensayos de monitorización de salud estructural.

2.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido

Se utiliza microscopía electrónica de barrido para la caracterización del tamaño de partícula y para el estudio de superficies de fractura, así como para el análisis de la intercara matriz-refuerzo.

Para tal fin se hace uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM) *Hitachi S-2400N* con un detector de electrones secundarios operando a un potencial de 15 kV y una intensidad de corriente de 40 mA. Las micrografías se obtienen con el detector de electrones secundarios ya que, al tratarse de dos materiales basados principalmente en carbono, no se observan diferencias composicionales mediante el detector de electrones secundarios retrodispersados.

Con el objeto de estudiar los fenómenos que suceden en el nanocompuesto durante un ensayo mecánico de flexión se hace uso de una micromáquina acoplada al SEM modelo *Deben Microtest* de 200 N de carga máxima.

En los casos en los que se requiere la consecución de una superficie finamente pulida se emplea el corte mediante ultramicrotomía (apartado 2.2.3.4). En los casos en los que no es necesario, se realiza una secuencia de pulido hasta un tamaño de partícula de 0.05 μm . Para evitar la acumulación de carga electrostática en la muestra durante la observación con microscopía electrónica, se deposita un recubrimiento mediante pulverización catódica de Au con un espesor de 5-10 nm. Las condiciones experimentales de la deposición son 30 mA durante 90 s (*Bal-tec, modelo SCD-005 sputter*).

2.2.3.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEGSEM) se emplea en aquellos casos en los que la resolución del SEM no es suficiente para el estudio de la dispersión de las nanopartículas en la matriz o las superficies de fracturas. En el



caso particular del estudio de la intercara matriz-refuerzo es necesario el uso de esta técnica para obtener un detalle mayor de la región.

El microscopio empleado es un *Philips Nova NanoSEM FEI 230* que permite una resolución de 2 nm. Para la observación de los especímenes se dispone un recubrimiento de Pt de 5 nm sobre la superficie de los mismos.

2.2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión

Para el estudio del espesor de las nanopartículas se emplea un microscopio electrónico de transmisión (TEM) de 200 kV *Philips CM200* equipado con un objetivo *supertwin* y un filamento de LaB₆. Asimismo se emplea un microscopio de 300 kV *TECNAI G2 F30* del Instituto de Ciencia e Ingeniería de Materiales de Sevilla (ICMS) que permite realizar micrografías de alta resolución (HRTEM).

Las muestras en polvos se dispersan en acetona mediante un baño de ultrasonidos y se deposita una gota en una rejilla de cobre con la finalidad de facilitar el estudio de partículas individuales en las que sea posible la medida del espesor, así como la visualización de los planos atómicos (002). Para la observación del nanocomposite, se realiza el corte por ultramicrotomía criogénica en un *Leica EM FCS* equipado con una cuchilla de diamante de manera que el espesor de los cortes sea suficientemente pequeño, del orden de 40 nm, como para permitir el estudio por esta técnica.

2.2.4. Caracterización eléctrica

La conductividad eléctrica de los nanocomposites se mide siguiendo la norma ASTM D257 haciendo uso de una unidad fuente-medidor *KEITHLEY 2410*.

El ensayo se realiza en probetas de dimensiones 10 x 10 x 1 mm³ en una configuración similar al método de cuatro puntos, tal y como se muestra en la Figura 2.4. Se emplean electrodos de cobre, el contacto eléctrico sobre el material se realiza con pintura de plata y se fijan mediante polímero termofusible. La curva característica I-V (intensidad de corriente frente a potencial aplicado) se obtiene al aplicar un



intervalo de potencial de 0 a 15 V registrando 10 puntos. A partir de dicha curva y las dimensiones de la probeta, debido a que los materiales estudiados presentan un comportamiento eléctrico lineal, la resistencia eléctrica del material se calcula mediante la Ley de Ohm y, consecuentemente, la conductividad eléctrica de cada material.

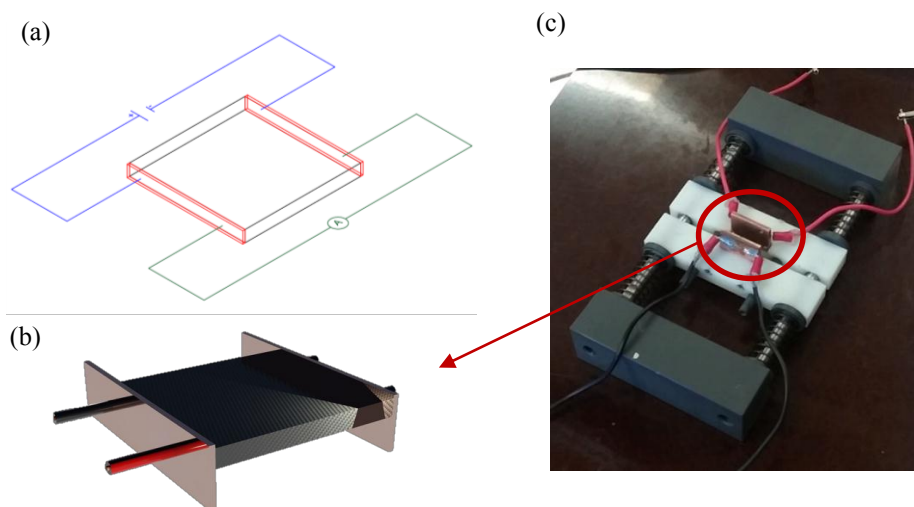
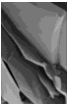


Figura 2.4. (a) Esquema de la medida de conductividad eléctrica, (b) disposición de los electrodos de cobre y (c) montaje experimental.

En el caso de los materiales compuestos multiescalares, la medida de la conductividad eléctrica en el plano se realiza en probetas normalizadas de flexión de $100 \times 12.5 \times 2.5 \text{ mm}^3$, a lo largo de la longitud con las mismas condiciones que las empleadas en el material nanocompuesto. Sin embargo, para la medida de la conductividad en el espesor, a la que se hace referencia como conductividad en el eje z, se emplean menores potenciales, de 1 V, y 5 puntos de medida para la construcción de la curva característica I – V. Las dimensiones de estas probetas son de $25 \times 25 \times 2.5 \text{ mm}^3$.

Los mapas de resistencia eléctrica en laminados de $120 \times 90 \text{ mm}^2$ se miden haciendo uso de la disposición en forma de malla de puntos de contacto que se



realizan con pintura de plata, empleada para disminuir la resistencia de contacto entre el hilo de cobre que hace de electrodo y la superficie del material. La distancia entre contactos se define según la finalidad del ensayo, o el mapeado, entre unos valores de 15 a 30 mm, según el caso. El potencial aplicado en estos casos es el mismo que en el caso anterior (15 V) aunque el número de puntos se reduce a tres para facilitar la medida. Es importante mencionar que, si se dispone de técnicas de mapeado eléctrico la calidad de los mismos, sería mayor debido a que el mallado que permiten realizar es menor y se realiza en un periodo de tiempo inferior que el llevado a cabo en la presente tesis.

2.2.5. Ensayos de monitorización de salud estructural

Los ensayos de monitorización de salud estructural se realizan de forma simultánea a los ensayos mecánicos (apartado 2.2.6) que permiten determinar las propiedades mecánicas de los materiales. Además de dichos ensayos se proponen otros adicionales de manera que permitan una caracterización más completa según la aplicación propuesta para cada uno de los sistemas estudiados en la presente tesis.

La monitorización se realiza midiendo la resistencia eléctrica en dos puntos mediante el empleo de electrodos de cobre que son adheridos a la superficie de la muestra con pintura de plata con el objetivo de disminuir la resistencia de contacto. Los puntos de contacto se fijan con un polímero termofusible para evitar que se desprendan durante el ensayo correspondiente.

Se emplean dos equipos en la caracterización de los sensores. En los ensayos iniciales se hace uso de un multímetro *Keithley 2410* que permite la medida de resistencia eléctrica en un solo canal, de forma que se mide la resistencia eléctrica entre dos contactos colocados sobre la superficie de la probeta de forma simultánea al ensayo. Al encontrarse limitada la capacidad de medir la variación de resistencia en diferentes regiones de la probeta simultáneamente, se adquiere un multímetro multicanal *Agilent 34410A* que permite la medida simultánea de varios canales, es por esta razón que en los ensayos que se realizan en etapas más avanzadas de la presente investigación se incluye la medida de varios canales simultáneos en un mismo ensayo.



El diseño de la disposición de los contactos varía según la configuración del ensayo en el que se realiza la caracterización del sensor. A continuación se especifican cada una de las configuraciones empleadas en el estudio del comportamiento de los sensores propuestos en la presente tesis en función del ensayo en el que se mide de forma simultánea la resistencia eléctrica normalizada.

2.2.5.1. Ensayos de monitorización de deformaciones en materiales nanocompuestos

La monitorización de deformaciones en el material nanocompuesto se lleva a cabo en ensayos de tracción, compresión y flexión con la finalidad de estudiar el efecto de deformaciones de diferente naturaleza en el comportamiento del sensor.

En el ensayo de tracción de materiales nanocompuestos se disponen 4 anillos de plata que constituyen los electrodos de contacto según la Figura 2.5. Dichos anillos se sitúan a una distancia de 10 mm, de esta forma se monitoriza de forma simultánea la resistencia eléctrica en cuatro canales mediante el método de medida de resistencia en dos puntos según se especifica en la misma figura.

Esta configuración permite el análisis de la homogeneidad de la deformación en distintas regiones así como la evaluación de la capacidad del sensor de localizar posible daño en el componente.

El ensayo de compresión de los materiales nanocompuestos, se realiza utilizando como referencia la norma AITM 10008. Las dimensiones de las probetas son $25 \times 20 \times 7 \text{ mm}^3$. Esta geometría de las probetas limita el posicionamiento de contactos de forma que sólo se pueden disponer dos anillos a una distancia de 5 mm definiendo un único canal tal y como se especifica en la Figura 2.6.a. Para evitar el contacto eléctrico entre la probeta y los platos de compresión del equipo se emplea cinta aislante de doble cara (Figura 2.6.b).

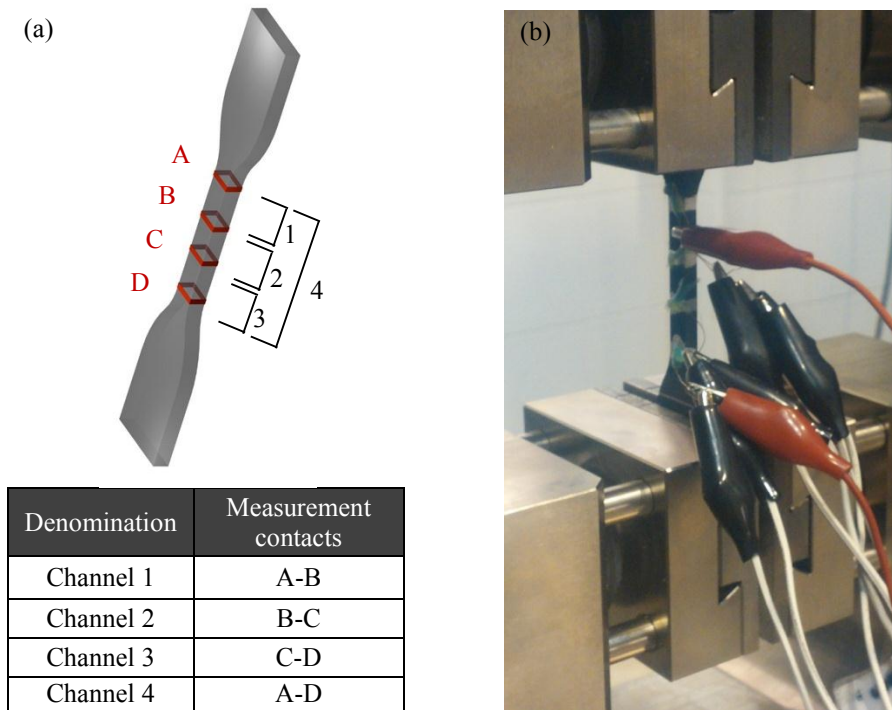
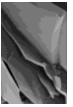


Figura 2.5. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje experimental en el ensayo de monitorización de materiales nanocompuestos a tracción.

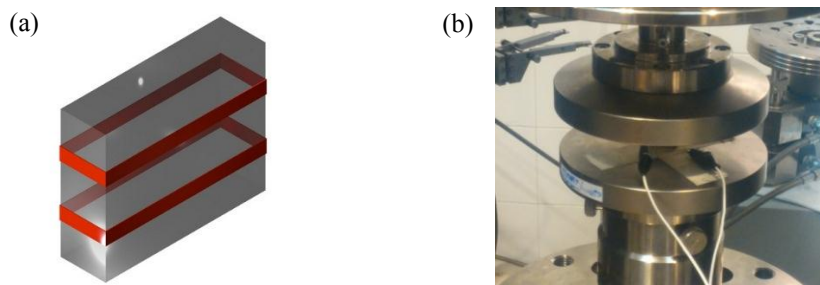
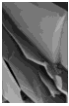


Figura 2.6. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje experimental en el ensayo de monitorización de materiales nanocompuestos a compresión.



En el ensayo de flexión se realiza una disposición de contactos de mayor complejidad a las descritas en los ensayos de deformación uniaxial tal y como se esquematiza en la Figura 2.7. Se localizan contactos en forma de línea tanto en la superficie de compresión como en la de tracción. La finalidad de este diseño es detectar las diferencias que se producen en la respuesta eléctrica del material, en función de las deformaciones superficiales, de compresión en el plano superior y de tracción en el inferior.

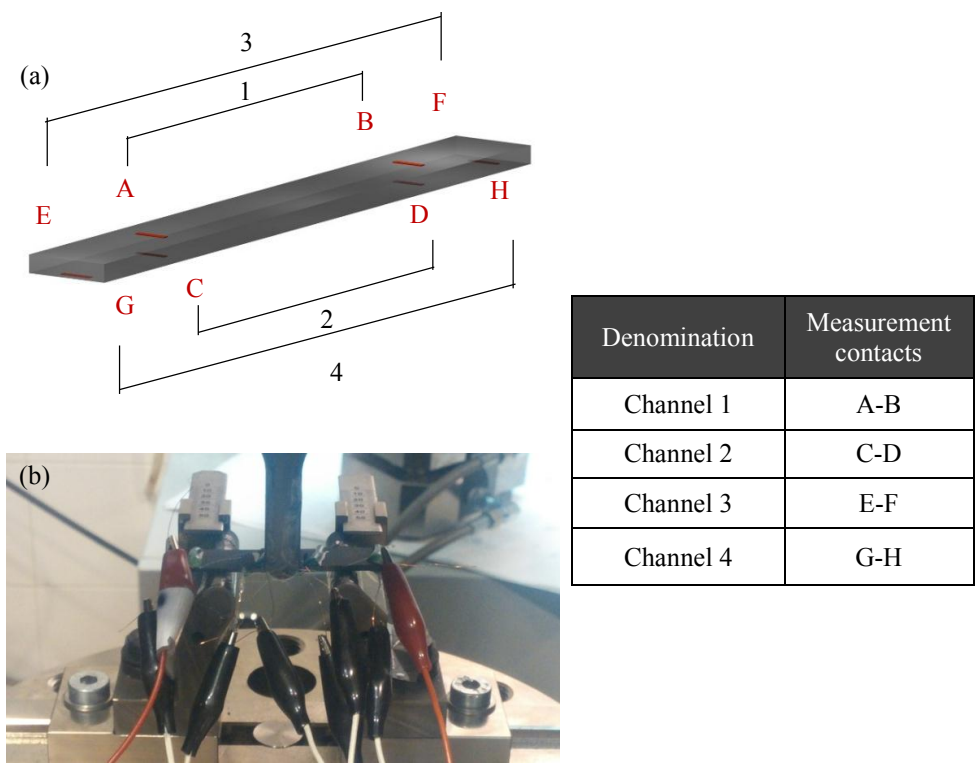


Figura 2.7. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje experimental en el ensayo de monitorización de materiales nanocompuestos a flexión.



Además, los contactos se disponen a dos distancias diferentes con el objeto de estudiar la influencia de la distancia entre contactos eléctricos en la sensibilidad del material, en caso de que hubiera dependencia. Los contactos A – B y C – D se colocan a una distancia de 15 mm mientras que los contactos E – F y G – H se emplazan a 60 mm de distancia, en los extremos de las probetas.

2.2.5.2. Ensayos de monitorización de deformaciones y detección, localización y cuantificación de daños en materiales compuestos multiescalares

Una vez especificadas las condiciones en las que se realiza la monitorización de los materiales nanocompuestos, se procede a la metodología empleada en los materiales multiescalares.

En el ensayo de tracción de materiales multiescalares la longitud de ensayo de la probeta es de 200 mm, lo que permite la disposición de un mayor número de contactos eléctricos sobre la misma. Los contactos eléctricos no se realizan en forma de anillo sino que se hace uso de líneas de pintura de plata que distan 20 mm entre sí. En total se disponen 6 líneas de contacto que configuran 5 canales de medida de forma que uno de los canales queda centrado en la longitud libre entre mordazas, tal y como se especifica en la Figura 2.8.

La finalidad de la disposición de un mayor número de contactos y, por tanto, la medida de diversos canales permite, como en los ensayos del material nanocompuesto, la caracterización de la capacidad del sensor de detectar, localizar y cuantificar el daño en el componente ensayado tal como se proponen en los diferentes niveles definidos en los sistemas de monitorización de salud estructural.

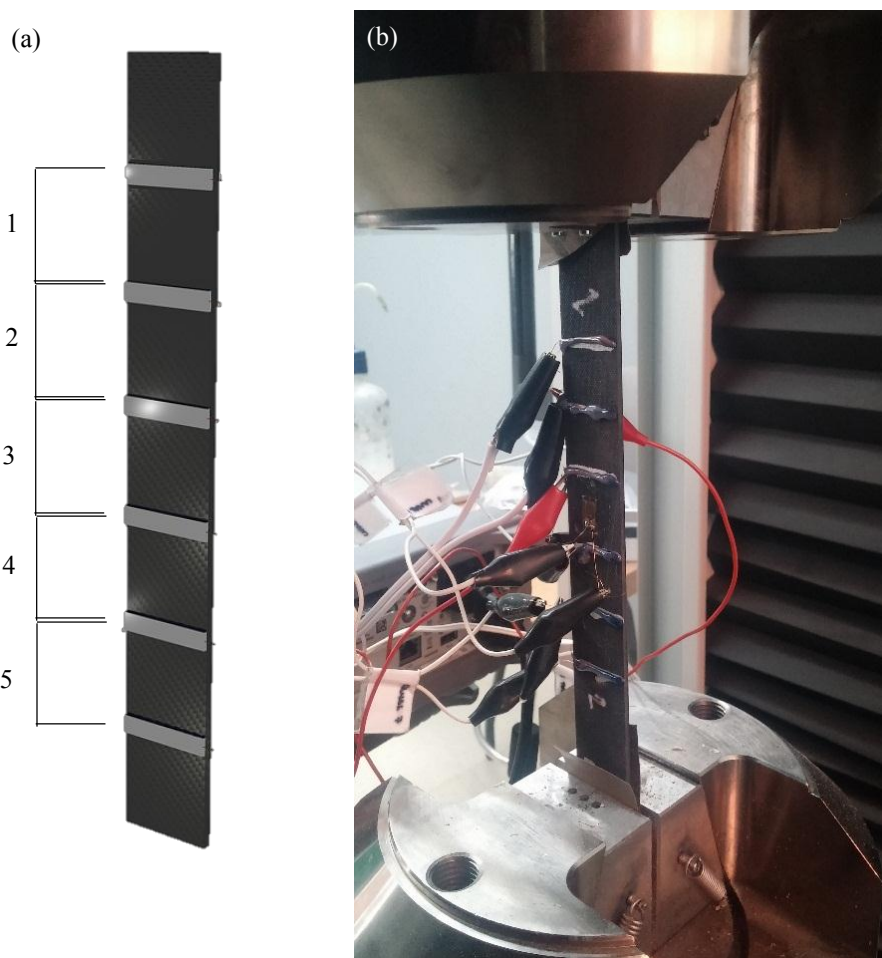


Figura 2.8. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje en el ensayo de monitorización de materiales compuestos multiescales a tracción.

En el ensayo de compresión, como se trata de evitar el pandeo debido al bajo espesor de las probetas ensayadas, la longitud libre de ensayo es reducida y, de nuevo, el número de canales en este tipo de ensayo se restringe a uno con una distancia entre líneas de contacto igual a la del ensayo de tracción de 20 mm. La configuración descrita se muestra en la Figura 2.9.

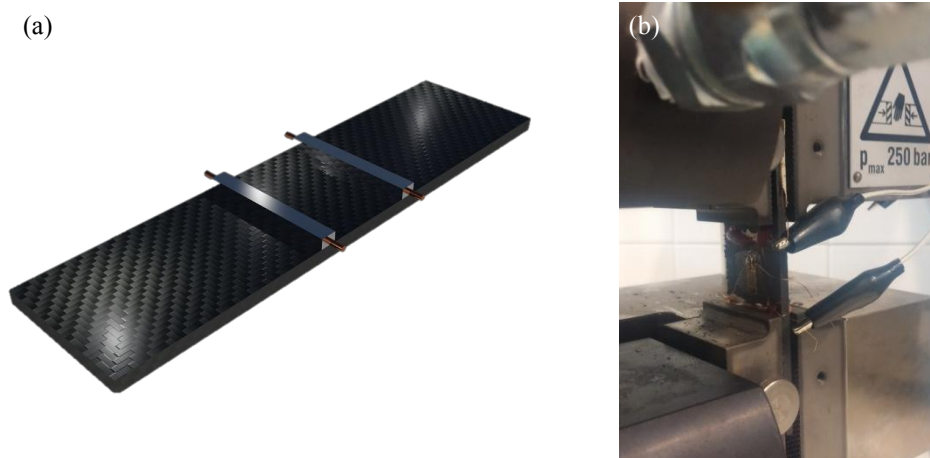


Figura 2.9. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje experimental en el ensayo de monitorización de materiales compuestos multiescalares a compresión.

La configuración de los contactos en la monitorización de ensayos de flexión es similar a aquella realizada en el material nanocompuesto, especificada en la Figura 2.7. La diferencia radica en la distancia entre puntos de contactos ya que al tener un mayor espesor las probetas del material compuesto multiescalar, la distancia entre puntos de apoyo es superior y los contactos pueden posicionarse a una distancia superior. La distancia entre contactos que se emplea en estos ensayos es 20 mm, que coincide con la empleada en los ensayos de compresión y tracción. Los canales que se sitúan a una mayor distancia se localizan a 40 mm, de este modo se puede analizar la influencia de la distancia entre los mismos en la respuesta eléctrica del auto-sensor. La Figura 2.10 muestra un esquema de los canales mencionados medidos en el ensayo de flexión de estos materiales de forma simultánea.

En los ensayos mecánicos en los que se monitoriza la deformación, se realizan ensayos de control en los que se disponen galgas extensiométricas comerciales de Vishay. Se emplean galgas *Micro-Measurement (MM®) CEA-06-187UW-120* de $120.0 \pm 0.3 \Omega$ de resistencia eléctrica cuya medida se realiza de forma simultánea haciendo uso del mismo equipo con el que se realiza el registro de la resistencia eléctrica entre líneas de contacto. El factor de galga de las galgas empleadas es de $2.150 \pm 0.5 \%$ a una temperatura de 24°C .

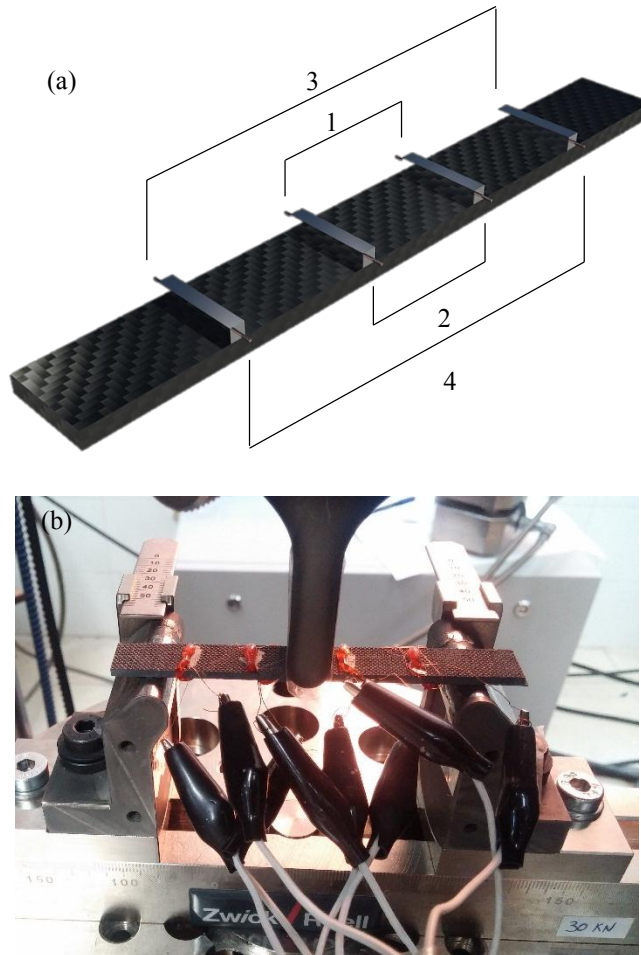
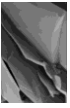
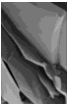


Figura 2.10. (a) Esquema de disposición de contactos y (b) montaje en el ensayo de monitorización de materiales compuestos multiscales a flexión.

Los ensayos de control con galgas se realizan en los ensayos de tracción, compresión y flexión. La Figura 2.11 muestra un ejemplo de una probeta de tracción con una galga extensiométrica localizada en la región central de la misma.

La monitorización de las delaminaciones o grietas que se forman en los ensayos a cortadura interlaminar se lleva a cabo con la disposición de 4 líneas de contacto en los extremos de la probeta que definen los contactos A, B, C y D que se muestran en la Figura 2.12. La finalidad en estos ensayos, además de monitorizar la deformación,

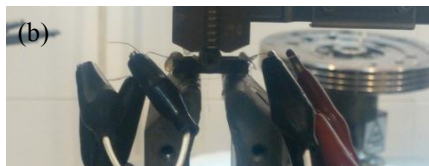
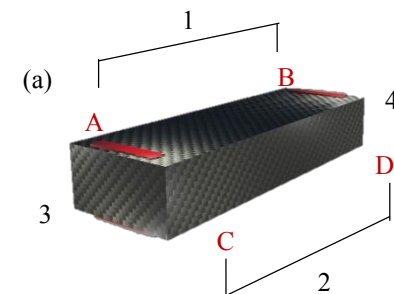


es la de localizar el daño en la probeta ensayada. Para ello se propone la medida de resistencia eléctrica en los canales definidos por A – B, C – D, A – C y B – D.



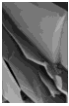
Figura 2.11. Ejemplo de empleo de galga extensiométrica como sistema de control en ensayos de monitorización de deformaciones a tracción.

Los canales se diseñan de modo que se monitorizan la superficie sometida a compresión (A – B), la superficie sometida a tracción (C – D) y los extremos, izquierdo (A – C) y derecho (B – D), de la misma. La motivación de este diseño es la división de la probeta en cuatro cuadrantes que permitan la localización del daño.



Denomination	Measurement contacts
Channel 1	A-B
Channel 2	C-D
Channel 3	A-C
Channel 4	B-D

Figura 2.12. Esquema de la disposición de los contactos eléctricos para la monitorización de materiales compuestos multiescalares en ensayos a cortadura interlaminar.



Capítulo 2

Otro de los fenómenos que se estudian en la caracterización del sensor es su comportamiento eléctrico ante el crecimiento de una delaminación. Para ello, se realizan ensayos de tenacidad a la fractura interlaminar en modo I, donde las líneas de contacto se disponen tal y como se esquematizan en la Figura 2.13. Los contactos se posicionan a 5, 15, 25 y 35 mm del final del inserto. Las líneas de contactos se sitúan enfrentados en las dos superficies de la probeta de forma que la resistencia eléctrica se mide entre puntos opuestos a través del espesor.

Con este ensayo se pretenden determinar factores como la distancia mínima a las líneas de contacto para detectar la delaminación así como estudiar la respuesta eléctrica del material y su sensibilidad frente al avance de la misma, entre otros.

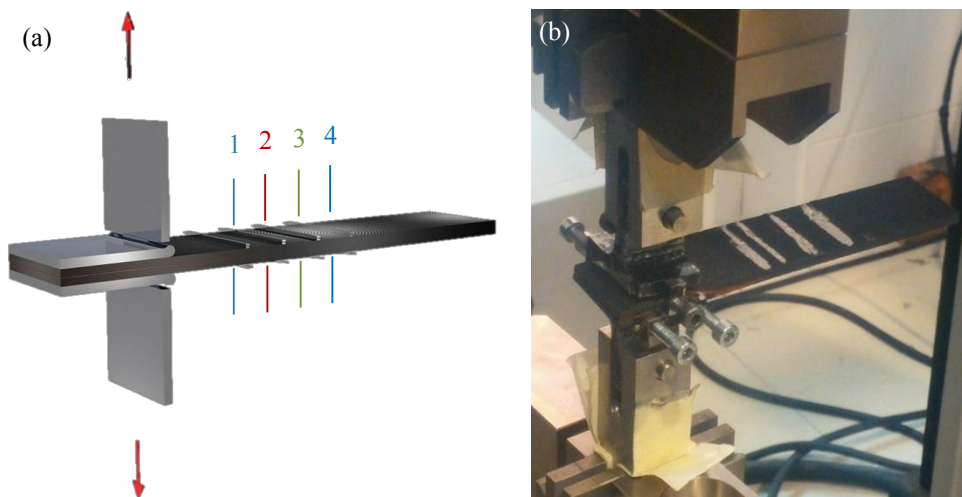


Figura 2.13. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje experimental en el ensayo de monitorización de materiales compuestos multiescalares a tenacidad a la fractura interlaminar en modo I.

En modo I, las superficies que separa la delaminación tras su propagación permanecen separadas evitando el contacto eléctrico en aquellas zonas en las que se ha producido el avance. Sin embargo, que las superficies permanecieran en contacto



podría dar lugar un comportamiento eléctrico diferente. Este es el caso que se da en ensayos de tenacidad a la fractura interlaminar en modo II (G_{IIC}).

Los ensayos que se llevan a cabo en modo II siguen la norma AITM 1002. El ensayo se realiza a una velocidad de 1 mm/min. Las dimensiones de las probetas son de $110 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$, el inserto de teflón que define la pre-grieta se coloca durante la fabricación del material multiescalar y tiene una dimensión de 50 mm.

El equipo que se emplea para conducir los ensayos de tenacidad a la fractura interlaminar en modo II es una máquina *Zwick/Roell* de 100 kN con una célula de carga de 5 kN. La grabación del ensayo para poder determinar el avance de grieta y así poder proceder a la evaluación de los resultados se realiza del mismo modo que en el modo I.

Al ser un ensayo en el que se dispone un rodillo en la parte superior, una flexión en tres puntos, la disposición de los contactos eléctricos difiere con respecto al ensayo en modo I. Para evitar que se produzca la aplicación de presión en el punto de contacto durante el ensayo por acción de los rodillos, se elimina la línea de contactos a una distancia 5 mm del final del inserto, mientras que el resto de contactos permanecen a una distancia de 15, 25 y 35 mm. La Figura 2.14 muestra el esquema de los contactos que se disponen este tipo de ensayo. La medida de la resistencia eléctrica se mide del mismo modo que en el modo I, a través del espesor entre puntos enfrentados en las dos superficies.

Aparte de los ensayos basados en normas ASTM fundamentalmente, se realizan otra serie de ensayos que incluyen la creación de grietas y otros defectos como son cortes o agujeros pasantes en material con la finalidad de caracterizar si existe diferencia en la respuesta eléctrica que permita discernir el tipo de defecto o daño producido en el material con objeto de su aplicación industrial. Cada uno de estos ensayos se describe en el apartado correspondiente con la finalidad de facilitar su entendimiento.

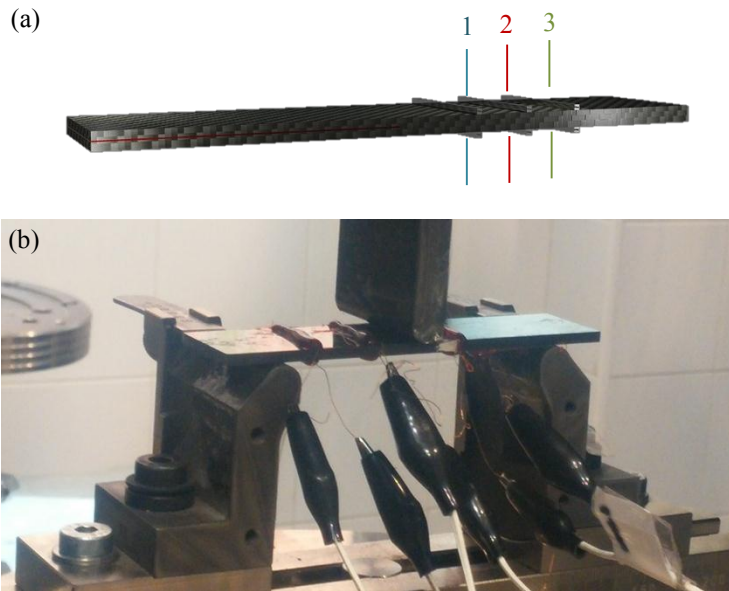
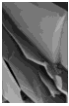
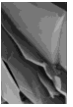


Figura 2.14. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje experimental en el ensayo de monitorización de materiales compuestos multiescalares a tenacidad a la fractura interlaminar en modo II.

2.2.5.3. Medida simultánea de canales

Al medir la resistencia eléctrica en dos puntos, el multímetro aplica una intensidad de corriente en el rango de 10 nA a 10 μ A, lo que supone que en el caso de aplicar un potencial externo en el material, éste podría inducir el error en la toma de datos al no ser aplicado por el mismo equipo debido a una posible superposición de campos.

La medida de una serie de canales simultáneamente, como en la configuración que se propone para el ensayo a flexión, puede provocar la interferencia de campos eléctricos en las medidas tomadas. Para estudiar el alcance del campo eléctrico aplicado de uno de los canales sobre el resto, se realiza un análisis del potencial registrado en cada canal en función del potencial aplicado en unos de los ellos. Para tal fin se emplea una probeta de flexión utilizando la misma configuración de contactos que la especificada en la Figura 2.7. En el ensayo se miden los canales definidos por los puntos A - B (Canal 1), C - D (Canal 2), G - H (Canal 3), A - D



(Canal 4) y B - C (Canal 5). El potencial se aplica con una fuente externa en el Canal 2 (0, 5, 10 y 15 V) y se registran los valores de resistencia eléctrica en dos puntos y el potencial en el resto de canales con el objeto de estudiar la influencia en la medida. Los resultados del ensayo se muestran en la Figura 2.15.

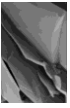
Se puede observar en la Figura 2.15.a que se produce una variación considerable de la resistencia eléctrica medida por el equipo al aplicar un potencial externo en todos los canales. Esta diferencia se produce por la interferencia del campo eléctrico externo aplicado. En cambio, la medida simultánea de los canales no supone aparentemente ninguna influencia en la resistencia eléctrica. En la Figura 2.15.b se muestran los potenciales medidos en cada uno de los canales. Se detecta que el potencial es no nulo en todos los casos, de manera que se produce un aumento al aplicar un potencial mayor en el Canal 2. A partir de estos resultados, los ensayos de monitorización en los que se mide la resistencia eléctrica en dos puntos se diseñan sin la aplicación de potencial de forma que no dé lugar a medidas y conclusiones erróneas.

2.2.5.4. Tratamiento de datos

Las distintas variables que se obtienen de los resultados de la monitorización de salud estructural en los distintos ensayos mecánicos son, en general, la resistencia mecánica y la deformación, así como la resistencia eléctrica medida simultáneamente de forma externa.

A partir de los ensayos que incluyen la deformación del material, se puede hallar la denominada sensibilidad o factor de galga del sensor que permitirá su comparación con otros sistemas. La sensibilidad (S) o factor de galga (GF) de un sensor se puede definir como la variación relativa de la resistencia normalizada (R_N) en función de la deformación inducida en el mismo según la ecuación (2.2) [123]:

$$GF = \frac{R_N}{\varepsilon} = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad (2.2)$$



Capítulo 2

donde ΔR es la variación de resistencia eléctrica con respecto a la resistencia eléctrica inicial R_0 y ε es la deformación.

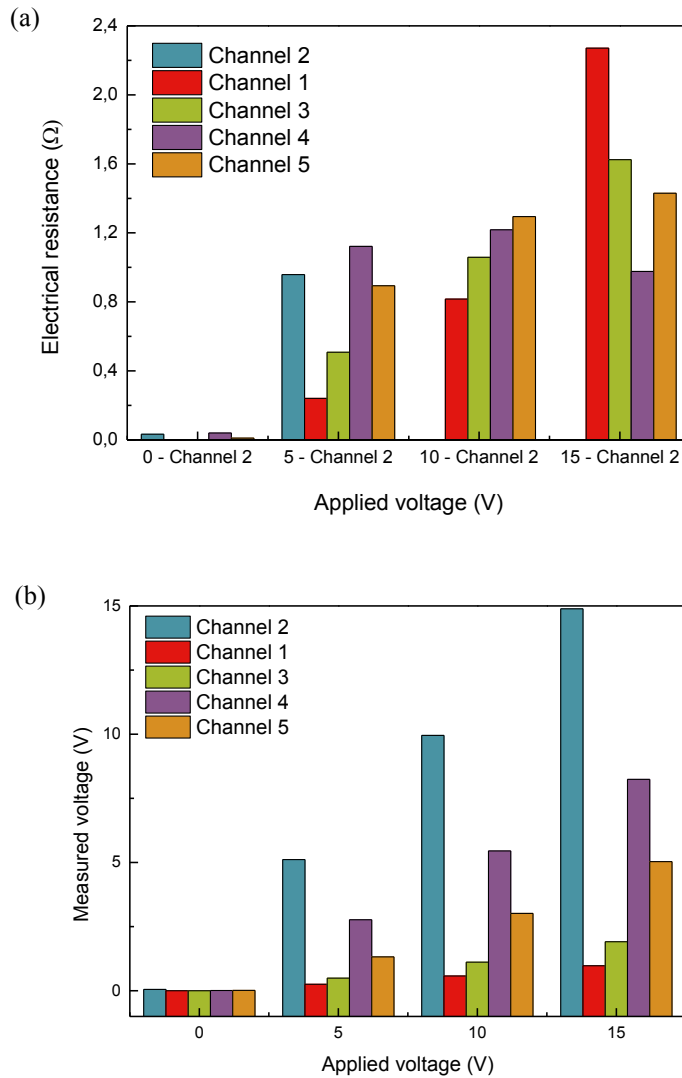


Figura 2.15. (a) Influencia de la aplicación de un potencial en el Canal 2 en la resistencia eléctrica medida en el resto de canales y (b) potencial medido en los canales en función del potencial aplicado.



Asimismo, dicha sensibilidad puede ser expresada en función de la fuerza (R_N/F), recibiendo la denominación de coeficiente de fuerza, o en función de la tensión (R_N/σ), en cuyo caso se refiere como coeficiente de tensión.

En aquellos casos en los que no existe un valor de deformación, fuerza o tensión con el que relacionar la resistencia normalizada, ésta se relaciona con otras variables como pueden ser el avance de la delaminación en el caso de los ensayos de tenacidad a la fractura interlaminar, tanto en modo I como en modo II; o la longitud de corte, el caso de la monitorización del avance de un corte en las placas de material compuesto multiescalar.

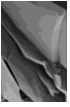
2.2.6. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica de los materiales nanocompuestos se lleva a cabo mediante ensayos de tracción y flexión en tres puntos. En el caso de los materiales multiescalares, además de realizar los ya mencionados, se conducen ensayos adicionales de cortadura interlaminar y tenacidad a la fractura interlaminar en modo I. La metodología referente a los mismos se detalla a continuación.

2.2.6.1. Ensayos de tracción uniaxial

Los ensayos de tracción del material nanocompuesto reforzado con nanopartículas tipo M25 se desarrollan en una máquina *MTS Alliance RF/30* siguiendo la norma *ASTM D790*. Sin embargo, para los ensayos mecánicos de los materiales cuyo refuerzo lo constituyen GNP funcionalizadas con grupos NH_2 , se emplea una máquina *Zwick/Roell* de 100 kN a la que se le acopla una célula de carga de 5 kN. Por este motivo, las propiedades mecánicas del material de referencia son una media de los resultados obtenidos en las dos máquinas empleadas con la finalidad de que las variaciones de las propiedades mecánicas con respecto a la resina sin dopar no incluyan errores de medida derivados del cambio de equipo de medida.

La geometría de las probetas ensayadas es la representada en la Figura 2.16. El ensayo se realiza a una velocidad de 5 mm/min. En todos los casos, se aísla



Capítulo 2

eléctricamente el sistema con lijas de SiC 320, de manera que además se evita el deslizamiento de las probetas durante el ensayo.

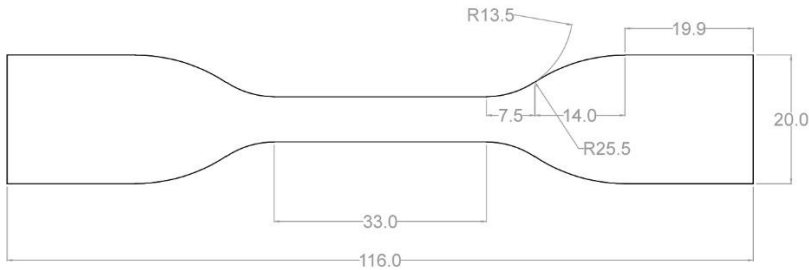


Figura 2.16. Geometría de la probeta tipo IV de ensayo de tracción normalizado (*ASTM D790*).

La tensión (σ) y la deformación (ϵ) ingenieril se calculan según la norma especificada a partir de la fuerza (F) y el desplazamiento (Δl) que proporciona el equipo mediante las siguientes expresiones:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.3)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_o} \quad (2.4)$$

donde A es el área inicial de la sección transversal de la probeta y l_o , la longitud inicial de la misma.

En estos ensayos no se hace uso de extensómetro debido que a la posición de los contactos y los cables de conexión imposibilitan el acoplamiento del mismo.



En el caso de los materiales compuestos multiescalares reforzados con fibra de vidrio, el ensayo se basa en la norma ASTM D 3039/D3039M – 00. La geometría de las probetas es rectangular con dimensiones $250 \times 25 \times 2.5 \text{ mm}^3$ y la velocidad de ensayo es de 2 mm/min . El equipo empleado en este caso es una máquina *Zwick/Roell* de 100 kN .

2.2.6.2. Ensayo de flexión en tres puntos

Las propiedades mecánicas a flexión en tres puntos, tanto de los materiales nanocompuestos como de los materiales multiescalares, se determinan siguiendo la norma ASTM D 790 – 02. La geometría de las probetas en el primer caso son de $60 \times 12.7 \times 1.7 \text{ mm}^3$ y en el segundo, de $100 \times 12 \times 2.5 \text{ mm}^3$. La distancia entre apoyos se fija a una distancia de 16 veces el espesor de la probeta ensayada.

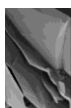
Los ensayos de los materiales nanocompuestos reforzados con nanopartículas tipo M25 se conducen en una máquina de ensayos mecánicos *Zwick/Roell* de 2.5 kN y aquellos llevados a cabo para materiales reforzados con partículas funcionalizadas se realizan en una *Zwick/Roell* de 100 kN con el acople de una célula de carga de 5 kN . En el caso de los materiales multiescalares, se emplea la misma máquina con la célula de 100 kN .

La velocidad de ensayo (R) en todos los casos se determina en función del espesor (e) y de la distancia entre apoyos (L) siguiendo la expresión (2.5).

$$R = \frac{Z \cdot L^2}{6 \cdot e} \quad (2.5)$$

El parámetro Z depende de la deformación máxima del material, siendo 0.01 mm/mm/min para materiales que admiten bajas deformaciones y 0.1 mm/mm/min para aquellos que admiten elevadas deformaciones.

La tensión (σ) y la deformación (ϵ) ingenieril se calcula a partir de la fuerza aplicada (F), la flecha o desplazamiento del puente (d) y de las dimensiones de la sección transversal de la probeta, espesor (e) y anchura (b), así como en función de



la distancia entre apoyos (L) fijadas a partir de las ecuaciones (2.6) y (2.7), respectivamente.

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot e^2} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot d \cdot e}{L^2} \quad (2.7)$$

2.2.6.3. Ensayo de cortadura interlaminar

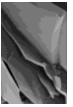
La determinación de la resistencia a cortadura interlaminar se lleva a cabo siguiendo la norma *ASTM D 2344/D 2344M – 00*. Las dimensiones de las probetas ensayadas son de $21 \times 7 \times 3.5 \text{ mm}^3$. La distancia entre apoyos se fija en función del espesor con una relación 4:1 mm para favorecer el fallo por delaminación.

La resistencia a cortadura interlaminar (ILSS) se calcula a partir de la curva fuerza – desplazamiento del puente correspondiente siguiendo la siguiente expresión:

$$ILSS = 0.75 \cdot \frac{F}{b \cdot e} \quad (2.8)$$

siendo F la fuerza aplicada, b la anchura de la probeta y e , el espesor de la misma.

Con la finalidad de calcular las propiedades del material como sensor, en las gráficas que se incluyen de los resultados de estos ensayos se representa la tensión calculada según la ecuación (2.8) frente a la deformación, calculada a partir de la expresión (2.7).



Los ensayos de resistencia a cortadura interlaminar descritos se llevan a cabo en una máquina Zwick/Roell de 100 kN acoplando una célula de carga de 5 kN y a una velocidad de ensayo de 1 mm/min.

2.2.6.4. Ensayo de tenacidad a la fractura interlaminar en modo I.

La tenacidad a la fractura interlaminar de los materiales compuestos multiescalares se determina en modo I siguiendo la norma *ASTM D5528*. La geometría de la probeta que se corresponde con el modo de ensayo de viga en doble voladizo, junto con las dimensiones de la misma ($125 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$), se detalla en la Figura 2.17. Tal y como se define en la figura, se incluye un inserto de teflón antiadherente que actúa como pre-grieta (a_0) de 50 mm de longitud.

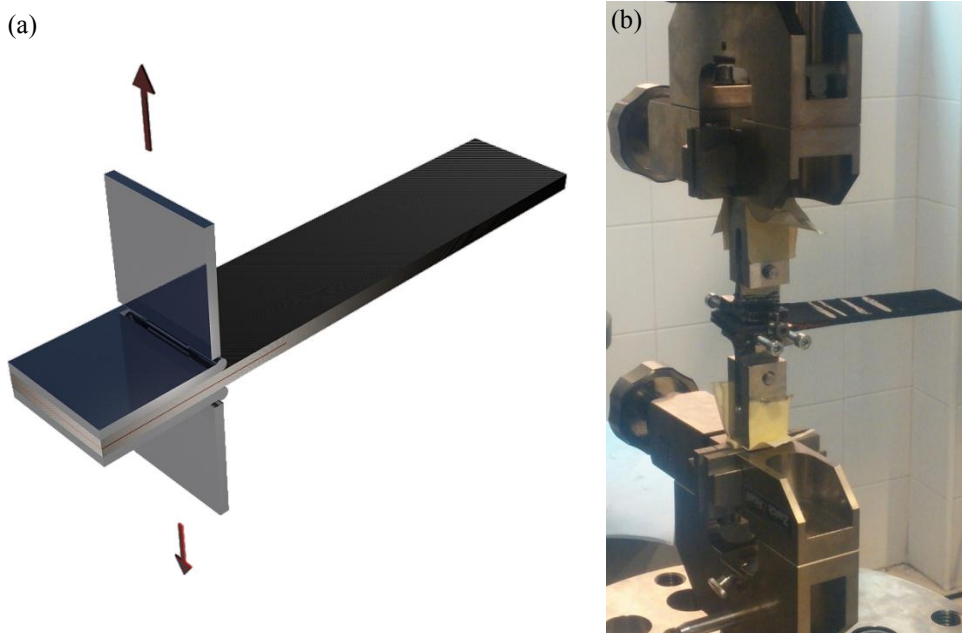


Figura 2.17. Geometría de las probetas empleadas en el ensayo de tenacidad a la fractura interlaminar en modo I: (a) esquema y (b) montaje experimental.



Capítulo 2

El ensayo se realiza en una máquina de ensayos mecánicos *Zwick/Roell* de 100 kN, con una célula de carga acoplada de 500 N. El avance de la grieta que se produce durante el ensayo se analiza a partir de la grabación del mismo realizando marcas a una distancia de 1 mm en los primeros 5 mm y a 5 mm en el resto hasta una longitud de 25 mm. De la curva fuerza – desplazamiento y del análisis de la longitud de grieta en función de la carga aplicada, se obtiene la tenacidad a la fractura interlaminar en modo I (G_{IC}) del material a partir de la ecuación (2.9), realizando las correspondientes correcciones especificadas por la norma.

$$G_{IC} = \frac{3 \cdot F \cdot \delta}{2 \cdot b \cdot a} \quad (2.9)$$

donde F es la fuerza aplicada, δ es el desplazamiento del puente, b es la anchura de la probeta y a es la longitud de la delaminación.

2.2.7. Caracterización termomecánica

Las propiedades termomecánicas se estudian mediante análisis termomecánico dinámico (DMTA) siguiendo la norma *ASTM 5418*. Las medidas de DMTA se llevan a cabo en modo flexión de viga en voladizo simple en un *DMTA Q800 V7.1* de *TA Instrument*. Los ensayos se realizan a una frecuencia de 1 Hz haciendo un barrido de 20 a 250 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min en probetas de dimensiones $35 \times 12 \times 1.7$ mm³.

A partir de los resultados obtenidos se calcula el módulo de almacenamiento en estado vítreo a una temperatura de 30 °C y en estado elastomérico a una temperatura de 210 °C. La temperatura de transición vítrea (T_g) se calcula como el máximo de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) frente a temperatura, identificando así la relajación α .



2.2.8. Caracterización térmica

La difusividad térmica del nanocomposite se analiza con un equipo *Laserflash LFA 457 MicroFlash* trabajando en un rango de temperaturas de 20 a 200 °C. Se toman valores de difusividad térmica a 28 °C y 138 °C para estudiar la caída de la conductividad en un rango de temperaturas de trabajo.

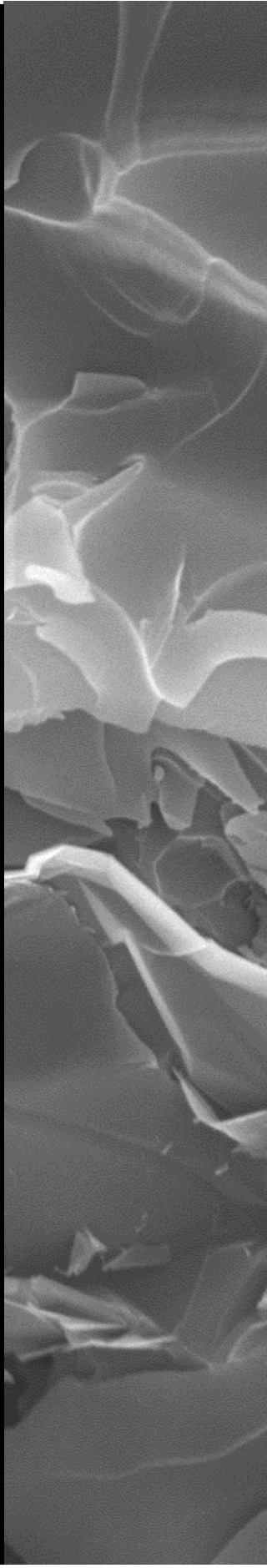
Para el cálculo de la conductividad térmica se emplea la expresión (2.10):

$$K = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (2.10)$$

donde α es la difusividad térmica, C_p es el calor específico y ρ es la densidad del material.

El calor específico se determina a temperatura ambiente empleando calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los ensayos se realizan en un equipo *Mettler Toledo DSC 822*. La densidad se halla mediante el método de Arquímedes haciendo uso de una balanza de precisión.

CAPÍTULO 3: NANOCOMPUESTO GNP/EPOXI





CAPÍTULO 3.

NANOCOMPUESTO GNP/EPOXI

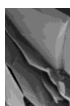
3.1. Caracterización estructural de las nanopartículas de grafeno

3.1.1. Nanopartículas de grafeno tipo M25 y H25 (*XGScience*).

Con la finalidad de realizar una caracterización completa de las partículas, se emplean técnicas de XRD, Raman, MO, SEM y TEM.

La Figura 3.1.a muestra los resultados XRD obtenidos. A partir del pico correspondiente al plano (002) y haciendo uso de la ecuación de Scherrer [124], que se especifica en el apartado correspondiente a las técnicas de caracterización, se puede calcular el tamaño del dominio cristalino en este plano y, por tanto, el espesor de las partículas.

El espesor obtenido para las partículas denominadas M25, calculada a partir del pico correspondiente al plano (002) localizado a 26.2023° (Tabla 3.1) es de 14.954 nm. Del mismo modo, es posible obtener el tamaño del dominio cristalino en el plano (110), obteniendo un valor de 47 nm, que corresponde a la dimensión en el plano de la lámina de grafeno. Estos resultados difieren con los datos provistos por el fabricante: 6-8 nm de espesor y 25 μm de tamaño lateral. Este efecto en el espesor de la partícula se asocia a los errores sistemáticos procedentes del cálculo realizado mediante la ecuación de Scherrer que, en escala nanométrica, proporciona valores



Capítulo 3

superiores al valor verdadero [125]. En el caso del tamaño lateral, el dominio cristalino es inferior al tamaño de la partícula.

Con el objetivo de identificar el espesor real de las nanopartículas, se realiza un análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido y de transmisión. La Figura 3.1.b muestra una micrografía TEM, representativa del espesor, de las nanopartículas de grafeno M25, donde se pueden distinguir los diferentes planos grafíticos que constituyen la nanopartícula. Midiendo la dimensión directamente sobre las imágenes TEM de forma que se concluye que las partículas muestran en todos los casos un espesor inferior a 10 nm, que está de acuerdo con los datos suministrados por el proveedor.

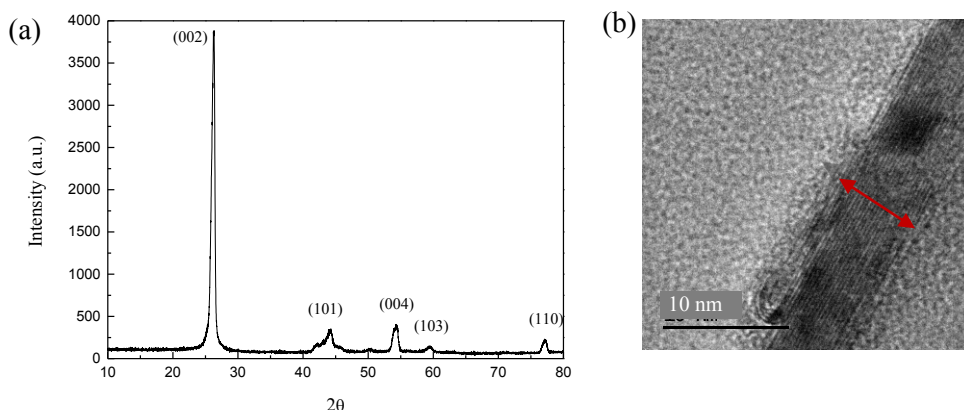


Figura 3.1. (a) Difractograma XRD y (b) micrografía TEM de las nanopartículas de grafeno M25.

La Figura 3.2 muestra imágenes representativas de SEM y TEM donde se pueden observar partículas con tamaño lateral comprendido entre 25 y 50 μm (Figura 3.2.a), que está en discordancia con los resultados del análisis por XRD. Si se observan las partículas a mayores aumentos, se distingue una aglomeración de partículas de menor dimensión sobre aquellas mayores, formando apilamientos (Figura 3.2.b). Estas



partículas presentan un amplio rango de tamaños laterales, incluso inferiores a $1\ \mu\text{m}$; por esta razón se obtiene un tamaño de dominio cristalino en el plano (110) de $47.817\ \text{nm}$, junto con que el hecho de que el dominio cristalino puede ser menor al tamaño de partícula. Además de la tendencia a formar apilamientos en el plano (002), las GNP que presentan menor espesor tienen una mayor tendencia a plegarse, tal y como se puede observar en la Figura 3.2.c donde el pliegue puede percibirse por el cambio de plano atómico.

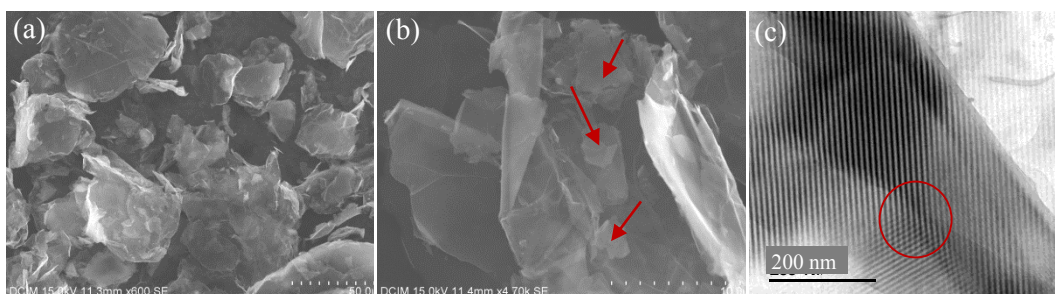


Figura 3.2. Micrografías SEM mostrando (a) el tamaño lateral, (b) la tendencia al apilamiento de las nanopartículas M25 y (c) imagen TEM del pliegue formado en una lámina de GNP.

Con la finalidad de estudiar la presencia de defectos y tensiones residuales en las partículas de grafeno, así como si los pliegues observados mediante SEM y TEM permanecen, se lleva a cabo un análisis mediante espectroscopía Raman, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.3. Las denominadas bandas G y D aparecen a 1580 y $1350\ \text{cm}^{-1}$, respectivamente. La banda G corresponde a las vibraciones tangenciales en el plano (*bond stretching*) de los átomos de C con hibridación sp^2 y la banda D está relacionada con la densidad de defectos sp^3 presentes en la estructura [126–129].

Se puede determinar entonces la densidad de defectos mediante la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G). Si la relación I_D/I_G aumenta, mayor es la densidad de defectos presentes en la estructura [104,130]. El valor I_D/I_G obtenido en este caso particular es 0.193 (Tabla 3.1), lo que implica una baja densidad de defectos en la estructura [131].

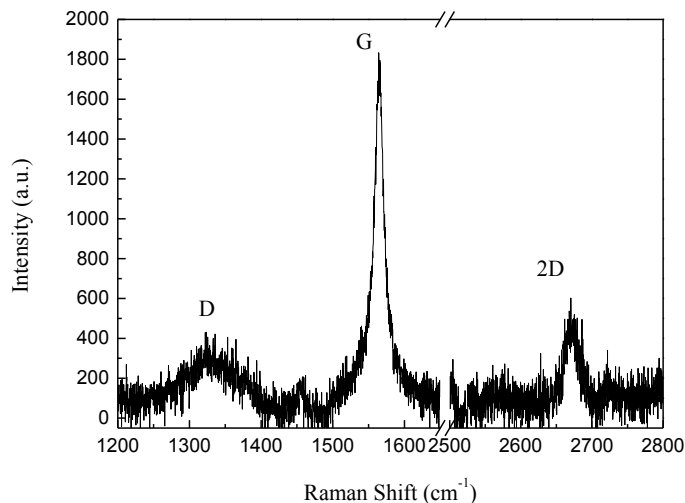
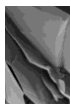


Figura 3.3. Espectroscopía Raman de las nanopartículas M25.

Un factor a tener en cuenta en este análisis es que los contornos de las partículas son defectos de borde que contribuyen a la intensidad de la banda D y, por esta razón, se requieren otras técnicas como la microscopía electrónica para una caracterización estructural y morfológica completa.

Tabla 3.1. Parámetros calculados a partir del diagrama XRD y espectroscopía Raman para las nanopartículas M25 y H25.

GNPs type	XRD			Raman spectroscopy	
	2θ	FWHM (002)	Thickness Scherrer equation (Å)	I _D /I _G	I _{2D} /I _G
M25	26.2023	0.5855	149.54	0.193	0.312
H25	26.3591	0.6990	125.42	0.206	0.419



Las partículas tipo H25, según los datos provistos por el fabricante, tienen el mismo tamaño lateral que las M25. La diferencia radica en el espesor de las mismas, que es superior en las H25, con un valor de 15 nm. Un espesor de 15 nm supone 45 capas atómicas de carbono, considerando un espaciado en el plano (002) de 0.34 nm.

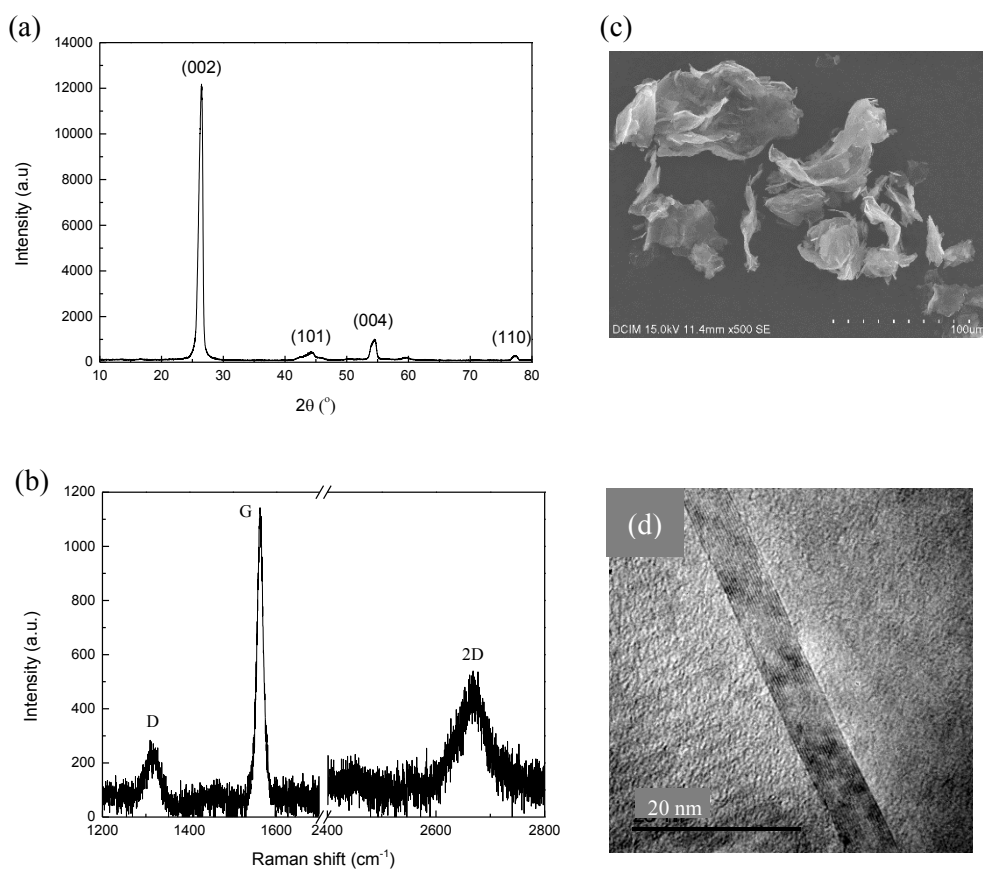
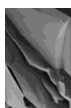


Figura 3.4. Caracterización de las GNP tipo H25: (a) XRD, (b) espectroscopía Raman y micrografías (c) SEM y (d) HRTEM.



El diagrama XRD de las GNP en polvo, que se muestra en la Figura 3.4.a, demuestra la cristalinidad de las partículas tipo H25. Si se calculan los tamaños de dominio cristalino mediante este difractograma, se obtienen valores similares a aquéllos obtenidos en las GNP M25, siendo en el plano (110) de 43.2 nm y de 12.5 nm en el plano (002). El espectro Raman mostrado en la Figura 3.4.b es similar al de las partículas M25, se obtienen relaciones I_D/I_G e I_{2D}/I_G similares (Tabla 3.1). Esto indica que los defectos presentes en la estructura del grafeno que contribuyen a la banda D son del mismo orden.

Al analizar el tamaño de las partículas mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (Figura 3.4.c), se observan tamaños laterales en el rango de 10 a 100 μm . Si se observa a mayores aumentos, se puede comprobar, de la misma forma que sucedía en las M25, una distribución de partículas de menor dimensión en las superficies de las partículas de mayor tamaño. Esto supone que, en el caso de la distribución de tamaños de las GNP, ambos tipos presentan rangos similares.

Examinando el espesor de las GNP mediante microscopía electrónica de transmisión, se observan espesores superiores a los caracterizados en las M25. La Figura 3.4.d muestra una imagen HRTEM de la sección transversal, donde se pueden distinguir los planos gráficos, de una de las partículas con menor espesor encontradas (~ 8 nm). Esto hace que, el espesor medio de las partículas sea ligeramente superior al de las del tipo M25.

3.1.2. Nanopartículas de grafeno tipo AO2, AO3 y AO4 (*Graphene Supermarket*).

Las nanopartículas AO2, AO3 y AO4 se emplean en la resina termoestable fundamentalmente en el estudio de la posible decantación de las GNP. Por ello, el análisis de las dimensiones de las mismas se lleva a cabo mediante XRD y SEM.

La Figura 3.5 muestra los diagramas XRD obtenidos para cada uno de los tipos de nanopartículas. Se puede observar que la intensidad relativa del pico correspondiente al plano (002) disminuye de AO2 a AO4, presentando en el caso de las AO3 un valor intermedio. La reducción de la altura relativa de este pico se asocia a un menor número de capas atómicas en la estructura de las GNP [132,133],



confirmando que las partículas que presentan un mayor espesor son las del tipo AO4, seguidas de las AO3 y, por último, las AO2.

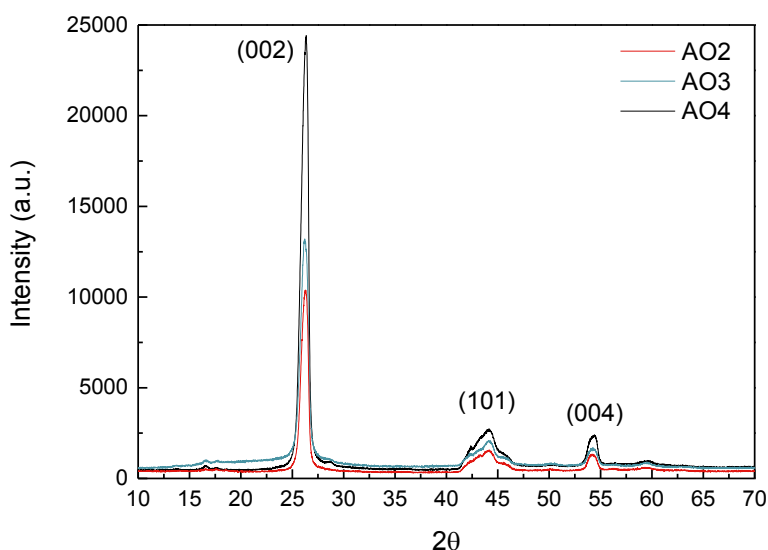


Figura 3.5. Diagrama XRD de las GNP tipo AO2, AO3 y AO4.

El tamaño lateral también varía de un tipo de partículas a otro. Según un análisis por SEM, del que se muestran imágenes representativas en la Figura 3.6, el tamaño lateral de las partículas AO3 y AO4 es similar, en concordancia con los datos del fabricante (Tabla 2.2). Se observan partículas con una distribución de tamaños hasta 20 μm , que es ligeramente superior al máximo del fabricante (10 μm). Las GNP tipo AO2 presentan un tamaño lateral menor, observándose partículas en el rango de 5 μm , frente a 0.55 μm de valor medio dado por el fabricante.

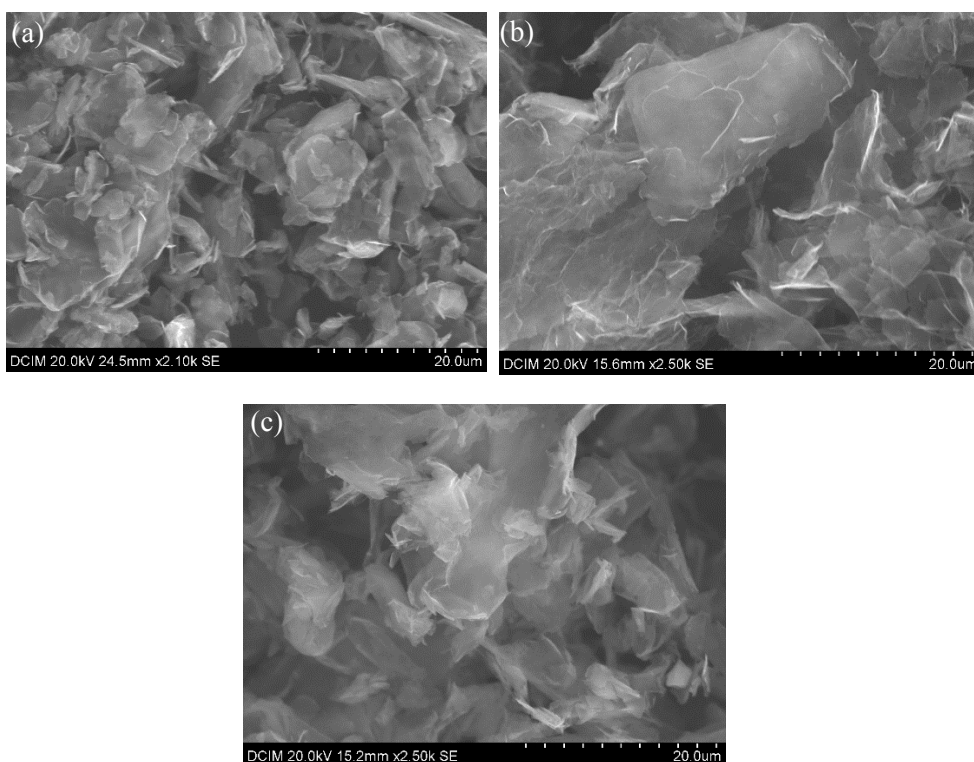


Figura 3.6. Micrografías SEM de las GNP tipo (a) AO2, (b) AO3 y (c) AO4.

3.1.3. Nanopartículas de grafeno funcionalizadas con grupos NH_2 (*Cheaptubes*).

El tamaño lateral medio de las nanopartículas funcionalizadas con grupos NH_2 es de 5 μm , tal y como se puede observar en la Figura 3.7.a. Del mismo modo que en la caracterización de las GNP tipo M25, para determinar el espesor de las mismas se emplea TEM. Se puede observar que existen partículas con espesores comprendidos en un rango de 3 nm (Figura 3.7.b) a 10 nm (Figura 3.7.c). En el análisis llevado a cabo por TEM, mediante difracción de electrones, y XRD se confirma la cristalinidad de las partículas. La Figura 3.7.d muestra el difractograma XRD de las GNP, donde se puede observar el pico a $\sim 26^\circ$ correspondiente al plano (002) del grafito.

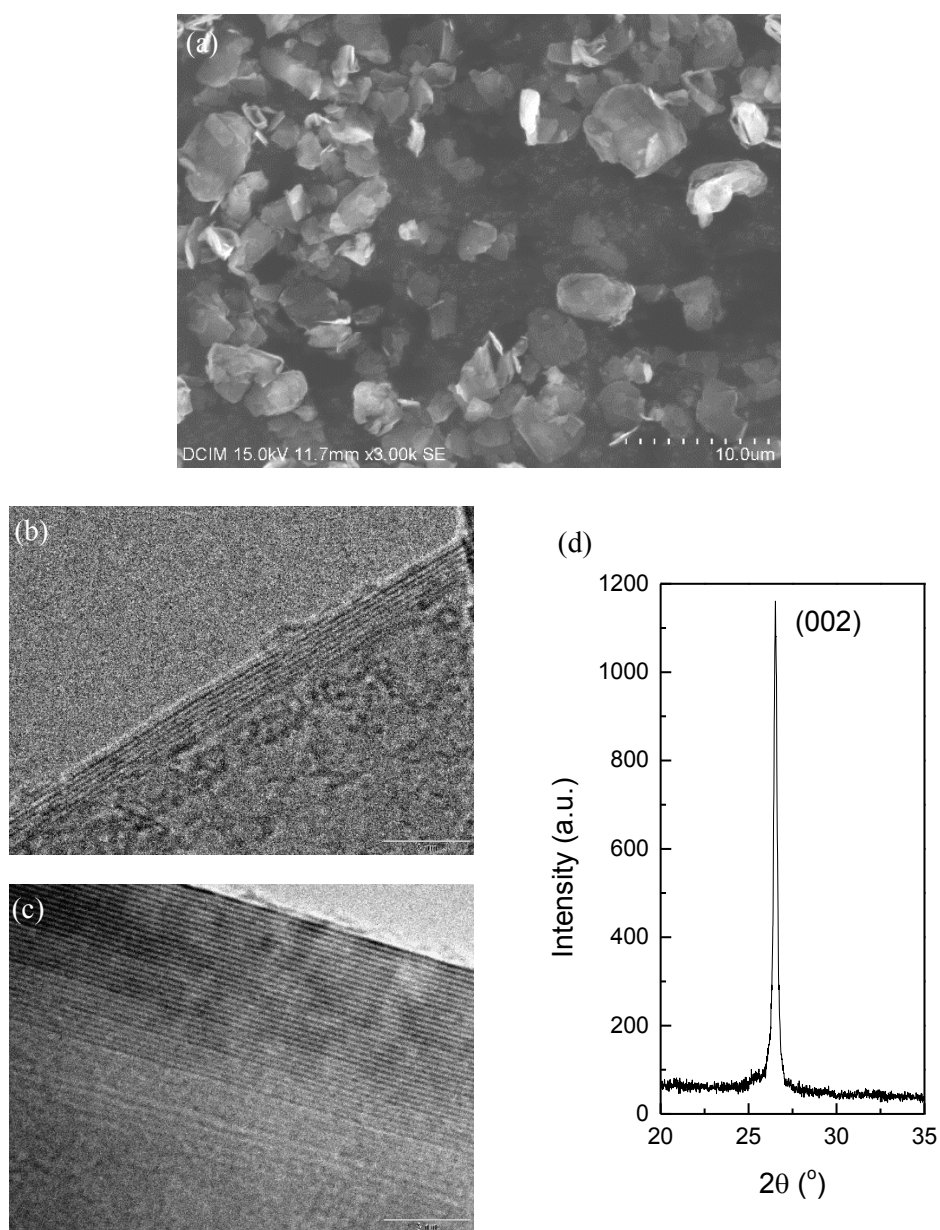
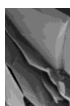


Figura 3.7. Micrografías de las GNP funcionalizadas con NH_2 : (a) tamaño lateral mediante SEM, (b, c) espesor mediante TEM y (d) XRD del polvo.



3.2. Optimización del proceso de dispersión

3.2.1. Introducción a las técnicas de dispersión basadas en la aplicación de ultrasonidos y fuerzas de cizalla

El proceso de fabricación de los materiales nanocompuestos tiene una gran influencia en las propiedades finales de los mismos ya que de ello va a depender la calidad de la dispersión y distribución de los refuerzos en la matriz [134,135]. Asimismo, durante el proceso de dispersión se pueden inducir modificaciones estructurales en el refuerzo, fruto de la elevada energía empleada en el mismo.

En este trabajo, la optimización del método de dispersión se basa en dos procesos escalables industrialmente empleados en estudios previos para la dispersión de nanotubos de carbono: calandra y dispersión mediante sonda de ultrasonidos [136–138]. Para la optimización se utilizan las nanopartículas tipo M25 y, una vez optimizado el proceso de fabricación, se estudia la idoneidad de diferentes partículas para la obtención de diferentes propiedades.

La dispersión cuando se hace uso de la calandra involucra la aplicación de fuerzas de cizalla que podrían, además de producir la dispersión de las nanopartículas de grafeno, conllevar la exfoliación de las mismas dando como resultado una disminución de espesor del refuerzo. Con la finalidad de comprobar el fenómeno de exfoliación de los planos grafíticos por la acción de las fuerzas de cizalla, se realiza un estudio de dicha acción sobre partículas de grafito, en una mezcla con el monómero *LY556*. Esta investigación se lleva a cabo en la estancia realizada durante el desarrollo de la tesis en la *Queen Mary University of London*.

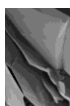
El análisis consiste en la aplicación de ciclos de calandra utilizando un espaciado de rodillos de 5 μm y una velocidad de giro que aumenta de forma progresiva duplicándose desde 30 rpm hasta una velocidad máxima de 600 rpm, que es el límite máximo permitido por el equipo. La secuencia de ciclos empleada, junto con la fuerza registrada entre rodillos, se especifica en la Tabla 3.2.



En los valores registrados, se puede observar que en general la fuerza de cizalla disminuye con los ciclos aplicados para una misma velocidad de giro. Este hecho podría indicar que se esté produciendo exfoliación o una reducción en el tamaño lateral de las partículas de grafito. El estudio de la evolución de la geometría de las partículas se realiza mediante técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido sobre las partículas lavadas con acetona y filtradas para eliminar el monómero epoxídico.

Tabla 3.2. Ciclos de la calandra aplicados para el estudio de la exfoliación de partículas de grafito.

Sample	Roller speed (rpm)	Rear force (N/m)	Front force (N/m)
A-1	30	2.5	1.8
A-2	30	2.0	1.3
A-3	30	1.4	1
A-4	60	1.9	1.5
A-5	60	1.9	1.4
A-6	60	1.9	1.3
A-7	60	3.2	3.6
A-8	60	3.0	3.2
A-9	120	2.7	3.7
A-10	120	2.0	3.2
A-11	120	1.8	2.6
A-12	240	5.0	5.1
A-13	240	4.6	4.8
A-14	240	4.4	4.5
A-15	480	4.6	4.9
A-16	480	2.1	3.3
A-17	480	3.6	3.9
A-18	600	3.0	3.8
A-19	600	2.6	3.5



Capítulo 3

Micrografías SEM, representativas de las partículas de grafito de partida, se muestran en la Figura 3.8. En cuanto al tamaño lateral, se observan partículas con dimensiones desde el rango de los nanómetros hasta las centenas de micras, tal y como se muestra en las Figuras 3.8.a-b. Aunque existe un amplio rango de dimensiones, la influencia en el tamaño lateral de las partículas será más fácilmente apreciable en aquéllas de mayor dimensión. Por ello, son éstas las que se emplean como referencia en el estudio del efecto de la aplicación de la secuencia de ciclos de calandra.

A partir de un análisis estadístico de las micrografías de SEM, se calcula el espesor medio de las partículas de grafito de partida, obteniendo un valor de $26 \pm 11 \mu\text{m}$ (Figuras 3.8.c-d). La elevada desviación estándar de las medidas es fruto de la dispersión de tamaños observados, siendo el rango de espesores en el que se encuentra es $10 - 44 \mu\text{m}$. Estos valores son importantes para poder evaluar el grado de exfoliación que se induce.

Para analizar el efecto de la aplicación de la calandra en la geometría de estas partículas, se calcula la distribución normal de tamaños para cada uno de los ciclos A1 – A19. Dicha distribución, en la anchura y la longitud de las partículas, se muestra en las Figuras 3.9.a-b, respectivamente. Se induce, con la aplicación de los sucesivos ciclos, una fuerte reducción del tamaño lateral de las partículas. La mayor reducción se produce en los 5 primeros ciclos de calandra donde el tamaño disminuye un 96 %, tal y como se puede percibir a partir de las Figuras 3.9.c-d. A partir del quinto ciclo (A5), la reducción del tamaño disminuye y se estabiliza (Figuras 3.9.d - f). Asimismo, la anchura de la campana de la distribución normal también se reduce, correspondiéndose con un tamaño de partícula más homogéneo en toda la muestra, alcanzando una dimensión lateral submicrométrica tras la aplicación del ciclo A19.

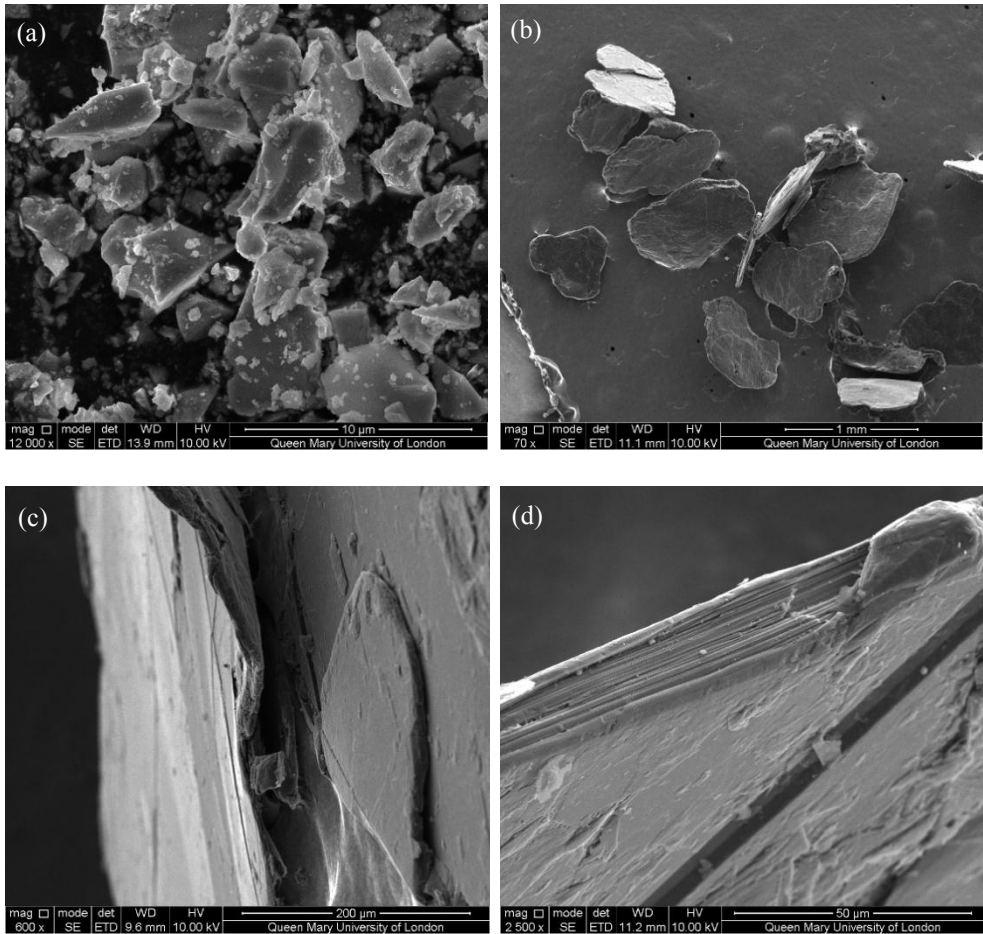


Figura 3.8. Micrografías SEM de partículas de grafito mostrando (a, b) el tamaño lateral y (c, d) el espesor.

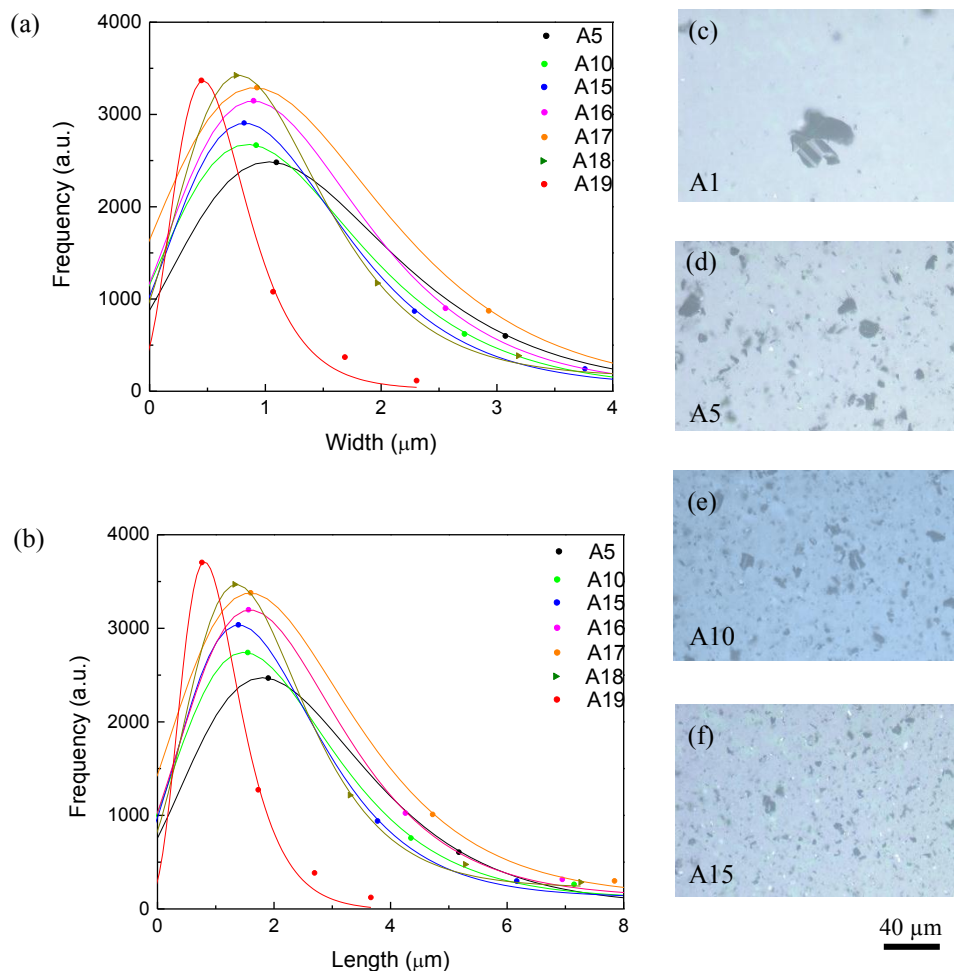


Figura 3.9. Distribución normal de tamaños en función del ciclo de calandra: (a) anchura y (b) longitud; y secuencia de MO de las partículas en los ciclos (c) A1, (d) A5, (e) A10 y (f) A15.

Si se analiza la influencia de los sucesivos ciclos de calandra en el espesor de las partículas, se obtiene la secuencia de micrografías FEGSEM, representativas del conjunto, de la Figura 3.10. Se puede observar que, en el ciclo A13, aunque se produce una disminución del espesor, obteniéndose valores inferiores a 2 μm que



corroboran la exfoliación por acción de las fuerzas de cizalla, aún no se consiguen espesores en el rango de los nanómetros.

La exfoliación continúa con la aplicación de los ciclos (Figuras 3.10.a - f) hasta observarse transparencia en las partículas tras la aplicación de los ciclos A18 (Figura 3.10.e) y A19 (Figura 3.10.f). Esta transparencia se corresponde con un número de capas reducido ya que la absorbancia del grafeno, considerando una capa atómica, se ha demostrado que es inferior al 3 % del rango del visible [139,140].

Los espesores que se obtienen tras el último ciclo (A19) se encuentran en el rango de 10 a 20 nm, que se corresponden con un número de capas de 20 a 40. La conclusión, por tanto, es que la aplicación de ciclos de calandra a la mezcla de las partículas de grafito y el monómero provoca la exfoliación de las partículas de grafito iniciales, aunque lleva asociada una disminución del tamaño lateral de las mismas.

El segundo método que se propone es la dispersión mediante una sonda de ultrasonidos que se introduce en un baño con la mezcla de resina y nanopartículas. En este método, las ondas sonoras se propagan a través del líquido alternando alta y baja presión según la frecuencia definida. La baja presión provoca la creación de pequeñas zonas de vacío, que colapsan durante el ciclo de alta presión provocando así la dispersión de las partículas.

Esta técnica ha sido muy empleada para la dispersión de nanopartículas de carbono en distintos medios [91,141–144]. Una de las líneas de investigación es la exfoliación del grafito para conseguir nanopartículas de grafeno mediante la aplicación de ultrasonidos; sin embargo, aunque se pueden seleccionar por centrifugación las partículas de menor espesor, el rendimiento es muy bajo [145]. Por esta razón, en el desarrollo de la presente tesis, la sonicación se propone como método de dispersión y no de exfoliación y los parámetros del proceso se fijan en función de los estudios publicados.



Capítulo 3

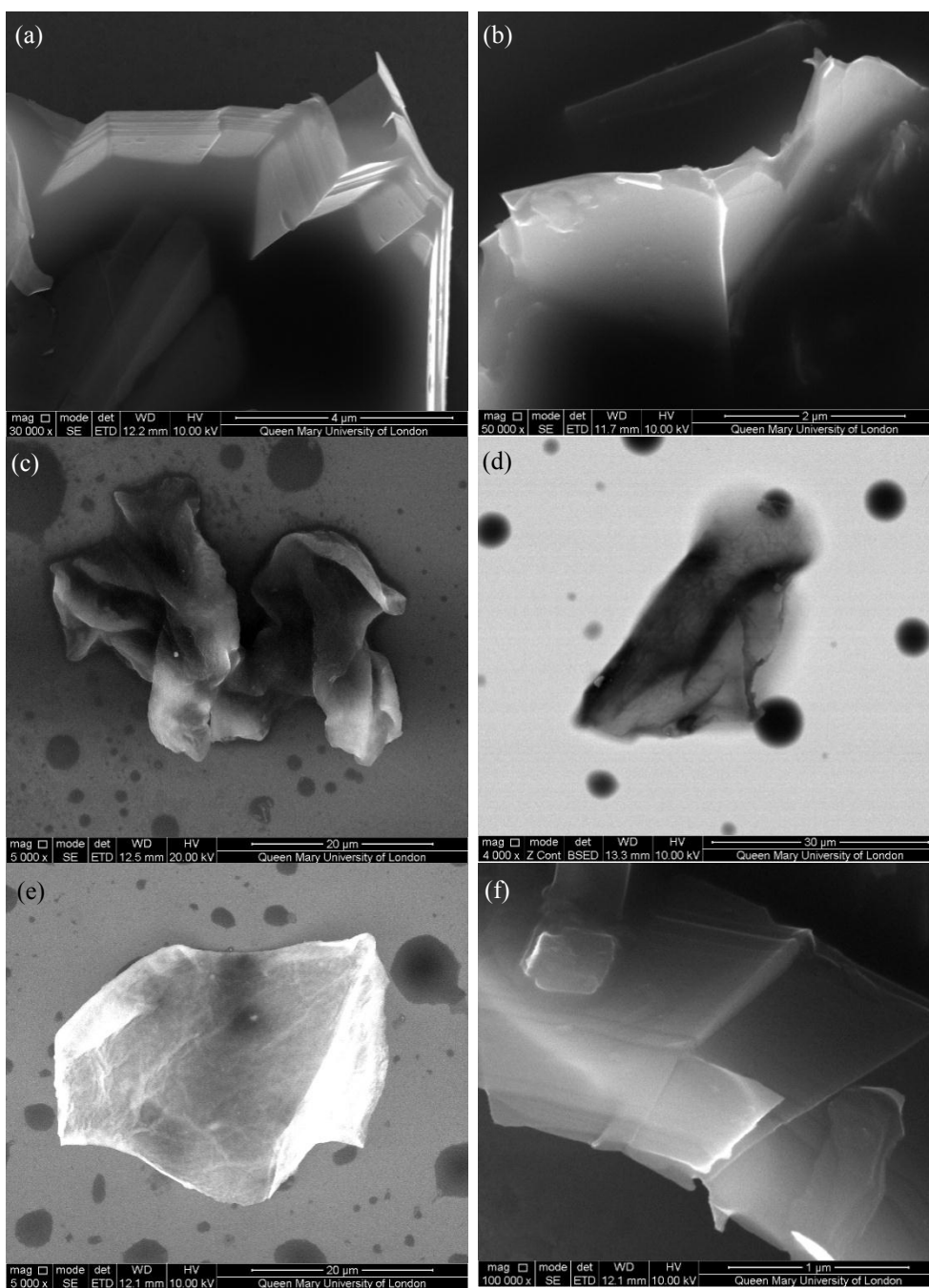


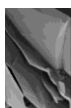
Figura 3.10. Micrografías FEGSEM de las partículas de grafito tras los ciclos (a) A13, (b) A14, (c) A15, (d) A18 y (e-f) A19.



A partir del análisis llevado a cabo y del estudio bibliográfico, se opta por la utilización de los métodos de sonicación y calandra como técnicas de dispersión. La Tabla 3.3 muestra los parámetros empleados en los diferentes procesos de fabricación empleados. Los dos primeros son procesos en una etapa, basados en sonicación y calandra (con velocidad de giro constante y disminución progresiva del espaciado entre rodillos), respectivamente, mientras que el último es un proceso combinado que emplea ambas técnicas para la dispersión de las nanopartículas de grafeno en el que en la etapa de calandrado se mantiene el espaciado entre rodillos y se aumenta la velocidad de giro de los mismos.

Tabla 3.3. Resumen de procesos de fabricación empleados para la optimización del proceso de dispersión.

Method	Stage	Sonication			Calandering		
		Amplitude (%)	Cycle (s)	Time (min)	Number of cycles	Rollers gap (μm)	Rollers speed (rpm)
Sonication	1	50	0.5	45	-	-	-
Calandering	1	-	-	-	1	120 – 40	250
	2	-	-	-	1	75 – 25	250
	3	-	-	-	1	45 – 15	250
	4	-	-	-	4	15 - 5	250
Combined method sonication and calandering	1	50	0.5	45	-	-	-
	2	-	-	-	1	5 - 5	250
	3	-	-	-	1	5 - 5	300
	4	-	-	-	1	5 - 5	350



3.2.2. Caracterización estructural del nanocompuesto

Para juzgar la calidad de la dispersión de las nanopartículas en la matriz y la influencia de los diferentes métodos en la morfología de las láminas de grafeno, se realiza la caracterización estructural y morfológica de los materiales nanocompuestos fabricados. Para la optimización del proceso se emplea un contenido del 3 % en peso en todos los casos con el fin de que los resultados de las diferentes técnicas de dispersión sean comparables.

La Figura 3.11 muestra el difractograma de rayos X obtenida para nanocompuestos con un contenido del 3 % en peso para cada uno de los métodos estudiados, especificados en la Tabla 3.3. La banda amorfa que se encuentra a bajos ángulos 2θ es debida a la matriz epoxi de estructura amorfa, mientras que el pico que aparece a $2\theta \sim 26^\circ$ se corresponde con el plano gráfitico (002) de las GNP dispersas en la resina. A juzgar por los resultados, se puede afirmar que no se producen cambios notables en el difractograma entre los materiales cuyo método de dispersión incluye el empleo de calandra en alguna de las etapas, a menos que estén enmascarados por la señal de la resina.

Sin embargo, en la difracción correspondiente al material nanocompuesto cuya dispersión se lleva a cabo por sonicación, el pico asociado al plano (002) de las GNP presenta una intensidad relativa, con respecto a la banda amorfa, menor que en los casos en los que se aplican ciclos de calandra. Esta disminución que se observa en el pico (002) se atribuye a una dispersión de menor calidad resultando en una presencia menor de GNP en el área analizada, que da lugar a una menor intensidad en el pico [146]. Si estuviera produciéndose exfoliación, que también provocaría una disminución en la intensidad relativa, ésta permanecería en el método combinado sonicación-calandra. Por lo tanto, el análisis de los XRD conlleva la hipótesis de que la aplicación de los esfuerzos de cizalla inducidos por los ciclos de calandra produce a priori una mejor dispersión del nanorrefuerzo de grafeno. No obstante, para corroborar esta hipótesis se emplean otras técnicas de análisis para la caracterización de los materiales obtenidos: espectroscopía Raman, microscopía óptica, SEM y TEM.

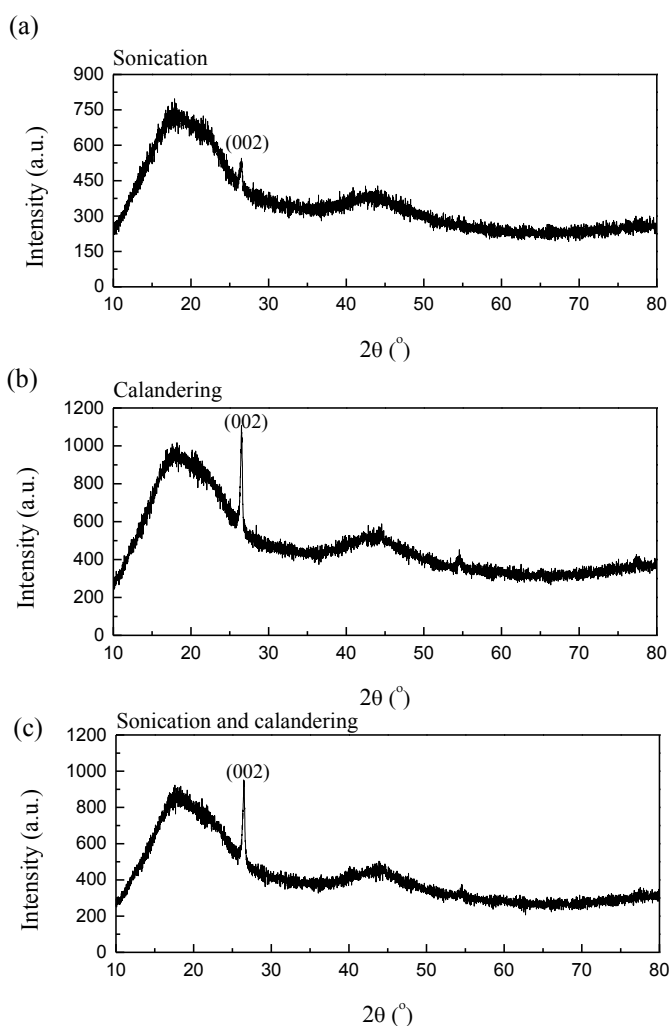


Figura 3.11. Difractograma XRD de los nanocompuestos fabricados mediante (a) sonicación, (b) calandra y (c) método combinado sonicación-calandra.

Los espectros Raman de los materiales curados se muestran en la Figura 3.12. Se puede observar la aparición de un pico adicional en los espectros de los materiales nanocompuestos con respecto al M25 procedente del fabricante, en todos los casos. Además, la intensidad de la banda G varía al emplear una técnica u otra.

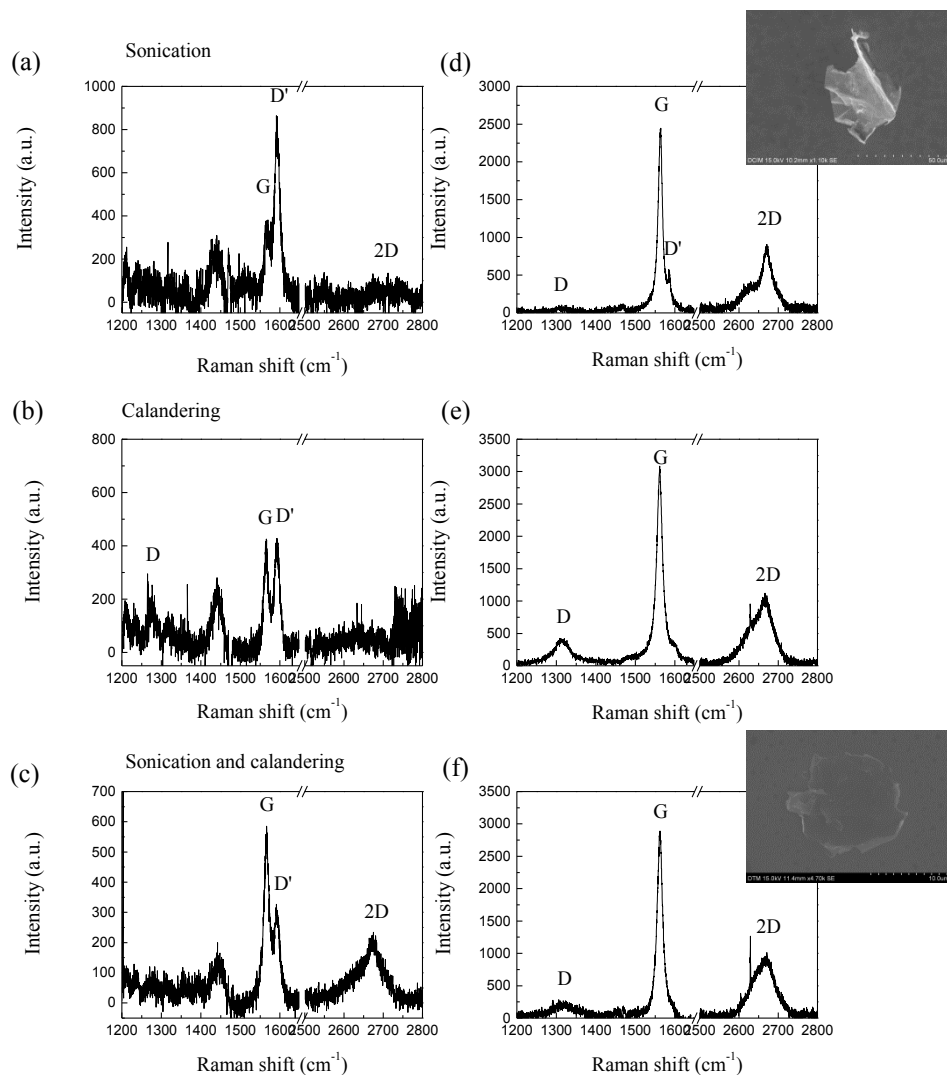
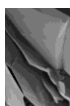


Figura 3.12. Espectroscopía Raman de los (a-c) nanocompuestos y (d-f) de las GNP lavadas tras la dispersión mediante: (a, d) sonicación, (b, e) calandra y (c, f) método combinado sonicación-calandra.

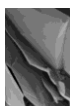


La nueva banda que aparece se corresponde con la denominada D', se atribuye a un aumento en la densidad de defectos de las GNP o a tensiones residuales [96,131,143,147]. Para poder discriminar la contribución de cada uno de los factores al aumento de intensidad de la banda D', se han obtenido diferentes muestras antes de añadir el endurecedor al finalizar cada proceso de manera que, una vez retirada la resina epoxi líquida mediante un proceso de lavado y filtrado con acetona, se pueda proceder al análisis de las partículas de grafeno individuales evitando la restricción de movimiento que supone su confinamiento en la resina.

El espectro Raman de dichas partículas, tras el lavado con acetona, se representa en la Figura 3.12.d-f. Un hecho notable, con respecto al nanocompuesto, es la considerable disminución o desaparición de la banda D' en todos los casos. Por esta razón, se puede afirmar que el aumento de la intensidad de la banda D' en el material nanocompuesto se debe a tensiones residuales inducidas por la constricción que ofrece la resina curada al movimiento y no a la introducción de defectos en la estructura atómica.

La relación I_D/I_G de las partículas de grafeno tras el proceso de dispersión sufre además una disminución si se compara con aquella obtenida para las nanopartículas en estado de recepción. Este efecto puede ser debido a la separación de los apilamientos de GNP inducida por la dispersión, que provoca una disminución en la intensidad de la banda D.

La calidad de las GNP, por tanto, parece ser mayor en aquellas dispersos por sonicación ($I_D/I_G = 0.030$), pero en este caso, la banda D', que es activada también por la presencia de defectos, está presente. Esto puede indicar que la dispersión mediante sonda de ultrasonidos puede inducir el plegado de las láminas. Sin embargo, la relación I_D/I_G aumenta considerablemente para las partículas sometidas a esfuerzos de cizalla por calandra ($I_D/I_G = 0.127$). Este aumento podría ser debido a una reducción del tamaño lateral de las nanopartículas que contribuyen como defecto de borde a la intensidad de la banda D. Esto mismo sucede en el método en dos pasos de sonicación y calandra ($I_D/I_G = 0.078$). Cuando se aplican ciclos de calandra, se produce la extensión de las partículas de grafeno y, por ello, la ausencia de la banda D'; pero puede estar produciéndose de forma simultánea una reducción del tamaño lateral.



Capítulo 3

Esta posible reducción de tamaño lateral se ha estudiado mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido. La Figura 3.13 muestra imágenes representativas de microscopía óptica a partir de las cuales es posible concluir que no se produce una disminución en el área de las GNP ya que las partículas de mayor tamaño ($\sim 50 \mu\text{m}$) permanecen en una concentración similar a la de partida. La aparición de un mayor número de partículas de menor tamaño se debe a la dispersión de las partículas inicialmente apiladas sobre las de mayor dimensión lateral.

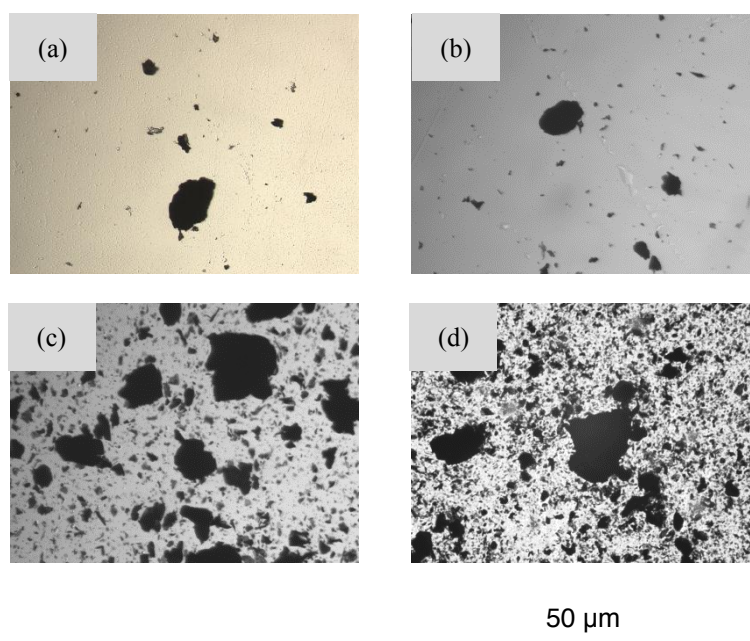


Figura 3.13. Microscopía óptica (luz transmitida) de (a) M25 sin tratamiento, (b) tras 10' de sonicación, (c) tras 45' de sonicación y (d) tras 3 ciclos de calandra del método en dos etapas.

Una vez estudiado el efecto de cada proceso en las partículas independientes de grafeno, se procede al estudio de las partículas embebidas en la matriz polimérica a partir del cual se obtiene que los materiales nanocompuestos en los que la dispersión se lleva a cabo por el método en dos etapas (calandra-sonicación) presentan el menor



valor de I_D/I_G ($I_D/I_G = 0.554$), mientras que el mayor valor es alcanzado por aquellas fabricadas mediante dispersión por sonda de ultrasonidos ($I_D/I_G=2.388$). Al emplear para la dispersión fuerzas de cizalla mediante calandra, se obtiene un valor intermedio ($I_D/I_G=1.031$). En un proceso de dispersión mediante sonda de ultrasonidos, las GNP se encuentran plegadas (Figura 3.14.a), por lo que sufren mayores tensiones residuales debido a la inhibición del movimiento al curar la resina. Esta disposición de las láminas es contrastada por TEM, donde se puede observar que, mientras las partículas que han sido dispersadas mediante calandra, en alguna de sus etapas, se encuentran más extendidas (Figura 3.14.b), en las muestras en las que las GNP se dispersan únicamente con sonicación, las nanopartículas presentan pliegues.

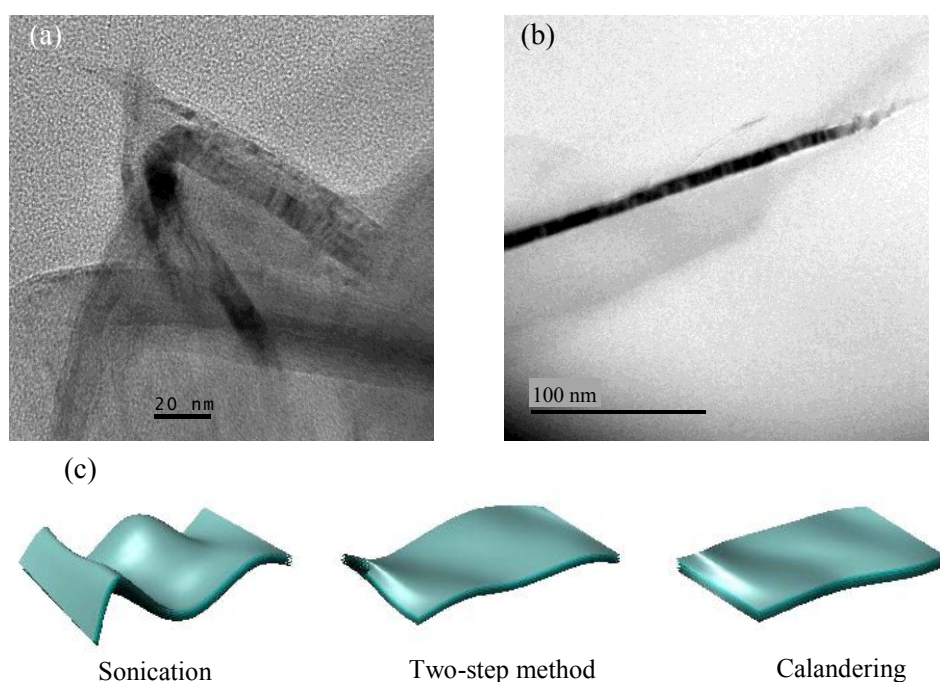
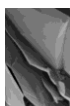


Figura 3.14. Imágenes TEM del material nanocompuesto con GNP dispersadas mediante (a) sonicación y (b) calandra y (c) esquema de la disposición de las nanopartículas en los nanocompuestos obtenidos por los diferentes métodos estudiados.



Esta extensión de las láminas provocada por la aplicación de ciclos de calandra se debe a las fuerzas de cizalla generadas en el proceso, reduciendo así las tensiones residuales. Sin embargo, la aplicación de un número elevado de ciclos, provoca la inducción de nuevas tensiones residuales debidas a una extensión de las mismas que se traduce en un aumento en la intensidad de la banda D'.

La Figura 3.14.c muestra un resumen de la disposición de las nanopartículas en la resina curada según el método empleado para la dispersión de las mismas. Para el desarrollo de la presente Tesis se emplea, por tanto, el método de dispersión combinado que incluye una primera etapa en el proceso de sonicación cuya finalidad es la dispersión inicial de las nanopartículas en la matriz y, una segunda etapa, de calandra, con el objetivo de separar y favorecer la extensión de las láminas por la aplicación de fuerzas de cizalla.

3.2.3. Efecto de la gravedad en la dispersión

Con la finalidad de asegurar una dispersión homogénea en la matriz, es necesario el estudio de la posible estratificación de las nanopartículas de grafeno por efecto de la gravedad durante el curado de la resina. En estudios llevados a cabo por A. Yasmin y col. [116], donde emplean grafito expandido como refuerzo en matrices epoxídicas, se ha observado un gradiente de concentración a lo largo del espesor del material. La concentración de partículas es superior en las regiones inferiores del material fabricado mientras que en las superiores llega a ser nula la presencia de nanorrefuerzo. Por esta razón, se realiza un estudio de la posible estratificación en materiales reforzados con nanopartículas de grafeno que muestran diferente relación de forma, todas procedentes de un mismo fabricante.

El estudio se realiza con nanopartículas de diferente relación de forma con la finalidad de concluir cuáles son las dimensiones en las que comienza la aparición del efecto de decantación. Las GNP que se emplean son las denominadas AO2, AO3 y AO4 de *Graphene Supermarket* con espesores de 8, 12 y 60 nm, respectivamente (ver especificaciones del fabricante en Tabla 2.2).



La determinación de la posible decantación de las nanopartículas se realiza mediante XRD y microscopía óptica de materiales nanocompuestos curados. Para ello, se realizan XRD tanto en la cara superior de la muestra como en la cara inferior así como micrografías ópticas de la cara superior, una sección intermedia y la inferior.

La Figura 3.15 muestra los difractogramas XRD obtenidos para cada uno de los materiales fabricados, empleando un 1 % en peso de GNP AO4, AO3 y AO2. Para la comparación de los espectros se emplea como referencia la banda amorfa de la resina epoxi que se encuentra a un ángulo 2θ de $\sim 20^\circ$.

Como se puede observar, cuando se refuerza la resina epoxi con nanopartículas del tipo AO4 (Figura 3.15.a), que tienen un espesor de 60 nm, aparece una diferencia en la intensidad relativa del pico correspondiente al plano (002) de las nanopartículas de grafeno entre la zona superior e inferior del material. Esto indica que existe una diferencia de concentración de partículas en la que aquéllas que poseen mayor espesor tienden a depositarse en la base del nanocompuesto.

Este efecto provocado por la gravedad se reduce cuando el espesor de las partículas disminuye. De este modo, cuando se emplean nanopartículas del tipo AO3 (Figura 3.15.b), con un espesor medio de 12 nm, la diferencia entre intensidades del pico (002) se reduce a la mitad y es nula cuando se refuerza la matriz con partículas del tipo AO2 (Figura 3.15.c) que poseen un espesor de 8 nm. Esto significa que cuando las nanopartículas tienen un espesor igual o inferior a 8 nm, el efecto de la gravedad es despreciable.

Con la finalidad de verificar que el uso como nanorrefuerzo de GNP con un espesor inferior a 8 nm evita el gradiente de concentración en el espesor, se realiza un estudio de la posible decantación de las GNP por efecto de la gravedad similar al llevado a cabo para materiales que incorporan GNP tipo M25. Al presentar las GNP tipo M25 un espesor inferior al determinado como crítico para que no se produzca un gradiente de concentración en el espesor, el análisis se centra en la comprobación de que no se produce dicho efecto mediante XRD y microscopía óptica. Para tal fin, se analizan materiales con distintos contenidos de nanorrefuerzo: 1.5, 3 y 8 % en peso.

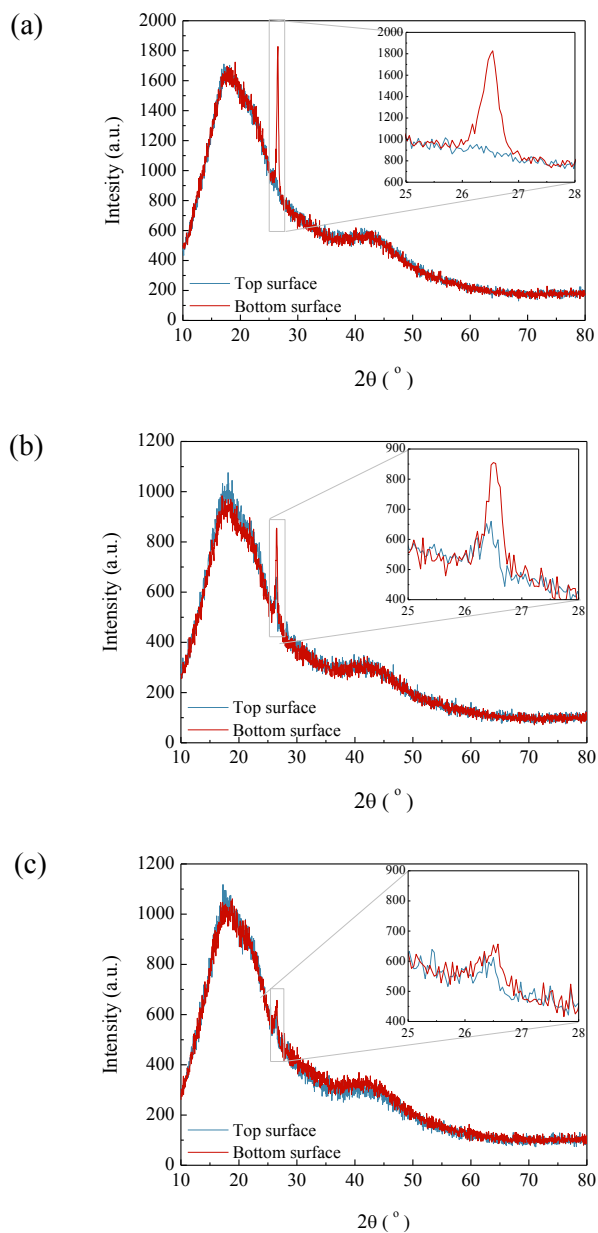


Figura 3.15. Difractogramas XRD de nanocompuesto reforzado con un 1 % de nanopartículas de grafeno del tipo: (a) AO4, (b) AO3 y (c) AO2.



La Figura 3.16 muestra los XRD correspondientes a la cara superior e inferior de la placa curada de los distintos materiales propuestos. El pico asociado al plano (002) de las GNP presenta una intensidad relativa, con respecto al pico de la resina, invariable comparando ambas superficies para un mismo contenido, en todos los casos. Este hecho permite afirmar que no se produce decantación de las GNP y, por tanto, se asegura la homogeneidad en el espesor de la placa curada.

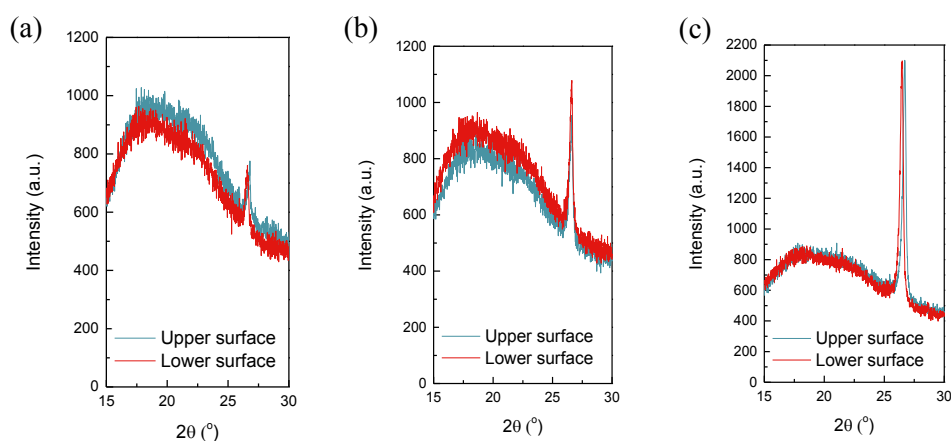


Figura 3.16. Difractogramas XRD de materiales nanocompuestos con refuerzo tipo M25: (a) 1.5, (b) 3 y (c) 8 % en peso.

Como apoyo al análisis llevado a cabo por XRD, la Figura 3.17 muestra imágenes de microscopía óptica de ambas superficies (superior e inferior) del nanocompuesto reforzado con un 3 %. Dichas imágenes corroboran los resultados analizados pues no se aprecia una diferencia en la concentración de partículas entre ambas superficies.

La dispersión de las GNP funcionalizadas con grupos amino se realiza con el mismo método optimizado desarrollado anteriormente. Para asegurar que no se produce la decantación de las partículas por efecto de la gravedad durante el curado, se realiza, de la misma forma, un estudio mediante XRD. La Figura 3.18 muestra los resultados obtenidos para materiales nanorreforzados con un contenido del 10 y 12 %. La selección de los contenidos estudiados se basa en la curva de percolación eléctrica para este tipo de nanorreforzamiento que se incluye en el apartado 3.3. Se puede apreciar



Capítulo 3

que se origina una reducción de la intensidad del pico correspondiente al plano (002) para la superficie superior de las placas curadas, de manera que sucede un ligero efecto de decantación, aunque dicho efecto no es apreciable mediante microscopía óptica.

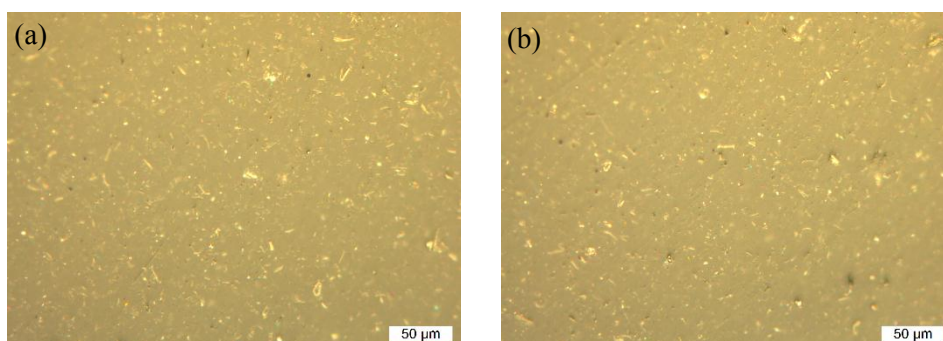


Figura 3.17. Microscopía óptica de las superficies de un material nanocompuesto con 3 % en peso de GNP tipo M25: (a) superior e (b) inferior.

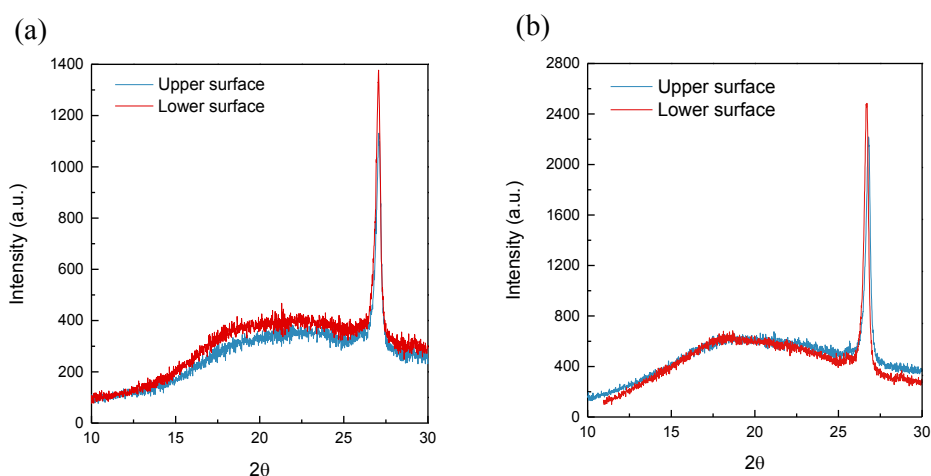


Figura 3.18. XRD de materiales nanocompuestos reforzados con GNP funcionalizadas: (a) 10 y (b) 12 % en peso.



3.3. Conductividad eléctrica de los materiales nanocompuestos

La finalidad de la adición de las GNP a la resina epoxi es dotar de conductividad eléctrica al sistema para posibilitar la monitorización de salud estructural de dichos materiales. Cuando se añaden nanopartículas a la matriz, al alcanzar cierto contenido, denominado nivel de percolación, el material se vuelve conductor eléctrico. Esto es debido a que la proximidad entre las nanopartículas posibilita el transporte electrónico por efecto túnel o por el contacto directo de las mismas [80]. De esta forma se crean caminos conductores que son susceptibles de ser interrumpidos por la deformación del material o por la aparición de un daño en el mismo.

La Figura 3.19 muestra las curvas características I-V para materiales nanorreforzados con un 8 % en peso empleando distintos tipos de GNP. La curva I-V correspondiente a las partículas del tipo AO2 presenta la pendiente más baja de los tres casos, mientras que los materiales reforzados con nanopartículas tipo M25 obtienen una mayor pendiente. La diferencia entre los materiales radica en el tamaño lateral de las GNP empleadas. Las partículas tipo AO2 tienen una dimensión lateral en el rango 0.5 - 5 μm , sin embargo, las GNP tipo M25 presentan un tamaño medio de $\sim 25 \mu\text{m}$, que es 10 veces superior. Por lo tanto, a partir de estos resultados, se puede concluir que el tamaño lateral de las nanopartículas empleadas, en el caso de nanopartículas 2D, tiene una fuerte influencia en la conductividad eléctrica del nanocompuesto resultante.

Otro factor que puede influir en la conductividad eléctrica es la disposición de las GNP en la matriz. En el apartado anterior, se ha evaluado la influencia del proceso de dispersión en la estructura de las GNP y se ha concluido que cuando se emplean como método de dispersión técnicas de sonicación, las láminas de las GNP tienden a presentar pliegues mientras que la aplicación de ciclos de calandra provoca la extensión de las mismas.

Los resultados obtenidos demuestran que dicha influencia es fundamental para la obtención de materiales eléctricamente conductores. Cuando se emplea el proceso de dispersión basado en sonicación, el valor de conductividad eléctrica alcanzado para un contenido del 8 % en peso es de $(2.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$. Sin embargo, la dispersión de las partículas que incluye ciclos de calandra permite aumentar la conductividad



dos órdenes de magnitud, alcanzando valores de $\sim 10^{-3}$ S/m para el mismo contenido de GNP.

Este estudio permite seleccionar las partículas del tipo M25 como refuerzo para su aplicación en sensores estructurales, que se explica a continuación, debido a los valores de conductividad eléctrica que se obtienen. Asimismo, los resultados de conductividad eléctrica obtenidos en función del proceso de dispersión confirman que el proceso en dos etapas propuesto es óptimo.

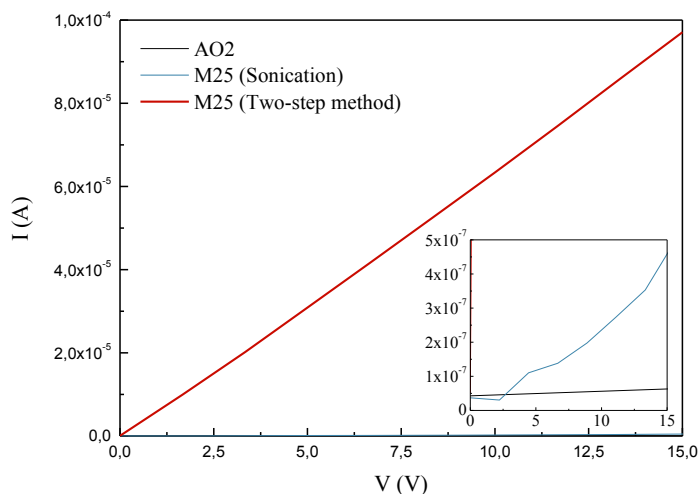
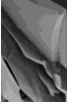


Figura 3.19. Curvas I-V para materiales nanorreforzados con distintos tipos de GNP (8 % en peso).

La curva de percolación obtenida cuando se emplea el tipo de GNP seleccionado se muestra en la Figura 3.20.a junto con las curvas características I-V para los diferentes contenidos, empleando como proceso de dispersión el método en dos etapas.

A partir de la curva se puede concluir que el nivel de percolación se halla en un contenido alrededor del 2 % en peso y que la saturación de la curva se consigue con un 5 % en peso de GNP, alcanzando una conductividad del orden de 10^{-3} S/m. Sin



embargo, el nanocompuesto presenta una conductividad de $(3.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$ S/m con un contenido del 3 % y de $(5.6 \pm 4.6) \cdot 10^{-5}$ S/m con un 2 %.

El nivel de percolación teórico (V_c), en fracción volumétrica, para una distribución aleatoria en las tres direcciones del espacio de partículas con forma de disco se puede hallar a partir del tamaño lateral (l) y del espesor (e) de las mismas según la expresión propuesta por Li y col. [148]:

$$V_c = \frac{27 \cdot \pi \cdot l^2 \cdot e}{4 \cdot (l + D_{IP})^3} \quad (3.1)$$

donde D_{IP} es la distancia media entre partículas mínima a la que se produce conductividad por efecto túnel. Aunque hay excepciones, la distancia mínima para que se dé el salto de electrones es de 10 nm [149].

En este caso, el tamaño lateral de las partículas es 25 μm , que es 3 órdenes de magnitud superior a D_{IP} , lo que permite simplificar la ecuación propuesta [85]:

$$V_c = \frac{27 \cdot \pi}{4} \left(\frac{e}{l} \right) \quad (3.2)$$

Si se emplea la ecuación simplificada para el cálculo del nivel de percolación de las GNP tipo M25, se obtiene una fracción volumétrica de 0.85 %, considerando un tamaño lateral de 25 μm y un espesor de 10 nm. Haciendo uso de la densidad del grafito (2.25 g/cm³), se puede convertir a fracción másica de forma que se calcula un contenido teórico del 1.91 %.

Comparando el nivel de percolación teórico calculado con el valor experimental, los contenidos son muy cercanos. Estos resultados apoyan el hecho de que las GNP no muestran una orientación preferencial a lo largo de la matriz.

Monti y col. [142] obtienen un nivel de percolación del 1 % en peso empleando GNP de 25 μm de diámetro medio y un espesor inferior a 10 nm, lo que hace comparables los resultados obtenidos. Aunque el nivel de percolación del citado trabajo es ligeramente inferior al mencionado, la conductividad alcanzada con un



Capítulo 3

contenido del 3 % es del orden de 10^{-4} S/m, encontrándose en el rango de los materiales objeto de estudio en la presente tesis. Un factor a tener en cuenta es que el método de dispersión aplicado en la publicación referenciada emplea disolventes, en particular cloroformo y tetrahidrofurano, por lo que añaden una etapa al proceso de fabricación con productos tóxicos. Al emplear el método en dos etapas propuesto, el uso de disolventes para la dispersión se elimina, acortando tiempos y evitando la emisión de residuos tóxicos. Chandrasekaran y col. [150] consiguen un nivel de percolación del 0.3 % al dispersar mediante calandra las GNP, alcanzando una conductividad eléctrica de $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ S/m para un contenido del 2 %. En este caso, aunque el nivel de percolación es inferior probablemente debido al proceso de fabricación de las GNP, basado en intercalación metálica, y al mayor tamaño lateral de las GNP (20-50 μm), el orden de la conductividad eléctrica se encuentra en el mismo rango.

A partir del nivel de percolación teórico, en contenidos cercanos al nivel de percolación, la conductividad eléctrica (σ) se puede calcular a partir de la siguiente expresión [151]:

$$\sigma = \sigma_o \cdot (V_f - V_c)^t \quad (3.3)$$

donde σ_o es la conductividad eléctrica del refuerzo, V_f es la fracción volumétrica del refuerzo, V_c la fracción volumétrica del nivel de percolación y t es el denominado exponente de conductividad.

Ajustando la curva experimental con este modelo, que se incluye en la gráfica de la Figura 3.20.b, se obtienen unos valores de σ_o y t de 0.189 S/m y 1.067, respectivamente. El valor de σ_o , difiere de los valores de conductividad eléctrica del grafeno encontrados en la bibliografía, que se encuentra en el rango de 10^7 S/m [99]. Esta diferencia puede radicar en que al aumentar el número de capas atómicas en las partículas, la conductividad eléctrica disminuye junto con una baja eficiencia de transferencia de carga eléctrica. Asimismo, la presencia de defectos en la estructura podría ser también el causante de la considerable disminución teórica. Singh y col. [89] afirman la posibilidad de una diferencia en la conductividad eléctrica de las GNP de hasta 12 órdenes de magnitud asociada defectos presentes en la estructura que modifican la fracción de enlaces sp^2 .

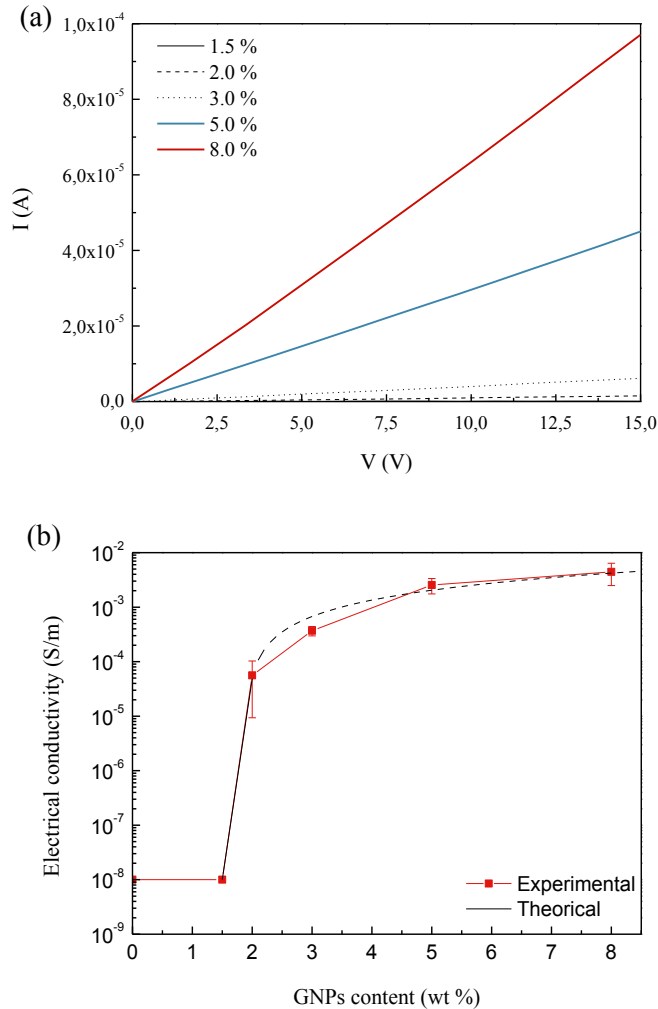
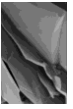
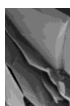


Figura 3.20. (a) Curva característica $I - V$ y (b) percolación eléctrica para materiales nanocompuestos reforzados con nanopartículas M25.

Con la finalidad de comparar la conductividad eléctrica de los materiales nanocompuestos reforzados con GNP con otros sistemas, la Tabla 3.4 muestra valores de conductividad eléctrica publicados, así como el contenido y tipo de refuerzo empleado para construir la red eléctrica en matrices de diferente naturaleza. A partir de los valores incluidos en la tabla, se puede afirmar que la conductividad



eléctrica obtenida en la material nanocompuesto reforzado con GNP se encuentra en el mismo rango que la de aquellos materiales cuyo refuerzo está constituido por negro de humo, siendo en algunos casos superior para un mismo contenido. Sin embargo, con contenidos inferiores de GNP se consiguen mayores conductividades eléctricas.

Si se compara el nivel de percolación con los CNT, cuando se emplean nanopartículas de grafeno como refuerzo, éste es superior. Esto es debido a que para una misma masa de producto el número de partículas de GNP es menor que el número de CNT presentes en la matriz. Otro de los factores influyentes en la percolación es la geometría 2D de las GNP, que dificulta la formación de caminos conductores frente al carácter 1D de los CNT, justificación que también proponen Yue y col. [152] en un estudio sobre la sinergia de CNT y GNP como refuerzo de materiales nanocompuestos de matriz epoxi. Otros autores, como Martín-Gallego y col. [153], justifican este hecho con una menor efectividad de la conductividad por efecto túnel y por contacto entre partículas en GNP comparadas con CNT, que condicionan el comportamiento eléctrico a escala macroscópica, hecho que tiene influencia además en el valor de conductividad eléctrica alcanzado en el material nanocompuesto.

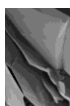
Aunque el nivel de percolación cuando se emplean GNP como refuerzo es superior al necesario con CNT, la viscosidad de la mezcla es considerablemente menor que aquélla obtenida para contenidos de un 0.5 % de CNT en la misma resina [154]. Este hecho es positivo en cuanto al proceso de fabricación de los materiales ya que una mayor viscosidad puede influir negativamente en la etapa de desgasificación y el proceso de fabricación de materiales compuestos multiescalares que emplean la resina reforzada como matriz, entre otros.

Puesto que la finalidad, como ya se ha mencionado anteriormente, es emplear el material como sensor estructural, la selección de los contenidos se realiza de forma que se encuentre en el intervalo cercano a la percolación ya que es con esos contenidos con los que se consigue mayor sensibilidad [80] debido a que la conductividad eléctrica se debe principalmente al efecto túnel. Dicha contribución disminuye con el aumento del contenido de GNP, cobrando mayor importancia la conductividad eléctrica por contacto entre partículas y, por tanto, disminuyendo la sensibilidad del sensor. Es por esta razón que se seleccionan, para su aplicación en monitorización de salud estructural, los contenidos 2, 3 y 5 % en peso. Además, la caracterización de la piezorresistividad del material permite evaluar la contribución de cada uno de los mecanismos, fundamentalmente efecto túnel y conductividad por contacto, a la conductividad eléctrica del material.



Tabla 3.4. Conductividad eléctrica de diferentes materiales nanocompuestos de matriz polimérica.

Material	Matrix	Nanofiller	%	Electrical conductivity (S/m)	Ref.
Polypropylene/carbon black(CB)	PP	CB	5 wt%	$2.7 \cdot 10^{-4}$	[155]
Polypropylene/short carbon fibre	PP	CF/CB	5 wt% CF 5 wt% CB	8.7	
GNP/Epoxy	Epoxy	GNPs	3 wt%	$9.6 \cdot 10^{-4}$	[142]
MWCNT/Epoxy	Epoxy	MWCNTs	0.57 wt%	$7.8 \cdot 10^{-2}$	[106]
TRGO-MWCNT/Epoxy	Epoxy	TRGO MWCNTs	0.57 wt% TRGO 0.57 wt% MWCNT	$3 \cdot 10^{-3}$	
Graphene/PET	PET	Graphene	1.2 vol%	$7.4 \cdot 10^{-2}$	[156]
Graphite/PET	PET	Graphite	2.4 vol%	$\sim 10^{-4}$	
GNP/Epoxy	Epoxy	GNPs	0.1 vol%	$6 \cdot 10^{-3}$	[91]
MWCNT/Epoxy	Epoxy	CNTs	1 vol%	$7 \cdot 10^{-4}$	
GNP/Silicone	Silicone	GNPs	20 wt%	$3.6 \cdot 10^{-1}$	[157]
Graphene/POSS/PCL	(RSiO _{1.5}) _n /polycaprolactone	Graphene	5 wt%	$\sim 10^{-3}$	[158]
MWCNT: Multiwall Carbon Nanotubes PCL: Polycaprolactone PET: Polyethylene Terephthalate		POSS: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane PP: Polypropylene TRGO: Thermally Reduced Graphene Oxide			



Una vez analizada la conductividad eléctrica de los nanocompuestos nanorreforzados con GNP tipo M25, se caracteriza la percolación eléctrica cuando se emplean GNP funcionalizadas con grupos NH_2 , la Figura 3.21 muestra la curva de percolación para los materiales que incorporan este tipo de nanorrefuerzo. A partir de dicha curva, se determina que el umbral de percolación se encuentra en un contenido de $\sim 8\%$ en peso, cuando la conductividad eléctrica aumenta varios órdenes de magnitud.

Según el umbral de percolación obtenido, contenidos de nanorrefuerzo de 8 y 10 % en peso permitirían la monitorización, sin embargo, se propone la caracterización de un contenido del 12 % debido a que el valor de conductividad eléctrica alcanzado tanto con un 8 como con un 10 % es del orden de 10^{-5} S/m y se obtendrían resistencias eléctricas superiores a 1 G Ω para las distancias entre contactos empleadas en dicha monitorización. En cambio, aumentando el contenido hasta un 12 % el valor de conductividad eléctrica se incrementa en un orden de magnitud alcanzando una conductividad eléctrica del orden de 10^{-4} S/m. Este valor es comparable con la conductividad para un contenido del 3 % de partículas tipo M25, material previamente caracterizado que también será caracterizado como sensor.

Si se realiza el mismo cálculo llevado a cabo con las partículas tipo M25 según la expresión (3.2), se obtiene un umbral de percolación teórico de 7.63 %, considerando un tamaño lateral de 5 μm y un espesor medio de partícula de 8 nm. El valor calculado es consistente con el obtenido experimentalmente, por lo que se puede asegurar una buena dispersión del nanorrefuerzo a lo largo de matriz y que el posible fenómeno de decantación observado se puede considerar despreciable a efectos de la red eléctrica creada. Además, se obtienen unos valores de σ_0 y t de 0.007 S/m y 1.067, respectivamente. El valor de σ_0 es inferior al calculado en el caso anterior, poniendo de manifiesto la menor conductividad eléctrica de las GNP funcionalizadas con grupos NH_2 , en referencia a las no funcionalizadas del tipo M25.

La curva de percolación teórica obtenida según la ecuación (3.3) se incluye en la Figura 3.21, donde se puede observar que los resultados experimentales se aproximan a los valores teóricos, excepto para el contenido del 10 %, en el que se produce una ligera desviación respecto de la conductividad eléctrica teórica.

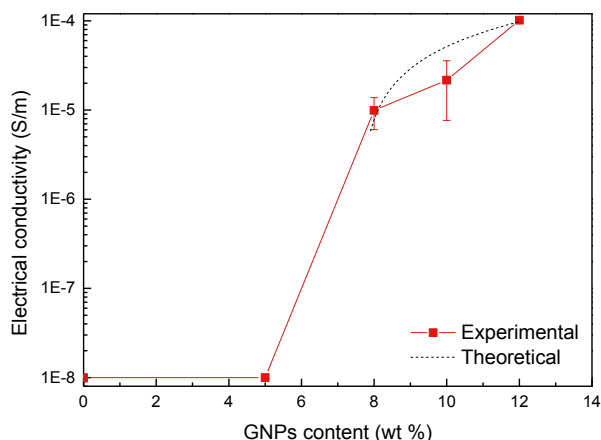


Figura 3.21. Curva de percolación obtenida para nanocompuestos reforzados con GNP funcionalizadas con grupos amino.

3.4. Monitorización de salud estructural de los materiales nanocompuestos nanorreforzados con GNP tipo M25

Los ensayos de monitorización de salud estructural se realizan en primer lugar en nanocompuestos reforzados con las nanopartículas de grafeno tipo M25 debido a que son éstas las que posibilitan alcanzar el nivel de percolación, manteniendo una viscosidad aceptable para la fabricación del nanocompuesto con objeto de su escalabilidad a materiales multiescalares, ya que su contenido mínimo es menor. En el apartado 3.5 se incluyen los resultados de la monitorización llevada a cabo en materiales nanocompuestos reforzados con GNP funcionalizadas con grupos NH_2 .

Con la finalidad de estudiar el carácter piezorresistivo del nanocompuesto, se estudia su capacidad para monitorización de salud estructural en los ensayos mecánicos básicos siguiendo la norma que procede según la sollicitación: tracción, compresión y flexión. De esta forma el ensayo permite obtener las propiedades



mecánicas del material, así como evaluar la capacidad como sensor de deformaciones y seleccionar el contenido de GNP óptimo para conseguir una mayor sensibilidad.

3.4.1. Monitorización de deformaciones provocadas por tracción

La monitorización simultánea de la resistencia eléctrica en ensayos de tracción se propone con la finalidad de estudiar el comportamiento del material ante deformaciones producidas por cargas uniaxiales de tracción. El estudio se realiza midiendo la resistencia entre dos puntos de contacto tal y como se especifica en el apartado 2.2.5.1 del *Capítulo 2*.

La Figura 3.22 muestra resultados representativos de la variación de la resistencia eléctrica normalizada en función de la deformación producida en un ensayo de tracción junto con la tensión, también en función de la deformación, para los contenidos estudiados (2, 3 y 5 % en peso). En todos los casos se observa que la resistencia eléctrica del material aumenta con la deformación.

Los resultados obtenidos demuestran que la deformación, fruto de la aplicación de una carga de tracción, provoca un incremento positivo de la resistencia eléctrica en todos los casos. En el momento en el que se produce la rotura de la probeta, dicha resistencia aumenta de forma abrupta debido a la rotura de la red eléctrica formada por el nanorrefuerzo.

El aumento de la resistencia eléctrica se debe a que se produce un distanciamiento de las partículas que conforman los caminos conductores provocado por el aumento de longitud del material durante la aplicación de carga. Este distanciamiento en la red eléctrica induce un aumento de la resistencia eléctrica por efecto túnel y por contacto, fundamentalmente. La contribución de la piezorresistividad intrínseca de las GNP se considera mínima con respecto a las anteriores, consecuencia de una débil intercara matriz – refuerzo [159], que se discutirá en las propiedades mecánicas de los materiales nanocompuestos (apartado 3.6).

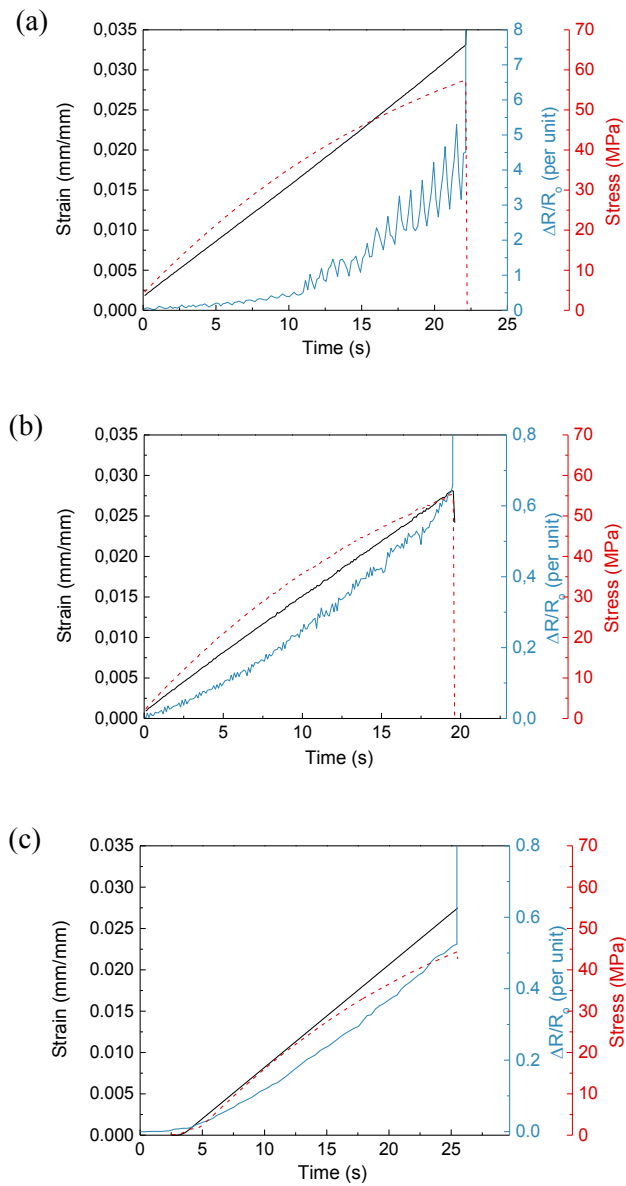
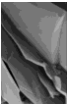


Figura 3.22. Monitorización del ensayo a tracción de material nanocompuesto: (a) 2, (b) 3 y (c) 5 % en peso de GNP.



Aunque en todos los casos la deformación causa un aumento de la resistencia normalizada, cuando la matriz se refuerza con un 2 % de GNP (Figura 3.22.a), la respuesta eléctrica presenta un marcado crecimiento exponencial. Este carácter exponencial de la curva se atribuye a variaciones inducidas en la resistencia eléctrica por efecto túnel entre partículas adyacentes ya que la resistencia eléctrica, en este caso, depende exponencialmente de la distancia entre las mismas [84].

Una de las razones por las que el mecanismo dominante en sensores basados en la adición de un 2 % de GNP sea el efecto túnel es que este contenido de GNP corresponde con el nivel de percolación. Cuando se emplean contenidos alrededor del nivel de percolación, la conductividad eléctrica se debe fundamentalmente al efecto túnel, debido a que no hay un número suficiente de partículas para que se cree una red conductora por contacto entre las mismas, o el número de contactos es despreciable. Por esta razón, la contribución de la resistencia eléctrica por contacto puede considerarse despreciable y la señal eléctrica registrada durante el ensayo de tracción puede aproximarse a una curva exponencial. De este modo, la modificación de la distancia entre partículas por efecto de la fuerza aplicada ocasiona un incremento exponencial de la resistencia eléctrica dado por la ecuación 3.4 [84], aunque se han desarrollado modelos de mayor complejidad como el desarrollado por Gong y col. [160] para deformaciones en redes de CNT:

$$R_N = (1 - \varepsilon) \cdot e^{\gamma s_o \varepsilon} - 1 \quad (3.4)$$

donde ε es la deformación, γ es un factor dependiente de la diferencia de las funciones de trabajo de las nanopartículas y la matriz polimérica y s_o es la distancia inicial entre nanopartículas.

Kanoun y col. [161] relacionan también la dependencia exponencial obtenida en la respuesta eléctrica de sensores flexibles basados en la adición de CNT con el mecanismo por efecto túnel. Debido a que el mecanismo dominante es el efecto túnel en contenidos alrededor del nivel de percolación, los valores de sensibilidad que se obtienen son los máximos del sistema ya que las deformaciones producidas en los mismos tienen una gran influencia en la red eléctrica [162].

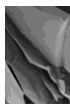


El comportamiento eléctrico cuando se añaden contenidos superiores de GNP (3 y 5 %) ante deformaciones sigue siendo exponencial, pero el crecimiento se suaviza dando lugar a valores de sensibilidad menores. El suavizado de la curva se debe principalmente a que un mayor número de nanopartículas en la matriz favorece la creación de un mayor número de caminos eléctricos por contacto en el sistema y, por tanto, la deformación producida por la tracción provoca la pérdida de contacto eléctrico entre las GNP [163], fenómeno que presenta una tendencia lineal $\Delta R/R_0 - \epsilon$ [161]. Por esta razón, la contribución lineal del aumento de resistencia eléctrica por pérdida de contacto entre partículas produce un crecimiento suavizado de la resistencia eléctrica normalizada con respecto a contenidos más cercanos a la percolación, fruto de la suma de ambas contribuciones.

La influencia lineal de la resistencia eléctrica por contacto provoca, como se ha mencionado, que las sensibilidades de los materiales con contenidos de GNP superiores al 2 % sean menores. La Tabla 3.5 muestra los valores de la sensibilidad calculados en dos rangos de deformaciones discretos para cada uno de los sistemas ya que, debido a la dependencia exponencial, la sensibilidad a bajas deformaciones es menor. Se obtienen valores de 24 ± 11 , 13 ± 3 y 12 ± 2 en deformaciones inferiores a 0.005 mm/mm para contenidos del 2, 3 y 5 %, respectivamente. La reducción de sensibilidad es de aproximadamente un 57 % al aumentar el contenido de un 2 a un 3 %. Una vez alcanzada la saturación, en un contenido del 5 %, en la curva de percolación (Figura 3.20), la reducción de la sensibilidad es considerablemente menor, siendo ~ 6 % al aumentar el contenido de nanorrefuerzo de un 3 a un 5 %, lo que pone de manifiesto el mecanismo dominante de conductividad por contacto entre GNP.

A una deformación de 0.025 mm/mm, cercana a la deformación máxima admisible, las sensibilidades obtenidas son 752 ± 28 , 33 ± 8 y 28 ± 5 para los materiales dopados con un 2, 3 y 5 %, respectivamente. La reducción que se produce es más pronunciada que a bajas deformaciones, ~ 96 (del 2 al 3 %) y ~ 17 % (del 3 al 5 %), elucidando así el marcado carácter exponencial en contenidos del 2 % debido al mecanismo dominante de efecto túnel.

Es importante puntualizar que, en materiales nanorreforzados con un contenido del 2 %, la señal eléctrica presenta un ruido mayor que cuando se emplean contenidos superiores debido a que la resistencia eléctrica del material es un orden de magnitud mayor que en el resto de porcentajes empleados. Asimismo, las desviaciones en los valores de sensibilidad de estos sensores son mayores. Aunque podría realizarse un



filtrado de la señal eléctrica registrada, estos efectos pueden conllevar a errores cuando se requiere discriminar pequeñas deformaciones.

Si se comparan los valores de sensibilidad obtenidos con aquellos publicados para CNT, se comprueba que son mayores. Esto está asociado al carácter bidimensional del grafeno porque refuerzos 2D permiten obtener mayores sensibilidades que materiales 1D debido a que pueden inducir mayores variaciones de la resistencia eléctrica por pérdida de contacto entre partículas [88].

Tabla 3.5. Sensibilidad en ensayo de tracción normalizado según el contenido de GNP.

GNPs content (wt%)	Sensitivity in tensile test	
	$\epsilon < 0.005$ mm/mm	$\epsilon \sim 0.025$ mm/mm
2	24 ± 11	752 ± 28
3	13 ± 3	33 ± 8
5	12 ± 2	28 ± 5

3.4.2. Monitorización de deformaciones provocadas por compresión

Una vez caracterizado el comportamiento frente a cargas uniaxiales de tracción, se procede a la evaluación de la respuesta eléctrica ante deformaciones provocadas por cargas de compresión uniaxial. El ensayo se lleva a cabo según se especifica en el apartado 2.2.5.1 del *Capítulo 2*. La variación de la resistencia eléctrica normalizada en función del tiempo, junto con la deformación y la resistencia eléctrica, se muestra en la Figura 3.23.

Se pueden distinguir en la gráfica dos regiones diferenciadas. En la primera región, la resistencia eléctrica normalizada disminuye al aumentar la deformación.



Sin embargo, cuando la deformación supera un cierto umbral de deformación (~ 0.046 mm/mm), el comportamiento eléctrico se modifica produciéndose un aumento de la resistencia eléctrica al aumentar el grado de deformación del material con una tendencia exponencial. La recuperación que se muestra al final de la curva está asociada a la recuperación de la deformación ya que el ensayo no se realiza hasta la rotura del material.

La disminución de la resistencia eléctrica en la primera región está asociada a la creación de nuevos caminos conductores fruto de la deformación negativa, tal y como afirman diversos autores [164,165]. En contraste con este efecto, cuando la deformación supera un umbral, la red eléctrica comienza a romperse debido al aumento de la distancia entre partículas.

Han y col. [166] establecen tres estados en sistemas auto-sensores de hormigón basados en la adición de partículas conductoras durante un ensayo a compresión. El primero de los estados que proponen se corresponde con una compactación del material fruto de la aplicación de la presión que causa una disminución de la resistencia eléctrica. Dicho estado es comparable con la primera de las regiones definidas en la Figura 3.23. En segundo lugar, se produce en el material la aparición de grietas, lo que provoca la interrupción y reconstrucción de la red de caminos conductores. Por último, se produce la propagación de las grietas conduciendo a un aumento más pronunciado provocado por la rotura de la red eléctrica. Este es el comportamiento observado en la segunda región, definida previamente, en la que se produce un aumento exponencial de la resistencia normalizada con la deformación. En el apartado 3.8 de este capítulo se demuestra la formación de dichas microgrietas en sensores superficiales basados en este material.

La sensibilidad obtenida en el intervalo de deformaciones $0.030 - 0.040$ mm/mm alcanza un valor de -0.23 ± 0.09 y para el rango $0.080 - 0.090$ mm/mm, 5 ± 2 .

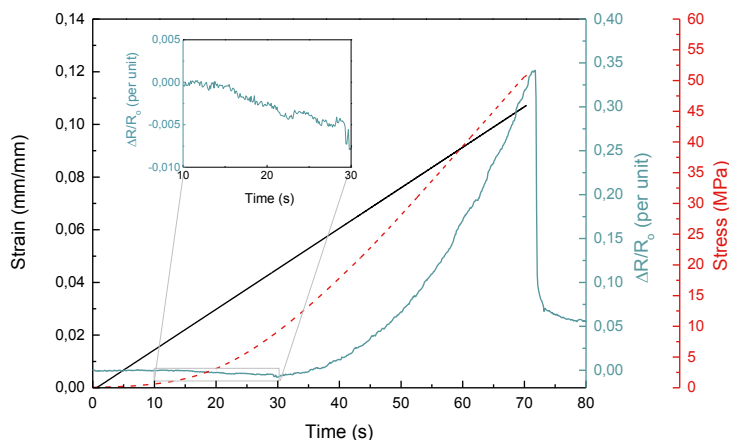
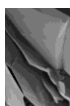


Figura 3.23. Monitorización del ensayo a compresión de material nanocompuesto reforzado con un 3 % en peso de GNP.

3.4.3. Monitorización de deformaciones provocadas por flexión

Para completar el análisis, se monitorizan la superficie sometida a esfuerzos de tracción y aquella sometida a esfuerzos de compresión en ensayos de flexión normalizados, tal y como se especifica en el apartado 2.2.5.1 del *Capítulo 2*.

La Figura 3.24 muestra curvas representativas del comportamiento eléctrico de la superficie sometida a compresión de los materiales estudiados. La resistencia normalizada experimenta un incremento positivo con la deformación para todos los porcentajes de nanorrefuerzo estudiados, a diferencia de lo que obtienen Han y col. [166] en sistemas similares; no se observa ningún tramo en el que la resistencia normalizada disminuya como en el caso del ensayo de compresión. Además, el aumento de la misma es menor que el obtenido en el ensayo a tracción a pesar de que el carácter exponencial permanece. Esto significa que el volumen de material analizado al medir la resistencia eléctrica podría ser suficiente como para registrar las modificaciones que se producen a lo largo del espesor de la probeta, incluyendo también aquellas regiones sometidas a tracción.

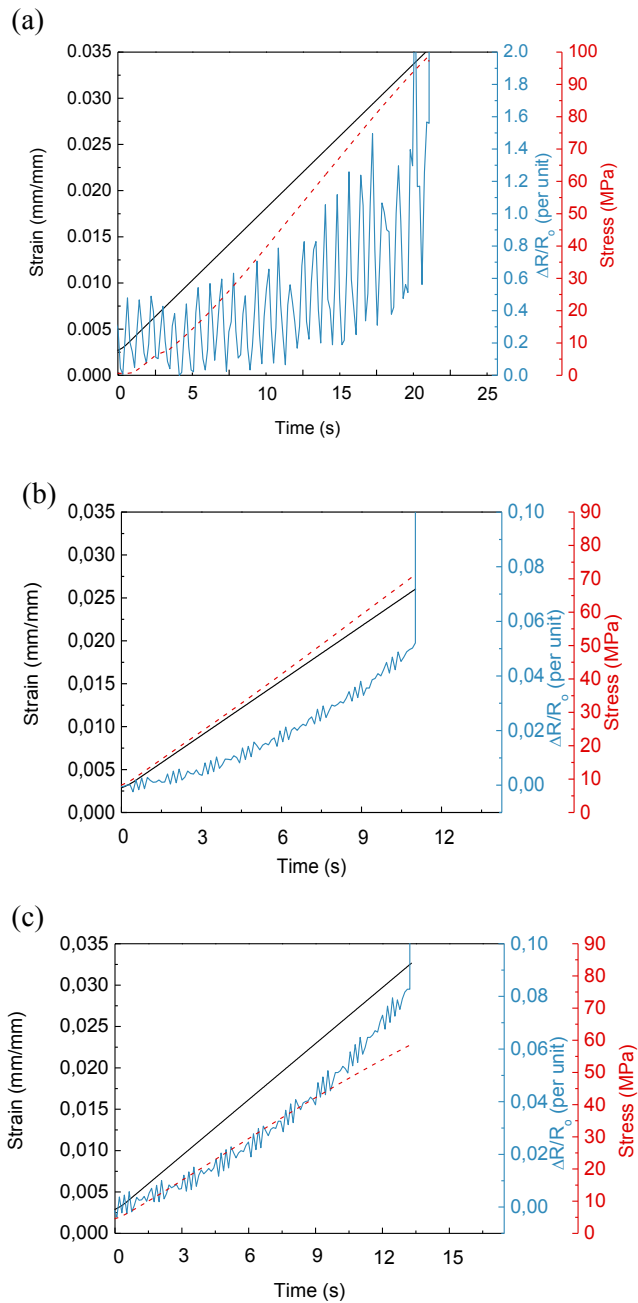
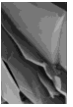
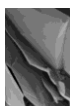


Figura 3.24. Monitorización de la superficie sometida a compresión en un ensayo a flexión de material nanocompuesto: (a) 2 %, (b) 3 % y (c) 5 % en peso de GNP.



Los valores de sensibilidad obtenidos, en esta configuración, en el rango de bajas deformaciones establecido anteriormente ($\epsilon < 0.005$ mm/mm) son 5 ± 1 , 2.0 ± 0.7 y 2.3 ± 0.9 , para contenidos de un 2, 3 y 5 % de GNP, respectivamente. La disminución de ~ 80 %, con respecto a los valores calculados en el ensayo a tracción, que se produce se asocia a la creación simultánea de caminos conductores por la deformación a compresión de la superficie monitorizada. Por lo tanto, no se produce una merma en la sensibilidad del sistema sino que existe una nueva contribución a la señal eléctrica ya que la creación de caminos simultánea contribuye a la conductividad eléctrica del nanocompuesto actuando como componente negativa en la curva. El mismo efecto se mantiene para todo el rango de deformaciones obteniendo sensibilidades de 36 ± 16 , 5 ± 1 and 5.1 ± 0.5 en contenidos de 2, 3 y 5 % de GNP, respectivamente, para deformaciones de 0.025 mm/mm.

Si se monitoriza la superficie sometida a esfuerzos de tracción, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.25, la reducción aparente de sensibilidad (*Anexo I*, Tablas I.1 y I.2) se mantiene, aunque en menor grado, ya que la formación de nuevos caminos eléctricos, producidos por la compresión, se produce en menor medida en el volumen que influye en la medida de resistencia eléctrica, respecto a los valores del ensayo de tracción.

El hecho de que haya variaciones en la sensibilidad según la configuración del ensayo, por el volumen de material que influye en la medida de la resistencia eléctrica, permite elucidar la capacidad de monitorizar deformaciones de diferente naturaleza en el componente estructural objeto de análisis. Sin embargo, para poder discernir la naturaleza de la deformación, sería necesario conocer el historial del componente o tener la medida en un intervalo de tiempo tal que permitiera discriminar por comparación con los modelos. Esto es debido a que la toma de valores discretos de resistencia eléctrica podría dar lugar a una conclusión errónea acerca del estado de la estructura.

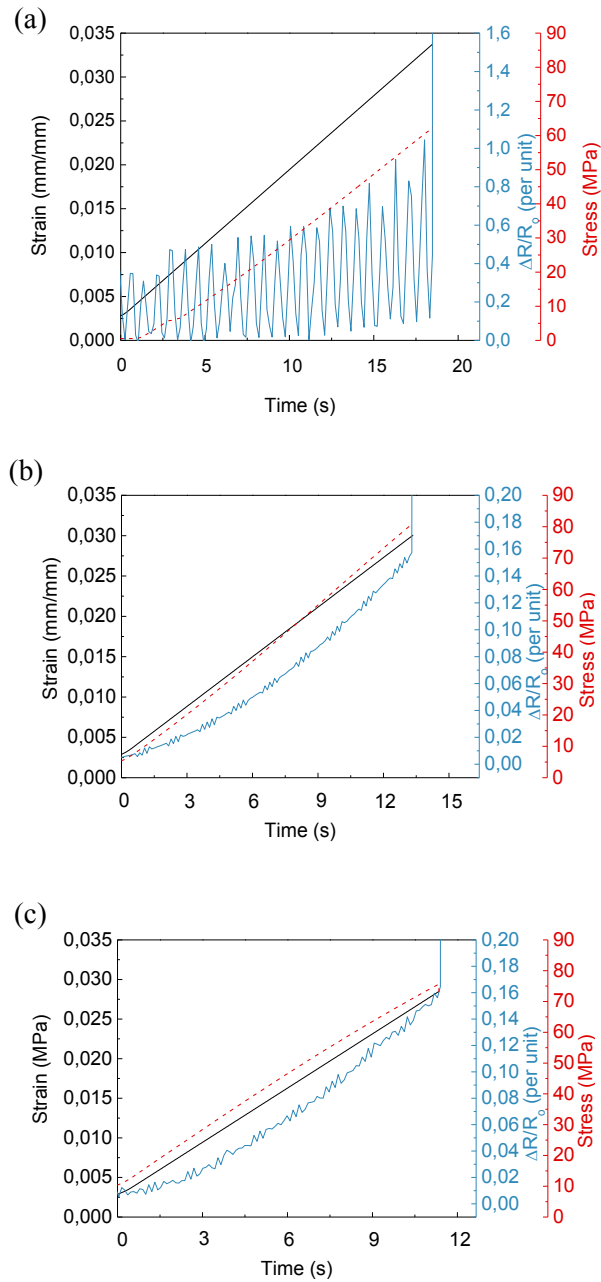
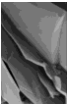
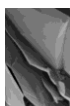


Figura 3.25. Monitorización de la superficie sometida a tracción en un ensayo a flexión de material nanocompuesto: (a) 2 %, (b) 3 % y (c) 5 % en peso de GNP.



3.4.4. Selección del material para su empleo como sensor

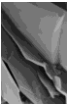
La selección del material óptimo para su empleo como sensor se basa en la sensibilidad obtenida en los diferentes ensayos llevados a cabo, así como en las desviaciones y la relación señal-ruido de los resultados obtenidos.

La Figura 3.26 muestra un resumen de las sensibilidades o factores de galga de los sistemas estudiados en ensayos normalizados de tracción (Figura 3.26.a) y de flexión, tanto la superficie sometida a compresión (Figura 3.26.b) como a tracción (Figura 3.26.c). No se incluyen los datos del ensayo de compresión ya que sólo se realiza en el material con un contenido del 3 %.

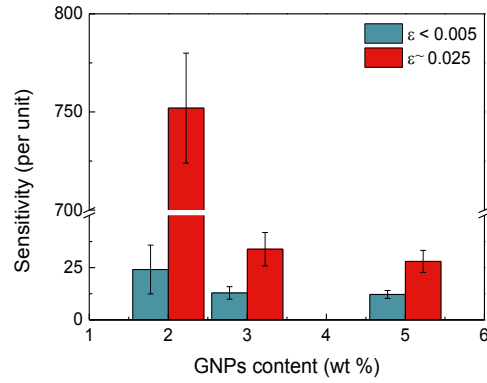
En todos los ensayos, el material con el que se obtiene una mayor sensibilidad es aquél reforzado con un contenido de GNP del 2 %, siendo un orden de magnitud mayor en deformaciones superiores a 0.025 mm/mm. La obtención de una mayor sensibilidad en este contenido se debe a que la concentración de caminos conductores es menor debido a que el contenido de GNP se encuentra en el umbral de percolación del sistema por lo que cualquier variación, en este caso, de la deformación, tiene una gran influencia sobre la red eléctrica porque la conductividad eléctrica se encuentra dominada por el efecto túnel entre nanopartículas adyacentes.

Sin embargo, este sistema es el que presenta una mayor desviación en las medidas tomadas causada por la elevada resistencia eléctrica inicial. Por esta razón, el material seleccionado para su caracterización como sensor es el que contiene un refuerzo del 3 %. Aunque la sensibilidad como sensor es menor que en el caso anterior, los valores obtenidos presentan una desviación menor de tal forma que las deformaciones pueden ser acotadas a un intervalo de menor dimensión y, por tanto, cometiendo un menor error.

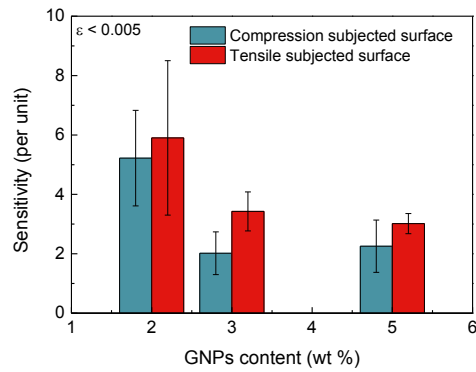
La Tabla 3.6 muestra los valores de sensibilidad de materiales nanocompuestos reforzados con partículas de distinta naturaleza que han sido publicados por otros autores. Se puede observar que los factores de galga alcanzados en los materiales reforzados con GNP desarrollados en la presente tesis son, en general, superiores a los encontrados en la literatura, salvo en el sistema fibra de acero/cemento, cuyo factor de galga sólo es superado por el contenido de un 2 % de GNP.



(a)



(b)



(c)

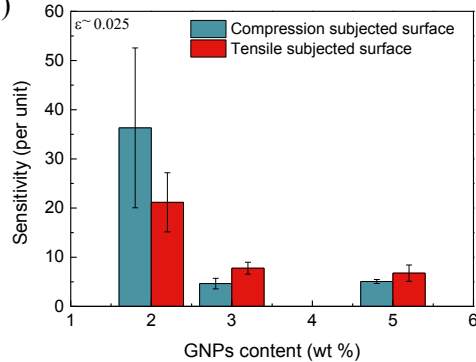


Figura 3.26. Resumen de sensibilidades en ensayos normalizados de (a) tracción y (b, c) flexión en dos rangos de deformación.



Tabla 3.6. Sensibilidad o factor de galga (GF) de materiales nanocompuestos.

Material	Matrix	Reinforcement	%	GF (Test - ϵ)	Ref.
CNT/ PU Foam	PU	CNTs	0.5 wt%	-0.6 (Compression)	[164]
GNP/Epoxy film	Epoxy	GNPs	3 wt%	11.4 (micro-deflexion)	[88]
CNT/ epoxy/aramid woven film	Epoxy	CNTs	0.75 wt%	1.90 (Tensile low strain) 5.34 (Tensile high strain)	[167]
Cement/Steel Fibre	Cement	Steel Fibre	0.5 vol%	100 (Tensile)	[168]
MWCNT/PU	PU	MWCNTs	Coating	4 (Tensile - low strain) 69 (Tensile - 403 %)	[169]
MWCNT/ SBS	SBS	MWCNTs	4 wt%	11 (Tensile - 10%) 18 (Tensile - 18%) 40 - 100 (4-point bending)	[170]
MWCNT/PP	PP	MWCNTs	4 wt%	3.56 $\pm$ 0.32 (Tensile - 0-1 %) 28.9 $\pm$ 2.55 (Tensile - 2-4 %)	[171]
Cu/PDMS	PDMS	Cu	25.3 - 50.7 vol%	5 - 30 (Compression - < 0.1) < 5 (Compression - 0.1-0.2)	[172]
CNT/Silicone	Silicone	CNT	0.03 wt%	2.00 $\pm$ 0.15 (Compression - 1.25 %) 9.46 $\pm$ 0.21 4.86 $\pm$ 0.07 (Compression - 10 %)	[173]
PDMS: Polydimethylsiloxane PU: Polyurethane SBS: Poly(styrene-butadiene-styrene)					



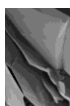
3.4.5. Influencia de la relación de forma en la sensibilidad del sensor

Uno de los factores que afectan a la sensibilidad de sensores basados en la adición de GNP es la relación de forma de las partículas. Hasta el momento, se han empleado partículas tipo M25 como refuerzo porque eran las partículas que tenían menor espesor y con las que se conseguía un nivel de percolación inferior; sin embargo, con la finalidad de estudiar la influencia de la relación de forma en el comportamiento eléctrico del sensor, en este apartado se incluye un estudio comparativo de los materiales ya caracterizados y sensores cuyo refuerzo está constituido por partículas tipo H25, que tienen un tamaño lateral en el mismo rango y mayor espesor. El contenido empleado para dicha caracterización es el seleccionado para los sensores, 3 % en peso.

La conductividad eléctrica que se obtiene en los materiales nanocompuestos reforzados con un 3 % en peso de GNP tipo H25 es de $(11 \pm 6) \cdot 10^{-4}$ S/m. Este valor es 3 veces superior a la conductividad eléctrica de $(3.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$ S/m, medida cuando se emplean GNP tipo M25.

Debido a que la conductividad eléctrica se consigue a lo largo de la matriz por contacto entre partículas adyacentes o superpuestas y efecto túnel, la separación entre partículas es un parámetro crítico. Según el fabricante, la superficie específica de las partículas tipo M25 es de 120 a 150 m²/g frente a una superficie comprendida entre 50 y 80 m²/g de las del tipo H25. Esto supone que el valor de las GNP M25 sea aproximadamente entre 2 – 2.5 veces superior. Aunque no se han comprobado experimentalmente estos valores, sí se ha demostrado que el espesor de las H25 es superior, lo que contribuye a tener una menor superficie específica. Esto conlleva que el número de partículas para un mismo contenido en peso sea inferior, por lo que el resultado de conductividad eléctrica obtenido sería contradictorio, al presentar una mayor conductividad los nanocompuestos reforzados con GNP tipo H25.

Otro fenómeno que se aprecia en la morfología de los materiales nanocompuestos es que las partículas de menor espesor tienden a plegarse causando el detrimento de la conductividad eléctrica, hecho ya comentado en otras secciones de la presente tesis. La Figura 3.27.a muestra el plegado de partículas tipo M25 dispersas en la matriz, que hacen que la red conductora sea menos efectiva y, por consiguiente, que el valor de conductividad eléctrica sea inferior. Las partículas tipo H25, sin embargo,



presentan una tendencia menor a plegarse, de forma que permanecen extendidas tal y como se puede observar en la Figura 3.27.b.

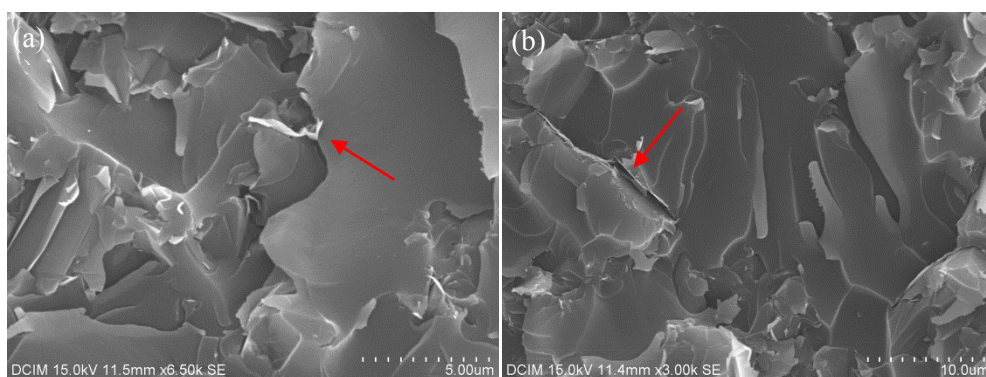


Figura 3.27. Morfología de las GNP en la matriz polimérica: (a) M25 y (b) H25.

La caracterización del sensor se lleva a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito para los sensores con GNP tipo M25. La Figura 3.28 muestra la respuesta eléctrica, durante un ensayo de tracción, del sensor con GNP tipo M25 (Figura 3.28.a) y la del sensor con refuerzo tipo H25 (Figura 3.28.b). Se incluye de nuevo la respuesta del material reforzado con M25 para facilitar la comparación de las señales eléctricas.

En ambos casos, se produce un aumento progresivo de la resistencia eléctrica hasta que se produce la fractura frágil del material, donde se registra un salto pronunciado en la resistencia eléctrica normalizada. La tendencia de las señales eléctricas es similar en ambos casos, muestran un crecimiento con tendencia exponencial que corresponde fundamentalmente al mecanismo basado en la conductividad eléctrica por efecto túnel.

Si se compara la respuesta eléctrica de los dos materiales, se observa que, el crecimiento exponencial de los materiales reforzados con partículas tipo H25, es superior a aquéllos que incorporan GNP tipo M25, que muestran un crecimiento más suave.

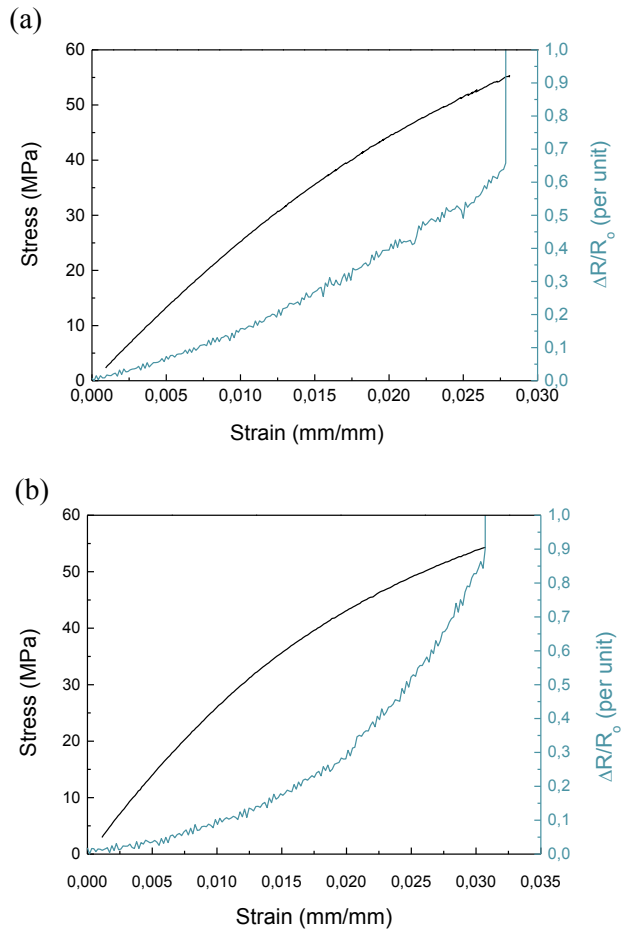
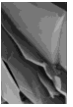
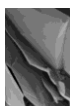


Figura 3.28. Respuesta eléctrica de material nanocompuesto reforzado con partículas tipo (a) M25 y (b) H25 durante un ensayo a tracción.

Para explicar este efecto, es necesario considerar la contribución lineal relacionada con el mecanismo de conducción eléctrica por contacto entre partículas adyacentes. Al someter la muestra a los esfuerzos de tracción, la red de GNP experimenta un distanciamiento, reduciendo así el área de contacto entre partículas adyacentes o superpuestas.



Capítulo 3

A partir de las dos contribuciones consideradas, efecto túnel y contacto entre partículas, una tendencia con un crecimiento más suavizado implicaría una mayor contribución del mecanismo basado en modificaciones de la resistencia eléctrica por contacto entre GNP frente a un crecimiento de marcado carácter exponencial, en el que el mecanismo predominante sería el basado en el efecto túnel.

Si se analiza la superficie de fractura de ambos materiales tras el ensayo, cuyas micrografías SEM se muestran en la Figura 3.29, en ambos casos la rotura es frágil en aquellas regiones en las que no se observa presencia de GNP, formándose marcas de río en la resina localizadas en las vecindades de las GNP.

Atendiendo a las regiones de fractura frágil, estas zonas constituyen alrededor de una tercera parte en superficie, en los materiales reforzados con GNP tipo M25 comparadas con aquéllas en las que se emplean tipo H25. Este hecho indica que el número de partículas incorporadas de forma efectiva a la matriz es mayor en los materiales nanocompuestos con refuerzo tipo M25. La presencia de un mayor número de partículas, provocado por la diferencia en la relación de forma, hace que la contribución a la conductividad eléctrica por contacto entre partículas sea superior en las mismas. Por lo tanto, el mecanismo de piezorresistividad basado en la modificación de la resistencia por contacto tiene una mayor contribución que en los materiales con refuerzo H25, dando lugar a un crecimiento exponencial suavizado.

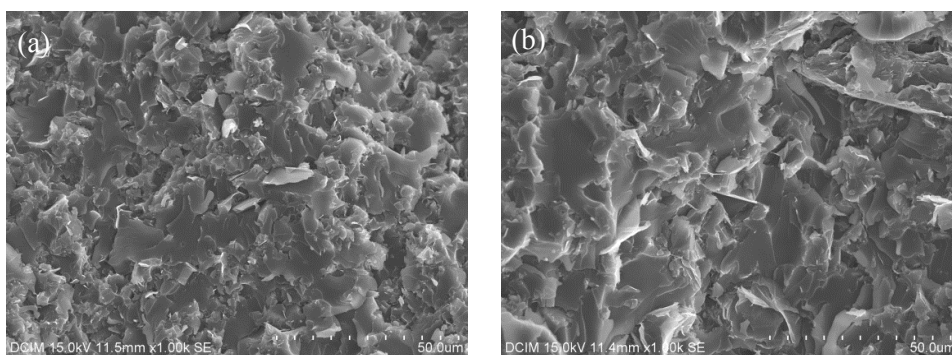


Figura 3.29. Micrografías SEM de la superficie de fractura de materiales nanocompuestos con refuerzo tipo (a) M25 y (b) H25.



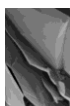
3.4.6. Reversibilidad del sensor

Una vez se ha demostrado y caracterizado el material como sensor, es necesario verificar la reversibilidad del mismo. Al aplicar una carga se produce una deformación en el componente estructural, si dicha carga cesa y el componente se encuentra en la región elástica, la deformación se recupera. En estos casos, el sensor desarrollado en la presente tesis debería también recuperar la distribución de la red eléctrica inicial, es decir, la resistencia eléctrica inicial. Sin embargo, si la carga permanece de forma prolongada sin aumentar la deformación o cierta deformación permanece, la variación de resistencia eléctrica debería permanecer constante en el valor alcanzado, o en el caso del cese parcial de la carga que provoca la deformación, el material debería recuperar la parte correspondiente a dicho cese detectando el remanente.

El análisis de la reversibilidad del sistema se realiza mediante ensayos a flexión monitorizando la superficie sometida a tracción para el contenido seleccionado (3 %) utilizando como nanorrefuerzo GNP tipo M25, empleando para ello la misma distancia que en los casos expuestos en secciones anteriores (15 mm).

La Figura 3.30 muestra los valores de resistencia eléctrica normalizada discretos obtenidos al realizar la carga y descarga en el ensayo mencionado con el objetivo de esclarecer el comportamiento eléctrico reversible del sensor. El ensayo se realiza de forma que la deformación máxima aplicada no exceda el valor de la deformación máxima admisible por el material (0.028 ± 0.004 mm/mm), determinada anteriormente e incluida en el apartado en que se discuten las propiedades mecánicas del sensor, y asegurando que el material se encuentra en la región elástica. Por dicha razón, la máxima deformación del ensayo se establece en un 2 %.

La respuesta eléctrica, cuando la deformación aumenta, presenta el crecimiento exponencial característico del sistema debido al mecanismo de efecto túnel. Durante la recuperación de la deformación, la respuesta eléctrica no presenta histéresis siguiendo la misma curva exponencial que se produce durante la carga. La diferencia en el punto cero, donde se produce la recuperación total de la deformación, se debe a la deriva que produce el equipo de medida, corroborada en un ensayo independiente (*Anexo I*, Figura I.2).



Estos resultados demuestran la reversibilidad de la red eléctrica y, por tanto, del sensor de deformaciones, tras la aplicación de un ciclo de carga-descarga dentro del régimen elástico de material. Chiacchiarelli y col. [84] demuestran dicha reversibilidad en sistemas similares empleando recubrimientos basados en GNP, así como J. Zhao y col. [162] en películas de grafeno para deformaciones inferiores a un 0.4 %.

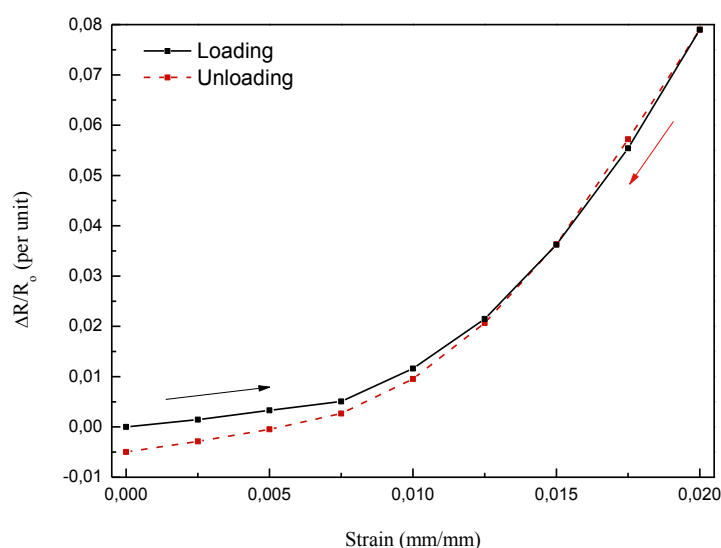


Figura 3.30. Respuesta eléctrica del sistema durante la carga-descarga en un ensayo de flexión.

Hasta el momento, la reversibilidad del sistema se ha demostrado para la aplicación de un ciclo, pero es necesario corroborar que el fenómeno es reversible a lo largo de un número mayor de ciclos. Para ello, se realizan 50 ciclos de carga-descarga en la misma configuración que el ensayo anterior dejando un tiempo de 60 s entre ciclos para asegurar la total recuperación de la deformación.

La Figura 3.31.a muestra la respuesta eléctrica medida de forma simultánea a la deformación aplicada, en el rango $0 < \epsilon < 1.5 \cdot 10^{-2}$ mm/mm. Tras los primeros 5



ciclos, la amplitud de la respuesta eléctrica disminuye $\sim 16\%$. Esta disminución está asociada a cambios inducidos en la red eléctrica creada por las GNP, acomodación de las nanopartículas por pequeñas deformaciones, por la presencia de apilamientos de nanopartículas, similares a los publicados por Ventura y col. [174]. Sin embargo, la muestra se comporta de forma diferente en los ciclos 16 a 50. La amplitud de la resistencia normalizada permanece constante a lo largo de estos ciclos evidenciando la reversibilidad del comportamiento eléctrico. Con la finalidad de clarificar este comportamiento, la Figura 3.31.b muestra la región correspondiente a los últimos 8 ciclos ampliada.

Una vez confirmada la reversibilidad del sistema, se procede a estudiar el comportamiento ante la presencia de deformaciones estacionarias en la estructura. Con la finalidad de caracterizar dicho comportamiento, se realizan ensayos en los que la carga es aplicada de forma constante durante 60 s registrando la respuesta eléctrica. La carga aplicada aumenta de forma progresiva produciendo deformaciones de $2.5 \cdot 10^{-3}$ mm/mm en cada paso hasta alcanzar una deformación máxima de $2 \cdot 10^{-2}$ mm/mm.

La Figura 3.32.a presenta las curvas deformación-resistencia eléctrica normalizada frente al tiempo obtenidas. Se puede observar que el incremento provocado en la resistencia eléctrica normalizada aumenta con la deformación, de nuevo debido a la dependencia exponencial mencionada anteriormente. Cuando la deformación permanece durante un tiempo finito, la resistencia eléctrica permanece constante hasta que se produce una nueva variación en la deformación. Dicha variación conlleva un incremento en la resistencia correspondiente con la sensibilidad caracterizada para el sensor en concreto. Este comportamiento es positivo ya que el sensor permite la detección del tiempo en el que acciones externas afectan al componente estructural, pero está limitado ya que es necesario registrar el inicio y el fin de la aplicación de la carga debido a la independencia de la resistencia eléctrica con el tiempo. El registro de dichas acciones podría servir como modelo para el diseño de ensayos que aseguren el correcto funcionamiento en servicio.

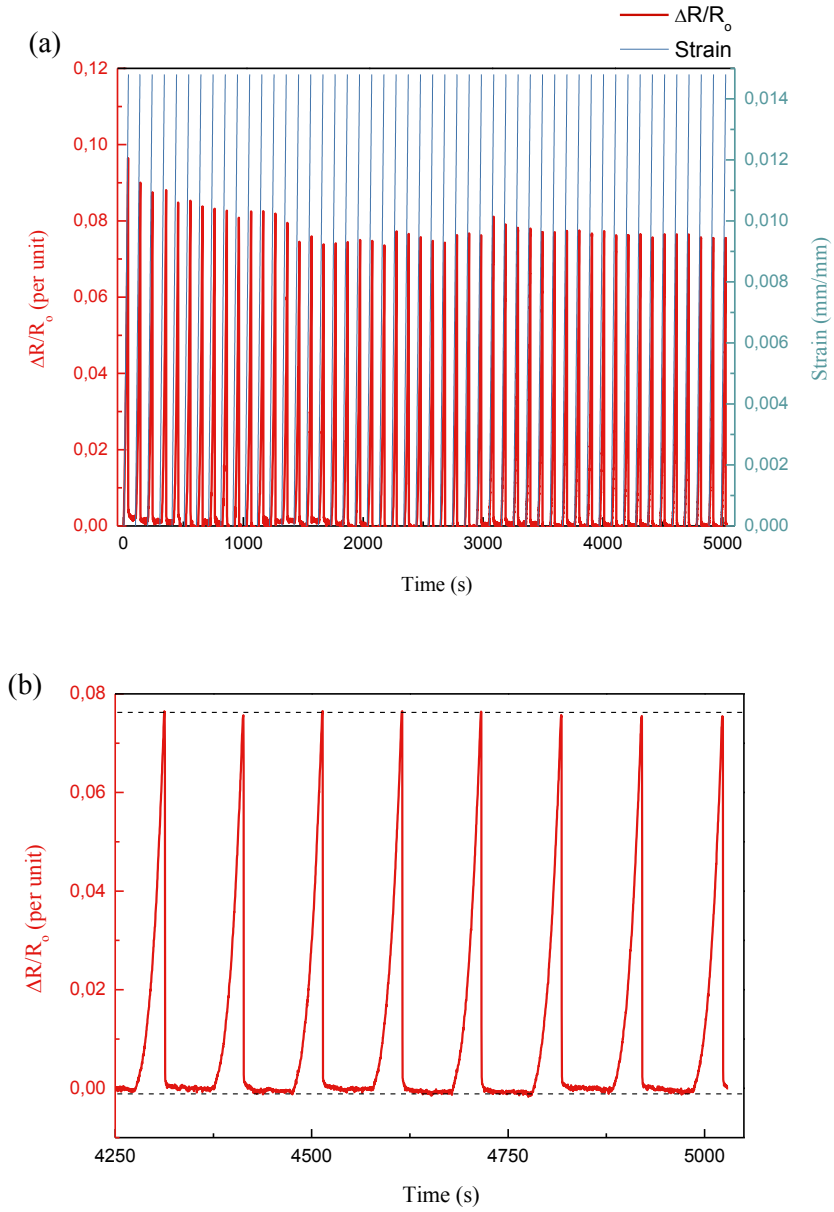
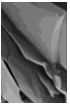
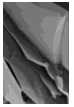


Figura 3.31. Reversibilidad de la respuesta eléctrica del sensor durante (a) 50 ciclos en un ensayo a flexión y (b) detalle de los últimos 8 ciclos del mismo.



Si se produce el cese de la carga aplicada y, por tanto, la deformación se recupera, las propiedades eléctricas del sensor se recuperan de forma instantánea en función de esta última (Figura 3.32.b).

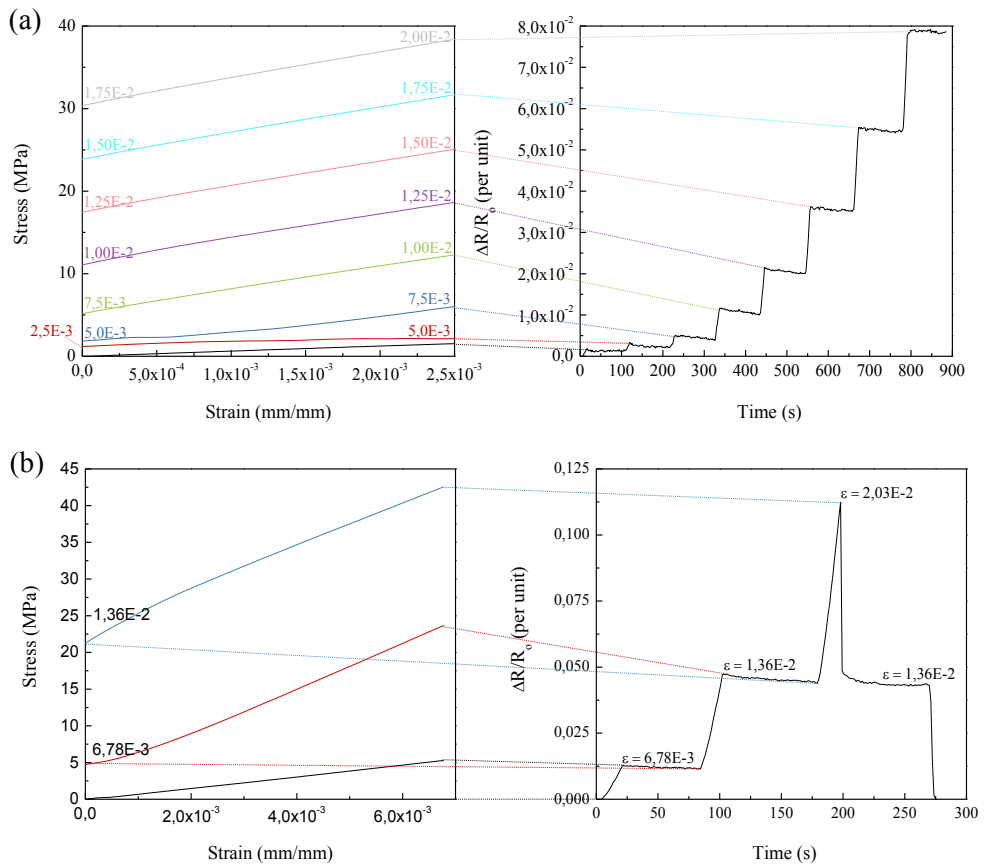
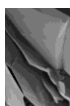


Figura 3.32. Respuesta eléctrica y mecánica del sensor ante deformaciones estacionarias: (a) curva de carga para incrementos de deformación de $2.5 \cdot 10^{-3}$ mm/mm y (b) curva de carga-descarga mostrando la recuperación de la red eléctrica.



3.4.7. Influencia de la velocidad de deformación

Con el objetivo de estudiar si existe dependencia de la respuesta eléctrica del sensor con la velocidad a la que se induce la deformación, se realizan ensayos de flexión a diferentes velocidades, siendo éstas 1.0, 2.5, 5.0 y 10.0 mm/min.

La Figura 3.33 muestra la sensibilidad calculada a partir de las curvas electromecánicas registradas en dichos ensayos. La sensibilidad experimenta un crecimiento con la velocidad de deformación y se halla una caída cuando la velocidad de ensayo aumenta hasta 10 mm/min. Este efecto es observado también por Costa y col. [170] en materiales compuestos reforzados con CNT. Estos autores atribuyen este fenómeno a la dependencia de la transferencia de carga de la matriz al refuerzo. Cuando el ensayo se produce a una velocidad de deformación baja o demasiado elevada, la transferencia de carga no es efectiva, de ahí que el factor de galga de las velocidades 1 y 10 mm/min se encuentren en el mismo rango. A velocidades intermedias, sin embargo, la transferencia de carga es más efectiva y, como consecuencia, la variación de la resistencia eléctrica provocada es superior.

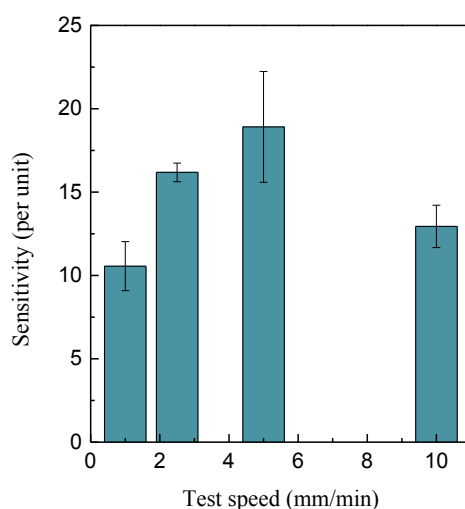


Figura 3.33. Influencia de la velocidad de deformación en la respuesta eléctrica del sensor.



3.5. Monitorización de deformaciones basado en la adición de nanopartículas funcionalizadas con grupos NH_2

Del mismo modo que se ha expuesto para el caso de los nanorrefuerzos GNP tipo M25, se realiza un análisis de la variación de la resistencia eléctrica del material ante deformaciones producidas en ensayos normalizados en materiales nanocompuestos nanorreforzados con GNP funcionalizadas con grupos NH_2 . De este modo, se obtienen los valores de sensibilidad que permiten la caracterización del sistema y su posterior comparación con los sensores estudiados anteriormente.

La Figura 3.34 muestra los resultados obtenidos durante la monitorización de deformaciones en los ensayos normalizados a tracción (Figura 3.34.a) y a compresión (Figura 3.34.b).

La tendencia de la respuesta eléctrica es similar a aquella obtenida en materiales reforzados con GNP sin funcionalizar: en deformaciones producidas en un ensayo a tracción (Figura 3.34.a) la resistencia eléctrica normalizada aumenta exponencialmente con la deformación hasta que se produce la rotura, asociada a un fuerte incremento provocado por la rotura de la red eléctrica. Los valores de sensibilidad en los rangos establecidos a bajas ($\epsilon < 0.005$ mm/mm) y altas ($\epsilon \sim 0.025$ mm/mm) deformaciones son 9 ± 3 y 28.44 ± 0.09 , respectivamente.

De la misma forma que sucedía en el caso anterior, ante esfuerzos de compresión (Figura 3.34.b) se vuelven a diferenciar dos regiones, respuesta eléctrica descrita por Han y col. [166]. Una primera donde la resistencia eléctrica del material experimenta una reducción y, una segunda, donde se produce el aumento exponencial de la misma. El umbral de deformación al que se induce el cambio de tendencia es 0.072 mm/mm, superior al de las GNP – M25. La razón de que el cambio de tendencia aparezca a un valor de deformaciones superior es que la intercara matriz-refuerzo cuando existe funcionalización de las partículas es más fuerte, lo que evita la formación de microcavidades en las vecindades de las GNP y, por tanto, retrasa el aumento de la resistencia eléctrica.

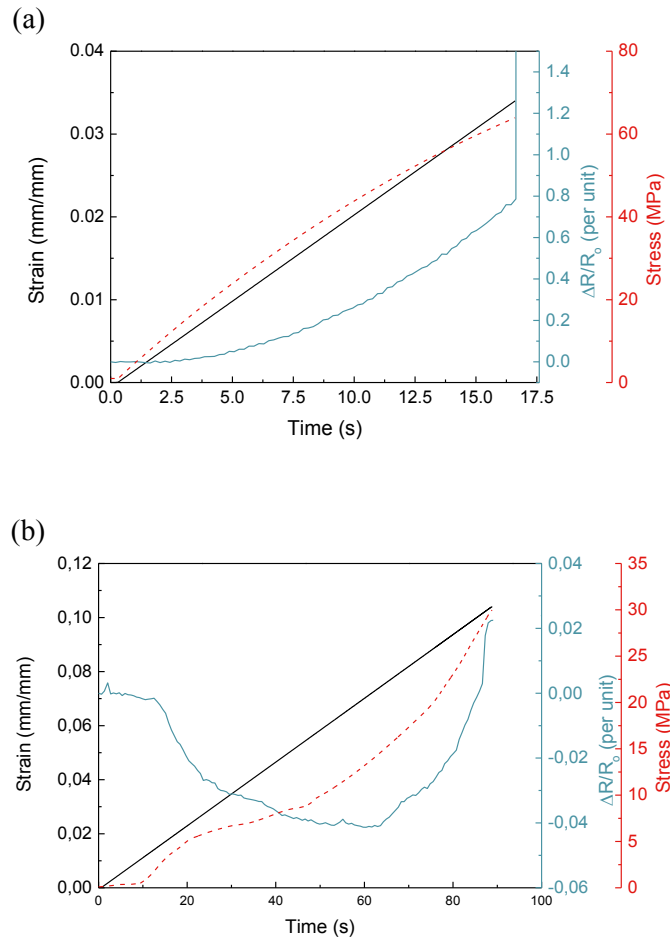
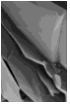
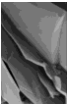


Figura 3.34. Monitorización de deformaciones en ensayos normalizados de (a) tracción y (b) compresión.

En el ensayo a flexión (Figura 3.35), en la superficie sometida a compresión la resistencia eléctrica normalizada experimenta un decrecimiento con la deformación cuando ésta es inferior a 0.023 mm/mm y, superado este umbral, la resistencia eléctrica normalizada aumenta. En cambio, en la superficie sometida a tracción, la resistencia eléctrica normalizada crece exponencialmente con la deformación.



Las sensibilidades obtenidas para el rango de bajas deformaciones son -1.1 ± 0.3 y 2.8 ± 0.8 , para las superficies sometidas a compresión y tracción respectivamente. En el rango de elevadas deformaciones aumenta un orden de magnitud alcanzando valores de 9 ± 2 y 10 ± 2 , respectivamente.

En este caso, se produce de nuevo una aparente disminución de la sensibilidad con respecto a la obtenida en ensayos de tracción uniaxial, llegando a ser negativa en la superficie sometida a compresión cuando la deformación es inferior a 0.023 mm/mm. Dicha aparente reducción es de ~ 110 y ~ 72 % en la superficie sometida a compresión, a bajas y altas deformaciones, respectivamente; y de ~ 74 y ~ 63 % en la superficie sometida a tracción, en el rango de bajas y altas deformaciones, respectivamente, que se deben a la contribución de la creación de nuevos caminos conductores explicada con anterioridad, junto a la de la destrucción de los mismos.

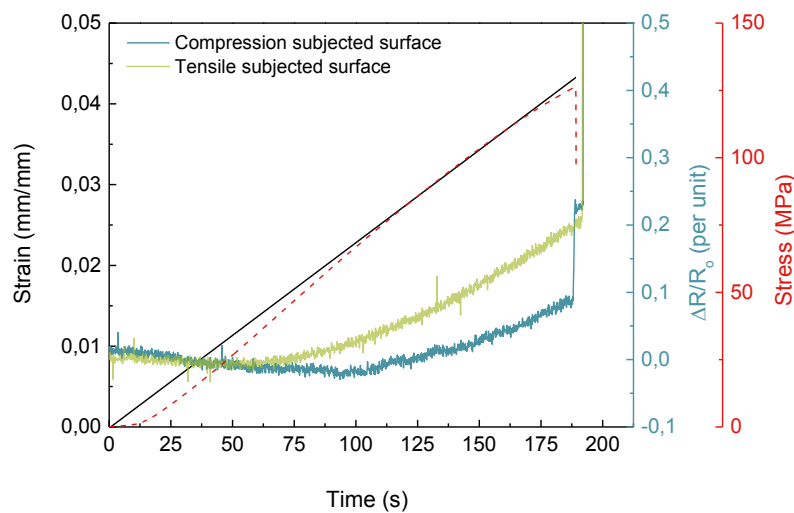
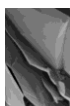


Figura 3.35. Monitorización de deformaciones en ensayos normalizados de flexión.



Capítulo 3

La Figura 3.36 muestra un diagrama en el que se comparan los valores de sensibilidad obtenidos en los diferentes ensayos para los dos sistemas estudiados. Se puede extraer que los sensores basados en la adición de partículas tipo M25 presentan una sensibilidad mayor en el rango de deformaciones inferiores a 0.005 mm/mm cuando se someten a esfuerzos de tracción uniaxial y en la superficie sometida a tracción en flexión. En contraste, cuando existen esfuerzos de compresión, la sensibilidad es superior en sensores de matriz dopada con GNP funcionalizadas produciéndose una mayor disminución de la resistencia eléctrica normalizada. Esto significa que la contribución de la creación de nuevos caminos conductores es superior a la de la rotura de los ya existentes.

La razón de que suceda esto es la mayor resistencia de la intercara que se forma entre la matriz y el refuerzo. Se ha demostrado que la intercara de las partículas tipo M25 es más débil que aquella formada con GNP funcionalizadas. Esta diferencia hace que a tracción, la formación de microcavidades en las vecindades de las partículas que provocan el aumento de la resistencia eléctrica contribuyan a aumentar la sensibilidad de los materiales reforzados con GNP tipo M25. Del mismo modo, dicha formación prematura de microcavidades, que inducen el aumento de la resistencia eléctrica, también se da en compresión, por ello, la disminución de la resistencia eléctrica en sensores cuyo refuerzo está constituido por nanopartículas con grupos NH_2 es de mayor magnitud.

En el rango de altas deformaciones, la sensibilidad de los materiales nanorreforzados con las partículas funcionalizadas es mayor, salvo en el caso de deformaciones provocadas por tracción que se encuentra en el mismo rango. De nuevo, estas diferencias pueden ser atribuidas a la mayor interacción de las mismas con la matriz polimérica que facilita la transferencia de carga y promueve que la aparición de microcavidades se produzca a mayores deformaciones.

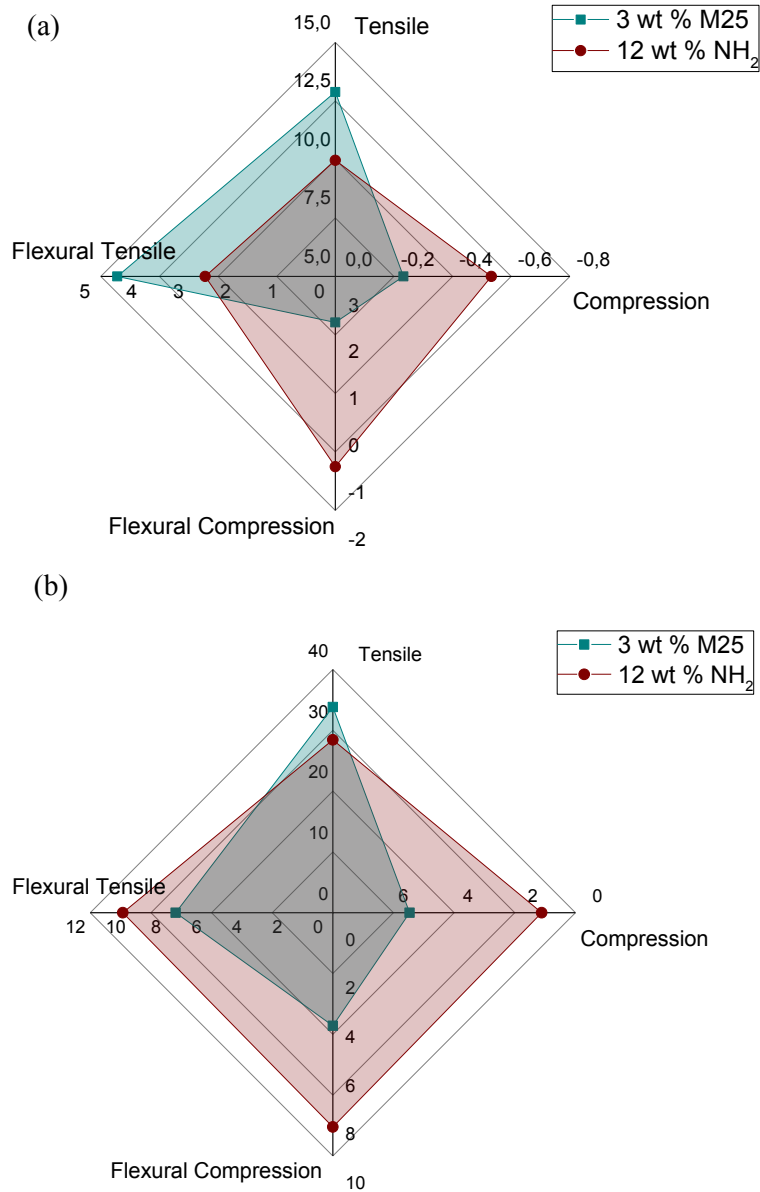
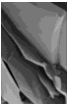


Figura 3.36. Sensibilidades de los nanocompuestos reforzados con 3 % de GNP tipo M25 y 12 % de GNP-NH₂ obtenidas en distintos ensayos:
(a) $\epsilon < 0.005$ mm/mm y (b) $\epsilon \sim 0.025$ mm/mm.



3.6. Propiedades mecánicas

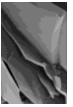
Aunque el objetivo del desarrollo de este tipo de material es el de la monitorización de deformaciones y fallos estructurales, la implementación de la resina dopada con GNP como matriz de materiales compuestos multiescalares estructurales hace necesaria la exigencia de valores mínimos en las propiedades mecánicas. Es por esta razón que se considera que el material objeto de estudio es válido para su aplicación como matriz siempre que no se produzca una merma en las propiedades mecánicas, tomando como referencia aquella del material sin dopar. Para el estudio del comportamiento mecánico se llevan a cabo ensayos normalizados de tracción y flexión de los nanocompuestos reforzados con un 2, 3 y 5 % de GNP tipo M25 así como del material de referencia sin refuerzo. Las curvas mecánicas obtenidas a partir de dichos ensayos se incluyen en la Figura I.3 del *Anexo I*.

Los resultados obtenidos para ambos ensayos se muestran en la Figura 3.37, donde se incluyen la resistencia ($\sigma_{m\acute{a}x}$) y la deformación máxima ($\epsilon_{m\acute{a}x}$), así como el módulo elástico (E) para cada uno de los sistemas calculados a partir de los ensayos de tracción (Figura 3.37.a) y flexión (Figura 3.37.b) llevados a cabo.

La adición de GNP tipo M25 a la matriz de resina epoxi provoca una considerable disminución en las propiedades mecánicas, tanto a tracción como a flexión. Con la adición de un 3 % en peso, la resistencia a tracción se ve reducida en un 26 % y la resistencia a flexión en un 23 %, esta caída en la resistencia mecánica del material se debe a la débil intercara GNP-matriz.

Yasmin y col. [175], han publicado resultados de propiedades mecánicas en sistemas similares. Dichos autores no consiguen mejoras notables con la adición de partículas de grafito a una matriz epoxídica, atribuyendo el efecto a una mayor concentración de agregados en el material nanocompuesto, fruto de la adición de una mayor concentración de partículas que actúan como concentradores de tensiones. Con la caracterización que se lleva a cabo del sistema estudiado en esta sección, se confirma que no se produce la aparición de agregados, de manera que la reducción de la resistencia mecánica no parece ser debida a dicho fenómeno.

Otros autores, como Zaman y col. [105], justifican esta disminución de la resistencia mecánica por la morfología en forma de láminas de las nanopartículas de



grafeno. Además, exponen que un mayor número de capas atómicas provoca que las propiedades de las GNP sean más próximas a las del grafito.

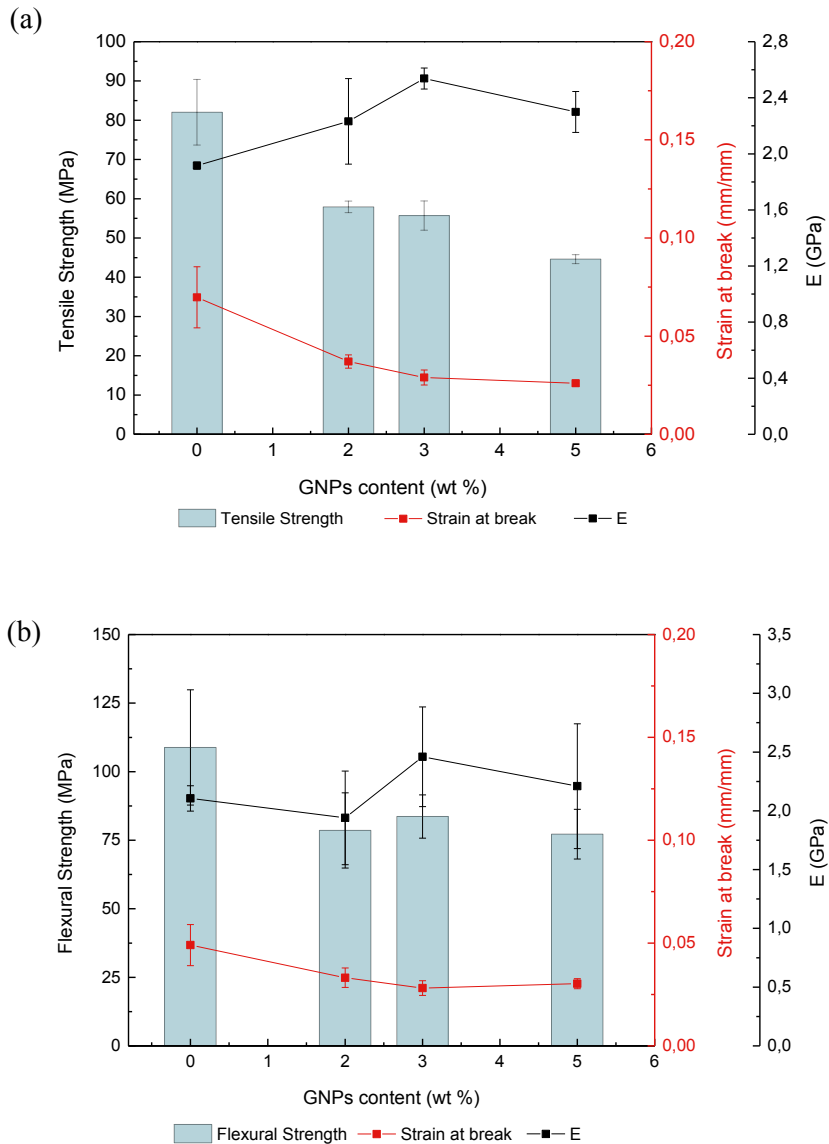
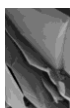


Figura 3.37. Propiedades mecánicas de nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25: (a) ensayo de tracción y (b) ensayo de flexión.



Capítulo 3

La solución propuesta por Zhaman y col. [110], que también obtienen una disminución de la resistencia mecánica al incorporar nanopartículas de grafeno a una matriz polimérica, es una modificación superficial de las mismas mejorando, de este modo, la interacción con la matriz, solventando así el problema.

Debido a la baja tensión superficial del grafeno [176,177] y a la fuerte influencia de la adhesión interfacial polímero-GNP en la resistencia mecánica [178], las fuerzas físicas de unión con la matriz son débiles y, al no existir enlaces libres, esta unión química sólo puede producirse en los contornos de las partículas (Figura 3.38.a) y, por tanto, no existen fuerzas químicas en la superficie de las láminas. Al generarse cierto espacio libre entre la matriz y el refuerzo (Figura 3.38.b), éste actúa como concentrador de tensiones haciendo de estas zonas sitios preferentes para la propagación de grietas, debilitando el material. Las superficies de fractura observadas mediante SEM indican que el mecanismo principal de fractura que se produce es la extracción (*pull-out*) de las GNP. Dicho fenómeno de extracción se muestra en la Figura 3.38.c, correspondiente a una superficie de fractura de una probeta ensayada a flexión.

Del mismo modo que sucede con la resistencia mecánica, se produce un detrimento de la deformación máxima al incorporar nanopartículas de grafeno en la resina epoxi. Sin embargo, aunque la resistencia y la deformación se ven reducidas, se produce un ligero aumento de la rigidez del nanocompuesto al incorporar el nanorrefuerzo, haciendo que se necesite un valor de carga mayor para un mismo valor de deformación. El aumento en el módulo, junto con la reducción de la resistencia mecánica y la deformación máxima, se produce también en otros sistemas similares basados en la adición de nanoarcillas, cuya morfología es bidimensional como en el caso de las GNP, a matrices epoxídicas [179]. Jiang y col. [180] obtienen resultados similares con la adición de GNP, una reducción del 67 % en la resistencia mecánica cuando se emplean como refuerzo en matrices polimérica, aunque los contenidos que emplean se encuentran en el rango de 10 a 60 % en peso.

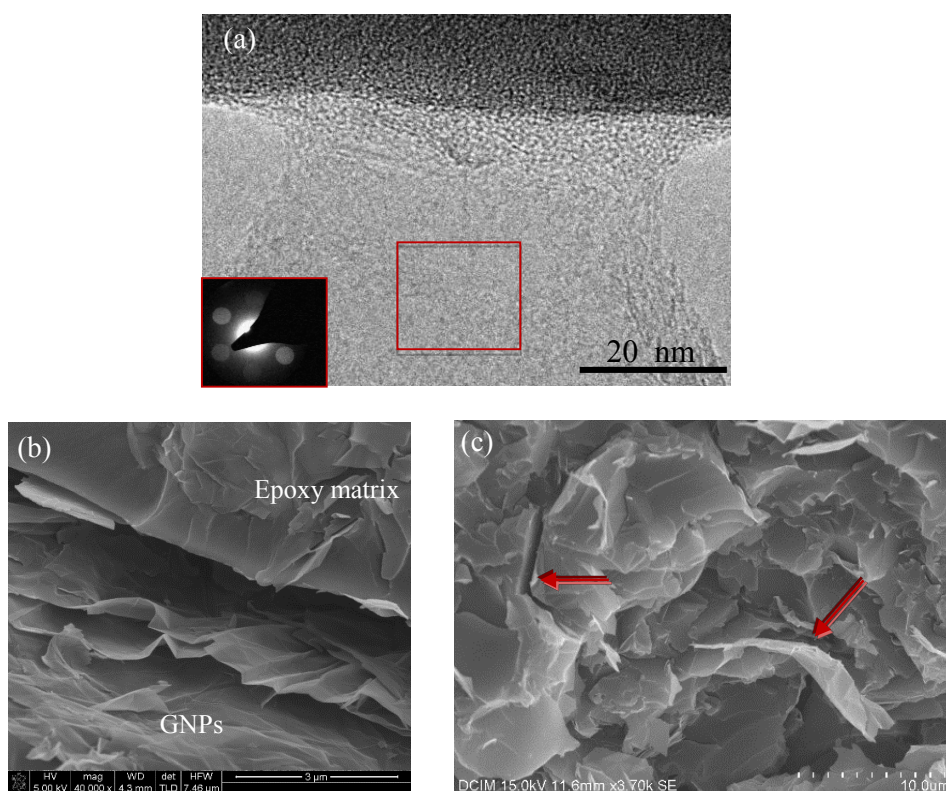
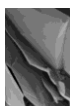


Figura 3.38. (a) Micrografía TEM de la unión del contorno de una GNP con la matriz epoxídica, (b) micrografía FEGSEM de la intercara GNP-matriz y (c) micrografía SEM mostrando el fenómeno de extracción de GNP (*pull-out*).

Debido a la caída de resistencia mecánica que produce la adición de GNP sin tratamiento superficial a la matriz del material nanocompuesto, el empleo del material nanorreforzado resultante se restringe a aplicaciones como galgas extensiométricas, presentando la posibilidad de ser colocadas en zonas localizadas como capa superficial dando la opción de monitorizar regiones de mayor tamaño.

Una de las soluciones que se propone para la mejora de la intercara matriz-refuerzo es el empleo de GNP con grupos funcionales [92,181], de forma que se cree un enlace químico con la matriz polimérica. Ramanathan y col. [182] demuestran que la débil intercara que se obtiene con las nanopartículas de grafeno sin funcionalizar



mejora considerablemente al introducir grupos funcionales que aumentan la interacción interfacial con la matriz. Bao y col. [183] confirman también la mejora de la interacción matriz - refuerzo consiguiendo aumentar las propiedades mecánicas. El grupo funcional que se propone es el grupo amino de manera que éste reaccione con la matriz creando enlaces covalentes [184,185].

La Figura 3.39 muestra los valores de resistencia mecánica, deformación máxima y módulo elástico para los ensayos de tracción (Figura 3.39.a) y flexión (Figura 3.39.b) llevados a cabo en materiales nanocompuestos cuyo nanorrefuerzo está constituido por GNP funcionalizadas con grupos NH_2 . Del mismo modo que en el caso anterior, las curvas mecánicas a partir de las cuales se calculan los valores mencionados se incluyen en la Figura I.3 del *Anexo I*. Las propiedades mecánicas se estudian para un contenido del 12 % en peso puesto que es dicho contenido el que se selecciona posteriormente para su aplicación en sistemas de monitorización de salud estructural de materiales multiescalares.

Cuando se añade un contenido del 12 % en peso de GNP- NH_2 , aunque la funcionalización induce una mejora con respecto a los materiales reforzados con GNP tipo M25, también se produce un detrimento en la resistencia mecánica a tracción, que constituye una reducción de ~ 14 % con respecto a la resina epoxi sin nanorrefuerzo. En cambio, en el ensayo de flexión la resistencia aumenta ~ 1.5 %. La disminución observada en el ensayo de tracción puede ser debida a que este ensayo es más sensible a posibles defectos en la muestra.

Del mismo modo que en las GNP sin funcionalizar, se produce una reducción de la deformación máxima admisible en ambos casos. Por lo tanto, la tendencia observada en las propiedades mecánicas es similar a aquella obtenida con las partículas tipo M25 pero en menor grado.

El módulo elástico aumenta en este caso considerablemente provocando una mejora a tracción de ~ 27 % con respecto a la resina sin dopar y de ~ 47 % en el ensayo de flexión, duplicando el incremento provocado por las GNP sin funcionalizar demostrando una mejor transferencia de carga debido a la formación de enlaces covalentes en la intercara matriz-nanorrefuerzo.

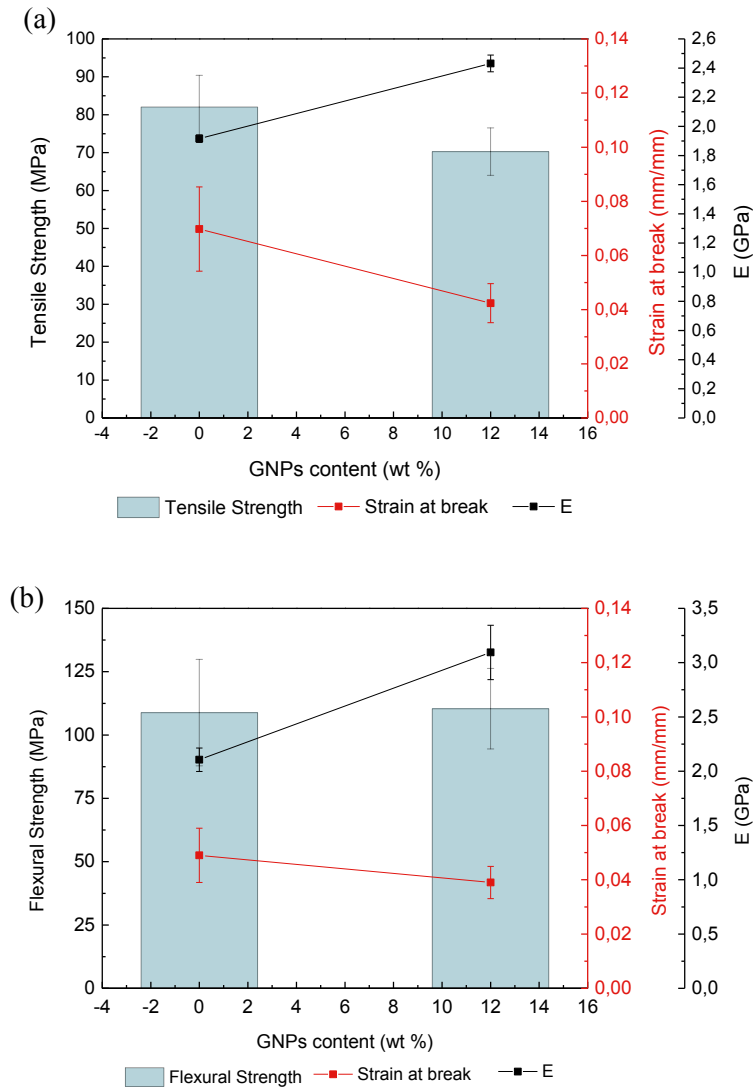
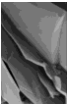


Figura 3.39. Propiedades mecánicas de nanocompuestos reforzados con GNP funcionalizadas con grupos NH_2 : (a) ensayo de tracción y (b) ensayo de flexión.

Muchos autores confirman un aumento de las propiedades mecánicas con la adición de partículas funcionalizadas con grupos NH_2 a una matriz de resina epoxi,



Capítulo 3

sin embargo, se ha comprobado que dicho incremento no es muy elevado. Para realizar un análisis de las posibles razones que pueden llevar a dicho comportamiento se lleva a cabo un estudio de la fractografía. La Figura 3.40 muestra imágenes obtenidas mediante FEGSEM representativas de la superficie de fractura de probetas ensayadas a flexión.

Se puede observar que no existe discontinuidad en la intercara matriz-refuerzo, a diferencia de lo que sucedía con las GNP tipo M25. Este hecho se puede apreciar en la Figura 3.40.a, donde el polímero cubre de forma íntima la superficie de una nanopartícula de grafeno.

Aunque se producen fenómenos de *pull-out* de las GNP, según el análisis llevado a cabo, se encuentra un mecanismo predominante donde no se origina el *pull-out*, sino que se produce la extracción de láminas internas de grafeno (Figura 3.40.b). En esta figura se observa la superficie lisa asociada a la sección de GNP que ha quedado adherida a la resina epoxi. Esto puede ser debido a que, al aumentar la resistencia de la intercara, se favorece la exfoliación interna de las nanopartículas debido la debilidad de las fuerzas de van der Waals en el plano (002) [186].

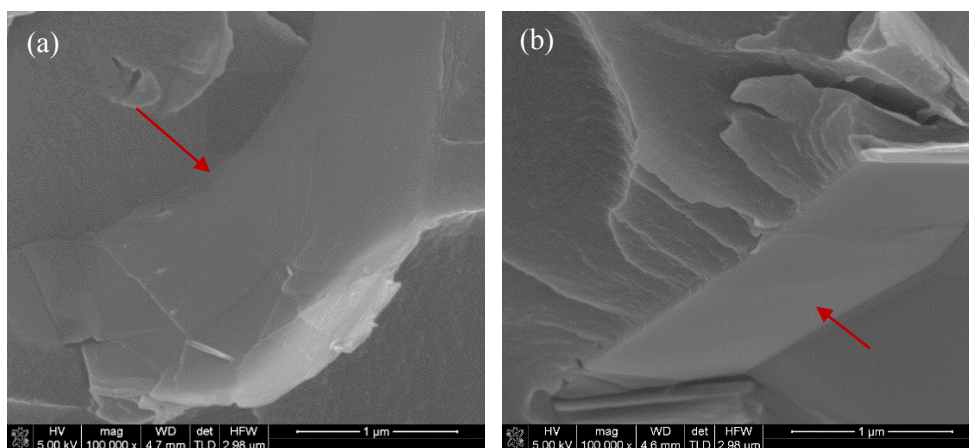


Figura 3.40. Micrografías FEGSEM de (a) intercara matriz-refuerzo y (b) efecto de extracción laminar interna en GNP funcionalizadas.



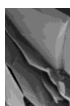
Además de los ensayos normalizados a tracción y flexión llevados a cabo, se realiza un análisis de las propiedades mecánicas mediante nanoindentación para corroborar que la resistencia de la intercara es superior en aquellos materiales cuyo refuerzo tiene incorporados grupos NH_2 . Se emplean tres contenidos (5, 8 y 10 % en peso) para cada uno de los tipos de GNP con la finalidad de comparar la influencia en la dureza y el módulo del nanocompuesto resultante.

Los valores de dureza y módulo obtenidos al aplicar una carga de 100 mN se muestran en la Figura 3.41. La dureza del material disminuye considerablemente al incorporar un 5 % de GNP cuando se emplean las partículas tipo M25. Dicha dureza crece con el contenido, sin llegar a superar la dureza de la resina sin reforzar cuando se añade un 10 %. Sin embargo, la adición de nanopartículas funcionalizadas, mantiene la dureza para contenidos de un 5 y 8 % y supera la de la resina sin reforzar al incorporar un 10 %. Este hecho ratifica que la resistencia interfacial matriz-refuerzo es mayor cuando se emplean GNP con grupos funcionales NH_2 dando, por tanto, lugar a propiedades mecánicas mejoradas con respecto a materiales dopados con GNP tipo M25.

Si se analizan los valores de módulo obtenidos, se produce un aumento en todos los casos, siendo más significativo en aquellos materiales reforzados con GNP funcionalizadas. De esta forma un contenido del 10 % de M25 posee un valor de módulo inferior que un 5 % de GNP funcionalizadas.

Al realizar ensayos de nanoindentación a una carga menor (1 mN), con la finalidad de forzar la aplicación de la carga sobre partículas individuales de GNP, el valor máximo de dureza observado para matrices dopadas con GNP tipo M25 es de 0.349 GPa frente a una dureza de 0.838 GPa de GNP funcionalizadas, lo que implica un incremento de ~ 140 %, relacionando ambos refuerzos. El valor de dureza media de la resina epoxi sin refuerzo es 0.291 ± 0.009 GPa, por lo que el incremento de dureza sobre las GNP es de ~ 20 % en el caso de las nanopartículas sin funcionalizar y de ~ 188 % en el caso de GNP funcionalizadas con grupos amino. Las curvas fuerza-desplazamiento, representativas de estos ensayos, se muestran en el *Anexo I* (Figura I.4).

Del mismo modo, si se comparan los valores de módulo máximos obtenidos en el ensayo con la resina sin nanorrefuerzo, que presenta un valor medio de 4.5 ± 0.1 GPa, la incorporación de grupos funcionales a la estructura de las láminas de grafeno



provoca un mayor incremento, alcanzando valores de 10.9 GPa frente al módulo de 6.9 GPa obtenido con GNP tipo M25.

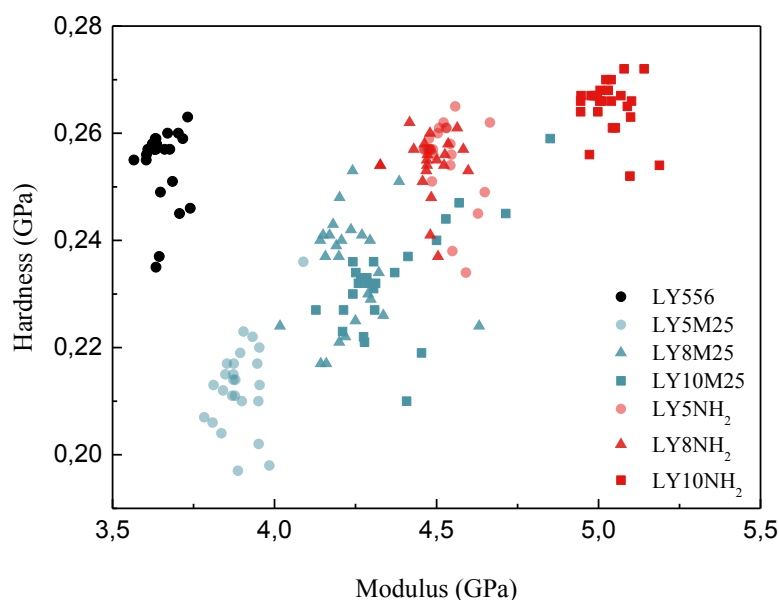


Figura 3.41. Dureza y módulo obtenidos en ensayo de nanoindentación con una carga de 100 mN para nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25 y funcionalizadas con grupos NH_2 .

Teniendo en cuenta las propiedades mecánicas y la sensibilidad obtenida para el material nanocompuesto reforzado con GNP funcionalizadas con grupos NH_2 , éste se selecciona para ser implementado como matriz de materiales compuestos de matriz epoxi con fibra de vidrio, debido a que los materiales que incorporan GNP tipo M25 tienen una menor resistencia mecánica. Los ensayos de monitorización, junto con los de carga cíclica y cargas estacionarias, se incluyen en el capítulo correspondiente al desarrollo del material multiescalar.



3.7. Otras propiedades

3.7.1. Propiedades termomecánicas

Las propiedades que se obtienen de los ensayos de DMA (Figura I.5, *Anexo I*) realizados a los materiales nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25 y funcionalizado con grupos NH_2 se recogen en la Figura 3.42, donde se representa el módulo de almacenamiento (E') a 30 y 210 °C, que se corresponden con temperaturas del estado vítreo y elastomérico de la resina epoxi, respectivamente, y la temperatura de relajación α , asociada a la temperatura de transición vítrea (T_g) en función del contenido de GNP.

En los nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25 (Figura 3.42.a), la rigidez del material aumenta gradualmente con la adición de grafeno, de forma que se obtiene un incremento positivo en el módulo de almacenamiento a una temperatura de 30 °C, estado vítreo, de un 38.5 % para un contenido del 8 % respecto de la resina sin dopar. El aumento del módulo de almacenamiento, que indica una mayor capacidad de almacenar energía de forma reversible [187] y una mayor rigidez, se potencia con la adición de GNP funcionalizadas con grupos de NH_2 a causa de los enlaces covalentes que se establecen con la matriz epoxídica (Figura 3.42.b).

En estado elastomérico, tal y como se puede observar ($E'_{210^\circ\text{C}}$), el aumento del módulo de almacenamiento con el contenido de GNP en ambos casos se hace más visible debido a que las nanopartículas provocan un aumento de la densidad de entrecruzamientos debido a que su actuación como entrecruzantes físicos es más efectiva [188]. De nuevo, la unión covalente de las GNP funcionalizadas con la matriz hace que en los materiales que emplean éstas como refuerzo el incremento, tomando como referencia la resina sin refuerzo, sea superior. Este hecho es debido a que la densidad de los nanocompuestos reforzados con GNP funcionalizadas aumenta, lo que induce el aumento del módulo en estado elastomérico.

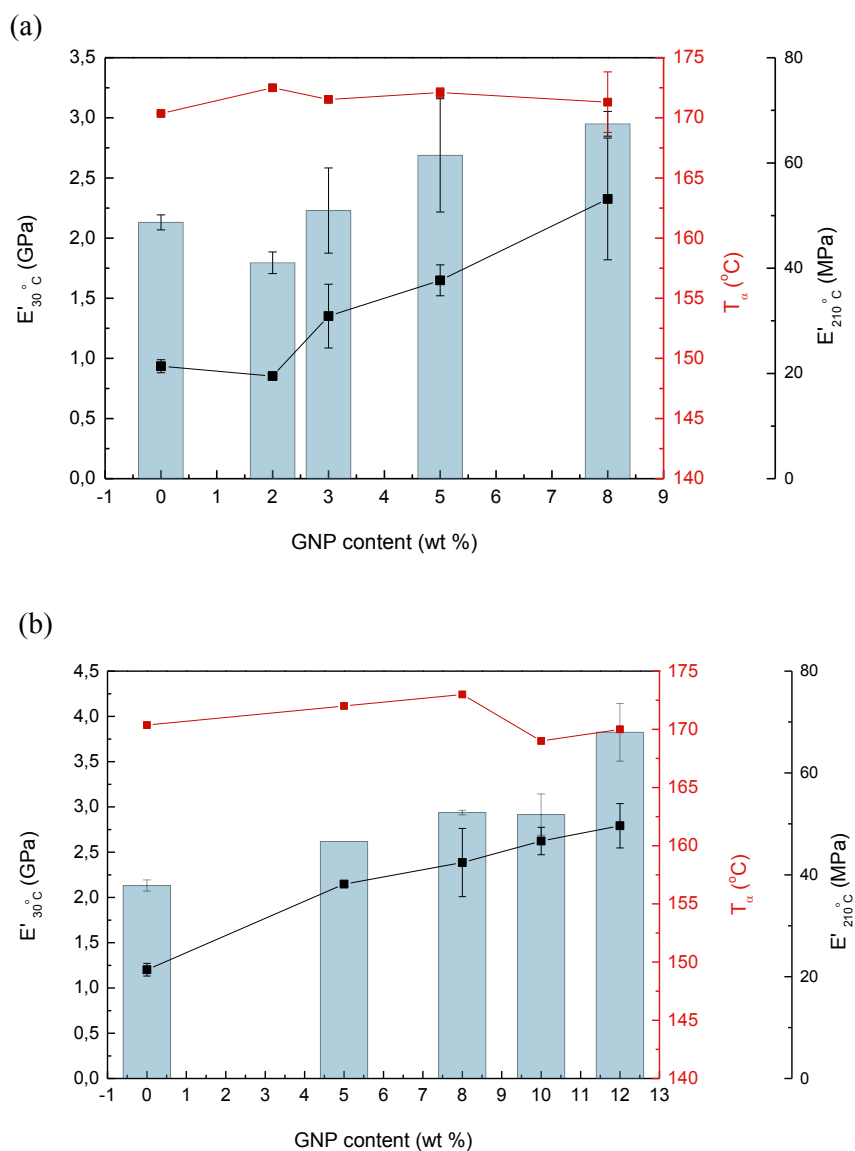
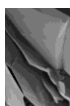


Figura 3.42. Módulo de almacenamiento y temperatura de transición vítrea en función del contenido de GNP: (a) M25 y (b) GNP funcionalizadas con grupos NH_2 .

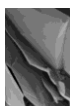


La temperatura de relajación α , a diferencia de lo que sucede con el módulo de almacenamiento, experimenta un ligero aumento con bajos contenidos de refuerzo y permanece constante para porcentajes mayores al 2 y al 8 %, para los materiales que incorporan GNP sin funcionalizar y funcionalizadas, respectivamente. Los valores de T_g obtenidos se encuentran en el rango de 170-173 °C. Una de las posibles causas de que no se produzcan cambios significativos en la T_g radica en la baja interacción de las partículas con la matriz ya que si se produjeran interacciones mayores, el movimiento de las cadenas poliméricas se vería limitado [178]. En cambio, existen otros factores que podrían afectar a la temperatura de transición vítrea como son el grado de dispersión, el tamaño de las partículas, la orientación y el espaciado entre las GNP de refuerzo [175]. Sin embargo, al demostrar la debilidad de la intercara en el caso de las GNP tipo M25 se considera que ese es el principal responsable de que no exista un aumento de la T_g en los materiales nanocompuestos.

En el caso de material nanocompuesto cuyo refuerzo está funcionalizado con NH_2 tampoco se observa un aumento en la temperatura de transición de vítrea. La razón puede radicar en que la incorporación a las nanopartículas de grupos NH_2 provoca la rotura de la estequiometría que modifica las cadenas moleculares de la red polimérica.

3.7.2. Conductividad térmica

Los valores de conductividad térmica obtenidos, en función del contenido y del tipo de GNP empleado, se representan en la Figura 3.43. Se puede observar que se induce un considerable aumento de la propiedad con respecto a la matriz sin dopar. Para un contenido en peso del 8 % de GNP tipo M25 se consigue un valor de conductividad térmica de 0.49 ± 0.01 W/mK, que supone un incremento de un 292 % con respecto a la resina epoxi, cuya conductividad térmica es de 0.125 ± 0.005 W/mK. En cambio, este incremento se reduce al emplear GNP funcionalizadas como nanorrefuerzo, con las que se alcanza una conductividad de 0.39 ± 0.03 W/mK incorporando el mismo contenido (8 % en peso). La mejora de la conductividad que se logra es de un 212 % respecto a la resina sin dopar, inferior a la de las partículas sin funcionalizar.



La propagación del calor en las GNP se debe principalmente a la difusión de fonones [189] por lo que la dispersión de los mismos provocaría un aumento de la resistencia térmica del material. Los enlaces covalentes que se forman entre la matriz y las GNP con grupos NH_2 actúan como centros de dispersión de dichos fonones [190] y, esta podría ser la razón de que la conductividad térmica de estos materiales es inferior.

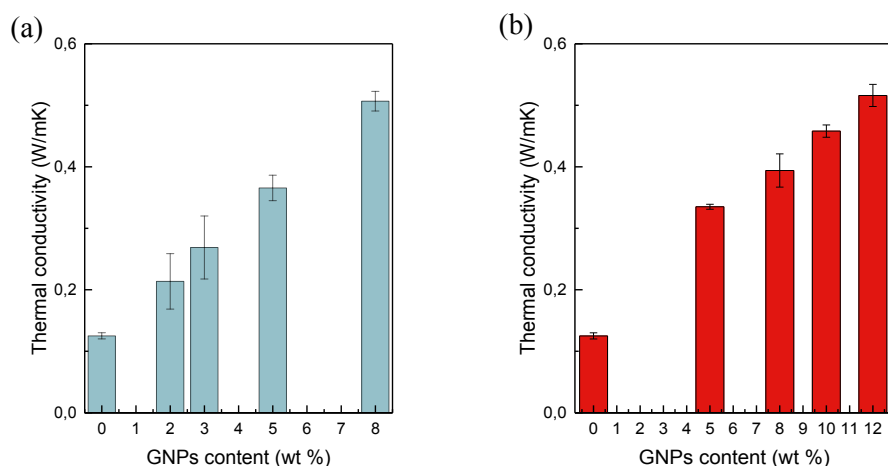


Figura 3.43. Conductividad térmica de los materiales nanocompuestos reforzados con GNP (a) tipo M25 y (b) funcionalizadas con grupos NH_2 en función del contenido.

Los valores de conductividad térmica obtenidos abren un campo de aplicación como materiales de interfaz térmica (TIM) ya que, aunque existen actualmente TIM con mayores conductividades, generalmente se encuentran dopados con altos contenidos de partículas, Al, BN y Al_2O_3 , superiores al 40 % [191–193]. Un contenido más elevado de partículas de grafeno podría alcanzar valores competitivos con dichos materiales. Otra de las vías para aumentar la conductividad térmica de los materiales desarrollados sería la orientación de las partículas con disposición perpendicular a las superficies de la unión, de esta manera se favorecería la transmisión de calor ya que el plano de mayor conductividad térmica es paralelo a la dirección de disipación. Para el desarrollo de estos materiales, la *Fundación Iberdrola* concedió una *Ayuda a la Investigación en Energía y Medio Ambiente* en el curso 2013/2014 al proyecto titulado *Desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones de*



interfaz térmica (TIM) basados en grafeno. Los resultados de este proyecto de investigación no se incluyen en la memoria de la tesis debido a que no son el objetivo de la misma.

3.8. Desarrollo de sensores superficiales o galgas extensiométricas

Las galgas extensiométricas se emplean, como se ya se ha mencionado en el capítulo de *Introducción*, para la monitorización de deformaciones superficiales. Uno de los principales inconvenientes que poseen es que las galgas son sensores localizados, por lo que el número de puntos necesarios para monitorizar la superficie completa de un componente estructural sería elevado. El sensor superficial desarrollado en la presente tesis pretende eliminar este inconveniente ya que se puede disponer como medio continuo en la superficie incorporándolo como recubrimiento en la última capa del material compuesto o, incluso, en forma de pinturas, aplicables sobre cualquier superficie sobre la que tuviera una buena adherencia.

Al definirse como sensores superficiales, su principal función en servicio sería la monitorización de deformaciones superficiales, equivalente a la función de las galgas extensiométricas. Sin embargo, si se dispone como un medio continuo en toda la superficie, el componente podría actuar como sensor de daño superficial, determinando por ejemplo cuándo es conveniente reparar la pintura de la estructura o proceder a una reparación superficial.

En el caso particular estudiado, el recubrimiento se dispone sobre una placa de material compuesto de fibra de vidrio y matriz epoxi para evitar así que se produzca una señal eléctrica proveniente del sustrato, que tiene un carácter aislante. Las dimensiones de los sensores superficiales son de $50 \times 5 \text{ mm}^2$ y tienen un espesor de $\sim 300 \text{ }\mu\text{m}$, tal y como muestra la Figura 3.44, que ilustra el perfil de la máscara obtenido por perfilometría óptica.

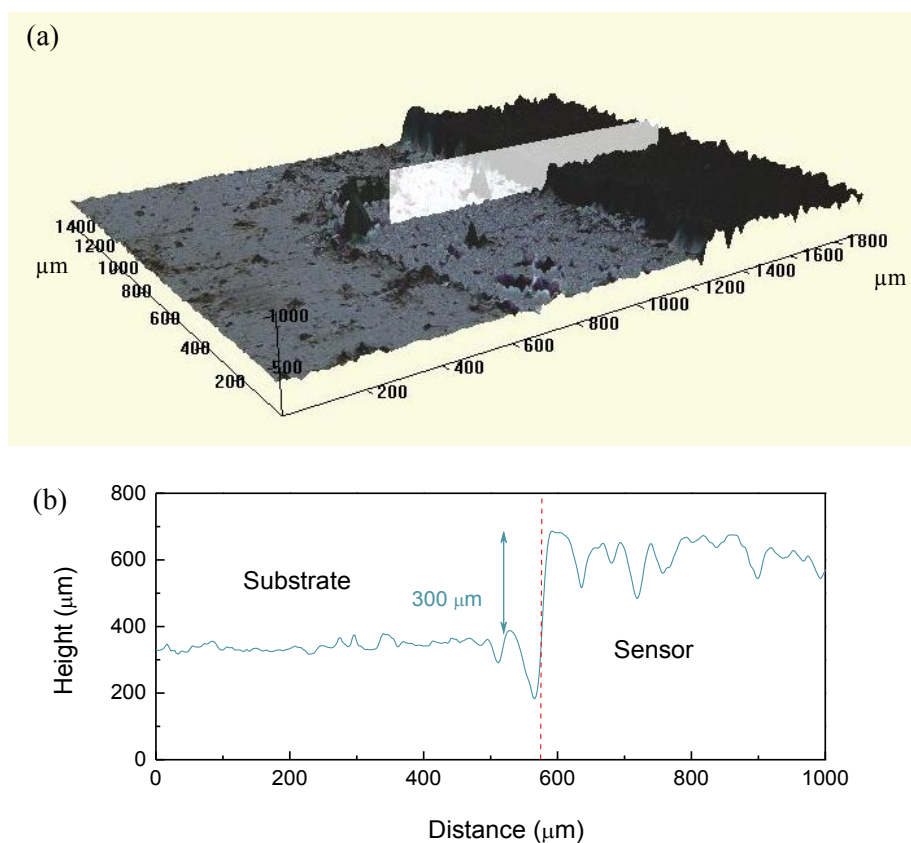


Figura 3.44. Espesor de los sensores superficiales determinado por perfilometría óptica: (a) 3D del perfil y (b) espesor.

La caracterización de la sensibilidad de los sensores superficiales se realiza siguiendo el mismo procedimiento llevado a cabo para los sensores estudiados. Dicha caracterización como sensor superficial es necesaria ya que se pueden producir variaciones respecto al sensor volumétrico por una posible orientación preferente de las partículas así como por una mayor resistencia eléctrica, ambas asociadas al carácter superficial.



La Figura 3.45 muestra la respuesta del material ante deformaciones provocadas por cargas de tracción uniaxial. En el ensayo a tracción se limita la deformación del sensor a 0.020 mm/mm para evitar que se produzca el fallo del mismo.

Se puede observar que la variación de la resistencia eléctrica normalizada presenta la misma tendencia exponencial que el sensor volumétrico. Al cesar la aplicación de carga, la resistencia eléctrica del material se recupera, mostrando la reversibilidad del sensor. Se obtiene una sensibilidad durante la carga de 9.1 ± 0.9 en rangos de deformaciones inferiores a 0.005 mm/mm y de 11 ± 1 para deformaciones superiores a 0.015 mm/mm.

La sensibilidad obtenida es inferior que aquélla calculada para el sensor volumétrico reforzado con un 3 % del mismo tipo de GNP, M25. La reducción de sensibilidad que se produce es de ~ 30 % para bajas deformaciones y de ~ 67 % para altas. La mayor diferencia cuando se inducen deformaciones superiores a 0.0015 mm/mm permite ajustar la curva a una función exponencial con un menor exponente, lo que indica que la respuesta eléctrica tiene mayor contribución lineal. Al atribuirse la linealidad a un mecanismo de resistencia por contacto entre partículas es coherente que la sensibilidad sea menor ya que el mecanismo que proporciona la mayor sensibilidad es el basado en el efecto túnel. Una mayor contribución lineal se debe a que existe un mayor número de caminos conductores por contacto en relación con los caminos debidos al efecto túnel. Esto podría ser porque existe cierta orientación preferencial de las partículas en el plano.

Con la finalidad de comprobar si existe dicha orientación preferencial, se realiza un análisis por SEM de la sección de la máscara superficial. La Figura 3.46 muestra una micrografía SEM, representativa de la distribución de las nanopartículas en la matriz de los sensores superficiales en la sección transversal. Se puede observar que las partículas no presentan orientación preferencial aparente al encontrarse GNP con distintos ángulos y, por lo tanto, la mayor linealidad de la respuesta no se debe a la orientación preferencial de las partículas. De este modo, la razón de la mencionada linealidad se debe al carácter superficial del material, en el que la disposición de los contactos eléctricos, así como el volumen de material analizado, difiere del ensayo a tracción llevado a cabo en el sensor volumétrico.

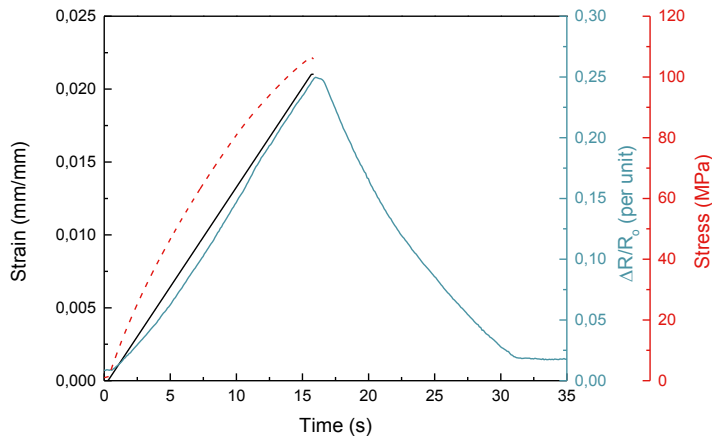
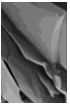


Figura 3.45. Respuesta eléctrica del material ante deformaciones provocadas por cargas de tracción uniaxial.

Mientras que en el sensor volumétrico los contactos eléctricos se disponen en forma de anillo, en los sensores superficiales no es posible debido a su geometría. Este hecho podría influir en la variación de la resistencia eléctrica normalizada registrada, ya que el volumen de muestra analizada es superior en el primer caso y, por tanto, la concentración de caminos conductores interrumpidos también lo es, dando lugar a una mayor sensibilidad del sensor.

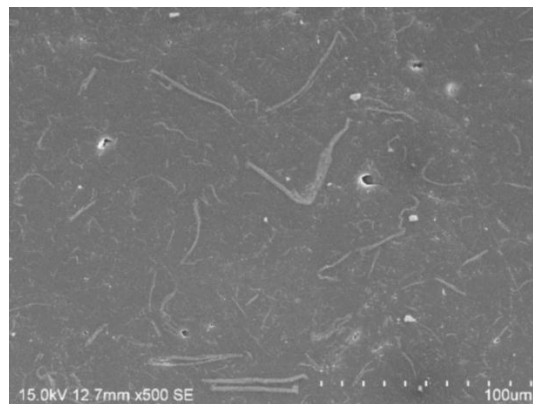
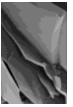


Figura 3.46. Micrografía SEM de la sección transversal del sensor superficial.



La respuesta eléctrica del sensor superficial frente a cargas de compresión se representa en la Figura 3.47 en la que se observan de nuevo las dos regiones encontradas la monitorización de nanocompuestos. Inicialmente, se produce una disminución de la resistencia eléctrica normaliza; tras esta región comienza una etapa de estabilización seguida de un aumento de la resistencia asociada con la interrupción de los caminos conductores. Por tanto, las tres regiones definidas por Han y col. [166], aparecen también en el sensor superficial.

La sensibilidad a bajas deformaciones es negativa y tiene un valor de -13 ± 2 frente a la sensibilidad positiva a altas deformaciones con un factor de galga de 8 ± 1 . El valor de deformación al que se produce el cambio de tendencia se sitúa en 0.018 mm/mm . Si se comparan estos valores con los obtenidos en el sensor volumétrico, en contraste, la sensibilidad es superior en los dos rangos. Aunque las razones no son claras, la diferencia se puede atribuir de nuevo al volumen de material analizado por la configuración del sistema y de los contactos entre los que se mide la resistencia.

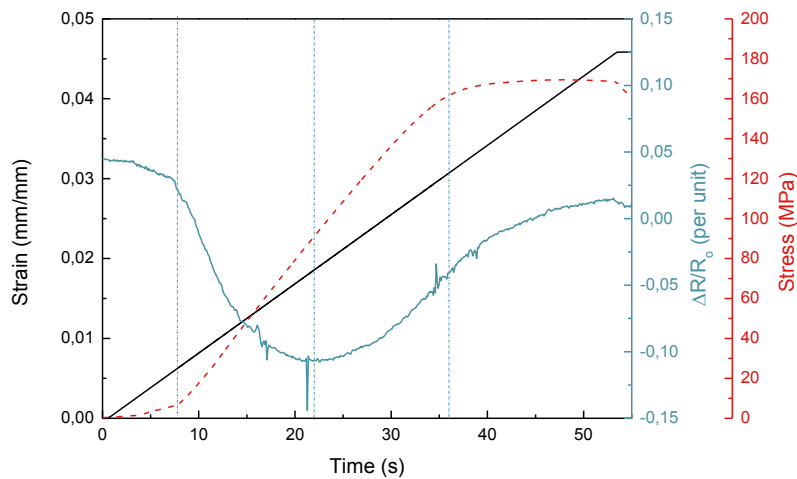
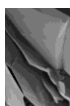


Figura 3.47. Respuesta eléctrica del sensor superficial ante deformaciones producidas por cargas de compresión uniaxial.



La Figura 3.48 muestra el comportamiento del sensor superficial sometido a esfuerzos de flexión. Cuando el sensor se dispone en la superficie sometida a compresión, como muestra la Figura 3.48.a, se observa un comportamiento similar al obtenido en el ensayo de compresión uniaxial. Sin embargo, la sensibilidad obtenida es superior. Se obtiene una sensibilidad de -26 ± 4 , frente a los -13 ± 1 de la compresión uniaxial. Este aumento, en valor absoluto, también se produce en el rango de deformaciones superiores a 4.5 ± 10^{-3} mm/mm (Figura 3.48.b), donde se obtiene un factor de galga de 44 ± 4 .

El comportamiento del sensor posicionado en la superficie sometida a tracción (Figura 3.48.c) muestra una tendencia exponencial con una sensibilidad de 160 ± 2 cuando las deformaciones aplicadas se encuentran en el rango de 0.003 - 0.006 mm/mm. De nuevo, este valor es un orden de magnitud superior al calculado para el ensayo de tracción uniaxial.

A diferencia de los sensores volumétricos, en flexión, se produce un aumento de la sensibilidad con respecto a los ensayos de carga uniaxial. Este aumento puede ser debido a que el volumen de material analizado se restringe a un espesor de 300 μm , lo que supone que no haya una contribución de la zona sometida a tracción en la respuesta eléctrica registrada en la superficie sometida a compresión y viceversa. Este hecho supone que la rotura o creación de caminos eléctricos que se produce según el caso tenga una mayor influencia en la variación de resistencia eléctrica del sensor.

Uno de los inconvenientes derivados de la dependencia de la sensibilidad según la naturaleza de la carga aplicada es que los modelos en los que se basaría el cálculo de la deformación producida en aplicaciones reales difieren según dicha naturaleza. Por este motivo, sería conveniente realizar la caracterización previa del comportamiento del sensor en un estado de carga similar a aquél al que el componente se prevé sea sometido.

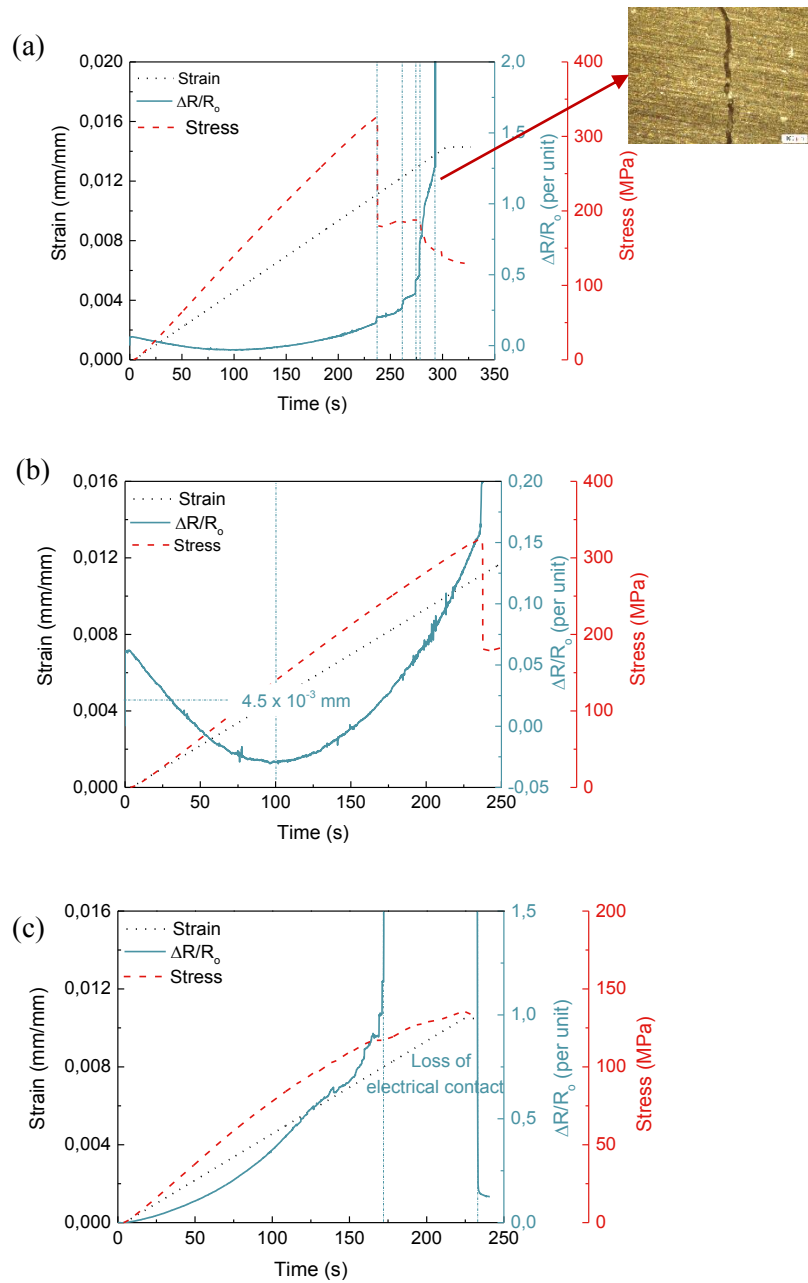
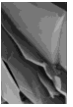
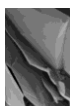


Figura 3.48. Respuesta eléctrica del sensor superficial ante deformaciones producidas por flexión en las superficies sometidas a (a, b) compresión y (c) tracción.



Capítulo 3

En las figuras comentadas, además, se puede observar el comportamiento eléctrico del sensor al producirse el fallo del mismo. El fallo se produce por la aparición de una grieta central en la máscara superficial. El inicio de la grieta en el caso expuesto en la Figura 3.48 se origina con el primer salto en la resistencia eléctrica normalizada que se corresponde con una caída de la carga aplicada y ésta se propaga hasta que se pierde la conductividad eléctrica entre los contactos eléctricos.

Es importante puntualizar la diferencia que se produce tras el fallo en el caso del sensor localizado en la superficie de compresión y aquél localizado en la de tracción. Una vez se finaliza el ensayo y se completa la descarga del material, la resistencia eléctrica se recupera parcialmente, aunque no alcanza el valor inicial, en el caso de la superficie a tracción. Sin embargo, en la superficie a compresión permanece la pérdida de contacto eléctrico. Esto es debido a que tras la recuperación de las deformaciones provocadas en la superficie de tracción, la grieta se cierra mientras que en el caso de la superficie opuesta la grieta permanece abierta.

Una vez caracterizada la sensibilidad de los sensores superficiales, se procede al estudio de la reversibilidad de los mismos. Puesto que se demostró que el sensor volumétrico era reversible, en el estudio de la reversibilidad de los sensores superficiales sólo se incluyen aquellos resultados que presentan comportamientos aún no explicados anteriormente y que son de importancia para los sistemas objeto de estudio en la presente tesis. Los ensayos llevados a cabo a una carga máxima tal que no se supera el umbral de deformación donde se produce cambio de tendencia demuestran la reversibilidad del sensor sin producirse histéresis, mostrando el mismo comportamiento que los sensores en volumen. Por esta razón, sólo se incluyen los resultados obtenidos en el ensayo de compresión uniaxial para una carga máxima de 4000, 5000 y 6000 N. Con estos valores de carga máxima se supera el valor de deformación de cambio de tendencia definido en 0.018 mm/mm.

La Figura 3.49 muestra la respuesta eléctrica del sensor durante 5 ciclos de carga para cada una de las cargas máximas definidas. En los tres casos expuestos, se puede observar que aparece histéresis durante la carga del material y la curva reproduce el comportamiento a compresión ya caracterizado. Sin embargo, la resistencia eléctrica normalizada no sigue el mismo recorrido de la carga durante la descarga, dando lugar a curvas asimétricas. La asimetría de las curvas además se potencia conforme aumenta la carga máxima del ensayo y, por tanto, la deformación máxima inducida en el material.

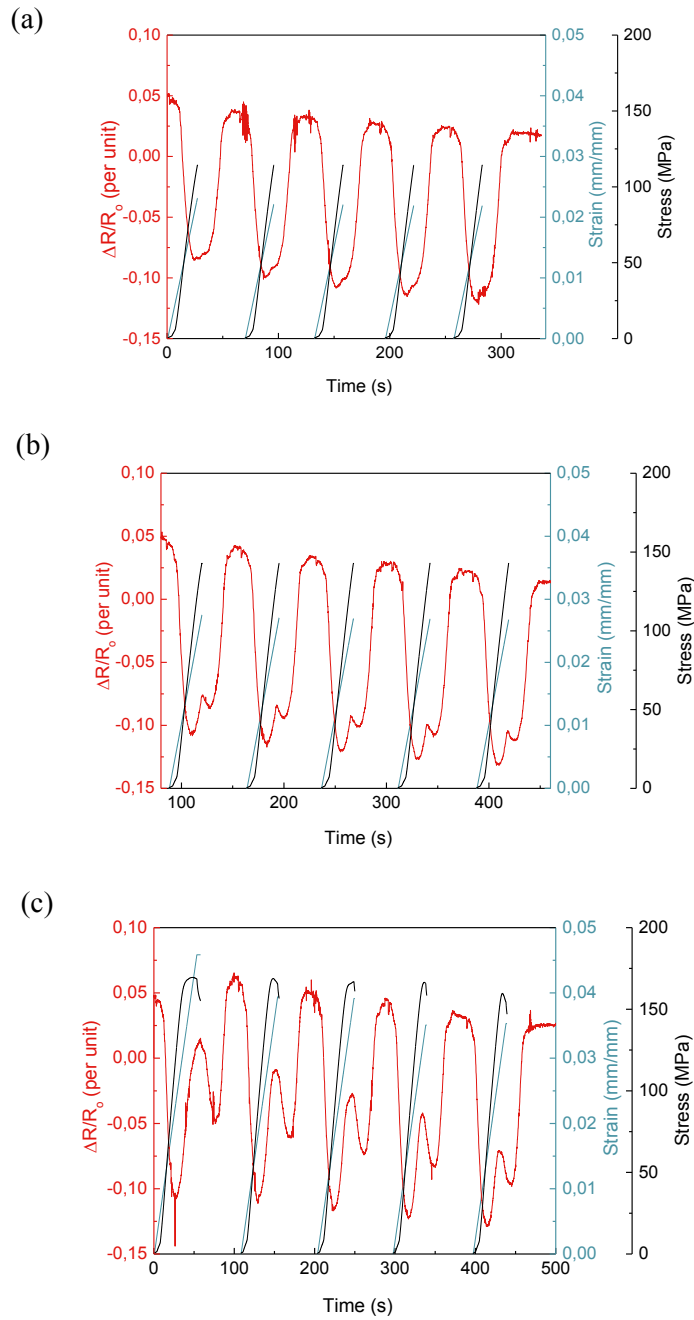


Figura 3.49. Aplicación de 5 ciclos de carga a compresión uniaxial con una carga máxima de (a) 4000, (b) 5000 y (c) 6000 N.



Con la finalidad de estudiar en mayor profundidad esta asimetría que se produce durante la descarga de los ciclos de compresión se calculan los parámetros incluidos en la Tabla 3.7. A partir de los parámetros calculados, se detecta una sensibilidad menor durante la descarga del material que la obtenida durante la carga.

A deformaciones inferiores a 0.018 mm/mm, la reducción de sensibilidad, con respecto a la carga, aumenta con la carga máxima aplicada disminuyendo aproximadamente un 18, 21 y 27 % para 4000, 5000 y 6000 N, respectivamente. Del mismo modo, se produce una disminución en la amplitud de la señal, que se calcula como la diferencia entre el valle y el pico de la resistencia eléctrica normalizada durante la carga y la descarga. Esta disminución aumenta de nuevo con la carga máxima alrededor de un 9, 17 y 29 %, respectivamente.

Aunque el comportamiento varía según la deformación máxima o la carga máxima alcanzadas, la sensibilidad y la amplitud de la señal eléctrica para la carga y la descarga del material no varía con la aplicación de los 5 ciclos. Este hecho es importante ya que demuestra la reproducibilidad de los resultados obtenidos. Se podría considerar que el sensor presenta reversibilidad en ciertos aspectos. Si se considera el ciclo completo como la unidad, la respuesta del ciclo se reproduce durante los 5 ciclos aunque otros parámetros como la sensibilidad y la amplitud mencionadas difieran en la carga y la descarga para un ciclo.

El hecho de que la amplitud se vea reducida con la aplicación de una carga mayor, pero no lo haga con la aplicación de una sucesión de ciclos con un mismo valor de deformación máxima, lleva a la justificación en la aparición de daño en el sistema. Esta aparición de daño provocaría que la recuperación del material no siguiera la misma curva.

Han y col. [166], autores referenciados previamente en la monitorización de ensayos a compresión, proponen que la aplicación de cargas de compresión provoca la reducción de defectos internos en el sistema como huecos, fisuras, etc. Esto conlleva que cuando se aplican cargas de compresión cíclicas inferiores a un umbral, que los autores fijan en un 30 % de la resistencia máxima, el comportamiento eléctrico del material es reversible. Sin embargo, la superación de dicho umbral hace que en el sensor sea parcialmente irreversible. Otros autores como Zhai y col. [164] obtienen también curvas asimétricas en ensayos de compresión aunque los resultados expuestos por los mismos difieren en algunos aspectos debido a que el sistema se basa en el empleo de espumas de poliuretano.



Utilizando como base este razonamiento, durante la aplicación de carga en el ensayo se introducen defectos internos como huecos, grietas o fisuras. Esto contribuye al aumento de resistencia eléctrica que se produce con deformaciones superiores a 0.018 mm/mm. Estos defectos no se pueden recuperar durante la descarga, pero sí se cierran por la acción de la compresión durante la carga de un nuevo ciclo. El cierre de los mismos hace que se vuelva a obtener la misma respuesta eléctrica con la misma amplitud inicial, de ahí que se produzca una línea base con una pendiente negativa.

Tabla 3.7. Parámetros obtenidos a partir de los ciclos de compresión en sensores superficiales

Max. Load	Cycle	Sensitivity $\epsilon < 0.018$ mm/mm		Signal amplitude $\Delta R/R_0$		Sensitivity $\epsilon > 0.018$ mm/mm	
		Loading	Unloading	Loading	Unloading	Loading	Unloading
4000	1	-19 ± 2	16 ± 1	0.132 ± 0.004	0.127 ± 0.005	-	-
5000	1	-18 ± 2	14 ± 2	0.154 ± 0.001	0.128 ± 0.002	5.6 ± 0.6	-1.6 ± 0.3
6000	1	-17 ± 2	13 ± 2	0.164 ± 0.008	0.116 ± 0.005	7 ± 2	-5.4 ± 0.9

Con la finalidad de demostrar la aparición de grietas y microcavidades durante la aplicación de esfuerzos de compresión que contribuyen a los fenómenos observados en el comportamiento eléctrico del material, se llevan a cabo ensayos de flexión en una micromáquina acoplada al SEM con el sensor superficial localizado en la superficie sometida a compresión. Esta configuración de ensayo se realiza porque no se dispone de un dispositivo de ensayo de compresión que permita el seguimiento en el interior del microscopio electrónico.

La Figura 3.50 muestra micrografías SEM representativas del ensayo llevado a cabo. La región de estudio se encuentra localizada en la región especificada en la Figura 3.50.a. El estado inicial, sin aplicación de carga, de la región marcada es el de la Figura 3.50.b. A los aumentos en los que se encuentra la imagen no se observan microcavidades ni grietas a lo largo de la matriz.

Una vez finalizado el ensayo, se puede observar la presencia de microcavidades localizadas en las vecindades de las GNP (Figura 3.50.c), lo que corrobora la justificación propuesta para la explicación del comportamiento del sensor ante deformaciones provocadas por compresión. La aparición de estas microcavidades se debe a la débil intercara nanorrefuerzo-matriz ya discutida en el apartado de propiedades mecánicas del material.

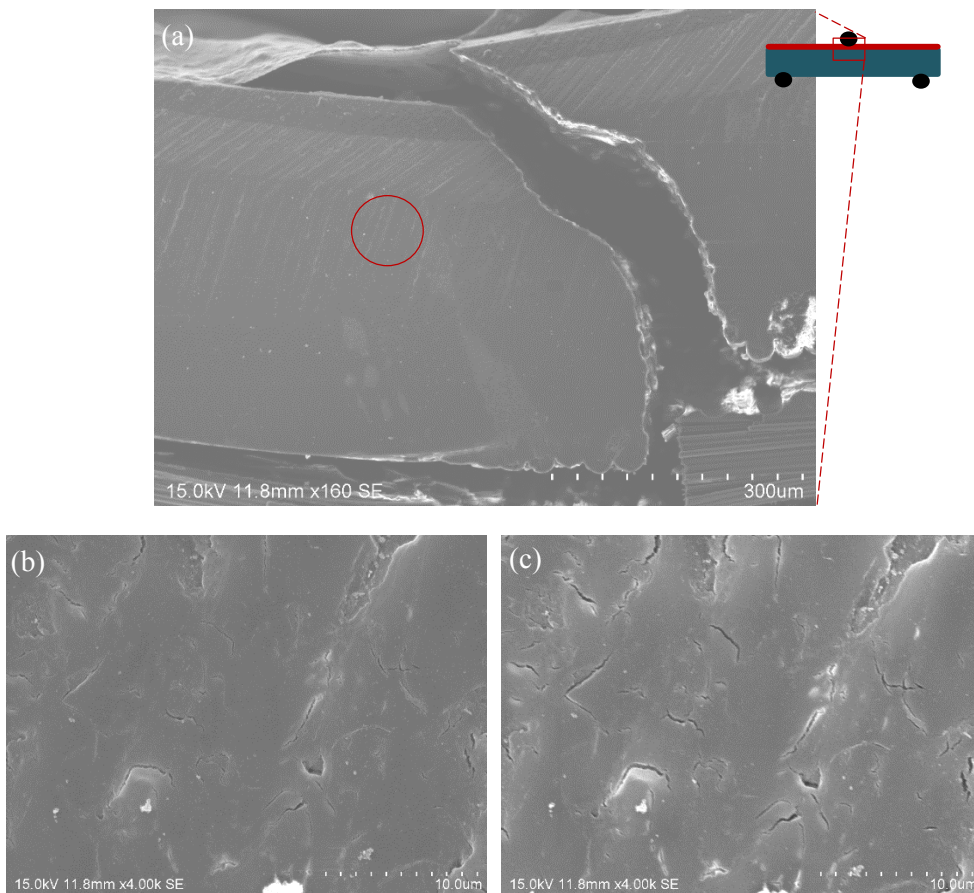
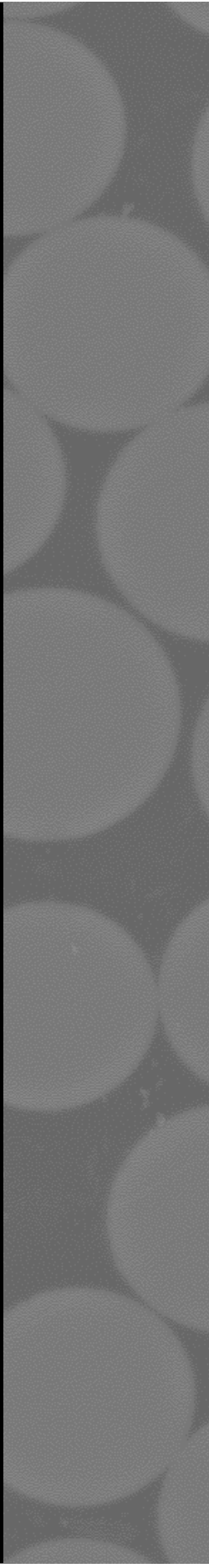


Figura 3.50. Micrografías SEM de un ensayo a flexión de un sensor superficial localizado en la superficie sometida a compresión: (a) fallo del sensor y detalle de (b) vecindades de las GNP antes y (c) después del fallo.

CAPÍTULO 4: MATERIAL MULTIESCALAR





CAPÍTULO 4.

MATERIAL MULTIESCALAR

4.1. Caracterización microestructural y eléctrica

Una de las posibles vías para incorporar la capacidad de auto-monitorización a los materiales compuestos estructurales es el empleo de polímeros dopados con nanorrefuerzos conductores como matriz. De este modo, se consiguen materiales multiescalares con funcionalidades añadidas a la estructural: materiales multifuncionales.

Teniendo en cuenta esta vía de incorporación, el presente capítulo tiene como objetivo el empleo del material nanocompuesto reforzado con GNP funcionalizadas desarrollado en el *Capítulo 3* como matriz de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio (aislante) con el objetivo de evitar que la fibra tenga una respuesta eléctrica ante deformaciones o daño inducido en el material, que podría enmascarar el efecto del nanorrefuerzo.

El contenido de nanorrefuerzo que se añade a la matriz es el mínimo contenido que permite la monitorización del fenómeno objeto de estudio para evitar el filtrado y aumentar la sensibilidad del sensor. De esta forma, para ensayos en los que la distancia entre contactos es suficientemente pequeña, se emplea un contenido del 10 %. Este es el caso de los ensayos en los que se pretenden detectar y cuantificar delaminaciones, donde los contactos se sitúan enfrentados y, por tanto, la distancia entre los mismos es ~ 2.5 mm, que coincide con el espesor. Sin embargo, para la monitorización de deformaciones y daños en los que se requiere una configuración de contactos distribuidos en la superficie, lo que conlleva una mayor distancia entre



Capítulo 4

los mismos, se propone el empleo de un contenido del 12 % en peso para así aumentar la conductividad eléctrica del material compuesto.

Un factor importante a tener en cuenta en el sistema propuesto es que, al ser el tejido empleado como refuerzo continuo un material aislante, es necesario asegurar que se forme la red eléctrica en el volumen del mismo. Al realizar la fabricación de los laminados mediante impregnado manual, el nanorrefuerzo debe penetrar entre las capas del tejido, potenciado además por acción de la presión aplicada por la prensa de platos calientes.

La Figura 4.1 muestra la microestructura de la sección transversal del material compuesto multiescalar obtenido en la que se puede observar cómo se produce una diferencia de concentración de nanorrefuerzo a lo largo de la misma: un mayor número de GNP se concentra entre las diferentes capas de tejidos. Aunque se confirma la existencia de un gradiente de concentración, se realiza un estudio mediante SEM en materiales con un contenido de nanorrefuerzo del 12 % con la finalidad de determinar si existen regiones en las que, aunque la resina epoxi haya mojado la fibra y no haya presencia de porosidad a nivel microscópico, dicha resina no se encuentre dopada con GNP.

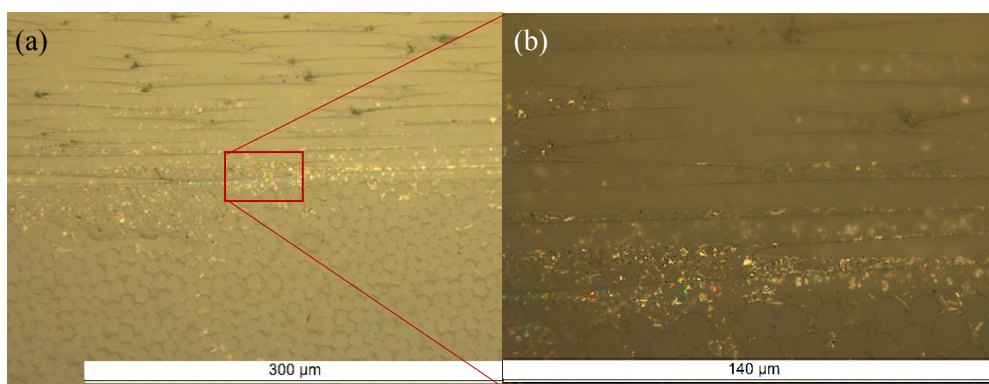


Figura 4.1. Microscopía óptica de la microestructura del (a) material multiescalar y (b) detalle de la concentración de partículas entre las capas de fibra.



Imágenes representativas de dicho estudio se muestran en la Figura 4.2. La Figura 4.2.a confirma que las nanopartículas penetran entre las mechas, en contraste a los resultados obtenidos por Lin y col. [194] en paneles de fibra de vidrio con matriz reforzada con nanoarcillas. Del mismo modo, la Figura 4.2.b permite afirmar que las GNP llegan hasta los huecos entre fibras pertenecientes a la misma mecha, aunque la concentración de las mismas es menor debido a que se produce un fenómeno de filtrado a lo largo del espesor. Esto hace que las regiones de la matriz que se encuentran entre las fibras de una misma mecha tengan una concentración de partículas inferior al 12 %, mientras que aquéllas que se encuentran entre diferentes capas de tejido presenten un contenido mayor.

Por otro lado, no se observan aglomerados y las GNP tienen una disposición predominantemente extendidas lo que significa que el proceso de impregnado manual no provoca el plegado de las mismas, evitando así que se vea afectada negativamente la conductividad eléctrica de la red.

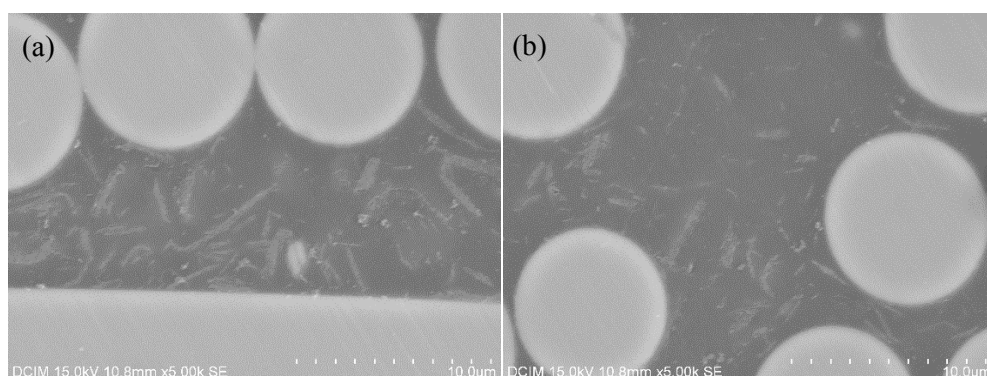
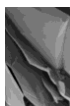


Figura 4.2. Micrografías SEM de la GNP (a) entre mechas con diferentes orientaciones y (b) entre fibras de la misma mecha.

La Figura 4.3 muestra los valores de conductividad eléctrica que se obtienen en este material dependiendo de la dirección de medida: (i) paralela a la dirección de la urdimbre (1), (ii) perpendicular a la misma (2) y (iii) a lo largo del espesor (3), que se corresponde con el valor de conductividad a través del espesor de las placas. La conductividad eléctrica no varía significativamente en las direcciones 1 y 2, encontrándose en el orden de 10^{-3} S/m, valor superior a la conductividad eléctrica del



material nanocompuesto reforzado con el mismo tipo y contenido de nanopartículas que se halla en el rango de 10^{-4} S/m. En cambio, a lo largo del eje 3, la conductividad disminuye un orden de magnitud.

La razón de que se produzca un aumento de la conductividad eléctrica en el plano de la fibra, en relación con el material nanocompuesto equivalente, es la diferencia de concentración en las regiones de matriz entre mechas y entre fibras. Como ya se ha comentado, la presencia de zonas con menor concentración de GNP, por debajo del 12 %, entre fibras de una misma mecha, hace que las zonas que se encuentran entre las mechas del tejido sean ricas en GNP, presentando un contenido superior al 12 %. Por lo tanto, los planos en los que el contenido real es superior al 12 % tendrán una conductividad mayor que la del nanocompuesto correspondiente.

Por el contrario, en la dirección 3, perpendicular a los planos del tejido de fibra de vidrio, los caminos conductores atraviesan ambas regiones, con mayor y menor concentración de GNP. Este hecho, junto con la disposición transversal del tejido aislante, que no contribuye a la conductividad eléctrica del material, provoca que el valor obtenido sea un orden de magnitud inferior al del plano del tejido.

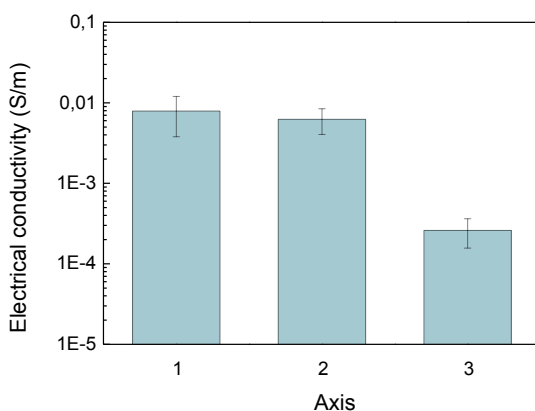


Figura 4.3. Conductividad eléctrica del material compuesto multiescalar de fibra de vidrio con 12 % de GNP – NH_2 .

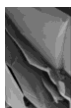


Valores de conductividad eléctrica, tipo de refuerzo y concentración de sistemas similares estudiados por otros autores se incluyen en la Tabla 4.1. Los mayores valores que se alcanzan se corresponden con aquellos materiales cuyo refuerzo continuo está constituido por fibra de carbono, que es conductor eléctrico. En estos casos, la conductividad eléctrica se encuentra en el mismo orden de magnitud tanto si se emplean nanopartículas de plata como GNP, lo que podría indicar que la adición de nanorrefuerzo no tiene una fuerte influencia sobre la conductividad eléctrica del sistema.

Tabla 4.1. Conductividad eléctrica de diferentes materiales compuestos multiescalares.

Material	Matrix/ Continuous Fibre	Nanoreinforcement	%	Electrical conductivity (S/m)	Ref.
CFRP/SnP	Epoxy/CF	Silver nanoparticles (SnPs)	0.05 vol%	$\sim 2.5 \cdot 10^{-1}$	[79]
CFRP/GNP	Epoxy/CF	GNPs	1 vol%	$\sim 1.7 \cdot 10^{-1}$	
GF/CB	Epoxy/GF	Carbon Black (CB)	0.3 wt%	$\sim 10^{-4}$	[195]
GF/MWCNT	Epoxy/GF	MWCNTs	0.3 wt%	$\sim 10^{-2}$	
GF/MWCNT	Epoxy/GF	MWCNTs	1 wt%	$\sim 10^{-1}$	[196]
GF/CB	Epoxy/GF	CB	2 wt%	$7.69 \cdot 10^{-2}$	[197]
CF: Carbon fibre GF: Glass fibre					

En los casos en los que se emplea fibra de vidrio, la máxima conductividad se consigue con la adición de CNT, alcanzando el mismo orden de magnitud que el obtenido en los materiales compuestos con fibra de carbono ($\sim 10^{-1}$ S/m) al añadir un 1 % en peso. Con la adición de negro de humo, incluso empleando contenidos superiores, la conductividad eléctrica es menor que con CNT. Comparando estos valores con el obtenido para el material compuesto multiescalar con matriz nanorreforzada con GNP del presente estudio, en el caso de los CNT es superior y,



Capítulo 4

cuando se emplea negro de humo como refuerzo, se encuentra en el mismo orden de magnitud; no obstante, en ambos casos, se necesita una concentración inferior al 10-12 % utilizado para las GNP funcionalizadas con grupos NH_2 . Estas diferencias podrían ser debidas a que los refuerzos empleados presentan distinta morfología, lo que condiciona la red eléctrica que se forma a lo largo del material.

Con el objetivo de estudiar la homogeneidad de la resistencia eléctrica en las placas de material compuesto fabricadas, con un área de $120 \times 90 \text{ mm}^2$, se realizan mapas de resistencia eléctrica en un área de $120 \times 60 \text{ mm}^2$. Para ello, se localizan puntos de contacto con un espaciado de 30 mm configurando una malla de 5×4 y se mide la resistencia eléctrica entre dos puntos de contacto contiguos (Figura 4.4.a).

El mapa obtenido para una de las placas se muestra en la Figura 4.4.b donde se puede observar que los valores de resistencia se encuentran en el rango de $10^{-5} \Omega$, salvo el contorno en extremo de coordenadas (0,60), donde la resistencia es un orden de magnitud superior. Este efecto puede estar provocado por el proceso de fabricación manual y podría evitarse con el uso de la tecnología de preimpregnados. En el resto de superficie la resistencia media es de $6 \cdot 10^5 \Omega$ con una desviación estándar de $2 \cdot 10^5 \Omega$. De nuevo, esta desviación podría disminuirse con la tecnología de preimpregnados.

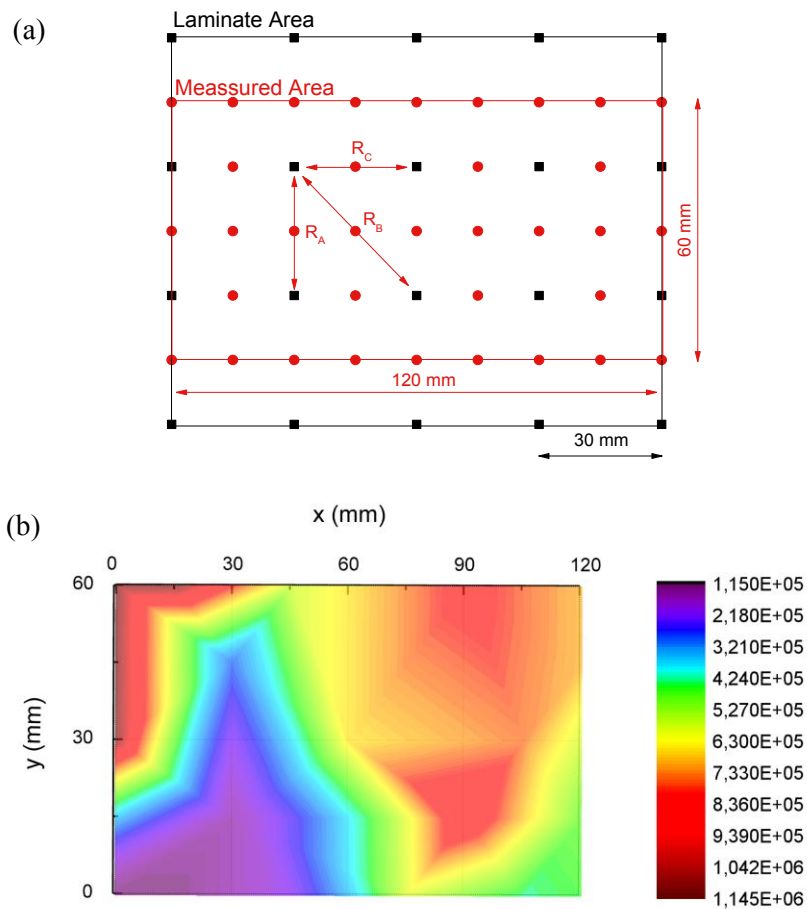
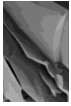
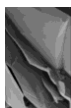


Figura 4.4. Mapa de resistencia eléctrica en un área de $120 \times 60 \text{ mm}^2$ de una placa de $120 \times 90 \text{ mm}^2$: (a) esquema de los contactos para la medida y (b) mapa de resistencia eléctrica.

4.2. Monitorización de salud estructural

Una vez caracterizado el material microestructural y eléctricamente, se procede a su caracterización como sensor de deformación y daño. Para ello, se propone el mismo estudio llevado a cabo en el material nanocompuesto para el análisis del



comportamiento de la red eléctrica ante deformaciones y se incluyen otros modos de fallo adicionales que permitan la caracterización básica completa del sensor. Entre los modos de fallo, se estudia la respuesta eléctrica ante delaminaciones así como también grietas y otros daños controlados provocados con la intención de determinar si el sensor tiene la capacidad de discernir entre modos de fallo de distinta naturaleza.

4.2.1. Monitorización de deformaciones bajo cargas uniaxiales de tracción y compresión

En primer lugar, se analiza el comportamiento eléctrico del sensor ante deformaciones producidas por cargas de tracción y compresión uniaxiales. La Figura 4.5 muestra la respuesta eléctrica registrada, representativa de los ensayos llevados a cabo, junto con las curvas mecánicas tensión-deformación, para ambos ensayos.

Cuando el material se somete a tracción (Figura 4.5.a), la respuesta eléctrica presenta la misma tendencia que en el caso del material nanocompuesto: se produce un crecimiento de la resistencia eléctrica con el aumento de la deformación provocado por la separación progresiva de las GNP.

En este caso no se origina un aumento significativo de la resistencia eléctrica cuando se produce el fallo del material, a diferencia de los materiales nanocompuestos, debido a que la rotura se produce en la región de sujeción de la probeta, entre las mandíbulas de la mordaza y, por ende, fuera de la región monitorizada. Una vez se produce la relajación de la estructura, la resistencia normalizada disminuye por la recuperación de deformación elástica.

La tendencia del crecimiento de la resistencia eléctrica normalizada es exponencial, aunque se suaviza con respecto a la matriz polimérica nanorreforzada, lo que provoca que en rangos de deformaciones inferiores a ~ 0.003 mm/mm la sensibilidad del sensor sea ~ 19 % menor que aquella obtenida para deformaciones superiores (~ 0.015 mm/mm) en el mismo material. Los valores de factor de galga calculados son de 45 ± 9 y 55 ± 8 , respectivamente.

El hecho de que el crecimiento sea menos pronunciado que aquél que se obtiene en el material nanocompuesto con el mismo porcentaje de GNP, tiene su origen en



que la conductividad eléctrica del material multiescalar en el plano es superior. Según lo discutido en los análisis microestructural y eléctrico, la concentración de GNP en determinadas zonas es superior y son estas zonas las que definen la resistencia eléctrica del material y, por tanto, el comportamiento eléctrico del sensor. De este modo, el sensor se comporta como si el contenido de GNP fuera superior al proyectado en el plano del tejido y, por consiguiente, el carácter exponencial se suaviza por los motivos expuestos en el *Capítulo 3* de la presente tesis cuando aumenta el porcentaje de GNP, justificando así la tendencia comentada.

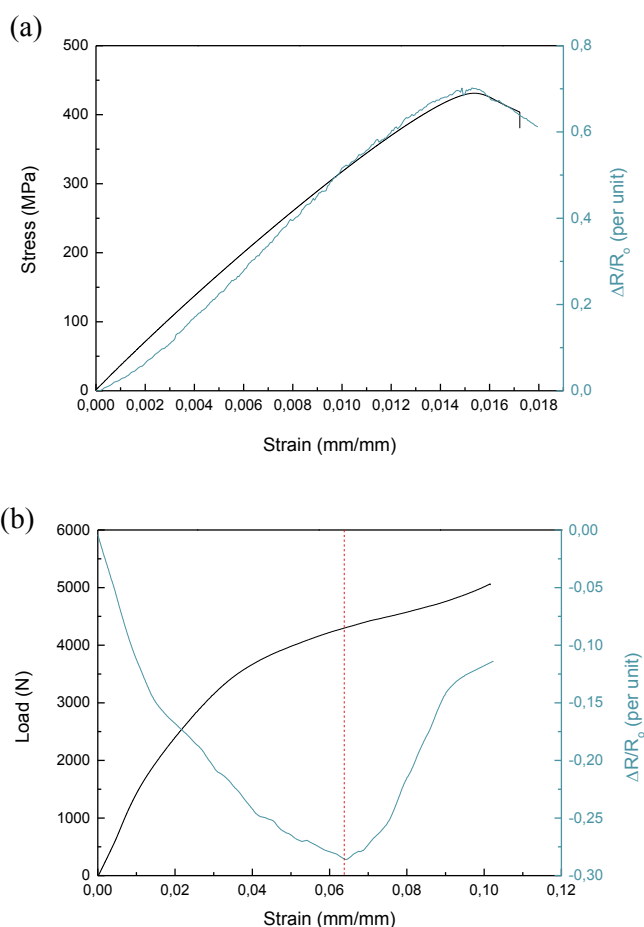
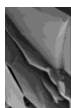


Figura 4.5. Curvas tensión-deformación y respuesta eléctrica del material multiescalar ante cargas de (a) tracción y (b) compresión uniaxiales.



Capítulo 4

Los valores de sensibilidad son muy superiores a los del material nanocompuesto utilizado como matriz en el multiescalar objeto de estudio. La sensibilidad aumenta ~ 400 % en el rango de bajas deformaciones y ~ 93 % en el rango de altas deformaciones. Esto puede ser debido a que la presencia de la fibra de vidrio entre los caminos conductores, eléctricamente aislante, supone un obstáculo en la red conductora provocando que sea más sensible a las deformaciones.

El comportamiento frente a deformaciones provocadas por esfuerzos uniaxiales de compresión se incluye en la Figura 4.5.b. De nuevo, la respuesta eléctrica es similar a la de la resina epoxi nanorreforzada. Se pueden diferenciar dos regiones con diferente comportamiento, por lo que se puede definir un umbral de deformación para el cual se produce el cambio de tendencia alrededor de 0.066 mm/mm. En la primera región, definida para deformaciones inferiores al valor umbral, la resistencia eléctrica normalizada disminuye con una tendencia exponencial, presentando un valor de sensibilidad de -9 ± 2 en etapas iniciales y -3.1 ± 0.7 en deformaciones cercanas al umbral de deformación.

Esta sensibilidad negativa es fruto de la creación de nuevos caminos conductores que aumentan la conductividad eléctrica del sistema estudiado provocada por los esfuerzos de compresión. Asimismo, dicha compresión puede producir el cierre de microcavidades en el interior, que también favorecerían una disminución en la resistencia eléctrica. El aumento de la deformación puede ocasionar adicionalmente la aparición de microgrietas y otro tipo de daños a escala micrométrica, lo que produce el aumento de la resistencia eléctrica. Cuando esta última contribución es suficientemente importante, junto con la deformación que provoca la ruptura de los caminos conductores, la tendencia se ve modificada y se define el umbral de deformación. Una vez superado el umbral definido, la tendencia cambia, produciéndose un incremento positivo de la resistencia eléctrica con el aumento de la deformación.

Al comparar la sensibilidad a tracción del material compuesto multiescalar con otros estudiados por otros investigadores, incluidos en la Tabla 4.2, los valores alcanzados con el sistema propuesto son superiores, 45 ± 9 y 55 ± 8 para bajas y altas deformaciones, respectivamente.



Tabla 4.2. Sensibilidad de distintos materiales multiescalares con capacidad de auto - sensor.

Matrix/Fibre	Reinforcement	%	Sensitivity (test)	Ref.
Epoxy/GF	CB	0.3 wt%	3.39 ϵ : 0.05-0.25% (Tensile)	[195]
	MWCNTs	0.3 wt%	1.54 ϵ : 0.05-0.25% (Tensile)	
Epoxy/GF	MWCNTs	1 wt%	~ 10 (Tensile) ϵ : 0.01 mm/mm	[196]
Carbon/CF	CF	-	3.5 (Tensile-low strain)	[198]
PE/GF	CNTs	CNTs Layers	1.37 ± 0.09 (Tensile - 0.01)	[199]
Epoxy/GF	CNTs	0.3 wt%	-3 (Compression - microstrain)	[200]

A pesar de que los valores varían considerablemente de unas publicaciones a otras, frecuentemente por las diferencias en el proceso de dispersión de las partículas en la matriz y la fabricación de las placas, en general, la adición de GNP da lugar a sensibilidades entre 5 y 50 veces superiores a las conseguidas por otros nanorrefuerzos como son el negro de humo o los CNT.

Las tendencias observadas en el material permiten concluir, al igual que en los materiales nanocompuestos, que para discernir entre deformaciones provocadas por cargas uniaxiales de tracción y de compresión es necesaria la toma de datos estacionaria para así conocer el historial del material. Sin embargo, generalmente, la naturaleza de las cargas a las que un componente estructural está sometido es conocida a pesar de que se necesite cuantificar el valor de las mismas en servicio. La cuantificación de estas tensiones y/o deformaciones sí son posibles de realizar con el material desarrollado, haciendo posible la evaluación de la salud estructural de componentes en tiempo real sin necesidad de traslado de equipo ni operarios así como la parada de los dispositivos.

Con la finalidad de estudiar la homogeneidad del comportamiento eléctrico del material se realizan ensayos de tracción monitorizando distintas regiones del material



ensayado. Para ello, se divide la probeta normalizada en 5 regiones cuya distancia entre contactos permanece constante y se adhiere una galga extensiométrica en la parte central de la misma (Figura 4.6.a). Es importante puntualizar que este estudio se realiza en ensayos de tracción debido a que la longitud libre de ensayo es superior que en el ensayo de compresión, ya que en este último se puede producir pandeo al emplear mayores longitudes de probeta, produciendo nuevas contribuciones a la respuesta eléctrica del material.

Los resultados representativos de los ensayos realizados para estudiar la reproducibilidad de la respuesta eléctrica en distintas regiones del mismo material se muestran en la Figura 4.6.b. Inicialmente, a bajas deformaciones, la respuesta eléctrica de los diferentes canales es la misma. Sin embargo, cuando la deformación aumenta, la pendiente en los canales 4 y 5 se incrementa, manteniendo el resto de canales la misma respuesta eléctrica. Al inicio del ensayo, cuando la tensión es inferior a 150 MPa, se puede asegurar que la deformación es homogénea en todo el material y, por tanto, la pendiente de la resistencia eléctrica normalizada es la misma en todos los canales, lo que confirma que la respuesta eléctrica no depende de la región analizada y la homogeneidad del material.

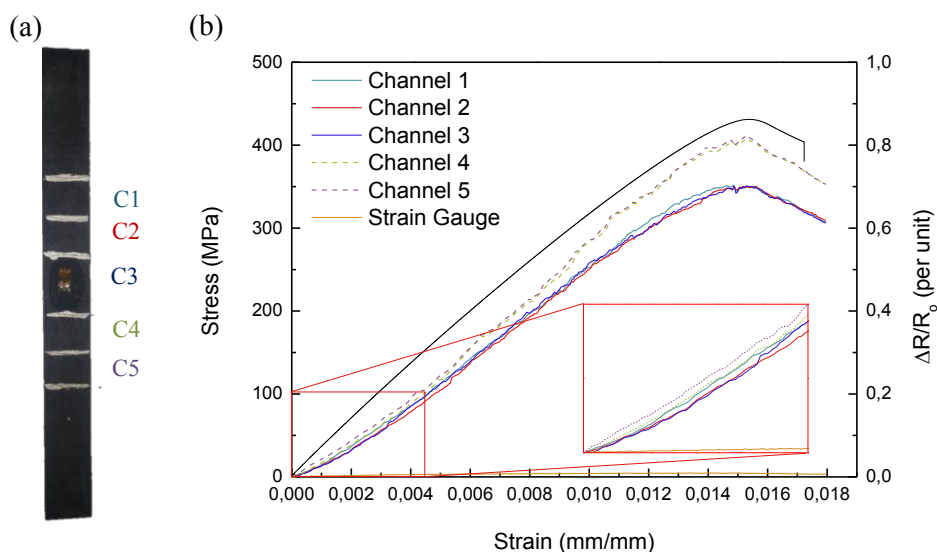


Figura 4.6. (a) Esquema del ensayo y (b) curva tensión-deformación y respuesta eléctrica de 5 secciones definidas a lo largo de la longitud libre en un ensayo de tracción.



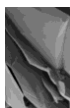
Sin embargo, al superar 150 MPa la respuesta eléctrica de los distintos canales difiere obteniendo una pendiente en la curva de resistencia eléctrica distinta según el canal monitorizado, como se ha mencionado, que es superior en los canales 4 y 5, que registran la respuesta eléctrica de la región inferior de la probeta ensayada. Considerando que el material es homogéneo y, por tanto, la respuesta eléctrica ante una misma deformación ha de ser la misma dentro del error calculado, esta diferencia puede ser debido a que la deformación se concentra en la región inferior de la probeta.

Nofar y col. [196] realizan un estudio de homogeneidad similar al llevado a cabo en el presente estudio en el que emplean CNT como refuerzo de la matriz. Se detecta que la deformación monitorizada por la red de CNT a partir de una deformación de $\sim 5\%$ difiere ligeramente según la zona de la probeta monitorizada debido a la superación del límite elástico, por lo que el comportamiento es similar al comentado anteriormente.

Con la finalidad de asegurar si la deformación es homogénea, se calcula la sensibilidad media y la desviación estándar de los 25 valores obtenidos en todas las probetas ensayadas a tracción. Se obtiene un valor de sensibilidad de 46 con una desviación de 1 para rangos de deformaciones inferiores a 0.002 mm/mm y un valor de 58 con una desviación de 4 para deformaciones en el rango de 0.008 mm/mm. A partir de los valores obtenidos se puede asegurar la homogeneidad del material y la reproducibilidad de los valores de sensibilidad para probetas procedentes de la misma placa, independientemente de la región de la misma siempre que no se produzca fallo localizado.

Además de la respuesta eléctrica del material, la gráfica representada en la Figura 4.6.b incluye la respuesta eléctrica de una galga extensiométrica comercial con un factor de galga de $2.15 \pm 0.5\%$. Tal y como se puede extraer de la figura, la sensibilidad de la galga es considerablemente inferior a la del material desarrollado. El factor de galga de la misma es un orden de magnitud inferior a la del material multiescalar con la incorporación de las GNP a la matriz, tanto en el rango de bajas como en el de altas deformaciones. Esto hace que el material sea potencialmente aplicable a sistemas reales ya que sería un competidor, con la adicional ventaja de que no se necesitan elementos externos al material para la monitorización de salud estructural, sino que es el propio material el que se monitoriza a sí mismo.

Aunque la sensibilidad del sensor sea superior a las galgas extensiométricas comerciales, la demostración de la reversibilidad del mismo es un factor de



importancia puesto que de esta forma se podría asegurar la estabilidad del mismo frente a la aplicación de cargas cíclicas o ciclos aislados. Para tal fin, se propone la aplicación de 10 ciclos hasta una carga máxima fijada que se va aumentando (2000, 4000, 6000 y 10000 N) con el objetivo de estudiar si hay algún umbral de deformación, aunque sea elástica, a partir del cual la modificación de la red eléctrica creada por las GNP sea irreversible.

La Figura 4.7 muestra los resultados obtenidos para cargas máximas aplicadas de 2000, 4000, 6000 y 10000 N. Tal y como se puede observar, el sensor presenta el mismo comportamiento durante la carga y la descarga del mismo para las cargas de 2000, 4000 y 6000 N. En cambio, la aplicación de una carga máxima de 10000 N provoca desviaciones respecto al primer ciclo.

El valor de resistencia normalizada alcanzado para la deformación máxima permanece constante, para las cargas indicadas, durante todos los ciclos. Sin embargo, cuando la carga máxima aplicada llega a 10000 N, lo que supone una deformación máxima de 0.005 mm/mm, el máximo de la resistencia normalizada disminuye progresivamente con la aplicación de los sucesivos ciclos.

Con el objetivo de hacer visible dicho efecto, la Figura 4.8 muestra la amplitud de deformación, resistencia eléctrica normalizada y tensión calculada para cada uno de los ciclos representados en la Figura 4.7. Se observa, a partir de los parámetros calculados, que la amplitud de la resistencia normalizada de los ciclos disminuye un 9.7 % para el caso en el que la carga máxima aplicada es 10000 N, lo que confirma el hecho observado en la anterior discusión, que podría ser debido, aunque no se ha confirmado, a la aparición de microcavidades que se cierran durante la descarga. Sin embargo, para el resto de los casos, la amplitud de las señales permanece constante a lo largo de todos los ciclos aplicados.

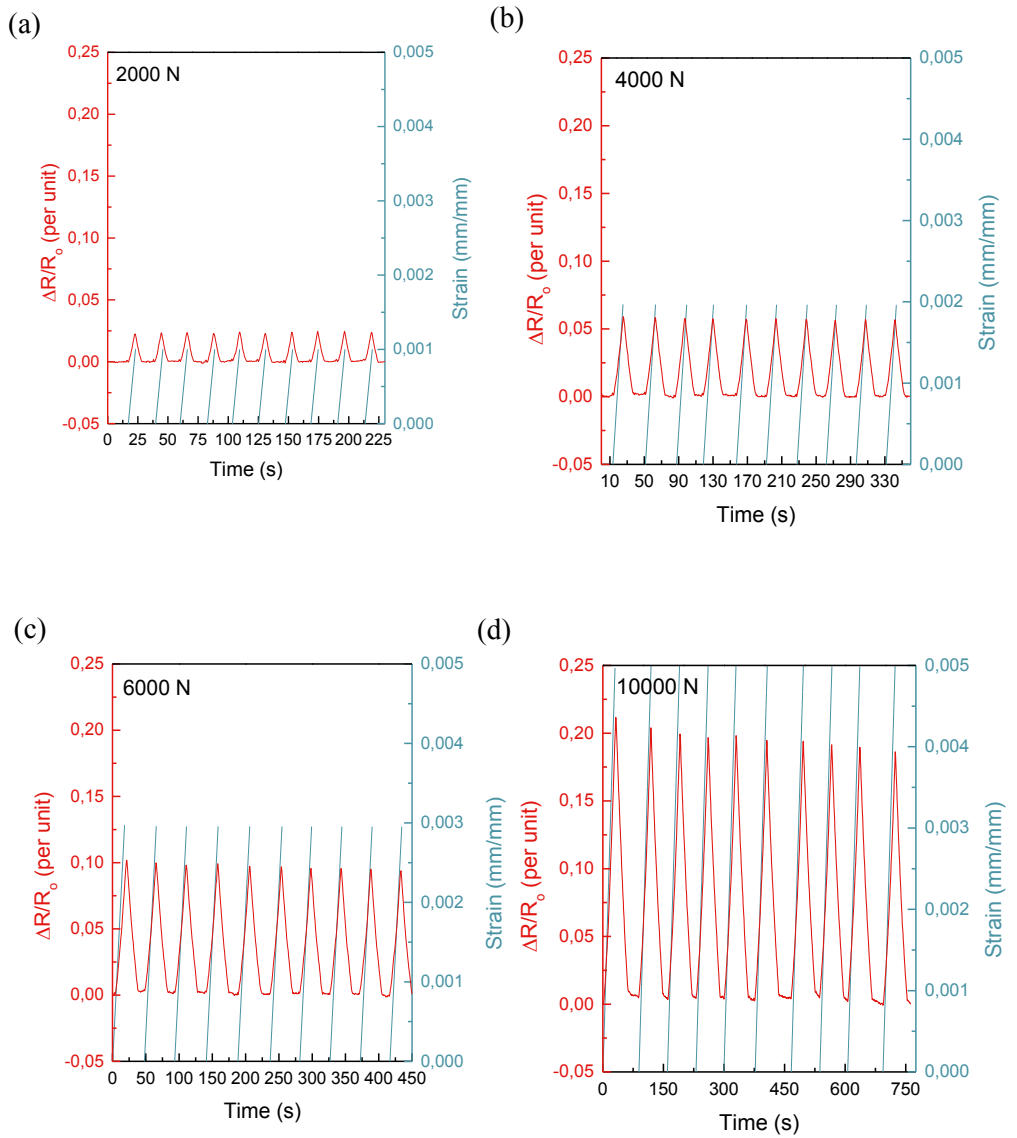
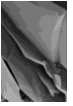


Figura 4.7. Reversibilidad del sensor ante 10 ciclos de carga de tracción uniaxial aplicando una carga máxima de (a) 2000, (b) 4000, (c) 6000 y (d) 10000 N.

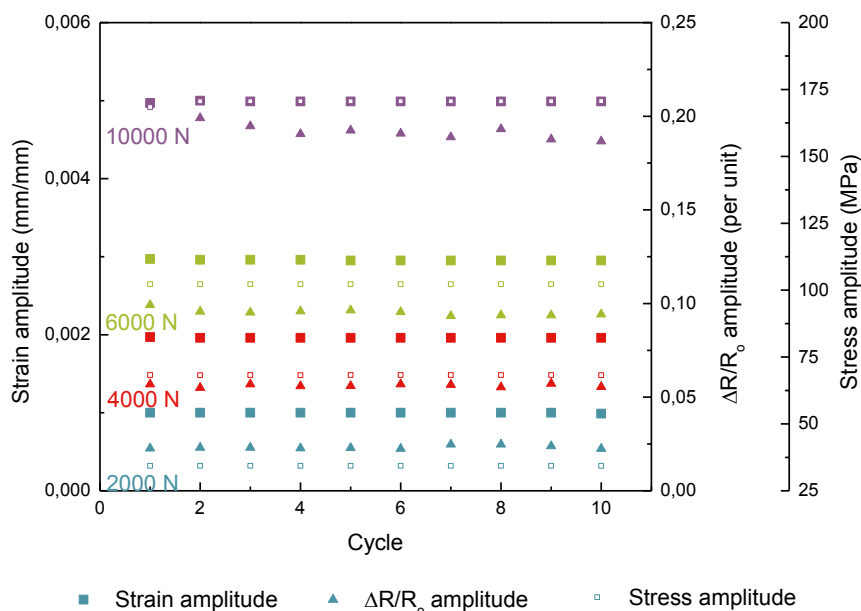
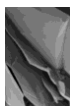


Figura 4.8. Amplitud de deformación, resistencia normalizada y tensión de los ciclos aplicados para cargas máximas de 2000, 4000, 6000 y 10000 N.

Los valores medios y desviaciones estándares de la sensibilidad, calculados del sensor durante la carga y la descarga del mismo, se incluyen en la Tabla 4.3. El valor de sensibilidad se calcula para los diferentes ensayos en diferentes intervalos de deformación, indicando según el caso la carga máxima aplicada. El aumento que se produce en los valores medios calculados a medida que se aplican mayores cargas mecánicas se debe al carácter exponencial de la respuesta eléctrica caracterizado anteriormente, esto es, mayores deformaciones provocan mayores variaciones en la resistencia eléctrica del material. Se confirma que en todos los casos la desviación estándar calculada para la carga y la descarga de los distintos ciclos se encuentra en el rango del error de medida del propio sensor, caracterizado previamente, siendo menor a mayores deformaciones. Asimismo, si se comparan las sensibilidades durante la carga y la descarga, se puede comprobar que dichos valores permanecen



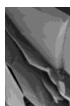
dentro del error de las medias. De este modo, se puede ratificar la reversibilidad del sensor y que no se originan pérdidas en la eficiencia, referida al factor de galga o sensibilidad.

Tabla 4.3. Reversibilidad de la sensibilidad con la aplicación de ciclos.

Maximum load (N)	Strain range $\cdot 10^{-3}$ (mm/mm)	Sensitivity			
		Loading		Unloading	
		Average	Standard deviation	Average	Standard deviation
2000	0.4 – 0.6	32	4	-34	5
4000	0.8 – 1.5	33	1	-32	1
6000	2.0 – 3.0	40	1	-39	1
10000	2.0 - 3.5	42	2	-40	1

Otro de los parámetros cuya influencia es conveniente caracterizar, es la dependencia de la sensibilidad con la velocidad de deformación. En aplicaciones reales, en las que es necesario conocer el estado de salud estructural de los componentes, la velocidad de la aplicación de las cargas o deformaciones no es controlada y, en general, no se producen a una única velocidad. Tomando el viento como ejemplo, la velocidad de éste no es constante a lo largo del tiempo, por tanto, la deformación provocada por el mismo no lo es, de ahí la importancia de que la respuesta del sensor sea independiente de la velocidad con la que se produce la deformación. Con el objetivo de comprobar si existe dependencia con la velocidad de deformación, se propone la realización de un ensayo de tracción a tres velocidades diferentes, siendo éstas 2, 5 y 10 mm/min.

La Figura 4.9 muestra la respuesta eléctrica registrada durante los tres ensayos a tracción, sin llegar a la rotura, junto con la respuesta mecánica del material. La respuesta mecánica del material es independiente de la velocidad de deformación a la que se lleva a cabo el ensayo y del mismo modo, el comportamiento eléctrico del



material presenta la misma tendencia en los tres casos. Para deformaciones inferiores a 0.002 mm/mm, se obtiene una sensibilidad de 33 ± 1 , 25 ± 3 y 28.8 ± 0.5 para velocidades de ensayo de 2, 5 y 10 mm/min, respectivamente. A deformaciones ~ 0.005 mm/min, los valores calculados son 58 ± 6 , 54 ± 7 y 58 ± 4 , respectivamente. Si se comparan los valores obtenidos, se puede concluir que la sensibilidad es independiente de la velocidad de aplicación de la carga a diferencia de lo que ocurría en el material nanocompuesto reforzado con partículas tipo M25, por una mayor interacción de la matriz y el nanorrefuerzo funcionalizado que favorece la transferencia de carga.

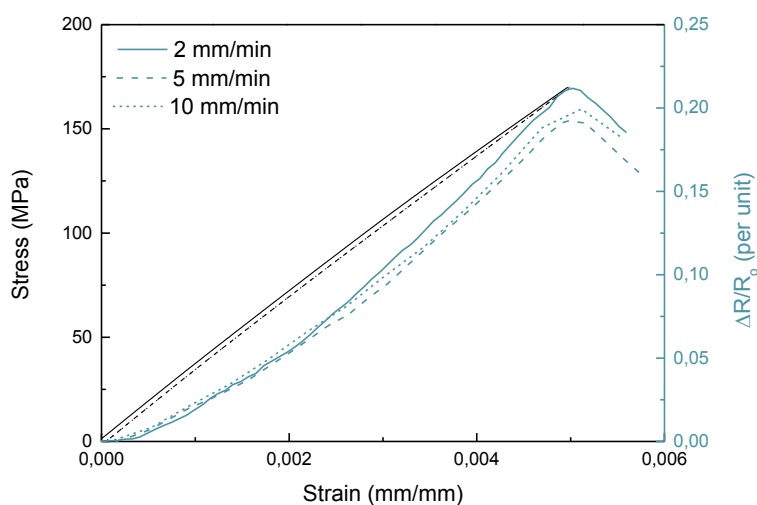


Figura 4.9. Variación de la resistencia eléctrica normalizada y curva mecánica en función de la velocidad de deformación.

Aunque a bajas deformaciones la desviación entre los valores obtenidos para las distintas velocidades es superior, dicha desviación se encuentra en el rango de desviaciones obtenidas en los diferentes ensayos incluidos en la presente tesis, lo que permite afirmar la independencia del parámetro.



4.2.2. Monitorización de deformaciones, detección y localización de daño bajo carga a flexión

Caracterizada la respuesta eléctrica del sensor ante cargas uniaxiales de tracción y compresión, se realiza el estudio de su comportamiento ante esfuerzos de flexión. Para el estudio se monitorizan de forma simultánea la superficie sometida a compresión y a tracción para poder elucidar, del mismo modo que en el análisis llevado a cabo en el material nanocompuesto, las diferencias que se producen entre ambas superficies.

La Figura 4.10 muestra la variación de la resistencia eléctrica normalizada junto con la curva tensión – deformación para el material compuesto multiescalar objeto de estudio. La resistencia eléctrica normalizada registrada en la superficie sometida a tracción aumenta con la deformación con una tendencia exponencial debido al mecanismo basado en el efecto túnel comentado en los anteriores sistemas. En cambio, en la resistencia normalizada de la superficie sometida a compresión se pueden distinguir dos regiones similares a las definidas en los ensayos llevados a cabo con la matriz nanorreforzada. Una primera región, en la que la resistencia eléctrica normalizada disminuye exponencialmente, hasta un valor de deformación de 0.010 mm/mm y, una segunda, en la que se produce un aumento de la resistencia eléctrica, de nuevo exponencial, a medida que aumenta la deformación. Las razones que justifican este comportamiento son las ya comentadas en el ensayo de compresión.

Este umbral de deformación, en el que se produce el cambio de tendencia, es además inferior al obtenido en el ensayo de compresión de este material que podría justificarse con el volumen de material que contribuye a la medida de resistencia eléctrica que incluye zonas sometidas a tracción que favorecen el aumento de la resistencia. Otro factor que puede tener influencia es el comentado en el ensayo de flexión de materiales nanocompuestos, donde se propone que el modo de deformación inducido por la flexión hace que se produzca la creación e interrupción de la red provocando el aumento o la disminución de la conductividad eléctrica, respectivamente.

Asimismo, comparado con el valor de deformación en el que cambia la tendencia en ensayos de la misma naturaleza de la resina epoxi nanorreforzada (0.023 mm/mm),



también se produce una reducción. La razón de esta disminución puede radicar en la incorporación del tejido de fibra de vidrio, que supone un impedimento para la red conductora creada en la matriz del material compuesto multiescalar. Esto provoca que la rotura de caminos conductores sea más significativa a menores deformaciones.

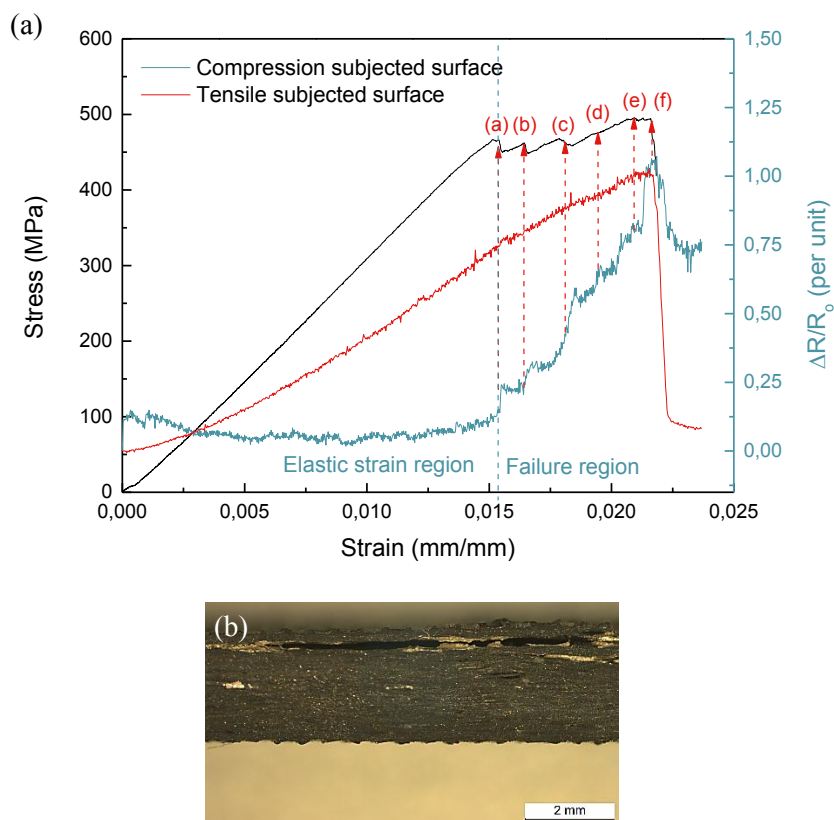


Figura 4.10. (a) Curva tensión – deformación – resistencia normalizada de un ensayo normalizado de flexión y (b) localización del fallo mediante lupa.

Para poder correlacionar la respuesta eléctrica con la deformación real que se produce en las superficies monitorizadas, se realiza un análisis de la deformación que se genera durante el ensayo mediante el empleo de galgas extensiométricas. De este modo, se asegura que la deformación calculada a partir de la flecha registrada por el



equipo tiene una desviación despreciable. La Figura 4.11 muestra la deformación obtenida por las galgas extensiométricas midiendo de forma simultánea en las superficies sometidas a compresión y tracción donde se observa que la deformación registrada por las galgas es ligeramente inferior a la calculada. De esta forma, se define el umbral hallado para la deformación de la superficie sometida a compresión, encontrándose a una deformación de ~ 0.008 mm/mm.

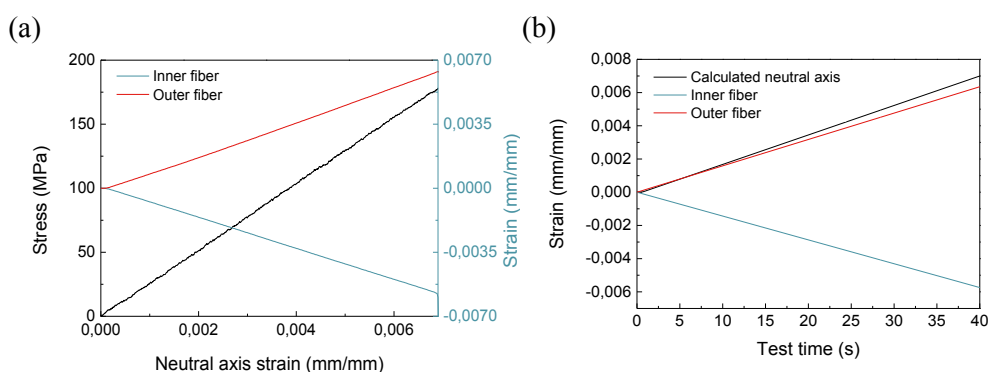


Figura 4.11. Curva tensión - deformación calculada según norma ASTM D 3039/D3039M – 00 y medida con una galga extensiométrica en las superficies sometidas a tracción y compresión: (a) variación de la resistencia eléctrica normalizada y (b) deformación.

Además del comportamiento del sensor ante deformaciones, la Figura 4.10.a permite analizar la respuesta eléctrica durante la aparición de grietas o delaminaciones en el material. En la región denominada de fallo en la misma figura, se originan aumentos discretos en la resistencia eléctrica normalizada, con pendiente pronunciada, que están asociados con caídas en la carga. Estos tramos se diferencian de las variaciones inducidas por deformaciones en la pendiente fundamentalmente, que se incrementa de forma acusada cuando aparece el daño. La caída de la carga en la curva mecánica se corresponde con la aparición o progresión de grietas, delaminaciones o rotura de fibras en el material, localizados en los puntos (a) – (f).

Los saltos en la resistencia eléctrica sólo se registran en el canal situado en la superficie sometida a compresión. En la superficie sometida a tracción, se sigue manteniendo el aumento progresivo de resistencia eléctrica provocado por la deformación inducida en el material. Este factor permite localizar la región de fallo



en la superficie sometida a compresión y situarlo en la región comprendida entre los contactos eléctricos que definen el canal de medida. Una vez finalizado el ensayo, mediante observación directa de la sección, se determina que el fallo se produce en la zona próxima a la superficie sometida a compresión indicada por la respuesta eléctrica (Figura 4.10.b).

Con la finalidad de demostrar la capacidad de detección y localización de fallo en la estructura, se incluye la Figura 4.12, donde se representa la resistencia eléctrica normalizada junto con la curva mecánica de otro de los ensayos a flexión llevados a cabo.

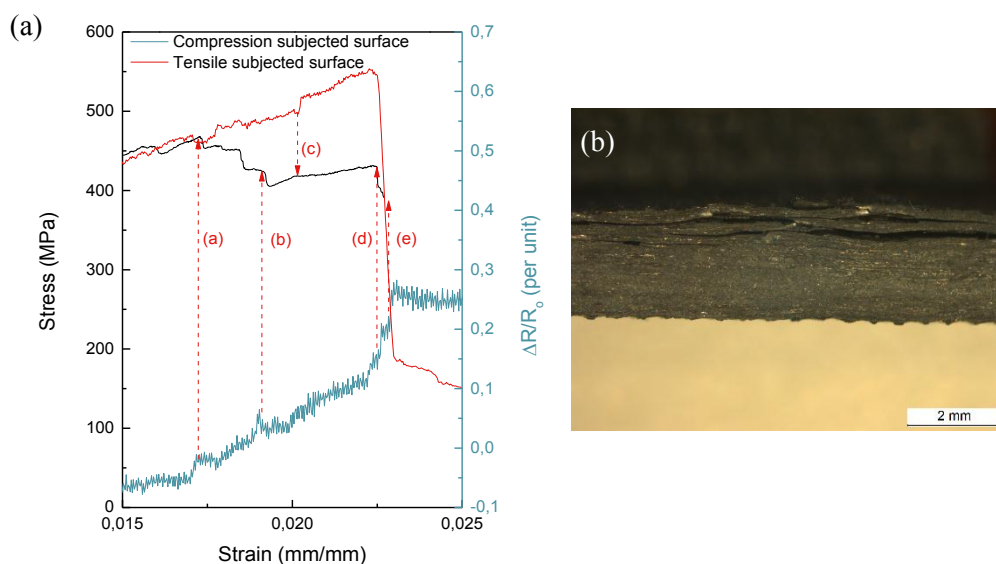


Figura 4.12. Detección y localización de fallo en un ensayo de flexión: (a) respuesta electromecánica del material y (b) localización del fallo mediante lupa.

De nuevo, la caída de tensión asociada a la generación de daño en el material produce un aumento en una de las curvas eléctricas asociadas a las superficies sometidas a compresión y tracción de la probeta de ensayo. En este caso particular, las caídas (a), (b), (d) y (e) están asociadas a fallos inducidos en las regiones más próximas a la superficie de compresión y la (c) se correlaciona con la curva



correspondiente a la superficie a tracción. El estudio posterior llevado a cabo mediante lupa, demuestra la presencia de grietas en las zonas de la sección cercanas a la superficie de compresión (Figura 4.12.b), sin embargo, no se detecta la presencia de daño en la cara a tracción, donde el daño podría ser interno o no apreciable debido a la mínima contribución que supone para la resistencia eléctrica del material.

4.2.3. Detección y localización de daño: monitorización de ensayo de ILSS

La adición de GNP a la matriz de materiales compuestos de fibra de vidrio permite la detección y localización de daño, tal y como se ha demostrado en el apartado anterior. Se ha comprobado que la aparición de daño en el material se encuentra asociada a un aumento abrupto de la resistencia normalizada respecto al aumento gradual provocado por la deformación. Con la intención de confirmar la capacidad de detección de deformación y daño de este tipo de sensores se propone la monitorización de ensayos de cortadura interlaminar. En estos ensayos se disponen dos nuevos canales respecto a los empleados en los ensayos de flexión, que se sitúan en los extremos de la probeta de ensayo creando canales de monitorización a lo largo del espesor de la probeta, tal y como se especifica en el capítulo correspondiente a la metodología seguida en la presente tesis.

La posición de los contactos propuesta divide a la probeta en cuatro secciones, tal y como se esquematiza en la Figura 4.13. La división que se obtiene con la posición de contactos diseñada permitirá la localización del defecto en cada uno de los diferentes cuadrantes definidos por los mismos.

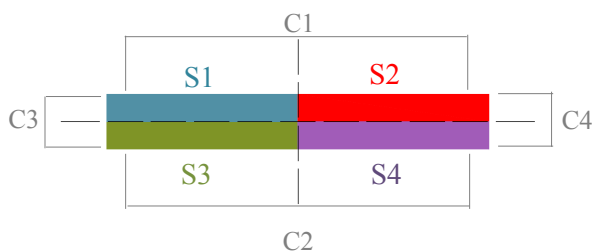
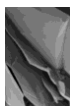


Figura 4.13. Esquema de la división de la probeta para la localización de daño.



Al producirse el fallo del material, aparecen discontinuidades en el medio que rompen la red de caminos conductores creada por las GNP en la matriz del multiescalar. Una discontinuidad en dicha red produciría el aumento de la resistencia eléctrica. Aunque las delaminaciones que se producen en este tipo de ensayo ocurren en el plano de la fibra, se pueden detectar tanto en la dirección perpendicular a las mismas como en la dirección paralela debido a que también existen grietas translaminares, a través de la matriz [195]. Del mismo modo, al tener una orientación aleatoria del refuerzo, aunque la delaminación se encuentra en el plano del tejido, también afecta a la red eléctrica creada por las GNP [195].

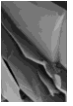
La hipótesis que se propone es que el mayor aumento de resistencia eléctrica aparecerá en aquellos canales cuyas líneas de campo atraviesen la zona afectada y, en caso de que haya varios canales afectados, el incremento será más pronunciado en los canales que monitorizan la región que presente un mayor número de discontinuidades o sean de mayor tamaño.

La Figura 4.14.a muestra la variación de la resistencia normalizada, así como la curva tensión – flecha de un ensayo representativo de los llevados a cabo. Hasta una flecha de ~ 1.75 mm, la resistencia eléctrica normalizada experimenta un aumento gradual, tal y como se caracterizó en el estudio del comportamiento del sensor frente a deformaciones cuando no hay daño en el material, que se detecta con una caída en la tensión en la curva mecánica. Los valores de sensibilidad obtenidos son de $(6.18 \pm 0.04) \cdot 10^{-1}$, $(4.43 \pm 0.02) \cdot 10^{-1}$ y $(9 \pm 2) \cdot 10^{-1}$ para la superficie sometida a compresión, a tracción y los extremos, respectivamente.

Böger y col. [195] obtienen una sensibilidad menor, en el rango de 20 – 40 % al añadir negro de humo en un sistema similar al estudiado y entre 10 – 15 % cuando se emplean CNT como refuerzo de la matriz epoxi al registrar la señal eléctrica en el extremo de la probeta.

El daño que se produce en la probeta no es detectable hasta el punto (1), esto definiría el tamaño mínimo de delaminación o grieta detectable. Al no disponer de técnicas de microscopía “in situ”, no es posible proceder a su caracterización. Sin embargo, sería interesante realizar la caracterización del tamaño mínimo detectable para su escalabilidad a nivel industrial.

A partir del punto (1) definido en la gráfica, aparece otra serie de puntos (2) – (5) que se encuentran asociados a aumentos pronunciados en la resistencia eléctrica



normalizada. Cada uno de los saltos encuentra una correspondencia de caída de carga en la curva mecánica, por tanto, se corresponde con aparición o propagación de delaminaciones y/o grietas en la matriz.

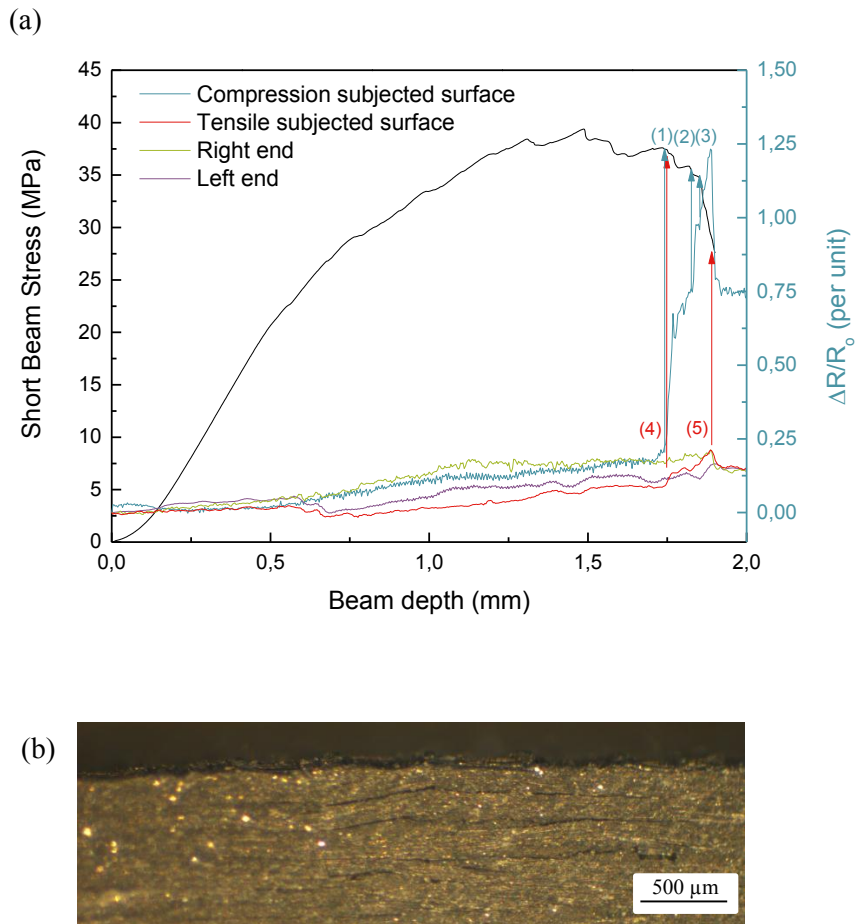
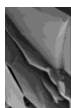


Figura 4.14. Ensayo de cortadura interlaminar monitorizado: (a) respuesta eléctrica y curva mecánica del ensayo y (b) imagen de lupa del daño localizado entre los cuadrantes S1 y S2.



Capítulo 4

Los canales en los que se observan variaciones en la pendiente de la resistencia eléctrica son los localizados en las superficies sometidas a compresión y a tracción, puntos definidos como (1) – (3) y (4) – (5), respectivamente. La diferencia radica en la magnitud del incremento. La magnitud de los incrementos que se producen en la superficie sometida a compresión es aproximadamente 5 veces superior a la de la superficie sometida a tracción. Por esta razón se puede determinar que las discontinuidades creadas en el material se localizan en la sección superior de la probeta. El ligero aumento experimentado por el canal inferior se debe a que el daño ocupa un volumen que se superpone con el volumen de medida de este canal produciendo el incremento observado. El hecho de que los canales correspondientes a los extremos de la probeta ensayada no se vean afectados, permite afirmar que el fallo se produce en la parte central de la misma. Esta información, junto con el razonamiento anterior, sitúa el daño en la parte central superior de la probeta.

Con el objeto de comprobar que el razonamiento expuesto es correcto, se realiza un estudio superficial de la sección para localizar el daño en la probeta ensayada con el empleo de una lupa óptica. La Figura 4.14.b muestra que el daño se localiza en la región indicada anteriormente y, por tanto, demostrando la capacidad del sensor de detectar y localizar el daño producido.

La Figura 4.15.a muestra los resultados obtenidos en la región de fallo de otra de las probetas ensayadas. En este caso, los canales que experimentan un incremento pronunciado en la resistencia eléctrica normalizada son los localizados en la superficie sometida a tracción y en el extremo izquierdo de la probeta de ensayo, lo que sitúa el daño en el cuadrante inferior izquierdo de la sección definida (S3). Un fenómeno a tener en cuenta es que ambas señales eléctricas, las asociadas a la superficie sometida a tracción y al extremo izquierdo, presentan la misma forma; lo que podría indicar que el incremento en ambas señales es debido al mismo fallo, lo que refuerza su localización en esta zona. Si se realiza la observación de la sección de la probeta mediante lupa, el daño se encuentra en la zona determinada a partir de la respuesta eléctrica del sensor tal y como se muestra en la Figura 4.15.b.

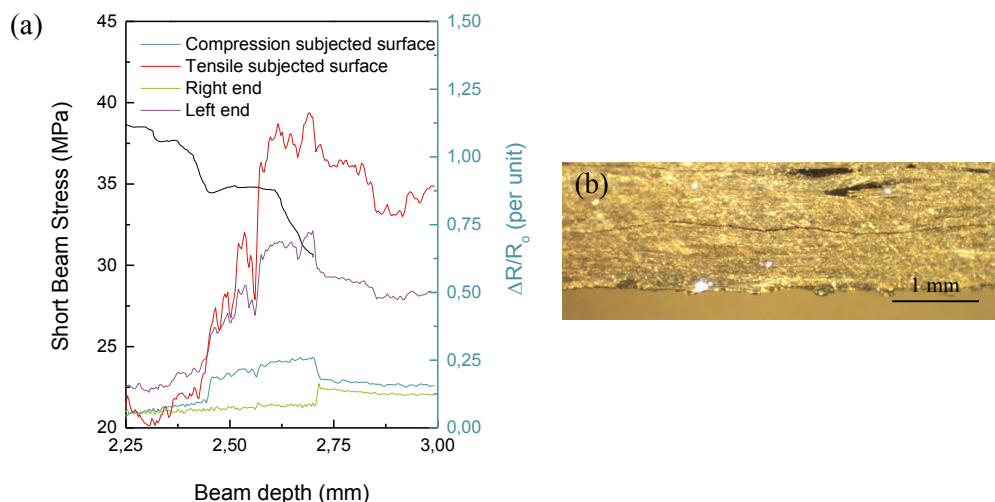
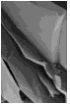


Figura 4.15. (a) Monitorización del daño producido en un ensayo de cortadura interlaminar y (b) imagen de lupa de la localización del daño en el cuadrante S3.

4.2.4. Detección, localización y cuantificación de delaminaciones: Monitorización de ensayos de tenacidad a la fractura interlaminar en modo I y II

La detección y monitorización del crecimiento de delaminaciones en materiales compuestos es fundamental debido a que en la mayoría de los casos en los que aparecen, tal y como se introdujo en el *Capítulo 1*, son internas y no se pueden detectar visualmente. Por este motivo, se realizan estudios del comportamiento electromecánico de los materiales compuestos multiescalares ante el avance de las mismas a través de ensayos de tenacidad a la fractura interlaminar en modo I y modo II.

En primer lugar se muestra la monitorización de uno de los ensayos llevados a cabo para la caracterización del comportamiento del sensor desarrollado frente al



crecimiento de delaminaciones en modo I (Figura 4.16). En ella se representa la variación de la resistencia normalizada y la curva fuerza – desplazamiento junto con el esquema de los canales colocados a una distancia de 5, 15, 25 y 35 mm respecto del final del inserto.

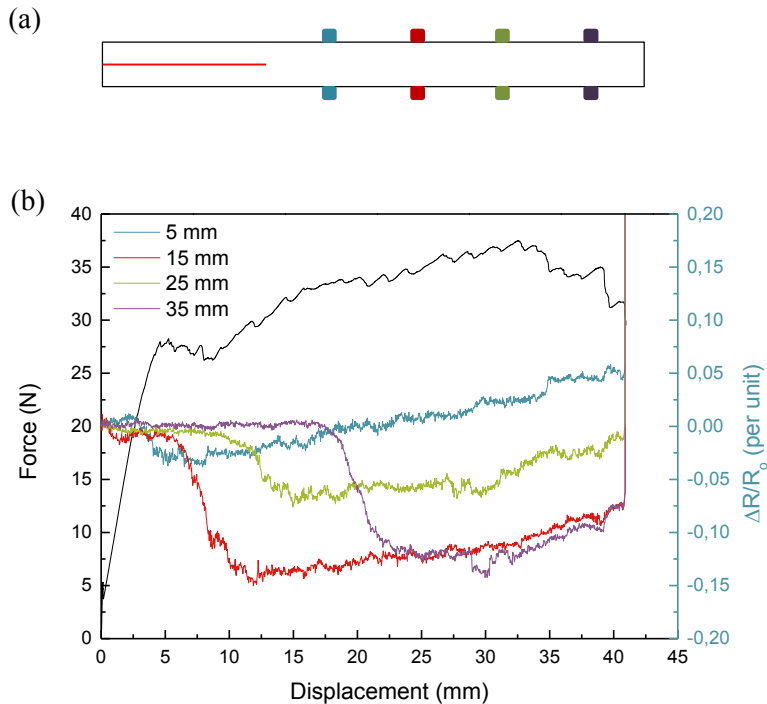


Figura 4.16. (a) Esquema del ensayo y (b) respuesta eléctrica y curva fuerza-desplazamiento de un ensayo de tenacidad a la fractura interlaminar en modo I.

Se distinguen tres regiones para cada uno de los canales monitorizados: en la primera región (I), la resistencia eléctrica normalizada permanece constante; en la segunda (II), se produce una reducción de la misma; y la última región (III) se corresponde con un aumento progresivo de la resistencia eléctrica. Estas zonas se pueden relacionar con tres fenómenos que ocurren durante el ensayo. La región I se corresponde con la zona en la que la delaminación no es detectable por el canal de



medida ya que no se produce ningún cambio apreciable en la resistencia eléctrica. Esto significa que delaminaciones producidas se encuentran a una distancia mayor que la mínima a la que el sensor tiene capacidad de detección. Además, los canales más próximos al final del inserto son los primeros en detectar el comienzo de la delaminación.

Existe un punto, para todos los canales, a partir del cual se define la región II, en el que la resistencia normalizada comienza a disminuir con una pendiente de $-8 \pm 2 \text{ mm}^{-1}$ respecto del desplazamiento. La disminución de la resistencia eléctrica se debe a la compresión que se origina en la región comprendida entre los contactos que definen el canal de medida antes de producirse la propagación de la delaminación. Dicha compresión provoca que se generen caminos conductores a lo largo del espesor y se produzca una reducción de la resistencia eléctrica.

Por último, el inicio de la región III se corresponde con un nuevo cambio de tendencia, donde la resistencia eléctrica normalizada aumenta con una pendiente de $(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$. También se observan saltos en la curva eléctrica que se corresponden con los saltos de la curva mecánica relacionados con la propagación de la delaminación. Esta región, junto con la anterior, determinará el espaciado máximo de los canales para la detección, localización y cuantificación de delaminaciones.

Es importante mencionar que la existencia de la región II de compresión permite anticipar la aparición de delaminaciones en modo I de manera que se produce una disminución de la resistencia eléctrica previa a la propagación. Esto posibilitaría la aplicación de medidas correctivas antes de que se produjera el fallo del componente, asegurando de este modo la integridad estructural del mismo.

Tal y como se puede observar en la Figura 4.17, donde se representa la respuesta eléctrica en función del avance de grieta para todos los canales, considerando el cero al final del inserto en contraposición a la norma para facilitar la discusión del comportamiento eléctrico; el inicio de la región II, de compresión, aparece cuando la delaminación se encuentra a $\sim 15 \text{ mm}$ de la línea de contacto eléctrico y se prolonga hasta que la delaminación se encuentra a $\sim 5 \text{ mm}$ de la posición del canal correspondiente, donde comienza a crecer la resistencia eléctrica (región III).

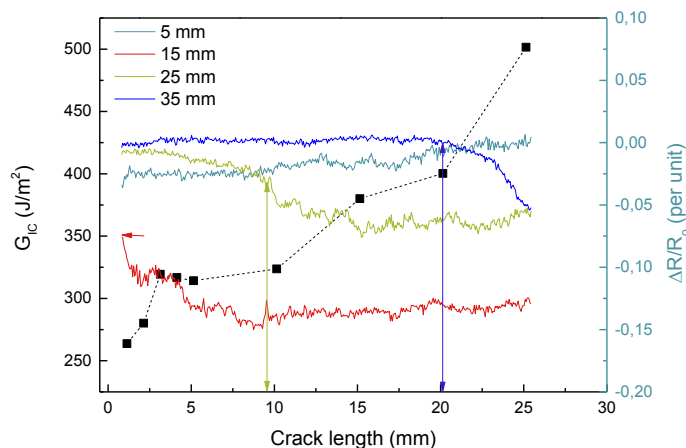


Figura 4.17. Respuesta electromecánica en función del avance de la delaminación en modo I.

Los resultados obtenidos por Zhang y col. [197] muestran una tendencia diferente ya que no obtienen una respuesta similar a la de la región II descrita. En este estudio, se emplea un 2 % en peso de negro de humo como refuerzo de una matriz de resina epoxi en un material multiescalar con fibra de vidrio. A diferencia de los resultados obtenidos en la presente tesis, los autores exponen un aumento exponencial de la resistencia eléctrica en la etapa inicial, que es seguida por la iniciación y propagación de la delaminación dando lugar un comportamiento eléctrico similar al explicado en la región III.

En el ensayo de propagación de fallo en modo I, las secciones en las que se divide el material tras la propagación de la delaminación se separan y esto contribuye al aumento de la resistencia. Sin embargo, en otros modos de fallo, como es el caso del modo II, las superficies permanecen en contacto tras la delaminación por lo que la respuesta eléctrica podría ser diferente a la del modo estudiado hasta el momento.

Con la finalidad de estudiar la influencia de que las superficies de las secciones en las que se divide la probeta de ensayo permanezcan en contacto durante la propagación de la delaminación, se propone llevar a cabo ensayos de tenacidad a la fractura interlaminar en modo II (G_{IIC}).



La Figura 4.18 muestra la monitorización del ensayo en función del avance de la delaminación en este modo. La región de compresión (II) que aparecía en el modo I se pierde en el modo II, aunque Zhao y col. [197] sí obtienen esta tendencia atribuyéndola a la deformación del material. Esto hace que no se puede anticipar el daño hasta que comienza el aumento de la resistencia eléctrica que se da cuando la delaminación se encuentra a 4.7 ± 0.3 mm de la línea definida por los contactos eléctricos. Este punto definiría el comienzo de un comportamiento eléctrico de las mismas características que el registrado en la región III del modo I, donde la resistencia eléctrica aumenta progresivamente con el avance de la delaminación.

Un fenómeno destacable en este ensayo es que la sensibilidad en la denominada región III es superior a pesar de permanecer las superficies en contacto. En cambio, las secciones en que la delaminación segmenta la probeta se desplazan una con respecto a la otra y es este fenómeno el que podría ser responsable del incremento de la sensibilidad.

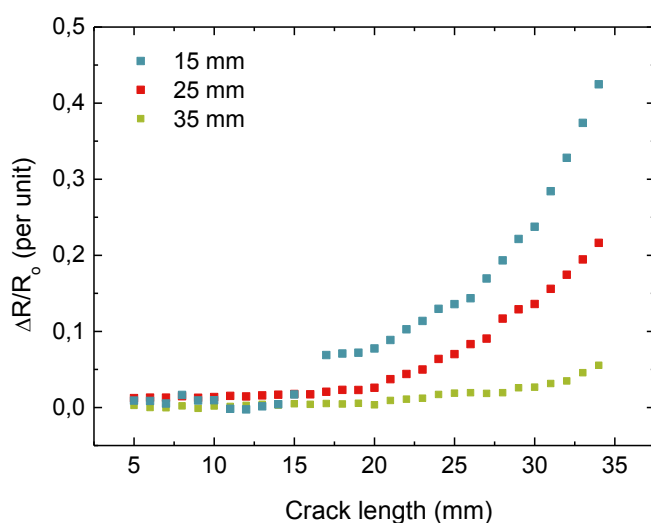
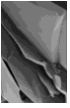


Figura 4.18. Respuesta electromecánica en función del avance de la delaminación en modo II.



4.2.5. Monitorización de daño fuera del plano del tejido

Caracterizado el comportamiento eléctrico del sensor ante la aparición y propagación de delaminaciones, en este apartado se analiza la respuesta del material ante discontinuidades perpendiculares al plano del laminado, es decir, a lo largo del espesor. Para ello, se realiza un corte transversal progresivo y se toman medidas discretas de la resistencia eléctrica por tramos desde uno de los extremos del laminado hacia el interior, lo que permite monitorizar la influencia del avance del mismo mediante la medida de diferentes canales, perpendiculares a la dirección de avance.

La Figura 4.19 muestra la respuesta eléctrica del auto-sensor ante el avance de una línea de corte de 3.5 mm de anchura. Se monitorizan 4 canales, cuyo esquema se incluye en la misma figura, de manera que se mantiene un canal de referencia.

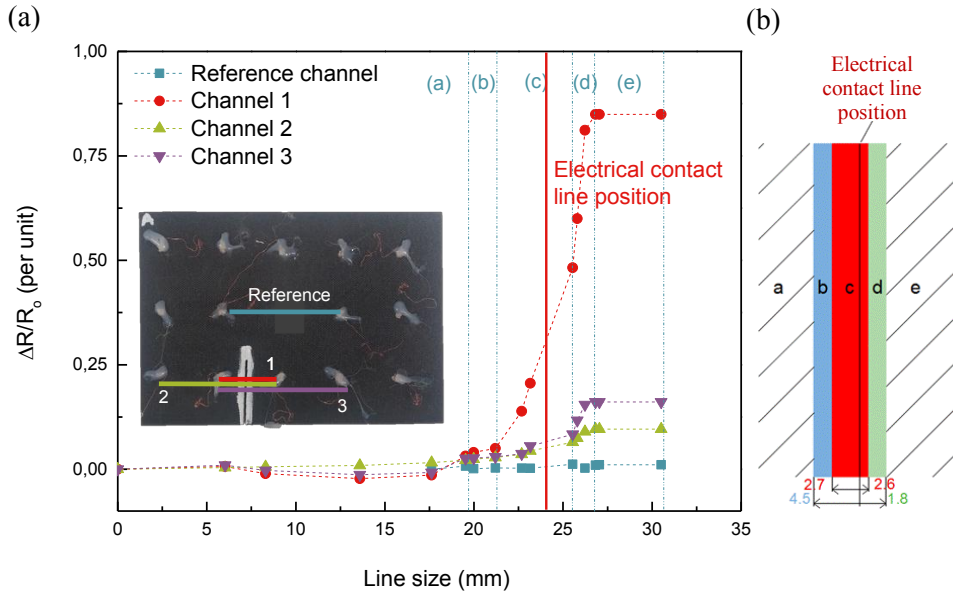


Figura 4.19. (a) Monitorización de la longitud de una línea de corte de 3.5 mm de anchura y (b) esquema de las regiones según el comportamiento eléctrico.



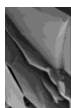
Se distinguen 5 regiones (a) – (e) según el comportamiento eléctrico del material provocado por el daño introducido. En la región (a) la resistencia eléctrica permanece constante, de forma que el daño no es detectable por el sensor. Esto significa que existe un tamaño de corte mínimo, o distancia mínima a la posición de los contactos por debajo de los cuales no se revela el corte a través de la medida de la resistencia eléctrica.

El corte es detectable cuando éste se localiza a una distancia de 4.5 mm de los canales monitorizados y este umbral de detección define el comienzo de la región (b). La región (b) se extiende hasta que el defecto se sitúa a una distancia de 2.7 mm de la línea que une los puntos de contacto que definen los canales de medida. En esta región, la variación de la resistencia eléctrica es mínima comparada con la que se produce en las siguientes regiones.

La distancia de 2.7 mm define el comienzo de la región (c), donde la respuesta eléctrica del sensor muestra una tendencia lineal con una pendiente de $1.2 \cdot 10^{-1}$, $9.7 \cdot 10^{-3}$ y $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$ para los canales 1, 2 y 3, respectivamente. El canal de referencia se sitúa a una distancia de 30 mm del resto de canales y es por ello que no siente el defecto, ya que se encuentra a una distancia superior a la distancia mínima de detección. La pendiente, en todos los canales, se mantiene constante hasta superar la línea de contactos, incluida en la gráfica, una distancia de 1.8 mm.

De los resultados obtenidos, se puede extraer que la sensibilidad de los canales 2 y 3 es dos órdenes de magnitud inferior. Este hecho radica en la distancia entre puntos de contacto, que se duplica en estos canales con respecto al canal de medida 1. Por lo tanto, dependiendo del daño que se requiera localizar y lo crítica que sea su detección, se diseñará la red de contactos necesaria para cada componente.

La siguiente región (d) se corresponde con la zona de máxima sensibilidad del sensor, donde la pendiente aumenta a $4.8 \cdot 10^{-1}$, $3.7 \cdot 10^{-2}$ y $1.4 \cdot 10^{-1} \text{ mm}^{-1}$ en los canales 1, 2 y 3, respectivamente. Esta región comprende el rango de 1.8 a 2.6 mm, tomando como cero la posición de los contactos. La conclusión que se obtiene de estos resultados es que la sensibilidad del sensor aumenta considerablemente al interrumpir la línea de los contactos eléctricos. Con un diseño adecuado, este fenómeno podría ser utilizado para la detección de tamaños críticos de grietas en componentes estructurales como un sensor que permita la aceptación o el rechazo de la integridad estructural de un componente.



Por último, se produce la saturación de la señal eléctrica, región (e). Esto supone que, una vez superada una distancia de 2.6 mm a la línea de contactos, el sensor no es sensible al defecto.

Los resultados obtenidos en este ensayo permiten afirmar que, con una configuración de contactos eléctricos como los ya implementados por otros autores para la caracterización de este tipo de materiales, sería posible la obtención de un mapa de daño de los componentes [201]. Esto permitiría la detección, localización y cuantificación del daño sin necesidad de realizar ensayos no destructivos que generalmente se realizan cuando el dispositivo se encuentra fuera de servicio. Viets y col. [202] implementan esta tecnología en materiales compuestos multiescalares en los que se emplean CNT como refuerzo de la matriz para crear la red eléctrica que permite la monitorización del daño.

4.3. Propiedades mecánicas

El material compuesto multiescalar desarrollado como auto-sensor ha demostrado tener una elevada sensibilidad en comparación con otros sistemas estudiados en los últimos años. Sin embargo, es importante mencionar que, a pesar de que la capacidad como sensor haya sido verificada y caracterizada, el cumplimiento de determinados requerimientos en cuanto a sus propiedades mecánicas es fundamental. Para que el sensor sea aplicable industrialmente, las propiedades mecánicas han de mantenerse o no deben experimentar una merma significativa. La resistencia mecánica y tenacidad, así como otras propiedades, deben ser superiores a los mínimos exigidos según la aplicación. Por esta razón, se lleva a cabo un análisis de las propiedades mecánicas de los materiales objeto de estudio, que se obtienen a partir de los ensayos de monitorización que se han realizado bajo norma: flexión, ILSS y tenacidad a la fractura interlaminar en modo I.

En primer lugar, se caracterizan las propiedades mecánicas a flexión (*Anexo I*, Figura I.6.a). La Figura 4.20.a muestra los resultados calculados a partir de las curvas obtenidas en los ensayos, comparados con el material compuesto de referencia sin GNP incorporadas en la matriz. Se observa una disminución de la resistencia mecánica, así como de la deformación máxima a rotura y del módulo de elasticidad. Los valores de resistencia mecánica, deformación máxima a rotura y módulo de



elasticidad del material multiescalar son 551 ± 86 MPa, 0.022 ± 0.001 mm/mm y 30 ± 1 MPa, respectivamente. Se detecta, en los tres casos, una reducción, que en el caso de la resistencia mecánica supone un 23 %. Wang y col. [203] atribuyen la disminución de la resistencia mecánica y la deformación máxima a rotura a una interacción de carácter más débil entre la fibra de vidrio y la matriz polimérica fruto de las GNP incorporadas a la matriz. Otro de los factores que podrían estar afectando a las propiedades mecánicas es la acumulación de GNP por el fenómeno de filtrado en el eje 3 descrito en el apartado 4.1, dado que las regiones con concentraciones elevadas se podrían considerar aglomerados y, por consiguiente, actúan como concentradores de tensiones [204,205].

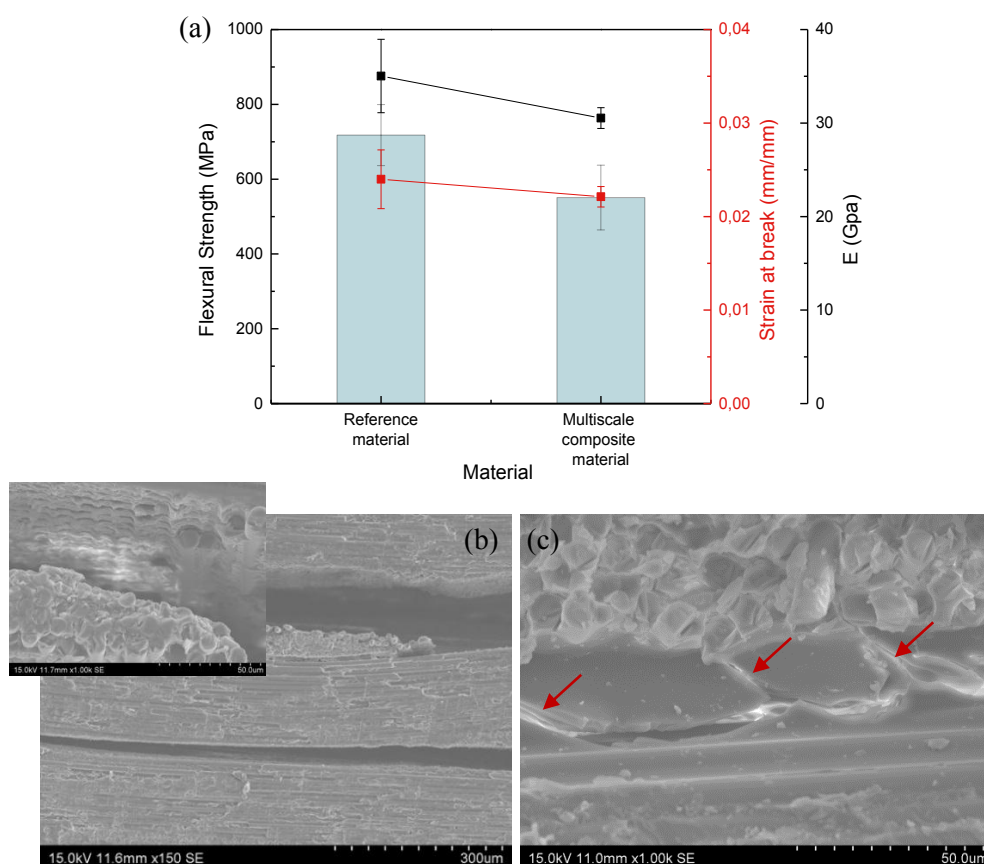
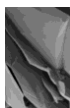


Figura 4.20. (a) Propiedades mecánicas a flexión del material compuesto y el multiescalar y superficies de fractura de (b) material multiescalar y (c) sin nanorrefuerzo.



Si se observa la región donde se produce el fallo (Figura 4.20.b), las grietas y/o delaminaciones aparecen en las zonas ricas en GNP orientadas en paralelo a la dirección de la fibra mientras que no se detectan grietas interlaminares en la matriz, a diferencia de lo que ocurre en el caso de la matriz sin nanorrefuerzo (Figura 4.20.c). Este hecho implica que la reducción de las propiedades esté principalmente causada por la falta de interacción de la matriz nanorreforzada con la fibra de vidrio. Una de las soluciones que proponen Zeng y col. [206] a la baja interacción de la fibra con la matriz nanorreforzada, en este caso con CNT, es la disposición de un recubrimiento de los nanotubos con una superficie de SiO_2 , de forma que se obtiene un refuerzo híbrido: los CNT dotan al material de conductividad eléctrica mientras que la superficie de SiO_2 promueve una mejora de las propiedades mecánicas.

En cuanto a los resultados del ensayo a cortadura interlaminar (*Anexo I*, Figura I.6.b), la resistencia a cortadura interlaminar (ILSS) se reduce un 22.2 % respecto al material de referencia tal y como se puede comprobar en la Figura 4.21.a. Este resultado está en contradicción con el publicado por Shen y col. [207], quienes consiguen una mejora de la ILSS del 31.7 % a temperatura ambiente y del 32.1 % en ensayos criogénicos. Para estos ensayos emplean como refuerzo de la matriz nanopartículas de óxido de grafeno en lugar de GNP funcionalizadas en una concentración del 0.3 %, contenido considerablemente inferior al empleado en este caso. Una de las causas que se proponen para justificar la diferencia del efecto en las propiedades mecánicas entre ambos refuerzos es una mayor interacción del óxido de grafeno con la superficie de la fibra de vidrio. Böger y col. [195] consiguen un ligero aumento, alrededor de un 10 %, de la resistencia a cortadura interlaminar con la adición de nanotubos de carbono y negro de humo a una matriz de resina epoxi en un material compuesto multiescalar de fibra de vidrio.

En el caso de la tenacidad a la fractura interlaminar en modo I (*Anexo I*, Figura I.6.c), representada en la Figura 4.21.b, la energía necesaria para la propagación de la delaminación se mantiene constante, sin experimentar una mejora aparente con la adición de las GNP funcionalizadas a la matriz.

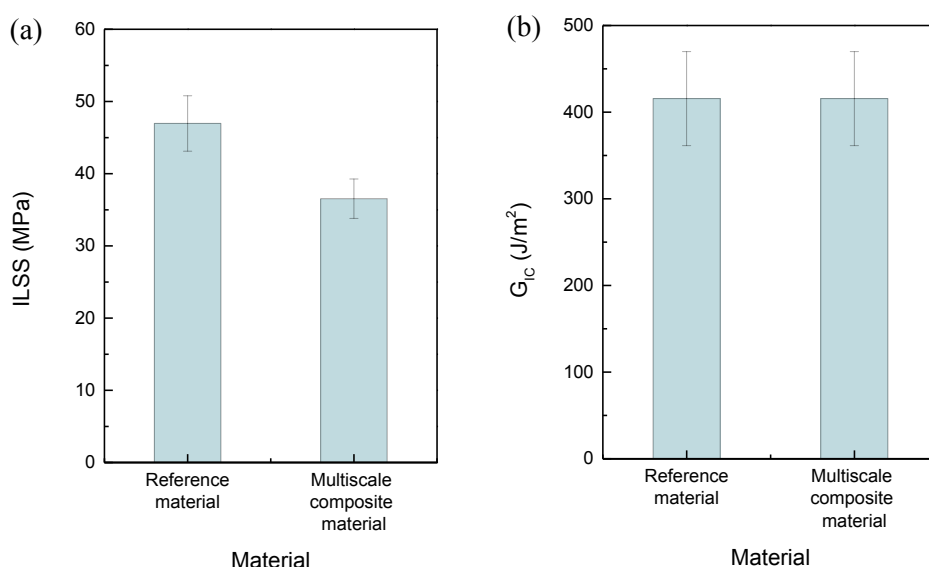
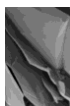


Figura 4.21. (a) Resistencia a cortadura interlaminar y (b) tenacidad a la fractura interlaminar en modo I.

Al analizar la superficie de fractura del ensayo de G_{IC} (Figura 4.22), en ambos casos, la fibra de vidrio presenta una superficie lisa sin restos de matriz adheridos a la superficie lo que apoya la falta de interacción entre las mismas. Ahmadi y col. [208], en cambio, publican considerables aumentos de G_{IC} y G_{IIC} en un material compuesto de características similares.

En ensayos de compresión después de impacto, en materiales compuestos de fibra de carbono con matriz epoxi reforzada con 0.3 y 0.5 % en peso de óxido de grafeno reducido térmicamente que han sido fabricados mediante preimpregnados, Mannov y col. [209] demuestran que el área dañada se reduce con la adición de grafeno de manera que se confirma un aumento en la tenacidad del laminado. Con la adición de nanofibras de carbono a la matriz de poliéster en materiales compuestos de fibra de vidrio, Sadeghian y col. [210] logran una mejora de la tenacidad de alrededor del 100 % al añadir un contenido del 1 % en peso.

Fruto de la variabilidad de resultados en las propiedades mecánicas publicados por diferentes autores, se puede concluir que éstas son dependientes del



nanorrefuerzo empleado, la matriz polimérica y el tipo de fibra, así como de los procesos de fabricación empleados. En la revisión que realizan Lubineau y col. [211] acerca de las estrategias para la mejora de las propiedades que degradan los materiales compuestos laminados se deriva el mismo concepto: la incorporación de nanorrefuerzo a los materiales compuestos no lleva asociada una mejora sistemática de las propiedades mecánicas.

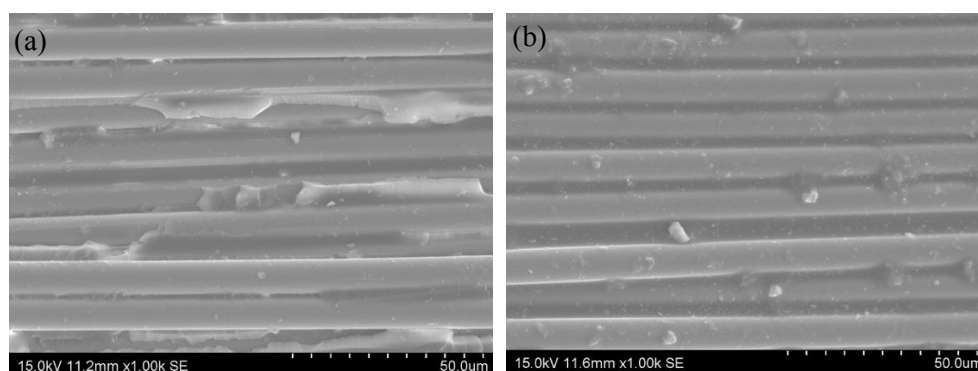


Figura 4.22. Superficie de fractura del ensayo tenacidad a fractura interlaminar en modo I: (a) matriz sin refuerzo y (b) matriz reforzada con GNP funcionalizadas con grupos NH_2 .

4.4. Recubrimiento del tejido con ensimaje cargado con GNP como vía alternativa de sistema de auto-monitorización.

La segunda vía que se propone para conseguir materiales compuestos que actúen como auto - sensores de deformaciones y daño estructural es la disposición de un recubrimiento sobre la fibra del material compuesto. Para ello se emplea un ensimaje dopado con nanopartículas de grafeno. Aunque en el *Capítulo 3* se ha demostrado que las propiedades mecánicas del material cuando se refuerza con GNP tipo M25 sufren un detrimento frente a la mejora obtenida con partículas funcionalizadas con grupos NH_2 , en el sistema objeto de estudio en el presente capítulo se vuelven a analizar ambos tipos. Rodríguez y col. [212] consiguen aumentar un 10 % la



resistencia a cortadura interlaminar en materiales compuestos con fibra recubierta con nanofibras funcionalizadas con grupos amino por un aumento de la resistencia interfacial fibra-matriz confirmado también por otros autores como Yu y col. [134].

En primer lugar, se estudia el tiempo necesario que debe mantenerse la sonicación para optimizar la dispersión de las nanopartículas en el ensimaje con objeto de conseguir una distribución homogénea sobre la fibra, para ello se utilizan las mismas condiciones experimentales de amplitud (50 %) y periodo (0.5 s) del ciclo de sonicación que en la dispersión de las GNP en la matriz de resina epoxi. La Figura 4.23 muestra imágenes de SEM del recubrimiento de GNP obtenido empleando distintos tiempos de sonicación: 15, 30 y 45 minutos. Se puede observar la presencia de aglomerados en los tejidos correspondientes a los tiempos de 15 (Figura 4.23.a) y 30 minutos (Figura 4.23.b), produciéndose una mejor dispersión de los aglomerados al aplicar ultrasonidos durante un tiempo mayor. El aumento del tiempo de sonicación hasta 45 minutos (Figura 4.23.c) permite la consecución de una distribución homogénea del nanorrefuerzo formando un recubrimiento uniforme sobre el tejido.

Una vez optimizado el proceso de dispersión de las partículas en el ensimaje, se estudian los tejidos con los dos tipos de nanorrefuerzos propuestos, analizando en primer lugar la morfología del recubrimiento y, en segundo lugar, las propiedades eléctricas que se obtienen en cada caso.

La Figura 4.24 muestra la morfología del recubrimiento resultante tras el secado del tejido para ambos tipos de partículas. Se puede observar que las GNP tipo M25, debido a la baja interacción con el ensimaje, tienden a localizarse entre las fibras del tejido dejando la mayor parte de la superficie de las mismas con una apariencia lisa (Figura 4.24.b). Únicamente en regiones localizadas, tal y como se muestra en la Figura 4.24.c, las nanopartículas se encuentran sobre la fibra. Sin embargo, cuando la carga del ensimaje está constituida por nanopartículas funcionalizadas con grupos NH_2 , sucede el fenómeno contrario. La Figura 4.24.d muestra cómo la mayor parte de la superficie de las fibras individuales se encuentra cubierta por partículas de grafeno aunque, a mayores aumentos (Figura 4.24.e), se encuentran fibras sin aparente recubrimiento superficial y concentraciones elevadas de partículas depositadas entre fibras.

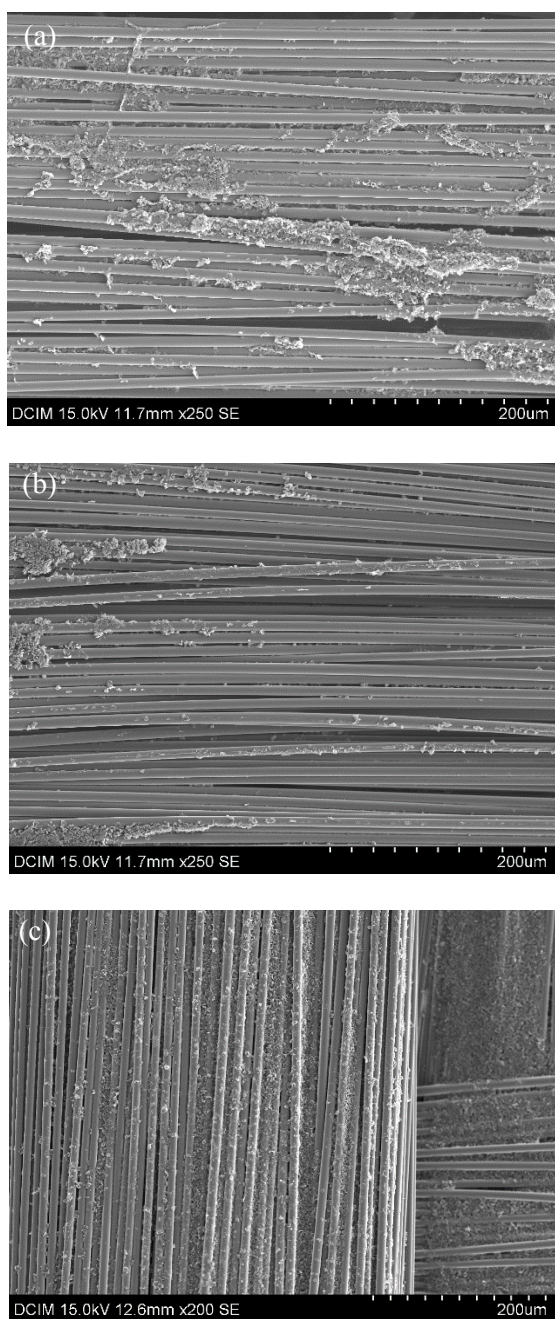
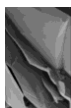


Figura 4.23. Microscopía SEM del recubrimiento de GNP funcionalizadas sobre la fibra aplicando sonicación en la etapa de dispersión durante: (a) 15, (b) 30 y (c) 45 minutos.

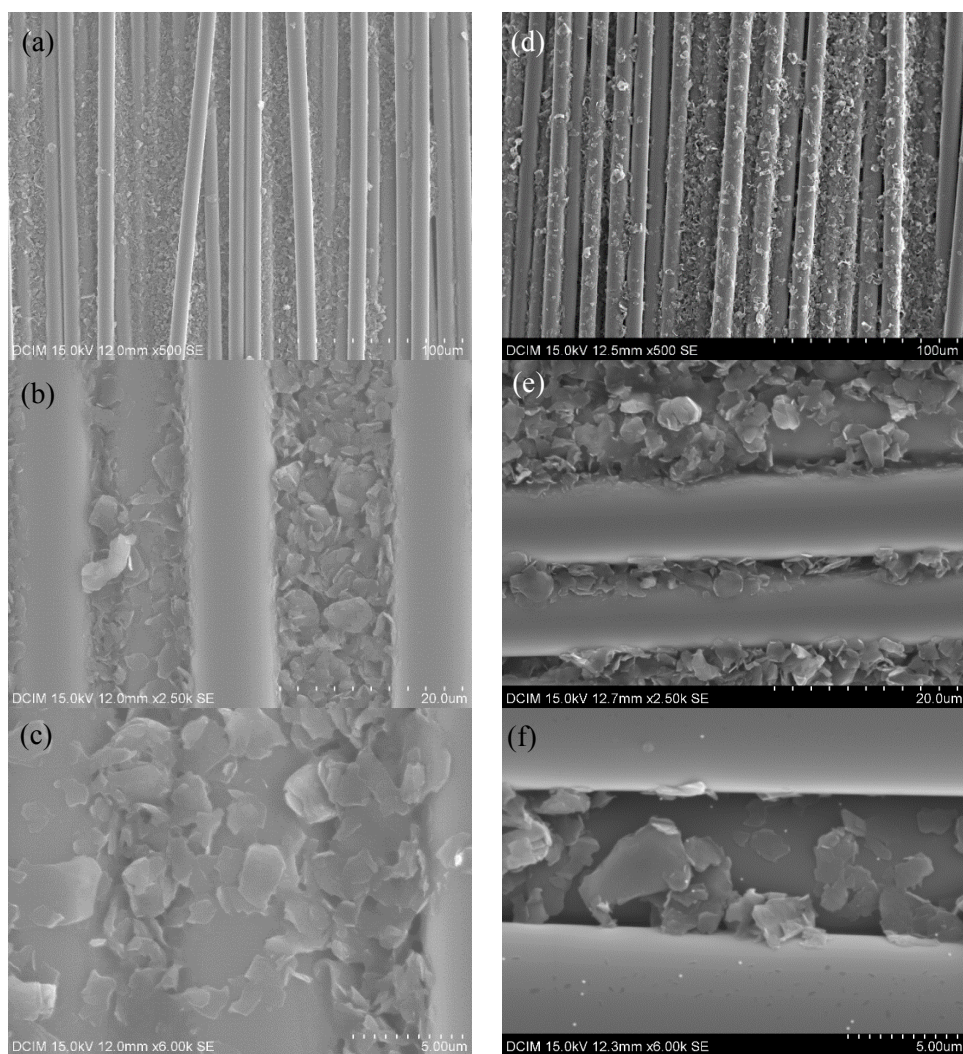
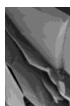


Figura 4.24. Micrografías SEM de la morfología del recubrimiento de GNP (a, b, c) M25 y (d, e, f) funcionalizadas con grupos NH_2 sobre la fibra de vidrio.

A pesar de la presencia de regiones localizadas en las que no se encuentran GNP, no se aprecia la formación de agregados, hecho que contrasta con los resultados obtenidos por Molina y col. [213] para recubrimientos de fibra con óxido de grafeno.



Capítulo 4

La concentración de GNP entre fibras es un factor importante a tener en cuenta para el proceso de fabricación del material compuesto ya que, dicha acumulación, puede dificultar el proceso posterior de infiltración dando lugar a materiales porosos e imposibilitando su implementación a escala industrial.

Una característica común a ambos tipos de nanorrefuerzo es la disposición de los mismos sobre las fibras de vidrio. Las partículas 2D tienden a colocarse paralelas a la fibra acomodándose sobre la superficie de las mismas (Figura 4.25) presentando, por tanto, una orientación preferencial. Este efecto provocaría que el aumento de conductividad eléctrica que se produce en el material multiescalar sea mayor en el plano (12) del tejido en lugar de en el espesor (3) de la placa resultante, como se demostrará en secciones posteriores. De nuevo la morfología del recubrimiento difiere de aquélla obtenida para los recubrimientos de fibra de óxido de grafeno previamente mencionados [213], ya que éstos no se adaptan a la superficie. En contraposición, Chen y col. [214] consiguen que las nanopartículas de óxido de grafeno se adapten a la superficie de la fibra haciendo una funcionalización superficial de la misma.

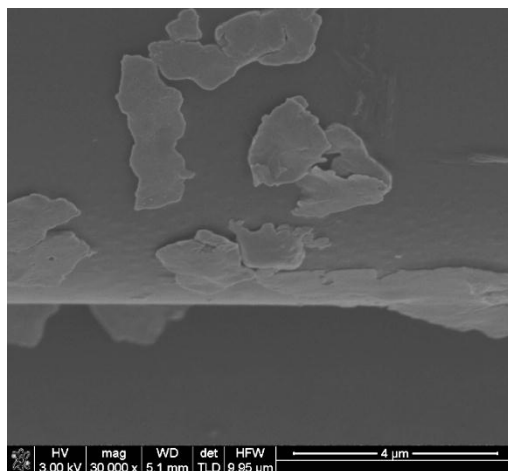


Figura 4.25. Micrografía FEGSEM de la adaptación de GNP funcionalizadas a la superficie de la fibra de vidrio.

La Figura 4.26 muestra los resultados de conductividad eléctrica obtenidos para los tejidos recubiertos con un ensimaje cargado con un 5 % de GNP. El recubrimiento de GNP hace que el tejido sea conductor, frente al carácter aislante de la fibra de vidrio, alcanzando valores de $(9 \pm 7) \cdot 10^{-5}$ y $(5 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ S/m para GNP tipo M25 y



GNP – NH₂, respectivamente, lo que indica que la morfología de los recubrimientos obtenidos tiene una fuerte influencia en la conductividad eléctrica del tejido. Debido a la mejor interacción de las partículas GNP – NH₂, el valor de la conductividad eléctrica es tres órdenes de magnitud superior a pesar de presentar un umbral de percolación muy superior en matrices reforzadas. Ello se debe a la morfología del recubrimiento ya que las partículas no sólo se disponen entre fibras sino que quedan adheridas a la superficie de las mismas.

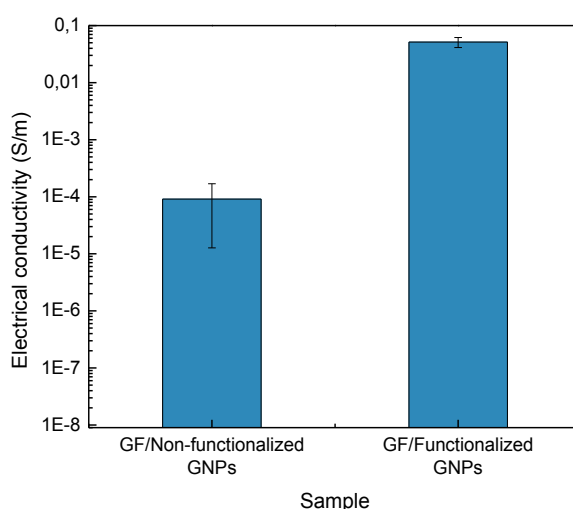
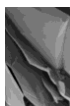


Figura 4.26. Conductividad eléctrica del tejido de fibra de vidrio con recubrimiento de GNP tipo M25 y funcionalizadas con grupos NH₂.

La Tabla 4.4 contiene algunos valores de conductividad eléctrica en tejidos de fibras con recubrimientos de materiales conductores y se observa que la conductividad de las fibras obtenidas con el recubrimiento de GNP funcionalizadas es aproximadamente 4 órdenes de magnitud superior que la registrada para algunos tejidos recubiertos con CNT.

Las fibras con recubrimientos constituidos por nanopartículas de carbono no sólo se emplean para conseguir una mayor conductividad eléctrica que le confiere la capacidad sensorial, ya que también pueden provocar un aumento de las propiedades térmicas y mecánicas. La fibra de poliimida que Yin y col. [215] caracterizan, sobre



la que incorporan MWCNT funcionalizados, logra aumentar la temperatura de transición vítrea 16 °C y reducir el coeficiente de expansión térmica un 30 %. Con el empleo de GNP funcionalizadas en un contenido del 0.8 % en peso, Dong y col. [216] obtienen fibras de alta resistencia, con una mejora del 212 % en la resistencia mecánica.

Tabla 4.4. Conductividad eléctrica de fibras con recubrimientos conductores.

Material	Fibre	Coating	%	Electrical conductivity (S/m)	Ref.
Polypyrrole/viscose fibre (PPy/VCF)	VCF	PPy	0.15 mol/l	526	[217]
Mango Fibras/Protonated polyaniline	Mango Fibras	Protonated polyaniline	-	$3.66 \cdot 10^{-2}$	[218]
PAN/MWCNT	PAN	MWCNTs	10 wt%	$\sim 10^{-5}$	[219]

Gracias a la red eléctrica que se forma en el tejido por el recubrimiento de GNP, se introduce la capacidad de monitorización y para estudiar el comportamiento como sensor del tejido reforzado aislado, se realizan ensayos con bandas de tejido de 10 mm de espesor a tracción y flexión. La Figura 4.27.a muestra una gráfica representativa de los ensayos a tracción llevados a cabo. La capacidad como sensor de deformaciones del tejido se demuestra, consiguiendo variaciones en la resistencia normalizada superiores a aquéllas obtenidas en los nanocomposites estudiados, alcanzando factores de galga de hasta ~ 3000 para deformaciones de 0.015 mm/mm.

Al producirse daño visual en la banda de tejido, que se corresponde con variaciones en la curva fuerza - tiempo, la resistencia eléctrica normalizada aumenta de forma considerable debido a la pérdida parcial de contacto entre GNP en la red hasta que se produce la pérdida de conductividad eléctrica asociada al fallo de la misma.

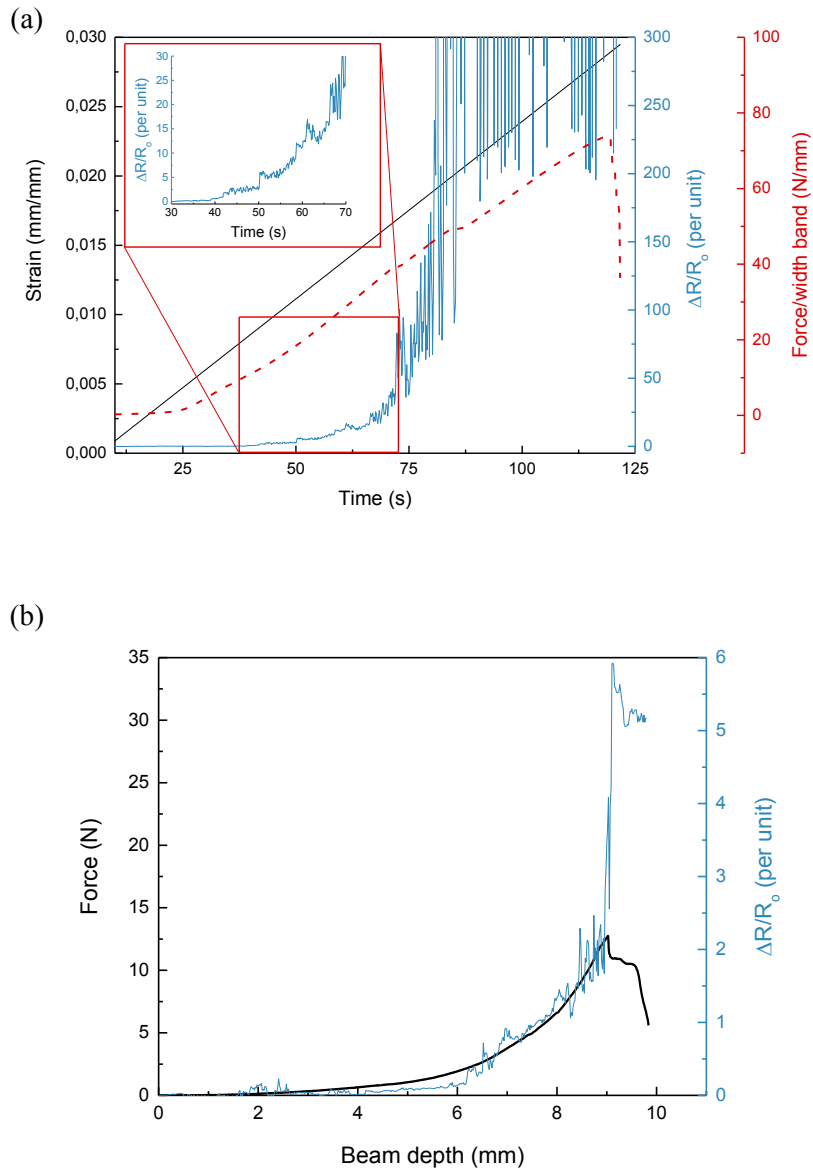
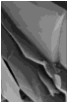


Figura 4.27. Ensayos (a) a tracción y (b) a flexión monitorizados de una banda de tejido de fibra de vidrio con recubrimiento de GNP de 10 mm de anchura.



Dicha sensibilidad es menor para los ensayos realizados a flexión, donde la variación de la resistencia normalizada alcanza un valor de 2 para flechas de 9 mm, tal y como se puede extraer de la gráfica de la Figura 4.27.b. Este comportamiento se debe a que no sólo contribuye a la resistencia eléctrica la separación de las partículas sino también el acercamiento de las mismas por la configuración del ensayo comentado, tanto en la monitorización de materiales nanocompuestos como multiescalares [220].

Uno de los efectos importantes que se produce en la red de GNP que forma el recubrimiento del tejido es que la rotura de fibras provoca un aumento abrupto finito de la resistencia normalizada, lo que permitiría la semi-cuantificación del fallo asociado a la rotura de tejido en materiales compuestos multiescalares. Ren y col. [221] han caracterizado el comportamiento electromecánico en ensayos de fragmentación de fibra de vidrio recubierta con bosques de CNT con una resistividad eléctrica de $\sim 10^{-5} \Omega\text{m}$, obteniendo un factor de galga entre 0.09 y 0.20 para valores de deformación a tracción del 6 %. A este tipo de material en el que el núcleo está constituido por una fibra estructural con un recubrimiento de CNT se les conoce como “*fuzzy fiber*”.

Basados en el artículo publicado por Amjadi y col. [86] se realizan ensayos orientados a la aplicación de los tejidos conductores como tejidos inteligentes en aplicaciones biomecánicas. Estos ensayos consisten en la monitorización de los movimientos de los dedos de una mano mediante la disposición de bandas de tejido. Las bandas se localizan en el interior de la mano y la secuencia de movimiento se define en la Figura 4.28. La primera secuencia de movimiento se corresponde con la flexión de los dedos pulgar, índice, corazón y anular independientemente. En segundo lugar, se realiza la flexión de los cuatro dedos de forma simultánea. Por último, se realiza la primera secuencia con movimientos más cortos y de menor magnitud seguida del inverso, es decir: anular, corazón, índice y pulgar.

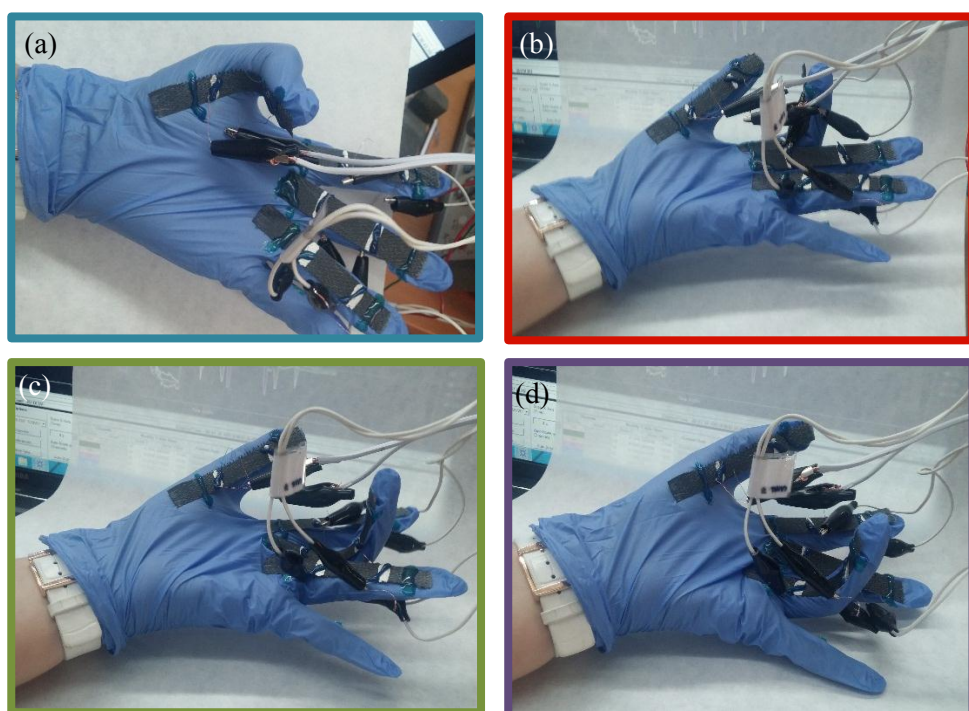
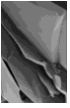


Figura 4.28. Secuencia inicial de movimiento en la monitorización biomecánica: flexión de dedo (a) pulgar, (b) índice, (c) corazón y (d) anular.

La respuesta eléctrica registrada durante las secuencias definidas se muestra en la Figura 4.29. La banda acoplada a cada dedo se define con un color diferente para facilitar la interpretación. Se puede comprobar que la flexión de cada dedo lleva asociado un incremento negativo en la resistencia eléctrica normalizada, debido a que los contactos eléctricos se localizan en la superficie sometida a compresión. Además, se detecta la dificultad de mantener el dedo anular estirado de manera simultánea a la flexión del resto.

Cuando se doblan todos los dedos, en el tramo marcado con un cuadro negro, la resistencia normalizada disminuye de forma simultánea en todos los casos. Se puede observar que la capacidad de deformación de los dedos corazón y anular es superior a la del índice y del pulgar asociada a una mayor caída de resistencia.



Capítulo 4

La última secuencia de movimientos se realiza con la finalidad de comprobar si la respuesta y la recuperación del sensor son instantáneas. Por esta razón los movimientos que se realizan son cortos en tiempo y recorrido. A partir de la señal eléctrica registrada se demuestra que tanto la respuesta al estímulo como su recuperación es instantánea por lo que el sensor podría emplearse para detectar acciones de corta duración.

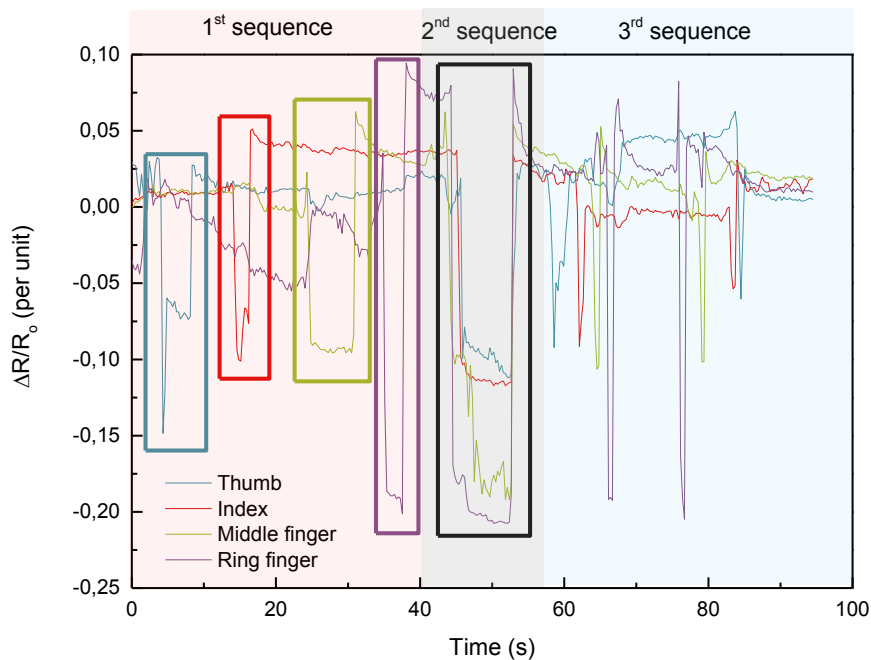
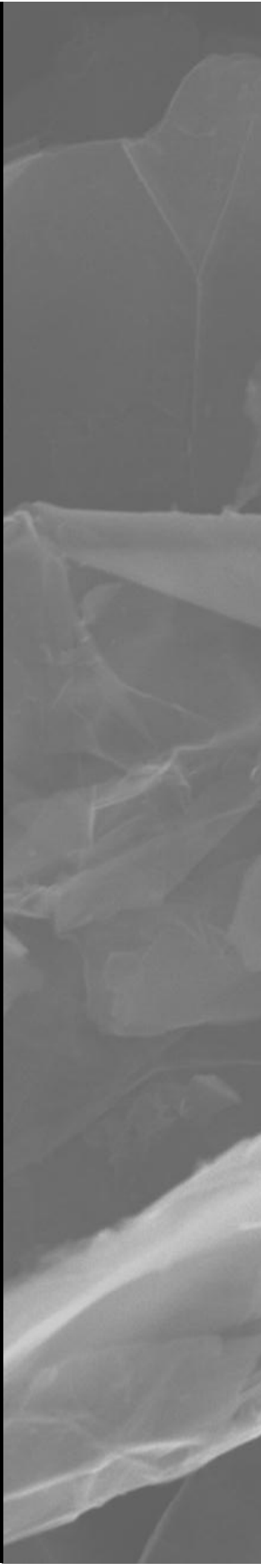


Figura 4.29. Monitorización del movimiento de los dedos de una mano.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES





CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES

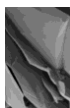
A partir de los resultados obtenidos y la discusión llevados a cabo en la presente tesis, se pueden concluir las afirmaciones que se enumeran a continuación.

5.1. Dispersión de las GNP en la matriz polimérica

- i. La aplicación de esfuerzos de cizalla aplicados en el proceso de dispersión de calandra provoca la exfoliación parcial y la extensión de las GNP.
- ii. La aplicación de los ciclos de calandra, propuestos tras la sonicación en la etapa de dispersión de las nanopartículas, permite disminuir el contenido al que se produce la percolación eléctrica de un 8 a un 2 % en peso y aumentar la conductividad eléctrica del material nanocompuesto en dos órdenes de magnitud para un mismo contenido, superior al de percolación.
- iii. En nanocompuestos reforzados con GNP pueden aparecer fenómenos de decantación que provocan un gradiente de concentración de partículas a lo largo del espesor de placas. Este efecto se puede evitar con el empleo de GNP con espesor inferior a 10 nm.

5.2. Monitorización de deformaciones en materiales nanocompuestos

- i. Los sensores de deformaciones cuyo contenido de nanorrefuerzo se corresponde con el umbral de percolación muestran una mayor sensibilidad



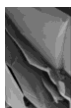
- en todas las configuraciones de carga debido a una mayor susceptibilidad de la red eléctrica.
- ii. El mecanismo dominante en contenidos de GNP próximos al de percolación eléctrica es la modificación de la resistencia por efecto túnel debida a variaciones en la distancia entre partículas. Este mecanismo da lugar a una tendencia exponencial de la señal eléctrica en función de la deformación.
 - iii. El aumento del contenido de GNP causa una disminución de la sensibilidad de los sensores ya que una mayor concentración de partículas provoca que la red eléctrica sea menos susceptible a modificaciones. Además, la tendencia de la resistencia eléctrica normalizada en función de la deformación tiene un carácter exponencial suavizado fruto de una mayor contribución de la conductividad eléctrica por contacto entre nanopartículas.
 - iv. Ante esfuerzos uniaxiales de tracción, la deformación del material provoca el distanciamiento de las GNP, lo que conlleva un aumento de la resistencia eléctrica del nanocompuesto. En contraste, cuando se somete a esfuerzos de compresión, se distinguen dos regiones con distinta respuesta eléctrica. Deformaciones inferiores a ~ 0.046 mm/mm en el caso de las GNP tipo M25 y a ~ 0.072 mm/mm en las GNP funcionalizadas con grupos NH_2 causan una disminución de la resistencia eléctrica por la creación de nuevos caminos conductores que contribuyen a la conductividad eléctrica del material. La superación de dicho umbral de deformación, lleva consigo un aumento de la resistencia eléctrica normalizada, asociada a la formación de microcavidades en las vecindades de las GNP.
 - v. El umbral de deformación en compresión es superior en las GNP funcionalizadas debido a una mejor intercara matriz-refuerzo que retrasa la aparición de las microgrietas en las vecindades de las GNP.
 - vi. Las deformaciones provocadas por esfuerzos de flexión inducen un comportamiento eléctrico en el que intervienen tanto los fenómenos que se observan en tracción como los determinados en compresión, de manera que el valor de la sensibilidad es dependiente de la superficie sobre la que se localizan los contactos.
 - vii. El comportamiento eléctrico del sensor ante deformaciones es reversible a lo largo de 50 ciclos y es independiente del tiempo de aplicación de la carga o deformación. Sin embargo, éste es dependiente de la velocidad de deformación por la efectividad de la transferencia de carga matriz-refuerzo.
 - viii. En el caso particular de deformaciones provocadas por compresión, a pesar de la reversibilidad del sensor, se produce cierta histéresis en el



comportamiento eléctrico del material debido a los fenómenos que ocurren durante la carga y la descarga del material difieren.

5.3. Propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas en materiales nanocompuestos

- i. El empleo de nanopartículas con un mayor tamaño lateral medio permite conseguir umbrales de percolación inferiores y mayores conductividades eléctricas debido al carácter bidimensional de las mismas.
- ii. La resistencia mecánica de los materiales nanocompuestos cuyo refuerzo está constituido por GNP sin funcionalizar experimenta una caída con el contenido del mismo debido a una débil intercara matriz-refuerzo provocada por la baja tensión superficial del grafeno. Esto hace que su empleo como sensor quede restringida a la aplicación como recubrimiento superficial.
- iii. Los materiales nanocompuestos que incorporan GNP funcionalizadas con grupos NH_2 mejoran un 11 % la resistencia mecánica a flexión debido a la mejora de la resistencia de la intercara matriz-refuerzo. Sin embargo, aparecen fenómenos de extracción laminar entre capas de una misma nanopartícula.
- iv. En ambos casos, se genera un aumento del módulo elástico y una disminución de la deformación máxima con el contenido de nanorrefuerzo asociado a una mayor rigidez del material.
- v. La adición de GNP funcionalizadas con grupos NH_2 provocan un mayor aumento en el módulo de almacenamiento, tanto en estado vítreo como elastomérico, en comparación con las GNP sin funcionalizar.
- vi. La incorporación de GNP induce un aumento considerable de la conductividad térmica del material, alcanzando un incremento máximo de un 292 % al añadir un 8 % en peso de GNP tipo M25.
- vii. El aumento de conductividad térmica con la adición de GNP funcionalizadas es menor debido a que tanto los enlaces covalentes entre el nanorrefuerzo y la matriz como los grupos funcionales actúan como centros de dispersión para los fonones.

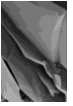


5.4. Monitorización de deformaciones y daño en materiales compuestos multiescalares

- i. La respuesta eléctrica del material multiescalar ante esfuerzos de tracción, compresión y flexión es similar a la del material nanocompuesto, aunque la sensibilidad de los mismos es superior.
- ii. La red eléctrica creada por las GNP es reversible con los ciclos de deformación. La aplicación de una carga de 10000 N a tracción provoca que la sensibilidad se reduzca con los ciclos elucidando cierta irreversibilidad de la misma.
- iii. El auto-sensor permite la detección y localización de la región de fallo en ensayos normalizados de diferente naturaleza siempre que se produzcan dentro de los límites detectables. La aparición de daño en la estructura se diferencia de la deformación porque induce un aumento pronunciado de la resistencia eléctrica ya que supone una discontinuidad en la red.
- iv. En el caso de daño en el plano del tejido, como son las delaminaciones, éste no es detectable hasta que se encuentran a una distancia de ~ 15 mm y de ~ 5 mm de la línea de contactos en modo I y en modo II, respectivamente. Este hecho esclarece una mayor sensibilidad ante delaminaciones en modo I frente al modo II.
- v. En el caso de daño fuera del plano, la sensibilidad respecto al caso anterior es superior.
- vi. La vía alternativa de la disposición de las GNP como recubrimiento en el tejido de fibra de vidrio da lugar a conductividades y sensibilidades inicialmente superiores debido a la adaptabilidad de las GNP a la superficie de la fibra. De este modo, constituyen una de las líneas de actuación futuras como continuación de la presente tesis.

5.5. Propiedades eléctricas y mecánicas en materiales compuestos multiescalares

- i. El método de fabricación de impregnación manual provoca la aparición de un gradiente de concentración de GNP a lo largo del espesor de las placas. Las regiones localizadas entre fibras de una misma mecha y entre mechas de una misma capa de tejido presentan una menor concentración, hecho que condiciona el comportamiento eléctrico del material.



- ii. La conductividad eléctrica del material es homogénea en el plano del tejido (10^{-3} S/m) y es inferior en el eje 3 (10^{-4} S/m), que se corresponde con el espesor, por la distribución del refuerzo en la placa. Las mencionadas diferencias de concentración a lo largo del espesor hacen que la conductividad en el plano del material multiescalar sea superior a la del material nanocompuesto de referencia.
- iii. Aunque se demuestra la capacidad del material multiescalar como sensor, las propiedades mecánicas disminuyen con la adición de las GNP debido a una baja interacción de la matriz nanorreforzada con la fibra de vidrio.

CAPÍTULO 6. LÍNEAS FUTURAS





CAPÍTULO 6.

LÍNEAS FUTURAS

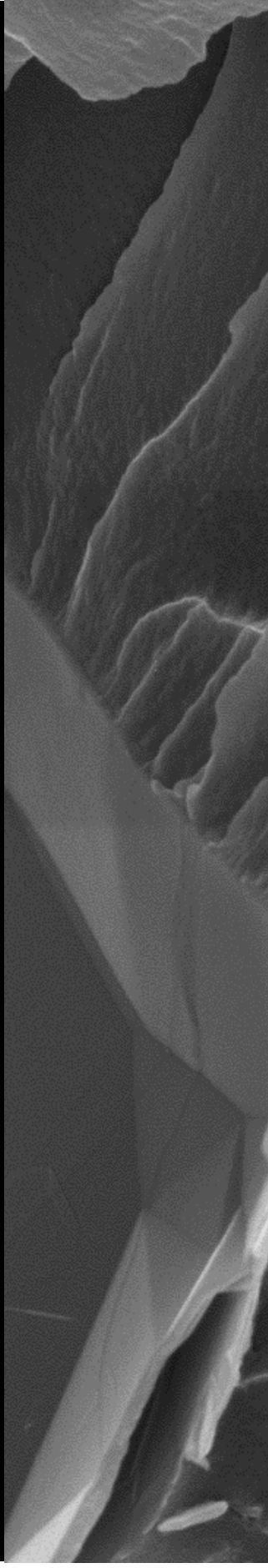
Los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo de la presente tesis conducen a que surjan nuevas líneas de investigación cuyo objetivo sea la explotación de determinadas propiedades potenciales o que conlleven el mejor entendimiento o la mejora de las ya estudiadas. Con este motivo, se proponen una serie de líneas de actuación como continuación de la misma:

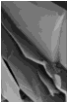
- i. Estudio del comportamiento eléctrico del sensor ante la introducción de daño controlado de mayor complejidad y desarrollo de modelos matemáticos que permitan la cuantificación del mismo. Este estudio podría llevarse a cabo tanto en el material nanocompuesto empleado como recubrimiento como en el material compuesto multiescalar.
- ii. Análisis de las posibles vías para conseguir una mejora de la intercara matriz-refuerzo y el consecuente aumento de las propiedades mecánicas.
- iii. Escalado de los sensores a piezas de mayores dimensiones que sufran deformaciones de mayor complejidad para evaluar la aplicabilidad del auto-sensor en casos reales.
- iv. Optimización del método de fabricación de los recubrimientos sobre tejidos, que pueden incluir métodos químicos en fase líquida y fase vapor, así como el propuesto en la presente tesis que emplea el ensimaje como vía de incorporación.



- v. Como continuación de la vía alternativa al dopado de resinas se propone el análisis de los procesos de fabricación y caracterización a escala de laboratorio de materiales compuestos reforzados con tejido de fibra de vidrio con recubrimiento de GNP.
- vi. Estudio comparativo de las ventajas y limitaciones del uso de auto-sensores de matriz reforzada con GNP y tejido con recubrimiento de GNP en la detección, localización y cuantificación de deformaciones y daños de diferente naturaleza.
- vii. Desarrollo de pinturas reforzadas con GNP con capacidades auto-sensoriales que puedan sustituir a las aplicadas en la actualidad.
- viii. Desarrollo de sistemas con capacidades sensoriales que incorporen nanorrefuerzos con efectos sinérgicos con la finalidad de obtener materiales con mayores prestaciones.
- ix. Estudio del empleo de técnicas de fabricación mediante preimpregnados para conseguir una microestructura de mayor homogeneidad en los materiales compuestos multiescalares.
- x. Desarrollo de materiales de interfaz térmica con conductividad térmica mejorada empleando matrices poliméricas de características similares a las comerciales.

CAPÍTULO 7. EXTENDED ABSTRACT





CAPÍTULO 7.

EXTENDED ABSTRACT

Development of structural health monitoring sensors based on graphene nanoplatelets

7.1. Objectives

The objective of the present PhD thesis is the development and optimization of multiscale composite materials with structural health monitoring properties achieved by the addition of graphene nanoplatelets and the application of low voltage. This refers to the electrodes configuration, which are located on the surface of composites to measure the electrical resistance and make possible the monitoring.

In the research process, different specific objectives are proposed to achieve the main goal, which are described above.

The first partial objective, which defined the first stage of the research, is the development of graphene nanoplatelets reinforced polymer nanocomposite with self-sensing properties and high sensitivity. This can be itemised in:

- i. Optimization of the dispersion method of graphene nanoplatelets into the epoxy matrix by industrially scalable techniques.
- ii. Determination of the minimum filler content to achieve a material with electrical conductivity, named percolation threshold.
- iii. Selection of the type and content of nanoplatelets that maximize sensitivity of sensors without causing detriment of mechanical properties.



Capítulo 7

- iv. Characterization of the electromechanical behaviour of the nanocomposite material with self-monitoring properties. Effect of different load conditions in the electrical network of the sensor.
- v. Characterization of the electromechanical behaviour of the nanocomposite material with self-sensing properties under cyclic loads to determine reversibility of the sensing properties.
- vi. Study of the additional properties, and the influence of the nanoreinforcement content, that contribute as added value, such as thermal conductivity.
- vii. Analysis of the application of the composite material as coating in composite materials to monitor superficial strain and comparison with strain gauges commercially available.

The second partial objective is the incorporation of the self-sensor as matrix of glass fibre composite materials, which includes:

- i. Selection and optimization of multiscale composites manufacturing process to avoid filtration phenomena.
- ii. Achievement of a composite material with enough electrical conductivity to damage monitoring and, consequently, selection of the optimum reinforcement content.
- iii. Characterization of sensors under different load conditions and study of the influence of the glass fibre fabric in sensitivity. Comparison with the nanocomposite materials.
- iv. Characterization of the electrical response of sensors in presence and grow of damage, evaluation of controlled delamination under interlaminar shear and interlaminar fracture toughness tests (mode I and II) as well as out of plane damage. Set-up of minimum and maximum detectable dimensions and distances.
- v. Consecution of levels I, II and III established for structural health monitoring, defined in the introduction: (I) detection of damage existence, (II) geometrical localization and (III) quantification.
- vi. Characterization of the effect of the addition of graphene nanoplatelets into the epoxy matrix in mechanical properties of multiscale composite materials.
- vii. Proposal of alternatives to nanoreinforced matrix composite materials to achieve self-sensing properties in glass fibre composite materials.



7.2. Introduction

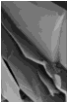
During last decade, lots of news related to products incorporating polymer matrix composite materials have been published. In 2013, Boeing launched the aeroplane 787-9 with a 50 % of the construction in composite materials [1] and *BMW* started producing an electrical urban vehicle whose passenger cell is completely made from carbon fibre reinforced polymers [2]. In 2015, *Aston Martin* launched the *Aston Martin Vulcan* [3], a sportive model with a carbon fibre monocoque and body.

One of the main advantages of polymer matrix composites is their low density that brings high specific properties. A research project conducted by a group from the *Fraunhofer Research Institute* affirmed that the substitution of aluminium parts for polymer matrix composites in an automobile engine could cause a reduction of 20 % in weight without any additional cost [5].

The current importance of these materials is supported by capital investment and collaborations between companies. As an example, in 2013 the *National Aeronautics and Space Administration (NASA)* established cooperation with *Bell Helicopter Textron Inc.* and *Boeing Research* with the aim of diminishing time in development, verification and acceptance of new composite materials [9]. The approval of these new lines would lead to shorter implementation periods and, consequently, technology transfer would be faster.

Despite of their specific properties, composite materials undergo damage during their lifecycle. Damage could be caused mainly by impacts or excessive loads that provoke delamination and cracks along the structure contributing to a reduction in durability [10]. Train cabbages, as well as aeroplanes [10] and vehicles [11], although less frequently, are subjected to high impacts that may cause damage giving rise to a detriment in mechanical strength of the structure [7]. This damage is in many cases invisible on the surface of the component, for this reason, non-destructive tests (NDT) are used to inspect structural components. NDT employs external devices in order to detect damage and it is necessary to carry out the inspection of the component out of service, which causes economic loss.

One of the alternatives to these methods is structural health monitoring (SHM). Farrar and Worden [18] define SHM as the process of implementing an strategy of damage identification in aerospace, civil and mechanical engineering. Damage refers



to any change induced in geometrical or other properties including any modification in boundary conditions or connectivity that could affect the integrity of a component [19].

Although the objectives are similar, SHM systems are not considered NDT. The main advantage of this technology is the capability of remotely and continuously monitoring, what makes possible the prediction of remaining life without the intervention of any operator [21]. Rytter published in its PhD thesis entitled “*Vibrational Based Inspection of Civil Engineering Structures*” (1993) [26] different levels of SHM that answer to different levels in damage identification: (I) detection of the existence of damage along the structure, (II) localization of damage, (III) quantification of damage and (IV) prediction of remaining life time or prognosis.

The application of SHM covers a wide range of industries such as building, aeronautic, aerospace and automotive [22]. In 2014, Braga et al. [17] suggested some prospects for lightweight structures. The new three leading lines are the design based in safety with a certain damage tolerance, the integration of SHM systems and the incorporation of self-healing properties into the structure. In this framework, the present PhD thesis is centred in one of the mentioned goals of lightweight structures: SHM.

During the last 5 years, the number of publications regarding SHM has increased up to 5252 (Figure 1.1), what is 42 % more than precedents. In contrast, the number of patents was inferior to 100. These values elucidate the importance of research in SHM and their development to be implemented in service components. Along the different methods employed in SHM, piezoelectric materials have been the most studied (Figure 1.2), but in contrast, self-monitoring materials have become relevant in the last ten years due to advances in nanotechnology (Figure 1.7). Although relevancy of self-monitoring systems augments, patents are below 10. This is a sign of the lack of technology transfer to the industry. Due to this fact, research of scalable systems in this field needs to be made.

Development of smart materials with self-monitoring properties constitutes a choice in SHM along other methods, which are included in Figure 1.2. Smart materials are those materials capable of sensing and adapting under changes induced by their surroundings [23]. In that way, the structural material would be capable of sensing damage by itself.



The addition of electrically conductive nanoparticles into an insulating polymer matrix makes it conductive above the denominated percolation threshold. The electrical network created by the nanoparticles inside the polymer is susceptible to modification of the distance between particles or any discontinuity interrupting conductive paths (Figure 1.8). Two of the most studied nanoreinforcements during the last decade have been carbon nanotubes (CNTs) [80–82] and graphene nanoplatelets (GNPs) [83–85].

Piezoresistivity in these sensors is achieved by three different mechanisms: intrinsic piezoresistivity of nanoparticles, variations in tunnel resistance and changes induced in electrical contact between overlying nanoparticles. The major contributing mechanisms are the last ones and they depend on the nanoreinforcement content. At contents near the percolation threshold, the dominant mechanism is based on modification in tunnelling resistance. When the content rises, there is nanoparticles contact and changes in electrical contact resistance are the dominant mechanism. One of the differences between these two mechanisms is that changes due to tunnel resistance are exponentially dependant of distances between adjacent nanoparticles while contact resistance caused a linear tendency as a function of the distance [81].

The sensitivity of these sensors is generally considerably higher than that of strain gauges based on metal foils [80]. Amajadi et al. [86], by the addition of silver nanowires achieved sensitivities in the range of 2 up to 14. Njuguna et al. [81] obtained 8.54 and 5.31 with CNTs contents of 2 and 3 wt%, respectively. In contrast with 1D nanoreinforcements, graphene presents a 2D structure what induces high sensitivity in the electrical network created through the matrix, ~11.4 with 3 wt% [88].

Table 1.1 shows mechanical, thermal and electrical properties of graphene and graphite. Graphene is an allotropic form of carbon but its production in high quantities is difficult and expensive [101]. For this reason, graphene nanoplatelets are used for their application as nanoreinforcement of polymers. One inconvenient of the use of GNPs is that their properties are more similar to graphite with the increase in the number of atomic layers, i.e. thickness of GNPs [105]. This is the cause of the use of GNPs with a low thickness.

Currently, there are wide number of published papers about the use of GNPs as nanoreinforcement of polymer composite materials but there are contradictory results [98,110,111], especially in mechanical properties [93,112–116,119,120].



The present thesis is centred in the development of polymer matrix composite materials in which GNPs are added as nanoreinforcement with the aim of the creation of an electrical network. These materials open a wide field of applications such as SHM, electronic skins, tactile devices and batteries [68]. In particular, the research was centred in SHM.

7.3. Experimental method

7.3.1. Materials

The polymer matrix was an aeronautical epoxy resin *Araldite® LY556* cured with an aromatic amine *XB3473*, both provided by Huntsman. The properties of the two components and cured resin are listed in Table 2.1.

Graphene nanoplatelets reinforcements used in the present thesis and their properties, as well as manufacturers are shown in Table 2.2. The use of different nanoplatelets responded to different necessities that had emerged during the development of the research.

The glass fibre fabric used as reinforcement in multiscale composite materials was E UD 4H satin (*HexForce® 01031 1000 TF970*) with a nominal weight of 315 g/m² and 0.24 mm of thickness provided by Hexcel.

7.3.2. Manufacturing process

Dispersion of the nanoreinforcement into the epoxy monomer was optimized. Different methods were studied that include the use of a three roll mill *Exakt 80E* (*Exakt GmbH*) and a sonication probe from Hielscher, model UP400S with 400 W and 24 kHz of frequency.



Once nanoplatelets are dispersed, the mixture is degassed under vacuum at 80 °C for 15 minutes. When degassing is completed, the hardener is added in 100:23 weight ratio assuring the stoichiometry. After this, the mixture is cured in an open die and then cured at 140 °C (8 hours).

Manufacturing of multiscale composite materials was carried out by hand lay-up in order to avoid filtration of nanoparticles. During the hand lay-up, the matrix remained at 80 °C under magnetic stirring. Curing of these materials is performed in a hot plates press *Fontijne LabEcon300* with increasing pressure from 0.3 up to 6 bars.

Finally, coating of fabrics was achieved by dip coating into a GNPs filled sizing *Sizicyl™* from *Nanocyl*. Sizing was diluted with distilled water in a weight ratio of 1:1, following the manufacturer recommendations. The GNPs content in the GNPs/sizing mixture was 5 wt% and dispersion was based on probe sonication during 45 minutes. The coated fabric was finally dried under vacuum at 150 °C (24 hours).

7.3.3. Microstructure characterization

The X-ray diffraction (XRD) was performed in a *Panalytical X'Pert PRO* diffractometre and analysed by *X'Pert HighScore Plus* software. The radiation source was Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operating at 45 kV and 300 mA. The 2θ scanning range was from 10° to 90° with a step of 0.02° and an acquisition time of 20 s. Crystal domain of the GNPs was calculated from the Scherrer equation (2.1) [121,122].

Raman spectroscopy was carried out in a *Horiba Jobin–Yvon HR800UV* using an excitation wavelength of 632.8 nm (He-Ne laser). The acquisition time of measurements was 40 s and 5 accumulations were used with a hole of 500 μm . The spectra ranges were based on the active bands of graphene: 1200-1700 cm^{-1} and 2300-2700 cm^{-1} .

Optical microscopy (*Leica DMR*) was used to analyse dispersion of GNPs and decantation due to gravity as well as fracture surfaces. In the cases where quantification was required, an RGB digital mask was applied as it is illustrated in Figure 2.3.



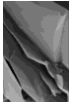
A scanning electron microscope (SEM), *Hitachi S-2400N*, operating at 15 kV and 40 mA, was used to evaluate the GNPs morphology, interfaces between GNPs and the epoxy matrix and fracture surfaces after mechanical tests. Microtests were performed in a *Deben Microtest* of 200 N of maximum load, inside the SEM. Samples analysed by SEM were coated with Au (5-10 nm) by sputtering in a *Bal-tec SCD-005 sputter*. In cases where a higher resolution was needed, a field-emission gun scanning electron microscope (FEGSEM), *Philips Nova NanoSEM FEI 230*, and samples were coated with Pt (5 nm).

Transmission electron microscopy (TEM) was carried out in microscopes of 200 kV, *Philips CM200*, and 300 kV, *TECNAI G2 F30*. Nanocomposite samples for the TEM analysis were cut in slides of 40 nm of thickness by cryogenic ultramicrotomy in a *Leica EM FCS*.

7.3.4. Electrical characterization

The electrical conductivity of the nanocomposites was measured following the *ASTM D257* with a *KEITHLEY 2410* (Figure 2.4). Dimensions of samples were $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ and the applied voltage was from 0 up to 15 V. In the case of multiscale composite materials, the electrical conductivity was measured along three different directions (1, 2 and through the thickness) and samples dimensions were $100 \times 12.5 \times 2.5 \text{ mm}^3$ (1 and 2) and $25 \times 25 \times 2.5 \text{ mm}^3$ (through the thickness). Voltages applied through the thickness were lower, being the maximum applied voltage 5 V.

Maps of electrical resistance of the surfaces of multiscale composite materials were obtained by locating an electrical contacts mesh and measuring the two-point electrical resistance. Silver paint, to minimize the contact electrical resistance, and copper electrodes were used as contacts in these measurements.



7.3.5. Structural health monitoring characterization

Structural health monitoring tests were performed simultaneously to the mechanical tests. Additional tests were carried out in the cases that were needed to complete the characterization. Monitoring of strain and damage was achieved by locating copper electrodes adhered on the surface of materials. Copper electrodes were fixed by silver paint in order to minimize the electrical contact resistance.

Measurement of the electrical resistance between the copper electrodes was carried out by the two-point method. Initially, the measurements equipment used in the monitoring tests was a *Keithley 2410* multimeter but afterwards, a multichannel measurement equipment (*Agilent 34410A*) was acquired in order to measure different electrical responses, simultaneously, at the same test.

The design of the electrical contacts placement was depending on the test and the signals to be analysed. Figures 2.6 – 2.15 detail all the contacts configurations used in different tests where monitoring of strain and damage was analysed. The intensity currents applied by the equipment were in the range of 10 nA - 10 μ A depending on the electrical resistance of the material.

In order to analyse the electrical behaviour of the materials, the sensitivity (S) or gauge factor (GF) was calculated from equation (2.2), which corresponds to the ratio of the relative electrical resistance change (R_N) and the strain (ϵ). In situations where the strain could not be calculated, the sensitivity refers to other variables, which are specified depending on the case.

7.3.6. Mechanical characterization

Tensile tests of nanocomposite materials were performed in a *MTS Alliance RF/30* and *Zwick/Roell* of 100 kN with a coupled load cell of 5 kN, following the *ASTM D790*. The dimensions of samples were according type IV, as Figure 2.16 schematizes. Tensile stress and strain were calculated by equations (2.3) and (2.4). Multiscale composite materials tests were performed according to the *ASTM*



D3039/D3039M-00 in a *Zwick/Roell* with a load cell of 100 kN. The dimensions of samples were $250 \times 25 \times 2.5 \text{ mm}^3$.

Flexural tests of nanocomposite and multiscale composite materials, in a three point bending configuration, were carried out as it is specified in *ASTM D790-02* in a *Zwick/Roell* of 2.5 kN and *Zwick/Roell* of 100 kN, with a coupled load cell of 5 kN in the case of nanocomposites. The dimensions of samples were $60 \times 12.7 \times 1.7 \text{ mm}^3$ and $100 \times 12 \times 2.5 \text{ mm}^3$, for nanocomposite and multiscale composites, respectively. Flexural stress and strain were calculated by equations (2.6) and (2.7).

In multiscale composite materials interlaminar shear strength and interlaminar fracture toughness in mode I were also measured. In the first case, tests were performed following the *ASTM D2344/D 2344M-00* with dimensions of the samples of $21 \times 7 \times 3.5 \text{ mm}^3$. The interlaminar shear strength was calculated from equation (2.8). Interlaminar fracture toughness tests were carried out according to the *ASTM D5528* in double cantilever as it is detailed in Figure 2.6. The interlaminar fracture toughness in mode I (G_{IC}) was calculated by the equation (2.9). Both of tests were performed in a *Zwick/Roell* of 100 kN but in the case of G_{IC} tests, a load cell of 500 N was coupled.

7.3.7. Thermal and thermomechanical characterization

Thermal conductivity (K) was calculated from the thermal diffusivity (α), which was measured in a *Laserflash LFA 457 MicroFlash* at 28 °C and 138 °C, from equation (2.10). The specific heat (C_p) was measured by differential scanning calorimetry (DSC) in a *Mettler Toledo DSC 822*.

Thermomechanical properties were analysed by dynamomechanical thermal analysis (DMTA) following the *ASTM 5418* in single cantilever in a *DMTA Q800 V7.1* from *TA Instrument*. The tests were executed with a frequency of 1 Hz from 20 up to 250 °C with a heating rate of 2 °C/min. The dimensions of samples were $35 \times 12 \times 1.7 \text{ mm}^3$.



7.4. GNP/epoxy nanocomposite

7.4.1. Optimization of dispersion method

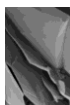
In some research published studies, as the one carried out by Yasmin et al. [116], gradient of particles concentration through the thickness of nanocomposites was observed due to gravity effects. In the present thesis, it was demonstrated that the stratification of nanocomposites associated to gravity disappears with particles thinner than 8 nm (GNPs AO2), Figure 3.15, and this effect was also verified in 6 nm GNPs (M25), where decantation did not occur, Figures 3.16-17.

Final properties of nanocomposite materials are very sensitive to the manufacturing process because dispersion quality and nanoreinforcement distribution through the matrix depends on it [134,135]. Likewise, during the dispersion process, structural modifications can be induced in nanofillers due to the high energy of the method.

In this work, the optimization of the dispersion method is based basically on two industrially scalable processes that have been previously used in dispersion of carbon nanotubes: calendering and dispersion by probe sonication [136–138].

Calendering method is based on the application of shear forces that could induce, at the same time that dispersion occurs, the exfoliation of the GNPs. With the aim of studying the exfoliation of graphitic layers due to shear forces, an analysis was carried out in a mixture of graphite particles and the monomer *LY556*. This research was conducted during a research stay done by the PhD student in the *Queen Mary University of London*.

The study consisted in the application of a sequence of calendering cycles in which the rollers speed increases and the gap between rollers decreases with cycles, as it is specified in Table 3.2. Registered values of shear forces showed a reduction through cycles of a same velocity, what could indicate that exfoliation or reduction of the lateral size of particles would be taken place. This possible effect was studied by optical microscopy and SEM in acetone washed GNPs in order to eliminate the epoxy monomer.



Representative SEM micrographs of the as-received graphite particles are shown in Figure 3.8. The lateral dimension of the particles goes from nanometres up to micrometres, as it can be seen in Figure 3.8.a-b. Thicknesses in the range of 10–44 μm were found and the average thickness of graphite particles was calculated obtaining a value of $26 \pm 11 \mu\text{m}$ (Figure 3.8.c-d).

In order to analyse the effect of calendering process in the geometry of the particles the normal distribution of the lateral size was calculated for each cycle (A1-A19). The length and width of particles results are shown in Figure 3.9.a and Figure 3.9.b, respectively. It can be noted that a high reduction in the lateral size took place during the process. The major decrease was induced in the first 5 cycles, where the lateral size diminishes 96 %, as it can be noted in Figure 3.9.c-d. From the fifth cycle, the reduction was minor (Figure 3.3.d-f) and the distribution became narrower, reaching a submicrometre average lateral dimension at the end of the process (A19).

Figure 3.10 shows representative SEM images of the evolution of the thickness of graphite particles through the calendering cycles. It can be observed that, in the cycle named A13, a diminution of thickness down to less than 2 μm occurred and the exfoliation continued (Figure 3.10.a-f) until cycles A18 (Figure 3.10.e) and A19 (Figure 3.10.f), where transparency in particles was observed. This transparency indicates that particles were constituted by a few atomic layers as the absorbance of graphene have been demonstrated to be less than 3 % [139,140]. After the last cycle of the proposed sequence, thickness of the particles were in the range of 10–20 nm, which corresponds to a number of layers between 20 and 40, considering an interlayer distance of 0.34 nm. Therefore, shear forces applied to the mixture graphite/monomer by calendering cycles provokes the exfoliation of the as-received particles and a diminution in the lateral size.

The second proposed method was dispersion by probe sonication. In this method, acoustic waves travel along the liquid alternating high and low pressure with a period dependent on the wave frequency. Low pressure creates vacuum regions that collapse during the high-pressure cycle and this induces dispersion of particles. This technique has been widely used in dispersion of carbon based nanoparticles [91,141–144] and the yield of the process in exfoliation of graphite has been reported to be too low [145].



In the present work, the influence in dispersion and morphology of GNPs of three different procedures was studied. Table 3.3 specifies the experimental conditions of these procedures.

Structural and morphological characterization of GNP/epoxy nanocomposites have shown that when sonication is used as dispersion method, even though a dispersion of GNPs through the matrix is achieved, there is a poor separation of as-received stacked nanoplatelets and there is no appreciable diminution of the lateral size of the GNPs. This fact was deduced by XRD (Figure 3.11.a) and optical micrographs of the GNP/monomer mixture (Figure 3.13.b-c). Additionally, SEM and TEM analysis of GNPs (Figure 3.12.d and Figure 14.a) showed the presence of a high concentration of wrinkled GNPs corroborated by Raman spectroscopy (Figure 3.13.a, d).

On the contrary, dispersion by calendering method induces the separation of stacked GNPs due to shear forces without noticeable decrease in lateral size. Nevertheless, in contrast with what happened with graphite particles, significant exfoliation was not observed by TEM as the range of thicknesses of GNPs did not vary (Figure 3.14.b). One issue to clarify is that the presence of wrinkled GNPs along the matrix was nearly avoided. The problem of this process was that Raman spectrum showed residual stress in GNPs in cured nanocomposites (Figure 3.12.b). This statement could be confirmed because D' disappears in washed nanoparticles (Figure 3.12.e).

Finally, the two-step method based on a combination of sonication and calendering caused an intermediate state. Nanoparticles were mostly extended (Figure 3.12.f) and stacked GNPs were separated (Figure 3.13.d). Moreover, Raman spectroscopy elucidated a minor residual stress in GNPs after curing of the resin (Figure 3.12.c). Because of this fact, the two-step method was selected for dispersion of GNPs.

To summarize, Figure 3.14 schematizes the GNPs morphology that results depending on the dispersion method.



7.4.2. Electrical conductivity

At the percolation threshold, GNPs create an electrical network through the epoxy matrix. The electrical conductivity is achieved by tunnel effect between adjacent GNPs and contact between overlying nanoplatelets [80].

Figure 3.19 shows the characteristic I-V curves for nanocomposites reinforced with an 8 wt% of different GNPs. Due to the lineal character of the curves, the electrical behaviour of nanocomposites follows the Ohm's Law and, therefore, the electrical conductivity could be calculated from the slope. The I-V curves of AO2 reinforced polymers showed the minimum slope while M25 presented the highest slope. The aspect ratio of GNPs is the responsible of these differences. AO2 GNPs have a lateral size in the range of 0.5-5 μm and M25 is $\sim 25 \mu\text{m}$. Because of the 2D character of nanoplatelets, the lateral dimension has a strong influence in the electrical conductivity of resulting nanocomposites. Results have shown that nanoplatelets with higher lateral dimension leads to obtain higher electrical conductivity values. This is the reason of selecting M25 nanoplatelets as reinforcement for SHM.

Figure 3.20 shows the percolation curve of M25 reinforced nanocomposites as well as the characteristic I-V curves. The percolation threshold was found to be 2 wt% and saturation of the curved was reached at a content of 5 wt%, achieving an electrical conductivity in the order of 10^{-3} S/m . Nanocomposites reinforced with GNPs contents of 2 and 3 wt% have electrical conductivities of $(5.6 \pm 4.6) \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$ and $(3.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$, respectively. The theoretical percolation threshold was calculated by the equation 3.1 [148] obtaining a value of 1.91 wt%, that was in accordance with the experimental value.

Monti et al. [142] obtained a percolation threshold of 1 wt% in similar nanocomposites whose reinforcement was GNPs of 25 μm in diameter and less than 10 nm in thickness. Although the percolation threshold is slightly under the obtained in this work, the electrical conductivity reached with 3 wt% was in the order of 10^{-4} S/m , which is in the same range of values. Chandrasekaran et al. [150], by using GNPs with lateral size of 20-50 μm , obtained a percolation threshold around 0.3 wt% but the electrical conductivity stabilized at a content of 2 wt% with values in the order



of $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ S/m. These values elucidates the strongly influence of the aspect ratio in properties of nanocomposites, mentioned above.

Other reported values of GNPs and carbon based nanocomposites are shown in Table 3.4. Generally, CNTs reinforced nanocomposites have lower percolation thresholds and higher electrical conductivities because for same content of CNTs and GNPs the number of particles incorporated into the matrix is higher in the case of CNTs. Another reason is the 1D character of CNTs which makes easier the creation of an electrical network through the polymer matrix [152] and increases the effectiveness of conduction by tunneling effect and contact between nanoparticles [153].

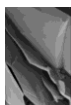
As it has been previously mentioned, GNPs contents around the percolation threshold bring the maximum sensitivity of the nanocomposites [80]. Due to this fact, nanocomposites with GNPs contents of 2, 3 and 5 wt% were characterized for their use as strain sensors in SHM.

In the case of NH_2 -functionalized GNPs, the percolation threshold was found to be 8 wt% (Figure 3.21), and 7.63 % theoretically calculated, which is higher than that of M25 nanoplatelets. The main reason for this is the lateral size of the functionalized nanoparticles ($\sim 5 \mu\text{m}$). Based on the study carried out for M25 reinforced nanocomposites, the optimum GNPs content is 10 wt% but the electrical conductivity of these nanocomposites is in the order of 10^{-5} S/m. This is the reason of selecting 12 wt%, with an electrical conductivity one order of magnitude superior, for its characterization as strain sensor.

7.4.3. Strain monitoring of non-functionalized GNP/epoxy nanocomposites

7.4.3.1. Strain monitoring under different load conditions

Strain monitoring tests were carried out using M25 GNPs as reinforcement because the percolation was achieved with less content and electrical conductivities of the nanocomposites were higher than nanocomposites reinforced with the other



studied GNPs. With the aim of characterizing the electrical behaviour of nanocomposites under different load conditions, tensile, compression and flexural tests following the correspondent ASTM were made.

Figure 3.22 displays results obtained in the tensile tests. It can be notice that the normalized electrical resistance increases exponentially with the strain. This behaviour is the result of an augment of distances between nanoplatelets provoked by the tensile forces. The exponential character of the curves is softened when the GNPs content augments.

When the nanoreinforcement is 2 wt% of GNPs (Figure 3.22.a), i.e. the percolation threshold, changes in electrical resistance are due to variation in tunnel resistance, which depends exponentially on the distances between conductive particles [84,161,162]. The softened of the normalized electrical resistance at higher GNPs contents (Figure 3.22.b-c) is because of the loss of contact surface in overlaying nanoparticles [163], i.e. changes in electrical contact resistance, which is linearly dependent on the strain [161].

The major contribution of the mechanism based on electrical contact resistance causes lowering of sensitivity of nanocomposites. Table 3.5 shows calculated sensitivity values as function of the GNPs contents at low (< 0.005 mm/mm) and high ($\epsilon \sim 0.025$ mm/mm) strain. The reduction in sensitivity is 57 % when the content increases up to 3 wt% at low strain and 96 % at high strain, making more evident the exponential dependency at high strain as it was expected.

It is important to point out that despite of being more sensitive, the electrical response of 2 wt% reinforced nanocomposites presented lower signal-to-noise ratio. This is on account of the high electrical resistance between contacts of measurement that is in the limit of the equipment. At the same time, the error of sensitivity is higher. For that reason, nanocomposites reinforced with 3 wt% were selected to continue the research.

Under compression loads, the electrical behaviour of GNPs/epoxy nanocomposite differs (Figure 3.23). During compression tests, two different regions were detected. In the first region, the normalized electrical resistance decreases as strain augments. Nevertheless, at a strain value of ~ 0.046 mm/mm, the tendency changes and the electrical resistance exponentially increases. The final diminution in the electrical resistance is associated to the unloading of sample, as failure did not occur.

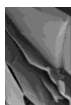


The diminution in electrical resistance in the first region is associated to the creation of new conductive paths from the compressive strain, as it has been confirmed by other authors [164,165]. On the contrary, when strain is above the mentioned threshold, electrical paths start to break due to distancing of nanoplatelets. Han et al. [166] established three different regions in self-sensors based in conductive nanoparticles reinforced cement, whose behaviour was similar to that explained before. They affirmed that in the first region there is an electrical resistance diminution due to the pressure applied during the test, but above a determined strain, appearance of cracks occurs inducing an increase, defining the second region. At the end, propagation of cracks produces a major growth due to breakage of conductive paths.

Once tensile and compression tests were monitored, the behaviour of the nanocomposite was tested under flexural loads. In these tests, the compression and tensile-subjected surfaces were monitored separately (Figure 2.7). Figure 3.24 shows the results obtained by monitoring of the compression-subjected surface. The normalized electrical resistance increases in all the strain range, what is contrary to results obtained by Han et al. [166] in similar systems. An initial region of electrical resistance diminution, as in the case of the compression tests, was not observed but the growth was less pronounced than that obtained in tensile tests. The reason is that a certain volume of the bulk was being analysed and there was contribution of the compression and tensile-subjected sections.

Representative results obtained in flexural tests when the tensile-subjected surfaces were monitored are represented in Figure 3.25. As in the case explained before, despite of being the tendency similar because mechanisms of electrical changes are the same, the calculated sensitivity is less than in the tensile tests (Figure 3.26) due to the contribution of part of the compression-subjected section of the sample.

Discussion of the results obtained in tests under different loading conditions leads to conclude that sensors based on the addition of GNPs into the epoxy matrix are capable of distinguishing between strains under different configurations, what is advantageous in real structural components in order to estimate loading state. The inconvenient is necessary to know the historical of the signal or at least to analyse a time interval in order to avoid mistakes in the calculated structural strain state.



In order to compare sensitivities obtained in nanocomposites studied in the present thesis with other reported by different authors, Table 3.6 shows a list of different systems. It can be noticed that most of the sensitivities, i.e. gauge factors, of related materials are below the obtained for GNP/epoxy nanocomposites.

7.4.3.2. Influence of the GNPs thickness in sensitivity of the strain sensor

The aspect ratio has been demonstrated to strongly influence the electrical conductivity of GNP/epoxy nanocomposites. In this section, the influence of this parameter in the performance of the sensor is characterized. The study was carried out in materials with the previously selected content of 3 wt% and using two different GNPs with thicknesses of 6 nm (M25) and 15 nm (H25), with same lateral size.

The electrical conductivity of the materials reinforced with H25 GNPs was $(11 \pm 6) \cdot 10^{-4}$ S/m, which is 3 times higher than in the case of M25 nanoplatelets, $(3.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$ S/m. Electrical conductivity is achieved by contact or tunnelling between overlying or adjacent nanoparticles, as it has been mentioned previously. The specific surface area of the GNPs, provided by the manufacturer, are in the range of 120-150 m²/g in the case of M25 and 50-80 m²/g in H25. This means that the specific surface area of M25 nanoplatelets is 2-2.5 higher than that of H25. Although it has not been corroborated experimentally, it has been demonstrated that H25 GNPs are thicker than M25 ones, then the specific surface is lower in the first ones. This fact is significant because if particles are added in a same weight ratio, the number of H25 GNPs is inferior compared with M25 reinforcement, fact that can be appreciated from fracture surfaces of nanocomposites shown in Figure 3.29, but this would imply a major electrical conductivity in M25 reinforced polymers.

There is another phenomenon to be taken into account that is the tendency of GNPs to wrinkling. Thinner GNPs seems to be more wrinkled as it can be seen in Figure 3.27 causing a detriment in electrical conductivity.

Despite of being the electrical conductivity lower in M25 nanoreinforced materials, the exponential character of the electrical curve monitored during tensile tests was more pronounced in H25 based nanocomposites (Figure 3.28). This point can be explained by the number of GNPs into the matrix, which is minor, provoking a major contribution of the mechanisms based on changes in tunnel resistance.



7.4.3.3. Reversibility and cyclic loading of the strain sensor

Once the sensor has been characterized, reversibility needs to be tested. Tests of reversibility were performed under flexural tests by monitoring the tensile subjected surface.

Figure 3.30 shows the electro-mechanical behaviour of the sensor during loading and unloading up to a strain value of 2 % (elastic region). The electrical response showed no hysteresis during unloading of the sample. The difference registered at the end was due to a corroborated drift provoked by the equipment. These results demonstrate reversibility of the electrical network formed by GNPs. The reversibility of the GNPs based sensors have been also reported by Chiachiarrelly et al. [84] in GNPs based coatings and Zhao et al. [162] graphene based films.

Once reversibility during loading and unloading of the sample has been demonstrated, 50 cycles up to $1.5 \cdot 10^{-2}$ mm/mm of strain were performed in order to assure that piezoresistive properties remains invariant. Figure 3.31.a shows the electromechanical response obtained in this test. After the first 15 cycles, there is a diminution of $\sim 16\%$ the amplitude in the electrical response. That decrease, as it was reported by Ventura y col. [174], could be because of changes induced in the electrical network associated to the presence of stacked nanoparticles. Despite of this diminution during first cycles, the amplitude remains constant from cycle 16 up to 50, what corroborates reversibility of the sensor, as it can be noticed in the amplified electrical response during the last 8 cycles exhibited in Figure 3.31.b.

In contrast with 1D nanoreinforced polymer sensors, for which some authors reported an increase of the electrical resistance related to rearrangement, rotations and reorientation of nanoparticles [222], GNPs seem to be less susceptible to these phenomena as no augment was observed in electrical resistance of unloaded sample.

7.4.3.4. Influence of strain rate

The electrical response of the sensor as a function of the strain rate is important because it can vary from one case to another. In order to elucidate this dependency, flexural tests were carried out programming rates of 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 and 10.0 mm/min. Calculated sensitivities from the electro-mechanical response of the sensors are shown in Figure 3.33.



The sensitivity shows an increment when the rate of the test increases up to 5 mm/min and then diminishes when a rate of 10 mm/min was used. This phenomenon was also evidenced by Costa et al. [170] in CNTs reinforced composites. Those authors attributed this effect to a dependency on the load transfer from the matrix to the nanoreinforcement. When test is performed at low or too high rate, load transfer is not effective and, consequently, sensors are less sensitive. In contrast, when moderate rates are used, load transfer is more effective causing higher sensitivity values.

7.4.4. Strain monitoring of NH₂-functionalized GNP/epoxy nanocomposites

The electrical behaviour during tensile (Figure 3.34.a), compression (Figure 3.34.b) and flexural (Figure 3.35) tests is similar to that explained in 5.3.3.1 because the sensor basic mechanisms are the same. One issue to point out is that the strain threshold that appears in compression tests moves to a higher strain (0.072 mm/mm). This occurs because of the major interaction between functionalized GNPs and the epoxy matrix what delays the appearance of microcavities in the GNPs vicinities.

Figure 3.36 shows a graphical comparison of the calculated sensitivities at $\epsilon < 0.005$ mm/mm and $\epsilon \sim 0.025$ mm/mm. The sensitivity of functionalized GNPs based nanocomposites is higher than non-functionalized reinforced epoxy, except in the case of tensile strain. The higher sensitivity observed when functionalized nanoreinforcement is used can be explained by the stronger interaction with the matrix, which provokes a better load transfer.

7.4.5. Mechanical properties of non-functionalized and functionalized GNP/epoxy nanocomposites

Even though the main aim of the present thesis was to monitor strain and structural damage by incorporating GNPs reinforcement into an epoxy matrix, once self-



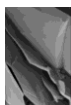
sensing properties have been analysed, mechanical properties of the thermosetting polymer needs to be maintained. For this reason, developed material can be considered valid if the addition of GNPs does not cause a detriment of mechanical properties.

Tensile and flexural mechanical properties as a function of GNPs content are shown in Figure 3.37.a and 3.37.b, respectively. The addition of GNPs causes a considerable diminution of mechanical strength due to a weak interface between GNPs and epoxy matrix. Yasmin et al. [175] explained it by the presence of agglomerates but in this case, characterization has not shown evidence of agglomerates. Zaman et al. [105] differed, assuming the morphology of the GNPs to be responsible as well as the fact that a major number of atomic layers in GNPs makes properties more similar to that of graphite.

Because of the low surface energy of graphene [176,177] and the influence of interfacial strength in mechanical properties [178], GNPs pull-out was induced in fracture, as SEM analysis showed (Figure 3.38). One possible solution for this problem is to modify the surface of nanoparticles incorporating functional groups that highly interacts with the polymer matrix [110].

Considering the mechanical strength diminution, the use of non-functionalized GNP/epoxy nanocomposites as strain sensor is limited to applications such as strain gauges or coating sensors that monitor strain on the surface of components.

In order to improve interaction with the epoxy matrix, NH_2 -functionalized GNPs [92,181–185] were studied as nanoreinforcement to achieve sensorial properties and, at least to keep the mechanical properties. Tensile and flexural properties of nanocomposites reinforced with 12 wt% (GNPs content used in sensors) are shown in Figure 3.39.a and 3.39.b, respectively. Flexural strength increases $\sim 1.5\%$ and strain at break diminishes as in the case of non-functionalized GNPs. The elastic modulus augments $\sim 47\%$, which is twice the increment induced with M25 GNPs. Figure 3.40 shows GNPs in the fracture surface. It can be detected that the interaction of functionalized GNPs is higher than non-functionalized as there is continuity between the nanoplatelet and the resin. Nevertheless, intrinsic pull-out of atomic layer was observed in GNPs, i.e. exfoliation. This is due to the stronger interface, which favours exfoliation of GNPs when van der Waal forces through (002) are overtaken [186].



Additional nanohardness tests (Figure 3.41) bring the same conclusion, functionalized GNPs based nanocomposites allows to achieve maximum nanohardness increases of ~ 188 % while non-functionalized GNPs reached ~ 20 %, compared with the neat epoxy.

7.4.6. Thermomechanical and thermal properties

The storage modulus (E') of nanocomposites reinforced with the non-functionalized GNPs gradually increases with the GNPs content in the glassy state (Figure 3.42.a). A GNPs content of 8 wt% causes an increment of 38.5 %. This increase of the storage modulus is higher when functionalized GNPs are incorporated into the epoxy matrix (Figure 3.42.b), due to the covalent bonding.

Thermal conductivities of different nanocomposites are shown in Figure 3.43. The addition of GNPs causes the increase of thermal conductivity of the epoxy resin. A non-functionalized GNPs (M25) content of 8 wt% achieved an enhancement of 292 %, reaching a thermal conductivity of 0.49 ± 0.01 W/mK. On the other hand, improvement with functionalized GNPs was less pronounced. The thermal conductivity of 8 wt% in this case was 0.39 ± 0.03 W/mK, therefore, 212 % of enhancement. This thermal conductivity increase induced by the GNPs shows their potential to be used as nanoreinforcement in other fields, such as thermal interface materials (TIM).

Thermal conductivity in these GNPs is principally due to phonon diffusion [189]. The NH_2 groups and covalent bonds between GNPs and the epoxy matrix act as phonons dispersion centres [190] causing a lower thermal conductivity.



7.4.7. Non-functionalized GNP/epoxy nanocomposites as surface strain sensors or strain gauges

Strain gauges are used to monitor strain on the surface of components. One of the disadvantages is that they are localized, so an array is needed to sense a complete surface area. Nanocomposites used as coating in other materials could avoid this inconvenient as they can be disposed covering all the surface to be analysed. In this study, superficial sensors presented a thickness of $\sim 300 \mu\text{m}$ (Figure 3.44) and the GNPs content was 3 wt%.

The electrical behaviour of these sensors (Figure 3.45, 3.47-48) is similar as described previously. However, sensitivity of superficial sensors under tensile tests (Figure 3.45) is less than that obtained in bulk materials and the exponential character of the electrical curve is softened showing a major contribution of changes induced in the electrical contact resistance. This could be due to the appearance of preferential orientation of GNPs. Figure 3.46 shows a SEM micrograph of the cross-section of the sensor showing that there is not the preferential orientation. Because of this fact, changes in sensitivity are associated to the electrodes configurations, rings in bulk and lines in superficial sensors.

In addition to strain sensing, the superficial sensors can detect any load drop and demonstrated their capability to identify cracks on the surface, i.e. coating.

Once sensitivity had been characterized, reversibility of sensors was tested. Bulk materials exhibited reversibility when tensile-subjected surfaces under flexural tests were monitored. In this section, although more tests were carried out, only compression tests, that brings additional information, are included. Compression tests were performed up to a maximum load of 4000, 5000 and 6000 N. Figure 3.49 shows the electromechanical response for 5 cycles.

In all the cases, hysteresis is noticed, during unloading of the samples the normalized electrical resistance does not follow the same path than in loading of the sensor producing asymmetric curves, phenomenon also reported by Zhai et al. [164]. This asymmetry become higher when the maximum load increases and so, the induced strain. At strains minor than 0.018 mm/mm, reduction in sensitivity increases with the maximum load around 18, 21 and 27 %, respectively (Table 3.7). The same



happens with the signal amplitude, which was calculated as the peak to peak height, a diminution of 9, 17 and 29 % is observed, respectively (Table 3.7).

Han et al. [166], authors mentioned in compression tests of bulk materials, proposed that the application of compression loads induce a reduction of internal defects such as holes, fissures, etc. This implies that when cyclic compression loads inferior to a determined value, which these authors fixed at 30 % of the materials strength, the electrical behaviour is reversible. However, loads above the threshold makes the sensor irreversible in some aspects.

Then, during loading of the material some internal defects such as holes, cracks and fissures were induced (Figure 3.50), what provoke an augment in electrical resistance above 0.018 mm/mm, i.e. the strain threshold. These internal defects cannot be recovered during unloading of the sample, but they can be closed by the action of the compressive forces during loading of the next cycle. This closure makes possible that the sensor reproduces the same electrical response during loading with the same amplitude and justifies the diminution in the initial electrical resistance (unloaded state).

7.5. Multiscalar composite material

7.5.1. Microstructural and electrical characterization

One way to make glass fibre reinforced composites electrically conductive, in order to achieve self-sensing properties, is the use of GNPs reinforced matrices. In this work, NH₂-functionalized GNPs were used as nanoreinforcement.

Glass fibre is electrically insulator and constitutes an obstacle in the electrical network that needs to be created by the GNPs. Moreover, GNPs could be accumulated in some regions because of filtration phenomena. In order to avoid the filtration phenomenon, multiscale composite materials were manufactured by hand lay-up.



Figure 4.1 shows optical images of the microstructure of composites reinforced with 12 wt% of NH_2 -functionalized GNPs. It can be perceived that there are different GNPs concentration along the section and accumulation of nanoplatelets between the fabric layers. These features are caused by the micrometre lateral size of GNPs, which makes difficult the access through porous of the fabric. Lin et al. [194] observed similar effects when using nanoclays, 2D nanoreinforcement, in glass fibre composites but in this particular case there was some region in which nanoparticles did not pass over to. In developed composites, regions without reinforcement were not detected, all the gaps between fibres was filled with GNP/epoxy as it is illustrated in Figure 4.2, but GNPs contents were inferior to that between the fabric layers.

The morphology of composite materials conditions the electrical conductivity through in-plane and cross-section directions. The electrical conductivity through the in-plane (1 and 2 directions), shown in Figure 4.3, is in the order of 10^{-3} S/m. This value is higher than in 12 wt% reinforced nanocomposites because of the presence of GNPs zones with higher content defining planes of major conductivity across 1 and 2 directions. On the contrary, electrical conductivity in 3 direction, i.e. through cross-section of the laminate, diminishes one order of magnitude caused by zones with less GNPs concentration located in gaps between fibres and tows of a same layer.

The electrical conductivity reached by the addition of functionalized GNPs was comparable to some reported by other authors for glass fibre reinforced composites. Nevertheless, the electrical conductivity achieved by CNTs usually is higher at lower reinforcement contents. Table 4.1 listed some examples.

7.5.2. Structural health monitoring

7.5.2.1. Strain monitoring under different loads conditions

Firstly, the electrical behaviour under tensile and compression tests was monitored. Figure 4.5 shows the electrical and mechanical responses of multiscale composite materials. When the composite was subjected to tensile forces (Figure 4.5.a), the electrical resistance exponentially grows because of the progressive separation of the GNPs. The tendency of the electrical signal presents a softened character compared with the 12 wt% reinforced nanocomposite. This fact is due to



the major electrical conductivity associated to the layers of major GNPs concentrations. Once load is removed, the sensor recovers the initial electrical resistance value because failure of the sample did not occur. The electrical performance under compression tests (Figure 4.5.b) shows the two regions observed in nanocomposite materials but the strain threshold moves to 0.066 mm/mm.

Under flexural loads (Figure 4.10), the strain threshold of the compression-subjected surface also changes down to 0.010 mm/mm. This fact is caused by the glass fibre layers what make more significant any breakage of conductive paths along the epoxy matrix.

The creation and propagation of cracks that induce failure of samples, detected as drops in stress, can be associated to jumps in electrical resistance. These jumps make possible failure location by analysing simultaneously compression and tensile-subjected surfaces (Figures 4.10 and 4.12).

Sensitivity values of these sensors are $\sim 400\%$ and $\sim 93\%$ superior than in the nanocomposite, at low and high strain under tensile forces, respectively. The reason of that increase is that the glass fibre acts as an obstacle of electrically conductive paths and provokes the sensor to be more sensitive.

Comparing sensitivity of the sensor with reported in published papers (Table 4.2), achieved values are considerably higher than the others, in the range of 5 up to 50 times higher than in CNTs reinforced composites. Additionally, Figure 4.6 shows results of the simultaneous measurement of a commercially available strain gauge with a sensitivity of $2.15 \pm 0.5\%$. As it can be seen, changes in the electrical resistance of developed sensors are considerably higher, what corroborates the material as competitive in the current market.

7.5.2.2. Reversibility of the strain sensor and influence of the strain rate

Reversibility of the sensor was also confirmed by tensile tests up to a load of 6000 N (Figure 4.7.a-c). On the contrary, when samples are loaded up to 10000 N ($\epsilon = 0.005$ mm/mm) deviations appear (Figure 4.7.d). The normalized electrical resistance at 0.005 mm/mm diminishes progressively with cycles and so the amplitude of the electrical signal (Figure 4.8) showing degradation of the effectiveness of the sensor.



Sensitivity dependence on the strain rate was also studied. Figure 4.9 shows the electrical curves under tensile test at strain rates of 2, 5 and 10 mm/min. The mechanical response and the electrical behaviour of the composite material are independent on the strain rate. This performance differs from that found in non-functionalized reinforced nanocomposites and this can be attributed to the higher interaction of NH₂-functionalized GNPs with the epoxy matrix, which leads to a better load transfer.

7.5.2.3. Detection and location of damage: monitoring of ILSS tests

Cracks, or damage, in GNPs based composites are associated to jumps in the electrical resistance of the material. With the aim of studying the sensors capability to locate damage, interlaminar shear tests were monitored. The configuration of the electrodes, defining measurement channels, divides samples in four sections as it is specified in Figure 4.13 (C1, C2, C3 and C4).

When failure occurs, discontinuities appear into the composite material constituting obstacles to the electrical network of GNPs. These discontinuities induce rises in the electrical resistance. Although delaminations are parallel to the fabric planes and defects and measuring channels are less sensitive to parallel defects, they can be detected due to the associated translaminar cracks [195]. At the same time, the random orientation of nanoreinforcement enables detection of damage parallel to the electrical channel [195].

Figure 4.14.a shows the variation of the normalized electrical resistance as well as the stress-beam depth of a representative test. While failure does not occur, the electrical resistance experiences an exponential growth as it has been previously characterized under different loads. Damage starts to be detected at (1), associated to an abrupt increase in the electrical resistance that coincides with a drop in mechanical stress. Next stress drops (2)-(5) correspond to the appearance or propagation of cracks and/or delaminations.

The electrical channels in which these changes are observed, are the compression and tensile-subjected surfaces, (1) - (3) and (4) - (5), respectively. However, the channel placed on the compression-subjected surface suffers a major increase, 5 times higher. From these results, damage should be located near the upper surface and



should extend to the centre of the sample, what makes the channel of lower surface be affected.

It is important to point out that individual features could not be completely characterized and quantification was not possible because there was not any “in situ” microscopy. For this reason, characterization of damage was carried out at the end of the test. Figure 4.14.b shows an optical micrograph of the region of failure that confirms damage location near the upper surface as it was expected by the electrical response of the self-sensor. Figure 4.15 shows another example confirming the detection and location capabilities of the composite material.

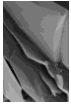
7.5.2.4. Detection, location and quantification of delaminations and out of plane damage

Delamination monitoring is important because in most of the cases they are principally internal and cannot be detected by visual inspection. For that reason, the electrical behaviour of sensors in interlaminar fracture toughness tests, mode I (G_{IC}) and mode II (G_{IIC}), was analysed.

Figure 4.16 shows the monitoring of mode I test. Three different regions can be observed in the electrical response: (I) the electrical resistance remains constant, (II) the electrical resistance decreases and (III) the electrical resistance grows.

During region I, delamination is not detectable as there is no modification in electrical resistance of the composite material. This fact means that there is a minimum distance at which delamination starts to be detectable and this is the beginning of region II. In region II, the normalized electrical resistance diminishes with a slope of $-8 \pm 2 \text{ mm}^{-1}$, as a function of the displacement. This decrease is caused by the compression originated through the section of the sample before the growth of the delamination. Finally, during region III, the electrical resistance increases with a slope of $(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$ and several jumps corresponding to drops in registered force can be observed. These are related to the propagation of delamination.

The compression region (II) starts when delamination is $\sim 15 \text{ mm}$ from the contacts line (Figure 4.17) and prolongs up to a distance of $\sim 5 \text{ mm}$, then region III begins. Zhang et al. [197] found a different behaviour in carbon black reinforced glass



fibre composites (2 wt%). The region II was not observed and electrical resistance exponentially increased. Similar behaviour was registered in mode II.

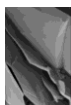
Figure 4.18 shows results of electrical resistance changes as function of the delamination length (mode II). The compression region obtained in mode I disappears, what differs from the results published by Zhao et al. [197], who attribute it to induced strain. One issue to point out is that sensitivity in mode II is higher than in mode I and this is possible due to the displacement experienced by the two sections in which the delamination divides the tested sample. The minimum distance at which delamination is detectable is 4.7 ± 0.3 mm from the contacts line, what means that delamination in mode II needs to be nearer of the contacts line where electrical resistance is measured. This distance coincides with the beginning of region III, defined in mode I, but the existence of the compression region in mode I permits to anticipate delamination and, consequently, to take corrective actions before failure occurs.

Detection distance showed to be independent on the damage orientation. When damage perpendicular to the in-plane direction is induced, it is detectable at a distance of 4.5 mm from monitored electrical channels (Figure 4.19). The cause resides in the relative disposition of the contacts line and damage. In all cases, the electrical contacts were placed perpendicular to damage propagation.

The results obtained in this section makes possible to confirm that, with electrical mapping, as reported by other authors [201,202], mapping of damage in composites materials would be possible.

7.5.3. Mechanical properties

Mechanical strength of composite materials was evaluated under flexural test. Figure 4.20.a shows results calculated from mechanical curves. The flexural strength, strain at break and Young's modulus of 12 wt% reinforced composites are 551 ± 86 MPa, 0.022 ± 0.001 mm/mm and 30 ± 1 MPa, respectively. There is a reduction in all the properties. Particularly, flexural strength decreases 23 %. Wang et al. [203] attributed the diminution in strength and strain at break to a low interaction between glass fibre and the epoxy matrix because of the addition of GNPs. Another



factor that could be affecting mechanical properties is the accumulation of nanoreinforcement between the fabric layers as they could act as agglomerates [204,205]. When the region of failure was analysed by SEM (Figure 4.20.b), cracks and delamination were oriented parallel to the fibre and localized close to the fibres. Translaminar cracks were not observed. This fact elucidated that principally failure took place by a low interaction between the nanoreinforced matrix and the glass fibre fabric.

In order to solve this low interaction, also present in CNT reinforced composites, Zeng et al. [206] proposed a SiO_2 coating around CNTs that benefits enhancement of mechanical properties because of a higher interaction with glass fibres.

Interlaminar shear strength (ILSS) diminishes 22.2 % (Figure 4.21.a). This is contradictory with results published by Shen et al. [207], who achieved an enhancement of 31.7 % at room temperature and 32.1 % at cryogenic temperatures, but they used graphene oxide as nanoreinforcement that could lead to a major interaction with glass fibres. Böger et al. [195] also reported 10 % of enhancement in ILSS with the addition of CNTs and carbon black.

In the case of interlaminar fracture toughness in mode I (G_{IC}), shown in Figure 4.21.b, the energy needed to the propagation of the delamination remains constant that is justified by the low interaction between the reinforced matrix and glass fibres (Figure 4.22.a).

In contrast to the obtained results, some authors reported enhancement of mechanical properties by the addition of nanoreinforcement into the polymer matrix of fibre reinforced composite materials [209,210]. Nevertheless, the variability of published results allows to conclude that mechanical properties strongly depends on the nanoreinforcement, the polymeric matrix and fibre used in the multiscale material as well as the manufacturing process. As Lubineau et al. [211] states: the incorporation of nanoreinforcement into composite material is not associated to a systematic enhancement of mechanical properties.



7.5.4. GNPs coated glass fabric as alternative sensor

An alternative to achieve composites materials with self-sensing properties is the coating of glass fibre fabric. The coating is formed by a GNPs doped sizing. Sonication during 45' showed good dispersion of GNPs resulting in homogenous coatings (Figure 4.23). Figure 4.24 shows SEM micrographs of M25 and NH₂-functionalized GNPs based coatings. Most of the M25 nanoplatelets were found to be located between fibres in contrast with functionalized GNPs that covered most of the glass fibre surface. Against what was published by Molina et al. [213] in graphene oxide coatings, the presence of aggregates was not observed and NH₂-functionalized GNPs were completely adapted to the glass fibre surface (Figure 4.25).

The electrical conductivities of coated glass fibre fabrics are shown in Figure 4.26. The major conductivity of functionalized GNPs coatings can be perceived. This difference in electrical conductivity is associated to the detachment of non-functionalized GNPs due to the low interaction with glass fibre. Because of the higher electrical conductivity, the characterization of the fabric was carried out on functionalized GNPs coated fabrics.

In order to compare the electrical conductivity of the coated fabrics with other previously reported, Table 4.4 lists some examples. It can be corroborated that the electrical conductivity achieved in GNPs coated fabric is superior to some of the examples, except in the case of polypyrrole based fibres because of the high conductivity of this polymer.

As in the case of nanocomposites and composite materials, the electrical network created by the GNPs coating along glass fibres is susceptible to strain and damage of the fabric. Tensile and flexural tests were carried out directly on the fabric in order to characterize the electrical behaviour under different loading conditions. The electromechanical responses are displayed in Figure 4.27. As it can be seen, sensing properties of the coated fabric are demonstrated. Under tensile loading (Figure 4.27.a), sensitivity reaches values of ~ 3000 at 0.015 mm/mm. When breakage of fibres occurs, associated to drops in mechanical stress, the electrical resistance increases considerably because it induces loss of electrically conductive paths.



In flexural tests (Figure 4.27.b), the normalized electrical resistance increases up to 2 for a beam depth of 9 mm. Changes in these tests are assumed to be a balance between approaches of GNPs as a consequence of compression and separation due to tensile strain [220].

Ren et al. [221] characterized the electromechanical behaviour during fragmentation tests of glass fibre coated with forests of CNTs, named fuzzy fibres. The electrical resistivity of the fibre was $\sim 10^{-5} \Omega\text{m}$ and strain gauges were comprised in the range of 0.09 and 0.20 at a strain of 6 %.

Based on the study published by Amjdi et al. [86], some additional tests were carried out in order to elucidate their applicability as smart textiles in the field of biomechanics. Results of monitoring of sequential movements of fingers are shown in Figure 4.28-29. The sequence can be predicted by seeing only the electrical signal and the bending capacity of each finger can be perceived.

7.6. Conclusions

The obtained results and analysis carried out in the present thesis permit to conclude the statements enumerated below.

7.6.1. Dispersion of GNPs into the epoxy matrix

- i. The application of shear forces during dispersion by calendaring process induces the partial exfoliation and the extension of the GNPs.
- ii. The application of a sequence of calendaring cycles after the sonication reduces the GNPs content of the percolation threshold and increases the electrical conductivity of the nanocomposites due to a better dispersion.
- iii. Gravity can provoke the decantation of GNPs what causes the appearance of a concentration gradient through the thickness of the nanocomposites. This effect can be avoided by using GNPs with thicknesses below 10 nm.



7.6.2. Strain monitoring in nanocomposite materials

- i. Strain sensors with GNPs content around the percolation threshold shows higher sensitivity in all the load conditions due to the major susceptibility of the electrical network.
- ii. The dominant mechanism in GNPs contents near the percolation threshold is the change in the tunnel resistance induced by modifications in distances between nanoplatelets. This mechanism leads to an exponential tendency of the electrical resistance as function of strain.
- iii. The increase of GNPs content causes a reduction of the sensitivity because a higher concentration of nanoplatelets provokes less susceptibility in the electrical network. Moreover, the tendency of the electrical resistance as function of the strain in sensor results in a softened exponential character as a consequence of the major contribution of electrical resistance due to contact between GNPs.
- iv. Under tensile loads, strain in material provokes distancing of GNPs, what brings an augment in electrical resistance. In contrast, compression loads cause the appearance of two regions with different electrical behaviour. Strain values below ~ 0.046 mm/mm in the case of non-functionalized (M25) and ~ 0.072 mm/mm in NH_2 -functionalized ones induces a decrease of the electrical resistance because new electrical conductive paths are created. Above the strain threshold, there is an increase of the electrical resistance associated to the formation of microcavities in vicinities of GNPs.
- v. The electrical response under flexural loads is influenced by phenomena occurring by tensile and compression strain. For this reason, different electrical behaviour is obtained depending on the surface where electrodes are located.
- vi. The electrical performance of the nanocomposite is reversible along 50 cycles and is independent on the time while load is applied. Nevertheless, sensitivity of the sensor depends on the strain rate, which causes different effectiveness of the load transfer.

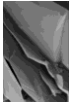


7.6.3. Electrical, thermal and mechanical properties of nanocomposites

- i. The use of GNPs with a higher average lateral size achieves lower percolation thresholds and higher electrical conductivities due to the 2D character of the nanoplatelets.
- ii. The mechanical strength of nanocomposite materials reinforced with non-functionalized GNPs experienced a diminution when increasing the content because of a weak interface between the matrix and the GNPs. This makes their use in SHM restricted to superficial coated sensors.
- iii. The addition of NH_2 -functionalized GNPs into the epoxy matrix enhances the mechanical strength of nanocomposites because of a higher interaction with the matrix. However, intrinsic pull-out appears in GNPs.
- iv. In both cases, the Young's modulus and rigidity increase and the strain at break decreases with the GNPs content.
- v. Functionalized GNPs produce a higher increase in the storage modulus, in both glassy and elastomeric states, compared with non-functionalized nanoplatelets.
- vi. The incorporation of GNPs augments the thermal conductivity up to 292 % (8 wt%) in non-functionalized GNPs reinforced nanocomposites.
- vii. The increment of the thermal conductivity by the addition of NH_2 -functionalized GNPs is lower than that of non-functionalized ones because covalent bonding and NH_2 groups act as dispersion centres for phonons.

7.6.4. Strain and damage monitoring in multiscale composite materials

- i. The electrical response of the multiscale composite material under tensile, compression and flexural tests is similar to the electrical response of the nanocomposite but sensitivity is higher.
- ii. The electrical network created by the GNPs is reversible. The application of a tensile load of 10000 N induces a reduction of sensitivity with the strain cycles evidencing irreversibility.



- iii. The self-sensor permits the detection and location of the failure region but there are limits. Damage induces a pronounced augment in the electrical resistance because it creates discontinuities in the electrical network.
- iv. In the case of damage in the plane of fibre, such as delamination, this is not detectable up to a distance of ~ 15 mm from the contacts line in mode I and ~ 5 mm in mode II. This fact elucidates the major sensitivity to the presence of delamination in mode I.
- v. In the case of damage out of the plane, sensitivity is superior to that of delamination.
- vi. The alternative of GNPs coating on the glass fibre fabric achieves electrical conductivities and sensitivity initially superior to the nanoreinforced matrix composites because GNPs are adapted to the surface of the fibre.

7.6.5. Electrical and mechanical properties of multiscale composite materials

- i. Manufacturing method of hand lay-up causes a gradient of GNPs concentration along the thickness of the laminates. Regions localized between fibres of a tow and tows of a same layer have lower GNPs content, what conditions the electrical behaviour of multiscale composite materials.
- ii. The electrical conductivity of multiscale composite materials, achieved by the addition of functionalized GNPs, increases up to $\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} S/m. The electrical conductivity is homogeneous in the plane of fibres and is minor in direction 3, i.e. along the thickness. Differences along the thickness causes the increase of electrical conductivity in the plane of fibres compared with the nanocomposite reinforced with the same GNPs content.
- iii. Although sensor capability is demonstrated, mechanical properties diminishes by the addition of NH_2 -functionalized GNPs because of a low interaction between the nanoreinforced matrix and glass fibre.



7.7. Future work

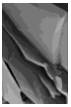
Results obtained during development of the present thesis makes new lines of research emerges. The lines of action are enumerated below.

- i. Study of the electrical behaviour of developed sensors in the presence of controlled damage with major complexity and development of mathematical models that quantify damage. This study could be carried in both, nanocomposite and multiscale composite materials.
- ii. Analysis of the possible routes to achieve higher interaction between the matrix and reinforcement and, consequently, to achieve enhancement of mechanical properties.
- iii. Transfer of technology to parts of major dimensions and more complex strain states in order to evaluate the applicability in real structures.
- iv. Optimization of the manufacturing method of GNPs coatings on fabrics, including liquid and vapour chemical methods as well as the use of sizing.
- v. As continuation of the alternative of GNPs coatings, the analysis of manufacturing and characterization of multiscale composite self-sensors by this route are proposed.
- vi. Comparative study of advantages and limitations of the use of nanoreinforced matrices and GNPs coated fabric in the detection, location and quantification of damage.
- vii. Development of GNPs reinforced paints with self-sensor properties to substitute the currently applied.
- viii. Development of sensors incorporating synergetic nanoreinforcements with the aim of achieved enhanced performance.
- ix. Study of the use of prepreg in order to achieve homogeneous distribution of GNPs along the thickness of laminates.
- x. Development of thermal interface materials with enhanced thermal conductivity by using polymer matrices with similar properties to the commercial ones.



BIBLIOGRAFÍA (*REFERENCES*)

- [1] Boeing rolls out first 787-9. *Reinf Plast* 2013;57:5. doi:10.1016/S0034-3617(13)70163-2.
- [2] BMW begins series production of i3 electric car. *Reinf Plast* 2013;57:2013. doi:10.1016/S0034-3617(13)70166-8.
- [3] Aston Martin launches luxury carbon fiber supercar. *Reinf Plast* 2015;59:155. doi:10.1016/j.repl.2015.06.002.
- [4] CTruck launches composite multi-purpose military vessel. *Reinf Plast* 2013;57:4. doi:10.1016/S0034-3617(13)70160-7.
- [5] FRP engine parts could reduce vehicle weight. *Reinf Plast* 2015;59:154. doi:10.1016/j.repl.2015.06.004.
- [6] Composite future for cylinder housings. *Reinf Plast* 2015;59:152–3. doi:10.1016/j.repl.2015.06.008.
- [7] Goo J-S, Kim J-S, Shin K-B. Evaluation of structural integrity after ballast-flying impact damage of a GFRP lightweight bogie frame for railway vehicles. *J Mech Sci Technol* 2015;29:2349–56. doi:10.1007/s12206-015-0528-9.
- [8] Kim J-S, Lee W-G, Kim I-K, Yoon H-J. Natural frequency evaluation of a lightweight GFRP composite bogie frame. *Int J Precis Eng Manuf* 2015;16:105–11. doi:10.1007/s12541-015-0013-5.
- [9] NASA Announces composites research partnership. *Reinf Plast* 2013;November/D:10. doi:10.1016/S0034-3617(13)70174-7.
- [10] Katunin A, Dragan K, Dziendzikowski M. Damage identification in aircraft composite structures: A case study using various non-destructive testing techniques. *Compos Struct* 2015;127:1–9. doi:10.1016/j.compstruct.2015.02.080.
- [11] Obradovic J, Boria S, Belingardi G. Lightweight design and crash analysis of composite frontal impact energy absorbing structures. *Compos Struct* 2012;94:423–30. doi:10.1016/j.compstruct.2011.08.005.
- [12] Chehouri A, Younes R, Ilinca A, Perron J. Review of performance optimization techniques applied to wind turbines. *Appl Energy* 2015;142:361–88. doi:10.1016/j.apenergy.2014.12.043.
- [13] Liu WY, Tang BP, Han JG, Lu XN, Hu NN, He ZZ. The structure healthy

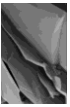


References

- condition monitoring and fault diagnosis methods in wind turbines: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;44:466–72. doi:10.1016/j.rser.2014.12.005.
- [14] García Márquez FP, Tobias AM, Pinar Pérez JM, Papaelias M. Condition monitoring of wind turbines: Techniques and methods. *Renew Energy* 2012;46:169–78. doi:10.1016/j.renene.2012.03.003.
- [15] Lorenzo E Di, Kosova G, Musella U, Manzato S, Peeters B, Marulo F, et al. Structural Health Monitoring challenges on the 10-MW offshore wind turbine model. *J Phys Conf Ser* 2015;628:012081. doi:10.1088/1742-6596/628/1/012081.
- [16] Kusiak A, Zhang Z, Verma A. Prediction, operations, and condition monitoring in wind energy. *Energy* 2013;60:1–12. doi:10.1016/j.energy.2013.07.051.
- [17] Braga DFOO, Tavares SMOMO, Da Silva LFMM, Moreira PMGPMGP, de Castro PMSTST. Advanced design for lightweight structures: Review and prospects. *Prog Aerosp Sci* 2014;69:29–39. doi:10.1016/j.paerosci.2014.03.003.
- [18] Farrar CR, Worden K. An introduction to structural health monitoring. *Philos Trans Math Phys Eng Sci* 2007;365:303–15. doi:10.1098/rsta.2006.1928.
- [19] Worden K, Farrar CR, Manson G, Park G. The fundamental axioms of structural health monitoring. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 2007;463:1639–64. doi:10.1098/rspa.2007.1834.
- [20] Giurgiutiu V. *Structural Health Monitoring with Piezoelectric Wafer Active Sensors*. 2nd ed. Oxford: Elsevier; 2014.
- [21] Gallego A, Benavent-Climent A, Romo-Melo L. Piezoelectric sensing and non-parametric statistical signal processing for health monitoring of hysteretic dampers used in seismic-resistant structures. *Mech Syst Signal Process* 2015;60-61:90–105. doi:10.1016/j.ymssp.2015.01.030.
- [22] Chung DDL. Self-monitoring structural materials. *Mater Sci Eng R Reports* 1998;22:57–78. doi:10.1016/S0927-796X(97)00021-1.
- [23] Staszewski WJ, Boller C, Tomlinson GR. *Health monitoring of aerospace structures*. Munich: John Wiley & Sons, Ltd; 2004.
- [24] Sohn H. Effects of environmental and operational variability on structural health monitoring. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 2007;365:539–60. doi:10.1098/rsta.2006.1935.
- [25] Ko JM, Ni YQ. Technology developments in structural health monitoring of large-scale bridges. *Eng Struct* 2005;27:1715–25.

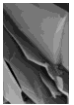


- doi:10.1016/j.engstruct.2005.02.021.
- [26] Rytter A. *Vibrational Based Inspection of Civil Engineering Structures*. Aalborg University, 1993.
 - [27] Jung D, Baek S, Hasan R, Park I. Performance-enhanced ZnO nanorod-based piezoelectric nanogenerators on double-sided stainless steel foil. *J Alloys Compd* 2015;641:163–9. doi:10.1016/j.jallcom.2015.03.066.
 - [28] Lu Y, Heidari A, Horsley DA. A High Fill-Factor Annular Array of High Frequency Piezoelectric Micromachined Ultrasonic Transducers. *J Microelectromechanical Syst* 2015;24:904–13.
 - [29] Siponkoski T, Nelo M, Palosaari J, Peräntie J, Sobocinski M, Juuti J, et al. Electromechanical properties of PZT/P(VDF-TrFE) composite ink printed on a flexible organic substrate. *Compos Part B Eng* 2015;80. doi:10.1016/j.compositesb.2015.05.018.
 - [30] Zaitsev BD, Shikhabudinov AM, Teplykh A a., Kuznetsova IE. Liquid sensor based on a piezoelectric lateral electric field-excited resonator. *Ultrasonics* 2015;63:179–83. doi:10.1016/j.ultras.2015.07.009.
 - [31] Perelli A, Marchi L De, Flamigni L, Marzani A, Masetti G. Best basis compressive sensing of guided waves in structural health monitoring. *Digit Signal Process* 2015;42:35–42. doi:10.1016/j.dsp.2015.04.001.
 - [32] Saviz MR, Mohammadpourfard M. Dynamic analysis of a laminated cylindrical shell with piezoelectric layers under dynamic loads. *Finite Elem Anal Des* 2010;46:770–81. doi:10.1016/j.finel.2010.04.007.
 - [33] Zhang S-Q, Schmidt R, Müller PC, Qin X-S. Disturbance rejection control for vibration suppression of smart beams and plates under a high frequency excitation. *J Sound Vib* 2015;353:19–37. doi:10.1016/j.jsv.2015.05.018.
 - [34] Wang P, Wang Z, Youn BD, Lee S. Reliability-based robust design of smart sensing systems for failure diagnostics using piezoelectric materials. *Comput Struct* 2015;156:110–21. doi:10.1016/j.compstruc.2015.04.012.
 - [35] Masmoudi S, El Mahi A, Turki S. Use of piezoelectric as acoustic emission sensor for in situ monitoring of composite structures. *Compos Part B Eng* 2015;80:307–20. doi:10.1016/j.compositesb.2015.06.003.
 - [36] Roy S, Ladpli P, Chang F. Load monitoring and compensation strategies for guided-waves based structural health monitoring using piezoelectric transducers. *J Sound Vib* 2015;351:206–20. doi:10.1016/j.jsv.2015.04.019.
 - [37] Liu ZH, Pan CT, Yen CK, Lin LW, Huang JC, Ke C a. Crystallization and mechanical behavior of the ferroelectric polymer nonwoven fiber fabrics for



References

- highly durable wearable sensor applications. *Appl Surf Sci* 2015;346:291–301. doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.173.
- [38] Baccar D, Söffker D. Wear detection by means of wavelet-based acoustic emission analysis. *Mech Syst Signal Process* 2015;60-61:198–207. doi:10.1016/j.ymssp.2015.02.012.
- [39] Li J, Hao H. Damage detection of shear connectors under moving loads with relative displacement measurements. *Mech Syst Signal Process* 2015;60-61:124–50. doi:10.1016/j.ymssp.2014.09.014.
- [40] Feng L, Yi X, Zhu D, Xie X, Wang Y. Damage detection of metro tunnel structure through transmissibility function and cross correlation analysis using local excitation and measurement. *Mech Syst Signal Process* 2015;60-61:59–74. doi:10.1016/j.ymssp.2015.02.007.
- [41] Gómez Muñoz CQ, Ruiz de la Hermosa González-Carrato R, Trapero Arenas JR, García Márquez FP. A NOVEL APPROACH TO FAULT DETECTION AND DIAGNOSIS ON WIND TURBINES. *Glob NEST J* 2014;16:1029–37.
- [42] Bouzid OM, Tian GY, Cumanan K, Moore D. Structural Health Monitoring of Wind Turbine Blades : Acoustic Source Localization Using Wireless Sensor Networks. *J Sensors* 2015;2015:139695 (11).
- [43] Antonucci V, Esposito M, Ricciardi MR, Giordano M, Zarrelli M. Strain monitoring of composite elements by fibre Bragg grating sensors during a quasi-static indentation. *Compos Part B Eng* 2014;56:34–41. doi:10.1016/j.compositesb.2013.07.020.
- [44] Roveri N, Carcaterra A, Sestieri A. Real-time monitoring of railway infrastructures using fibre Bragg grating sensors. *Mech Syst Signal Process* 2015;60-61:14–28. doi:10.1016/j.ymssp.2015.01.003.
- [45] Oh K, Park J, Lee J, Epureanu BI, Lee J. A Novel Method and Its Field Tests for Monitoring and Diagnosing Blade Health for Wind Turbines. *IEEE Trans Instrum Meas* 2015;64:1726–33.
- [46] Di Sante R, Donati L. Strain monitoring with embedded Fiber Bragg Gratings in advanced composite structures for nautical applications. *Meas J Int Meas Confed* 2013;46:2118–26. doi:10.1016/j.measurement.2013.03.009.
- [47] Ruzek R, Kudrna P, Kadlec M, Karachalios V, Tserpes KI, Karachalios V, et al. Strain and damage monitoring in CFRP fuselage panels using fiber Bragg grating sensors. Part II: Mechanical testing and validation. *Compos Struct* 2014;107:737–44. doi:10.1016/j.compstruct.2013.09.056.
- [48] Kinet D, Mégret P, Goossen KW, Qiu L, Heider D, Caucheteur C. Fiber Bragg grating sensors toward structural health monitoring in composite materials:

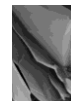


- challenges and solutions. *Sensors (Basel)* 2014;14:7394–419. doi:10.3390/s140407394.
- [49] Luyckx G, Voet E, Lammens N, Degrieck J. Strain Measurements of Composite Laminates with Embedded Fibre Bragg Gratings: Criticism and Opportunities for Research. *Sensors* 2011;11:384–408. doi:10.3390/s110100384.
- [50] Pereira G, Frias C, Faria H, Frazão O, Marques AT. Study of strain-transfer of FBG sensors embedded in unidirectional composites. *Polym Test* 2013;32:1006–10. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.05.006.
- [51] Liu R, Liang D, Asundi A. Small diameter fiber Bragg gratings and applications. *Measurement* 2013;46:3440–8. doi:10.1016/j.measurement.2013.05.016.
- [52] Mulle M, Moussawi A, Lubineau G, Durand S, Falandry D, Olivier P. Response of fiber Bragg gratings bonded on a glass / epoxy laminate subjected to static loadings. *Compos Struct* 2015;130:75–84. doi:10.1016/j.compstruct.2015.04.015.
- [53] Ang J, Li HCH, Herszberg I, Bannister MK, Mouritz AP. Tensile fatigue properties of fibre Bragg grating optical fibre sensors. *Int J Fatigue* 2010;32:762–8. doi:10.1016/j.ijfatigue.2009.11.002.
- [54] Sarkar P, Huang C, Chakrabartty S, Member S. An ultra-linear piezo-floating-gate strain-gauge. *IEEE Trans Biomed Circuits Syst* 2013;7:437–50.
- [55] Payo I, Feliu V. Strain gauges based sensor system for measuring 3-D deflections of flexible beams. *Sensors Actuators A Phys* 2014;217:81–94. doi:10.1016/j.sna.2014.06.014.
- [56] Giri a., Pandey C, Mahapatra MM, Sharma K, Singh PK. On the estimation of error in measuring the residual stress by strain gauge rosette. *Measurement* 2015;65:41–9. doi:10.1016/j.measurement.2014.12.047.
- [57] Yao Y, Glisic B. Detection of Steel Fatigue Cracks with Strain Sensing Sheets Based on Large Area Electronics. *Sensors* 2015;15:8088–108. doi:10.3390/s150408088.
- [58] Zhang S, Yang J, Li Y, Li J. Identification of bearing load by three section strain gauge method: Theoretical and experimental research. *Meas J Int Meas Confed* 2013;46:3968–75. doi:10.1016/j.measurement.2013.07.017.
- [59] Marques dos Santos FL, Peeters B, Lau J, Desmet W, Goes LCS. The use of strain gauges in vibration-based damage detection. *J Phys Conf Ser* 2015;628:012119. doi:10.1088/1742-6596/628/1/012119.

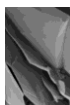


References

- [60] Chakraborty D, Murthy KSRK, Chakraborty D. A new single strain gage technique for the accurate determination of mode I stress intensity factor in orthotropic composite materials. *Eng Fract Mech* 2014;124-125:142–54. doi:10.1016/j.engfracmech.2014.04.011.
- [61] Kondo T, Kurabe Y, Sasaki T, Kurahashi T, Miyashita Y. Use of strain gages for determining generalized stress intensity factors of sharp V-notched plates under transverse bending. *Eng Fract Mech* 2014;124-125:248–61. doi:10.1016/j.engfracmech.2014.04.033.
- [62] Seo D, Kim Y, Kwon S. Micro Shear-Stress Sensor for Separation Detection During Flight of Unmanned Aerial Vehicles Using a Strain Gauge. *IEEE Sens J* 2014;14:1012–9.
- [63] Vanhoostenberghe a., Bickerton S, Taylor SJG, Donaldson NDN. Underwater current leakage between encapsulated NiChrome tracks: Implications for strain-gauges and other implantable devices. *Sensors Actuators, A Phys* 2014;212:1–11. doi:10.1016/j.sna.2014.01.034.
- [64] Nishioka RS, Gustavo L, Vasconcellos O De. Load-Application Devices : A Comparative Strain Gauge Analysis. *Braz Dent J* 2015;26:258–62.
- [65] Rao Z-T, Yuan F, Li B, Ma N. Effect of elbow flexion angles on stress distribution of the proximal ulnar and radius bones under a vertical load: measurement using resistance strain gauges. *J Orthop Surg Res* 2014;9:60. doi:10.1186/s13018-014-0060-0.
- [66] Baik S, Kim N, Kim T, Chae H, Hyun K, Pang C, et al. Theoretical analysis of flexible strain-gauge sensor with nanofibrillar mechanical interlocking. *Curr Appl Phys* 2015;15:274–8. doi:10.1016/j.cap.2014.12.020.
- [67] Jansen KMB. Effect of pressure on electrical resistance strain gages. *Exp Mech* 1997;37:245–9. doi:10.1007/BF02317414.
- [68] Park M, Park J, Jeong U. Design of conductive composite elastomers for stretchable electronics. *Nano Today* 2014;9:244–60. doi:10.1016/j.nantod.2014.04.009.
- [69] Lin C-W, Zhao Z, Kim J, Huang J. Pencil drawn strain gauges and chemiresistors on paper. *Sci Rep* 2014;4:3812. doi:10.1038/srep03812.
- [70] Baqersad J, Niezrecki C, Avitabile P. Full-field dynamic strain prediction on a wind turbine using displacements of optical targets measured by stereophotogrammetry. *Mech Syst Signal Process* 2015;62-63:284–95. doi:10.1016/j.ymssp.2015.03.021.
- [71] Koo JH. *Polymer nanocomposites: processing, characterization and applications*. First Edit. New York: McGraw-Hill; 2006.

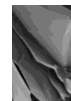


- [72] Andrews R, Weisenberger MC. Carbon nanotube polymer composites. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2004;8:31–7. doi:10.1016/j.cossms.2003.10.006.
- [73] Rivas GA, Rubianes MD, Rodríguez MC, Ferreyra NF, Luque GL, Pedano ML, et al. Carbon nanotubes for electrochemical biosensing. *Talanta* 2007;74:291–307. doi:10.1016/j.talanta.2007.10.013.
- [74] Zhu Y-F, Ma C, Zhang W, Zhang R-P, Koratkar N, Liang J. Alignment of multiwalled carbon nanotubes in bulk epoxy composites via electric field. *J Appl Phys* 2009;105:1–6. doi:10.1063/1.3080243.
- [75] Cui L-J, Geng H-Z, Wang W-Y, Chen L-T, Gao J. Functionalization of multi-wall carbon nanotubes to reduce the coefficient of the friction and improve the wear resistance of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon N Y* 2013;54:277–82. doi:10.1016/j.carbon.2012.11.039.
- [76] Rahmanian S, Suraya a. R, Shazed M a., Zahari R, Zainudin ES. Mechanical characterization of epoxy composite with multiscale reinforcements: Carbon nanotubes and short carbon fibers. *Mater Des* 2014;60:34–40. doi:10.1016/j.matdes.2014.03.039.
- [77] Han Y, Wu Y, Shen M, Huang X, Zhu J, Zhang X. Preparation and properties of polystyrene nanocomposites with graphite oxide and graphene as flame retardants. *J Mater Sci* 2013;48:4214–22. doi:10.1007/s10853-013-7234-8.
- [78] Zhang P, Li Q, Xuan Y. Thermal contact resistance of epoxy composites incorporated with nano-copper particles and the multi-walled carbon nanotubes. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;57:1–7. doi:10.1016/j.compositesa.2013.10.022.
- [79] Kandare E, Khatibi A a., Yoo S, Wang R, Ma J, Olivier P, et al. Improving the through-thickness thermal and electrical conductivity of carbon fibre/epoxy laminates by exploiting synergy between graphene and silver nano-inclusions. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;69:72–82. doi:10.1016/j.compositesa.2014.10.024.
- [80] Alamusi, Hu N, Fukunaga H, Atobe S, Liu Y, Li J. Piezoresistive strain sensors made from carbon nanotubes based polymer nanocomposites. *Sensors* 2011;11:10691–723. doi:10.3390/s111110691.
- [81] Njuguna MKK, Yan C, Hu N, Bell JMM, Yarlagadda PKDVKD V. Sandwiched carbon nanotube film as strain sensor. *Compos Part B Eng* 2012;43:2711–7. doi:10.1016/j.compositesb.2012.04.022.
- [82] Liu Y, Rajadas A, Chattopadhyay A. A biomimetic structural health monitoring approach using carbon nanotubes. *JOM* 2012;64:802–7. doi:10.1007/s11837-012-0357-6.

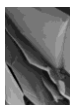


References

- [83] Eswaraiah V, Balasubramaniam K, Ramaprabhu S. Functionalized graphene reinforced thermoplastic nanocomposites as strain sensors in structural health monitoring. *J Mater Chem* 2011;21:12626–8. doi:10.1039/c1jm12302e.
- [84] Chiacchiarelli LM, Rallini M, Monti M, Puglia D, Kenny JM, Torre L. The role of irreversible and reversible phenomena in the piezoresistive behavior of graphene epoxy nanocomposites applied to structural health monitoring. *Compos Sci Technol* 2013;80:73–9. doi:10.1016/j.compscitech.2013.03.009.
- [85] Le J, Du H, Dai S. Use of 2D Graphene Nanoplatelets (GNP) in cement composites for structural health evaluation. *Compos Part B* 2014;67:555–63. doi:10.1016/j.compositesb.2014.08.005.
- [86] Amjadi M, Pichitpajongkit A, Lee S, Ryu S, Park I. Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire–elastomer nanocomposite. *ACS Nano* 2014;8:5154–63. doi:10.1021/nn501204t.
- [87] Hu N, Karube Y, Arai M, Watanabe T, Yan C, Li Y, et al. Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. *Carbon N Y* 2010;48:680–7. doi:10.1016/j.carbon.2009.10.012.
- [88] Kim Y-J, Cha JY, Ham H, Huh H, So D-S, Kang I. Preparation of piezoresistive nano smart hybrid material based on graphene. *Curr Appl Phys* 2011;11:S350–2. doi:10.1016/j.cap.2010.11.022.
- [89] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based materials: Past, present and future. *Prog Mater Sci* 2011;56:1178–271. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [90] Potts JR, Dreyer DR, Bielawski CW, Ruoff RS. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer (Guildf)* 2011;52:5–25. doi:10.1016/j.polymer.2010.11.042.
- [91] Ghaleb Z, Mariatti M, Ariff ZM. Properties of graphene nanopowder and multi-walled carbon nanotube-filled epoxy thin-film nanocomposites for electronic applications: The effect of sonication time and filler loading. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;58:77–83. doi:10.1016/j.compositesa.2013.12.002.
- [92] Young RJ, Kinloch IA, Gong L, Novoselov KS. The mechanics of graphene nanocomposites: a review. *Compos Sci Technol* 2012;72:1459–76. doi:10.1016/j.compscitech.2012.05.005.
- [93] Sengupta R, Bhattacharya M, Bandyopadhyay S, Bhowmick AK. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Prog Polym Sci* 2011;36:638–70. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003.

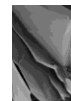


- [94] Schwartz M. Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes. Segunda. CRC Press; 2002.
- [95] Pierson HO. Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes. Properties, Processing and Applications. Primera. New Mexico: Noyes Publications; 1993. doi:10.1016/B978-0-8155-1339-1.50008-6.
- [96] Mohiuddin TMG, Lombardo A, Nair RR, Bonetti A, Savini G, Jalil R, et al. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Phys Rev B* 2009;79:205433. doi:10.1103/PhysRevB.79.205433.
- [97] Shahil KMF, Balandin AA. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials. *Solid State Commun* 2012;152:1331–40. doi:10.1016/j.ssc.2012.04.034.
- [98] Chu K, Li WS, Dong H. Role of graphene waviness on the thermal conductivity of graphene composites. *Appl Phys A* 2013;111:221–5. doi:10.1007/s00339-012-7497-y.
- [99] Pei S, Cheng H-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon N Y* 2012;50:3210–28. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [100] Sadeghi MM, Pettes MT, Shi L. Thermal transport in graphene. *Solid State Commun* 2012;152:1321–30. doi:10.1016/j.ssc.2012.04.022.
- [101] Yao Y, Wong C. Monolayer graphene growth using additional etching process in atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Carbon N Y* 2012;50:5203–9. doi:10.1016/j.carbon.2012.07.003.
- [102] Aïssa B, Memon NK, Ali A, Khraisheh MK. Recent Progress in the Growth and Applications of Graphene as a Smart Material: A Review. *Front Mater* 2015;2:1–19. doi:10.3389/fmats.2015.00058.
- [103] Portail M, Michon A, Vézian S, Lefebvre D, Chenot S, Roudon E, et al. Growth mode and electric properties of graphene and graphitic phase grown by argon-propane assisted CVD on 3C-SiC/Si and 6H-SiC. *J Cryst Growth* 2012;349:27–35. doi:10.1016/j.jcrysgro.2012.04.004.
- [104] Bulatova AN, Bulatov MF, Starov D V. Investigation of the main parameters of multigraphene prepared by the CVD method. *Russ Phys J* 2012;54:1401–5. doi:10.1007/s11182-012-9761-1.
- [105] Zaman I, Kuan H-C, Meng Q, Michelmore A, Kawashima N, Pitt T, et al. A facile approach to chemically modified graphene and its polymer nanocomposites. *Adv Funct Mater* 2012;22:2735–43. doi:10.1002/adfm.201103041.

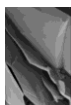


References

- [106] Chandrasekaran S, Faiella G, Prado LASA a S a, Tölle F, Mülhaupt R, Schulte K. Thermally reduced graphene oxide acting as a trap for multiwall carbon nanotubes in bi-filler epoxy composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;49:51–7. doi:10.1016/j.compositesa.2013.02.008.
- [107] Marcano DC, Kosynkin D V., Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 2010;4:4806–14. doi:10.1021/nn1006368.
- [108] Chen T, Zeng B, Liu JL, Dong JH, Liu XQ, Wu Z, et al. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. *J Phys Conf Ser* 2009;188:012051. doi:10.1088/1742-6596/188/1/012051.
- [109] Lv W, Tang D-M, He Y-B, You C-H, Shi Z-Q, Chen X-C, et al. Low-temperature exfoliated graphenes: vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage. *ACS Nano* 2009;3:3730–6. doi:10.1021/nn900933u.
- [110] Tang L-C, Wan Y-J, Yan D, Pei Y-B, Zhao L, Li Y-B, et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon N Y* 2013;60:16–27. doi:10.1016/j.carbon.2013.03.050.
- [111] An J-E, Jeong YG. Structure and electric heating performance of graphene/epoxy composite films. *Eur Polym J* 2013;49:1322–30. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.02.005.
- [112] Chatterjee S, Wang JW, Kuo WS, Tai NH, Salzmann C, Li WL, et al. Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites. *Chem Phys Lett* 2012;531:6–10. doi:10.1016/j.cplett.2012.02.006.
- [113] Gong L, Young RJ, Kinloch IA, Riaz I, Jalil R, Novoselov KS. Optimizing the reinforcement of polymer-based nanocomposites by graphene. *ACS Nano* 2012;6:2086–95. doi:10.1021/nn203917d.
- [114] Wan Y-J, Tang L-C, Yan D, Zhao L, Li Y-B, Wu L-B, et al. Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process. *Compos Sci Technol* 2013;82:60–8. doi:10.1016/j.compscitech.2013.04.009.
- [115] Li B, Zhong WH. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. *J Mater Sci* 2011;46:5595–614. doi:10.1007/s10853-011-5572-y.
- [116] Yasmin A, Luo J-J, Daniel IM. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2006;66:1182–9. doi:10.1016/j.compscitech.2005.10.014.



- [117] Hu K, Kulkarni DD, Choi I, Tsukruk V V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Prog Polym Sci* 2014;39:1934–72. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.03.001.
- [118] Zaman I, Phan TT, Kuan H-C, Meng Q, Bao La LT, Luong L, et al. Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength. *Polymer (Guildf)* 2011;52:1603–11. doi:10.1016/j.polymer.2011.02.003.
- [119] Shadlou S, Alishahi E, Ayatollahi MR. Fracture behavior of epoxy nanocomposites reinforced with different carbon nano-reinforcements. *Compos Struct* 2012;6–10. doi:10.1016/j.compstruct.2012.08.002.
- [120] Zhang W, Yi M, Shen Z, Zhao X, Zhang X, Ma S. Graphene-reinforced epoxy resin with enhanced atomic oxygen erosion resistance. *J Mater Sci* 2013;48:2416–23. doi:10.1007/s10853-012-7028-4.
- [121] Saikia BK, Boruah RK, Gogoi PK. A X-ray diffraction analysis on graphene layers of Assam coal. *J Chem Sci* 2009;121:103–6. doi:10.1007/s12039-009-0012-0.
- [122] Rennhofer H, Puchegger S, Pabisch S, Rentenberger C, Li C, Siegel S, et al. The structural evolution of multi-layer graphene stacks in carbon fibers under load at high temperature – A synchrotron radiation study. *Carbon N Y* 2014;80:373–81. doi:10.1016/j.carbon.2014.08.076.
- [123] Tanner JL, Mousadakos D, Broutas P, Chatzandroulis S, Raptis YS, Tsoukalas D. Nanoparticle strain sensor. *Procedia Eng* 2011;25:635–8. doi:10.1016/j.proeng.2011.12.158.
- [124] Milev A, Wilson M, Kamali Kannangara GS, Tran N. X-ray diffraction line profile analysis of nanocrystalline graphite. *Mater Chem Phys* 2008;111:346–50. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.04.024.
- [125] Monshi A, Foroughi MR, Monshi MR. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World J Nano Sci Eng* 2012;2:154–60.
- [126] Kudin KN, Ozbas B, Schniepp HC, Prud'homme RK, Aksay IA, Car R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett* 2008;8:36–41. doi:10.1021/nl071822y.
- [127] Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys Rev Lett* 2006;97:187401.
- [128] Yousefi N, Lin X, Zheng Q, Shen X, Pothnis JR, Jia J, et al. Simultaneous in situ reduction, self-alignment and covalent bonding in graphene oxide/epoxy

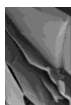


References

- composites. *Carbon N Y* 2013;59:406–17. doi:10.1016/j.carbon.2013.03.034.
- [129] Araujo PT, Terrones M, Dresselhaus MS. Defects and impurities in graphene-like materials. *Mater Today* 2012;15:98–109. doi:10.1016/S1369-7021(12)70045-7.
- [130] Eckmann A, Felten A, Mishchenko A, Britnell L, Krupke R, Novoselov KS, et al. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett* 2012;12:3925–30. doi:10.1021/nl300901a.
- [131] Ferrari AC. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun* 2007;143:47–57.
- [132] Huang L, Liu Y, Ji L-C, Xie Y-Q, Wang T, Shi W-Z. Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide. *Carbon N Y* 2011;49:2431–6. doi:10.1016/j.carbon.2011.01.067.
- [133] McAllister MJ, Li J, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, et al. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem Mater* 2007;19:4396–404.
- [134] Yu B, Jiang Z, Tang XZ, Yue CY, Yang J. Enhanced interphase between epoxy matrix and carbon fiber with carbon nanotube-modified silane coating. *Compos Sci Technol* 2014;99:131–40. doi:10.1016/j.compscitech.2014.05.021.
- [135] Liu W-W, Xia B-Y, Wang X-X, Wang J-N. Exfoliation and dispersion of graphene in ethanol-water mixtures. *Front Mater Sci* 2012;6:176–82. doi:10.1007/s11706-012-0166-4.
- [136] Jiménez-Suárez A, Campo M, Gaztelumendi I, Markaide N, Sánchez M, Ureña A. The influence of mechanical dispersion of MWCNT in epoxy matrix by calendaring method: Batch method versus time controlled. *Compos Part B Eng* 2013;48:88–94. doi:10.1016/j.compositesb.2012.12.011.
- [137] Enrico C, Suave J, Bertholdi J, Henrique S. Study of Epoxy / CNT Nanocomposites Prepared Via Dispersion in the Hardener. *Mater Res* 2011;14:256–63. doi:10.1590/S1516-14392011005000041.
- [138] Li W, Dichiaro A, Bai J. Carbon nanotube–graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy composites. *Compos Sci Technol* 2013;74:221–7. doi:10.1016/j.compscitech.2012.11.015.
- [139] Thema FT, Moloto MJ, Dikio ED, Nyangiwe NN, Kotsedi L, Maaza M, et al. Synthesis and characterization of graphene thin films by chemical reduction of exfoliated and intercalated graphite oxide. *J Chem* 2013;2013:1–6.



- [140] Feng T, Xie D, Tian H, Peng P, Zhang D, Fu D, et al. Multi-layer graphene treated by O₂ plasma for transparent conductive electrode applications. *Mater Lett* 2012;73:187–9. doi:10.1016/j.matlet.2011.12.121.
- [141] Liu C, Hu G, Gao H. Preparation of few-layer and single-layer graphene by exfoliation of expandable graphite in supercritical N,N-dimethylformamide. *J Supercrit Fluids* 2012;63:99–104. doi:10.1016/j.supflu.2012.01.002.
- [142] Monti M, Rallini M, Puglia D, Peponi L, Torre L, Kenny JMM. Morphology and electrical properties of graphene–epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;46:166–72. doi:10.1016/j.compositesa.2012.11.005.
- [143] Jia Y, Yu K, Qian K. Facile approach to prepare multi-walled carbon nanotubes/graphene nanoplatelets hybrid materials. *Nanoscale Res Lett* 2013;8:243. doi:10.1186/1556-276X-8-243.
- [144] Loomis J, Panchapakesan B. Dimensional dependence of photomechanical response in carbon nanostructure composites: a case for carbon-based mixed-dimensional systems. *Nanotechnology* 2012;23:215501. doi:10.1088/0957-4484/23/21/215501.
- [145] Khan U, O'Neill A, Porwal H, May P, Nawaz K, Coleman JN. Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. *Carbon N Y* 2012;50:470–5. doi:10.1016/j.carbon.2011.09.001.
- [146] Ma J, Meng Q, Zaman I, Zhu S, Michelmore A, Kawashima N, et al. Development of polymer composites using modified, high-structural integrity graphene platelets. *Compos Sci Technol* 2014;91:82–90. doi:10.1016/j.compscitech.2013.11.017.
- [147] Zabel J, Nair RR, Ott A, Georgiou T, Geim AK, Novoselov KS, et al. Raman spectroscopy of graphene and bilayer under biaxial strain: bubbles and balloons. *Nano Lett* 2012;12:617–21. doi:10.1021/nl203359n.
- [148] Li J, Kim JK. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets. *Compos Sci Technol* 2007;67:2114–20. doi:10.1016/j.compscitech.2006.11.010.
- [149] Fiuschau G, Yoshikawa S, Newnham R. Resistivities of conductive composites. *J Appl Phys* 1992;72:953–9.
- [150] Chandrasekaran S, Seidel C, Schulte K. Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties. *Eur Polym J* 2013;49:3878–88. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.10.008.
- [151] Stauffer D, Aharoni A. Introduction to percolation theory. 2nd ed. London:

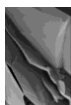


References

- Taylor & Francis; 1994.
- [152] Yue L, Pircheraghi G, Monemian SA, Manas-Zloczower I. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets - Dispersion and synergy effects. *Carbon N Y* 2014;78:268–78. doi:10.1016/j.carbon.2014.07.003.
 - [153] Martin-Gallego M, Bernal MM, Hernandez M, Verdejo R, Lopez-Manchado MA. Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites. *Eur Polym J* 2013;49:1347–53. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.02.033.
 - [154] Gude MR, Martínez-Mirandas MR, Florez S, Gaztelumendi I, Prolongo SG, Ureña A. Efecto del grafeno y nanotubos de carbono en el comportamiento reológico, térmico y eléctrico de resinas termoestables. *Actas del XI Congr. Nac. Mater. Compuestos*, 2015, p. 939–44.
 - [155] Yang H, Gong J, Wen X, Xue J, Chen Q, Jiang Z, et al. Effect of carbon black on improving thermal stability, flame retardancy and electrical conductivity of polypropylene/carbon fiber composites. *Compos Sci Technol* 2015;113:31–7. doi:10.1016/j.compscitech.2015.03.013.
 - [156] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim NH, Bose S, Lee JH. Recent advances in graphene based polymer composites. *Prog Polym Sci* 2010;35:1350–75. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005.
 - [157] Raza MA, Westwood A, Brown A, Hondow N, Stirling C. Characterisation of graphite nanoplatelets and the physical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites for thermal interface applications. *Carbon N Y* 2011;49:4269–79. doi:10.1016/j.carbon.2011.06.002.
 - [158] Nezakati T, Tan A, Seifalian AM. Enhancing the electrical conductivity of a hybrid POSS–PCL/graphene nanocomposite polymer. *J Colloid Interface Sci* 2014;435:145–55. doi:10.1016/j.jcis.2014.08.020.
 - [159] Gong S, Zhu ZH. On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer composites. *Polym (United Kingdom)* 2014;55:4136–49. doi:10.1016/j.polymer.2014.06.024.
 - [160] Gong S, Zhu ZH, Meguid SA. Carbon nanotube agglomeration effect on piezoresistivity of polymer nanocomposites. *Polymer (Guildf)* 2014;55:5488–99.
 - [161] Kanoun O, Müller C, Benchirouf A, Sanli A, Dinh T, Al-Hamry A, et al. Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain Sensors. *Sensors* 2014;14:10042–71. doi:10.3390/s140610042.
 - [162] Zhao J, He C, Yang R, Shi Z, Cheng M, Yang W, et al. Ultra-sensitive strain sensors based on piezoresistive nanographene films. *Appl Phys Lett*

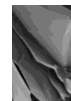


- 2012;101:063112. doi:10.1063/1.4742331.
- [163] Galpaya D, Wang M, Liu M, Motta N, Waclawik E, Yan C. Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites. *Graphene* 2012;1:30–49.
 - [164] Zhai T, Li D, Fei G, Xia H. Piezoresistive and compression resistance relaxation behavior of water blown carbon nanotube/polyurethane composite foam. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;72:108–14. doi:10.1016/j.compositesa.2015.02.003.
 - [165] Wang X, Chung DDL. Short carbon fiber reinforced epoxy coating as a piezoresistive strain sensor for cement mortar. *Sensors and Actuators* 1998;71:208–12.
 - [166] Han B, Ding S, Yu X. Intrinsic self-sensing concrete and structures : A review. *Measurement* 2015;59:110–28. doi:10.1016/j.measurement.2014.09.048.
 - [167] Dai H, Thostenson E, Schumacher T. Processing and Characterization of a Novel Distributed Strain Sensor Using Carbon Nanotube-Based Nonwoven Composites. *Sensors* 2015;15:17728–47. doi:10.3390/s150717728.
 - [168] Teomete E, Kocyigit OI. Tensile strain sensitivity of steel fiber reinforced cement matrix composites tested by split tensile test. *Constr Build Mater* 2013;47:962–8. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.095.
 - [169] Slobodian P, Riha P, Olejnik R, Saha P. Deformation theory of an electro-conductive composite composed of entangled network of carbon nanotubes embedded in elastic polyurethane. *AIP Conf Proc* 2013;1526:268–77. doi:10.1063/1.4802621.
 - [170] Costa P, Ferreira a., Sencadas V, Viana JC, Lanceros-Méndez S. Electro-mechanical properties of triblock copolymer styrene–butadiene–styrene/carbon nanotube composites for large deformation sensor applications. *Sensors Actuators A Phys* 2013;201:458–67. doi:10.1016/j.sna.2013.08.007.
 - [171] Zetina-Hernández O, Duarte-Aranda S, May-Pat a., Canché-Escamilla G, Uribe-Calderon J, Gonzalez-Chi PI, et al. Coupled electro-mechanical properties of multiwall carbon nanotube/polypropylene composites for strain sensing applications. *J Mater Sci* 2013;48:7587–93. doi:10.1007/s10853-013-7575-3.
 - [172] Jung J, Kim M, Choi JK, Park DW, Shim SE. Piezoresistive effects of copper-filled polydimethylsiloxane composites near critical pressure. *Polym (United Kingdom)* 2013;54:7071–9. doi:10.1016/j.polymer.2013.11.012.
 - [173] Wang L, Cheng L. Piezoresistive effect of a carbon nanotube silicone-matrix

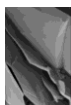


References

- composite. *Carbon* N Y 2014;71:319–31. doi:10.1016/j.carbon.2014.01.058.
- [174] Aguilar Ventura I, Zhou J, Lubineau G. Drastic modification of the piezoresistive behavior of polymer nanocomposites by using conductive polymer coatings. *Compos Sci Technol* 2015;117:342–50. doi:10.1016/j.compscitech.2015.07.007.
- [175] Yasmin A, Daniel IM. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites. *Polymer (Guildf)* 2004;45:8211–9. doi:10.1016/j.polymer.2004.09.054.
- [176] Wang S, Zhang Y, Abidi N, Cabrales L. Wettability and surface free energy of graphene films. *Langmuir* 2009;25:11078–81. doi:10.1021/la901402f.
- [177] Kozbial A, Li Z, Conaway C, McGinley R, Dhingra S, Vahdat V, et al. Study on the surface energy of graphene by contact angle measurement. *Langmuir* 2014;30:8598–606. doi:10.1021/la5018328.
- [178] Bhattacharya SN, Gupta RK, Kamal MR. Solid-state characterization: mechanical testing. In: Publications HG, editor. *Polym. nanocomposites*. 1^a ed., Munich: 2008, p. 315–9.
- [179] Pinnavaia TJ, Beall GW, editors. *Polymer-clay nanocomposites*. Primera. Willey Series in Polymer Science; 2000.
- [180] Jiang X, Drzal LT. Exploring the potential of exfoliated graphene nanoplatelets as the conductive filler in polymeric nanocomposites for bipolar plates. *J Power Sources* 2012;218:297–306.
- [181] Lee JK, Song S, Kim B. Functionalized graphene sheets-epoxy based nanocomposite for cryotank composite application. *Polym Compos* 2012;33:1263–73. doi:10.1002/pc.
- [182] Ramanathan T, Abdala AA, Stankovich S, Dikin DA, Herrera-Alonso M, Piner RD, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat Nanotechnol* 2008;3:327–31. doi:10.1038/nnano.2008.96.
- [183] Bao C, Guo Y, Song L, Kan Y, Qian X, Hu Y. In situ preparation of functionalized graphene oxide/epoxy nanocomposites with effective reinforcements. *J Mater Chem* 2011;21:13290–8. doi:10.1039/c1jm11434d.
- [184] Miller SG, Bauer JL, Maryanski MJ, Heimann PJ, Barlow JP, Gosau J-M, et al. Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2010;70:1120–5. doi:10.1016/j.compscitech.2010.02.023.
- [185] Naebe M, Wang J, Amini A, Khayyam H, Hameed N, Li LH, et al. Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy



- nanocomposites. *Sci Rep* 2014;4:4375. doi:10.1038/srep04375.
- [186] Kuo W-S, Tai N-H, Chang T-W. Deformation and fracture in graphene nanosheets. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;51:56–61. doi:10.1016/j.compositesa.2013.03.020.
 - [187] Gonçalves V, Brand L. Development of porous polymer pressure sensors incorporating graphene platelets. *Polym Test* 2014;37:129–37. doi:10.1016/j.polymertesting.2014.05.010.
 - [188] Wetzel B, Rosso P, Hauptert F, Friedrich K. Epoxy nanocomposites - fracture and toughening mechanisms. *Eng Fract Mech* 2006;73:2375–98. doi:10.1016/j.engfracmech.2006.05.018.
 - [189] Chatterjee S, Nafezarefi F, Tai NH, Schlagenhaut L, Nüesch F a., Chu BTT. Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites. *Carbon N Y* 2012;50:5380–6. doi:10.1016/j.carbon.2012.07.021.
 - [190] Yang K, Gu M, Guo Y, Pan X, Mu G. Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon N Y* 2009;47:1723–37. doi:10.1016/j.carbon.2009.02.029.
 - [191] Zhou T, Wang X, Cheng P, Wang T, Xiong D. Improving the thermal conductivity of epoxy resin by the addition of a mixture of graphite nanoplatelets and silicon carbide microparticles. *Express Polym Lett* 2013;7:585–94. doi:10.3144/expresspolymlett.2013.56.
 - [192] Laird Technologies 2014. <http://www.lairdtech.com/>.
 - [193] The Bergquist Company 2014. <http://www.bergquistcompany.com>.
 - [194] Lin LY, Lee JH, Hong CE, Yoo GH, Advani SG. Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM). *Compos Sci Technol* 2006;66:2116–25. doi:10.1016/j.compscitech.2005.12.025.
 - [195] Li C, Chou T-W. Modeling of damage sensing in fiber composites using carbon nanotube networks. *Compos Sci Technol* 2008;68:3373–9. doi:10.1016/j.compscitech.2008.09.025.
 - [196] Nofar M, Hoa S V., Pugh MD. Failure detection and monitoring in polymer matrix composites subjected to static and dynamic loads using carbon nanotube networks. *Compos Sci Technol* 2009;69:1599–606. doi:10.1016/j.compscitech.2009.03.010.
 - [197] Zhang D, Ye L, Wang D, Tang Y, Mustapha S, Chen Y. Assessment of

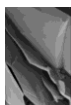


References

- transverse impact damage in GF / EP laminates of conductive nanoparticles using electrical resistivity tomography. *Compos Part A* 2012;43:1587–98. doi:10.1016/j.compositesa.2012.04.012.
- [198] Wang S, Chung DDL. Self-monitoring of strain and damage by a carbon-carbon composite. *Carbon N Y* 1997;35:621–30. doi:10.1016/S0008-6223(97)00011-0.
- [199] Loyola BR, La Saponara V, Loh KJ. In situ strain monitoring of fiber-reinforced polymers using embedded piezoresistive nanocomposites. *J Mater Sci* 2010;45:6786–98. doi:10.1007/s10853-010-4775-y.
- [200] Naghashpour A, Hoa S Van. In situ monitoring of through-thickness strain in glass fiber/epoxy composite laminates using carbon nanotube sensors. *Compos Sci Technol* 2013;78:41–7. doi:10.1016/j.compscitech.2013.01.017.
- [201] Loyola BR, Saponara V La, Loh KJ, Briggs TM, Bryan GO, Skinner JL. Spatial sensing using electrical impedance tomography. *IEEE Sens* 2013;13:2357–67.
- [202] Viets C, Kaysser S, Schulte K. Damage mapping of GFRP via electrical resistance measurements using nanocomposite epoxy matrix systems. *Compos Part B* 2014;65:80–8. doi:10.1016/j.compositesb.2013.09.049.
- [203] Wang X, Song L, Pornwannchai W, Hu Y, Kandola B. The effect of graphene presence in flame retarded epoxy resin matrix on the mechanical and flammability properties of glass fiber-reinforced composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;53:88–96. doi:10.1016/j.compositesa.2013.05.017.
- [204] Watters A, Cuadra J, Kontsos A, Palmese G. Processing-structure-property relationships of SWNT-epoxy composites prepared using ionic liquids. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;73:269–76. doi:10.1016/j.compositesa.2015.03.019.
- [205] Li J, Pu Z, Wang Z, Long Y, Jia K, Liu X. High Dielectric Constants of Composites of Fiber-Like Copper Phthalocyanine-Coated Graphene Oxide Embedded in Poly(arylene Ether Nitriles). *J Electron Mater* 2015;44:2378–86. doi:10.1007/s11664-015-3698-4.
- [206] Zeng X, Yu S, Sun R, Xu J. Mechanical reinforcement while remaining electrical insulation of glass fibre/polymer composites using core-shell CNT@SiO₂ hybrids as fillers. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;73:260–8. doi:10.1016/j.compositesa.2015.03.015.
- [207] Shen X-J, Meng L-X, Yan Z-Y, Sun C-J, Ji Y-H, Xiao H-M, et al. Improved cryogenic interlaminar shear strength of glass fabric/epoxy composites by graphene oxide. *Compos Part B Eng* 2015;73:126–31. doi:10.1016/j.compositesb.2014.12.023.



- [208] Ahmadi-Moghadam B, Taheri F. Influence of graphene nanoplatelets on modes I, II and III interlaminar fracture toughness of fiber-reinforced polymer composites. *Eng Fract Mech* 2015;143:97–107. doi:10.1016/j.engfracmech.2015.06.026.
- [209] Mannov E, Schmutzler H, Chandrasekaran S, Viets C, Buschhorn S, Tölle F, et al. Improvement of compressive strength after impact in fibre reinforced polymer composites by matrix modification with thermally reduced graphene oxide. *Compos Sci Technol* 2013;87:36–41. doi:10.1016/j.compscitech.2013.07.019.
- [210] Sadeghian R, Gangireddy S, Minaie B, Hsiao KT. Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-I delamination resistance. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2006;37:1787–95. doi:10.1016/j.compositesa.2005.09.010.
- [211] Lubineau G, Rahaman a. A review of strategies for improving the degradation properties of laminated continuous-fiber/epoxy composites with carbon-based nanoreinforcements. *Carbon N Y* 2012;50:2377–95. doi:10.1016/j.carbon.2012.01.059.
- [212] Rodriguez AJ, Guzman ME, Lim CS, Minaie B. Mechanical properties of carbon nanofiber/fiber-reinforced hierarchical polymer composites manufactured with multiscale-reinforcement fabrics. *Carbon N Y* 2011;49:937–48. doi:10.1016/j.carbon.2010.10.057.
- [213] Molina J, Zille a., Fernández J, Souto a. P, Bonastre J, Cases F. Conducting fabrics of polyester coated with polypyrrole and doped with graphene oxide. *Synth Met* 2015;204:110–21. doi:10.1016/j.synthmet.2015.03.014.
- [214] Chen J, Zhao D, Jin X, Wang C, Wang D, Ge H. Modifying glass fibers with graphene oxide: Towards high-performance polymer composites. *Compos Sci Technol* 2014;97:41–5. doi:10.1016/j.compscitech.2014.03.023.
- [215] Yin C, Dong J, Li Z, Zhang Z, Zhang Q. Large-scale fabrication of polyimide fibers containing functionalized multiwalled carbon nanotubes via wet spinning. *Compos Part B Eng* 2014;58:430–7. doi:10.1016/j.compositesb.2013.10.074.
- [216] Dong J, Yin C, Zhao X, Li Y, Zhang Q. High strength polyimide fibers with functionalized graphene. *Polym (United Kingdom)* 2013;54:6415–24. doi:10.1016/j.polymer.2013.09.035.
- [217] Ning W, Guodong L, Zhuo Y, Xingxiang Z, Xiaoling Q. Conductive polypyrrole/viscose fiber composites. *Carbohydr Polym* 2015;127:332–9. doi:10.1016/j.carbpol.2015.03.076.



References

- [218] de Souza FG, da Silva AM, de Oliveira GE, Costa RM, Fernandes ER, Pereira ED. Conducting and magnetic mango fibers. *Ind Crops Prod* 2015;68:97–104. doi:10.1016/j.indcrop.2014.09.032.
- [219] Chien AT, Gulgunje P V., Chae HG, Joshi AS, Moon J, Feng B, et al. Functional polymer-polymer/carbon nanotube bi-component fibers. *Polym (United Kingdom)* 2013;54:6210–7. doi:10.1016/j.polymer.2013.08.061.
- [220] Nauman S, Cristian I, Koncar V. Simultaneous Application of Fibrous Piezoresistive Sensors. *Sensors* 2011;11:9478–98. doi:10.3390/s111009478.
- [221] Ren X, Burton J, Seidel GD, Lafdi K. Computational multiscale modeling and characterization of piezoresistivity in fuzzy fiber reinforced polymer composites. *Int J Solids Struct* 2015;54:121–34. doi:10.1016/j.ijsolstr.2014.10.034.
- [222] Bautista-Quijano JR, Avilés F, Aguilar JO, Tapia a. Strain sensing capabilities of a piezoresistive MWCNT-polysulfone film. *Sensors Actuators A Phys* 2010;159:135–40. doi:10.1016/j.sna.2010.03.005.



ANEXO I: FIGURAS Y TABLAS ADICIONALES

I.1. Figuras

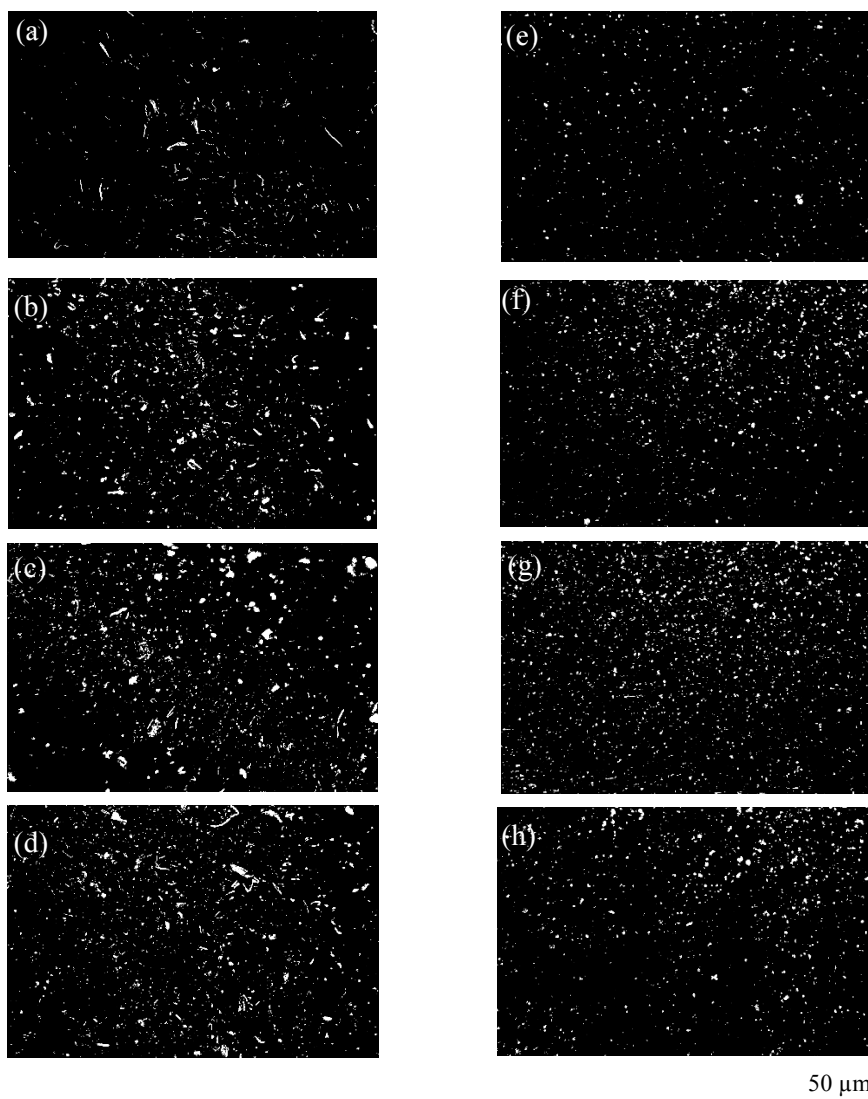
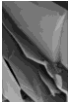


Figura I.1. Micrografías ópticas de los materiales nanocompuestos reforzados con (a-d) GNP tipo M25 y (e-h) funcionalizadas con grupos NH_2 : (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 8, (e) 5, (f) 8, (g) 10 y (h) 12 % en peso



Anexo I

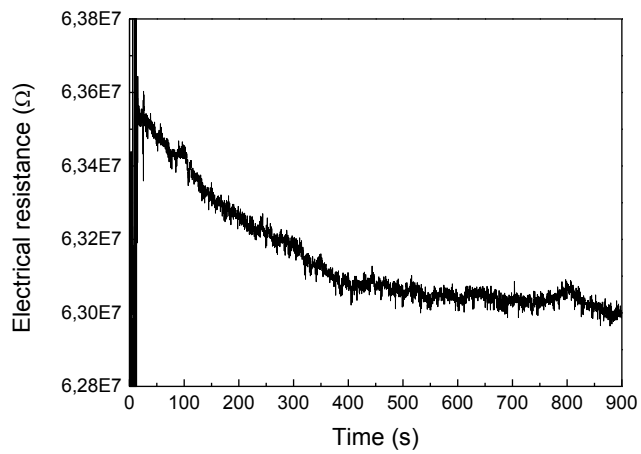


Figura I.2. Deriva de la resistencia eléctrica registrada por el equipo medidor.

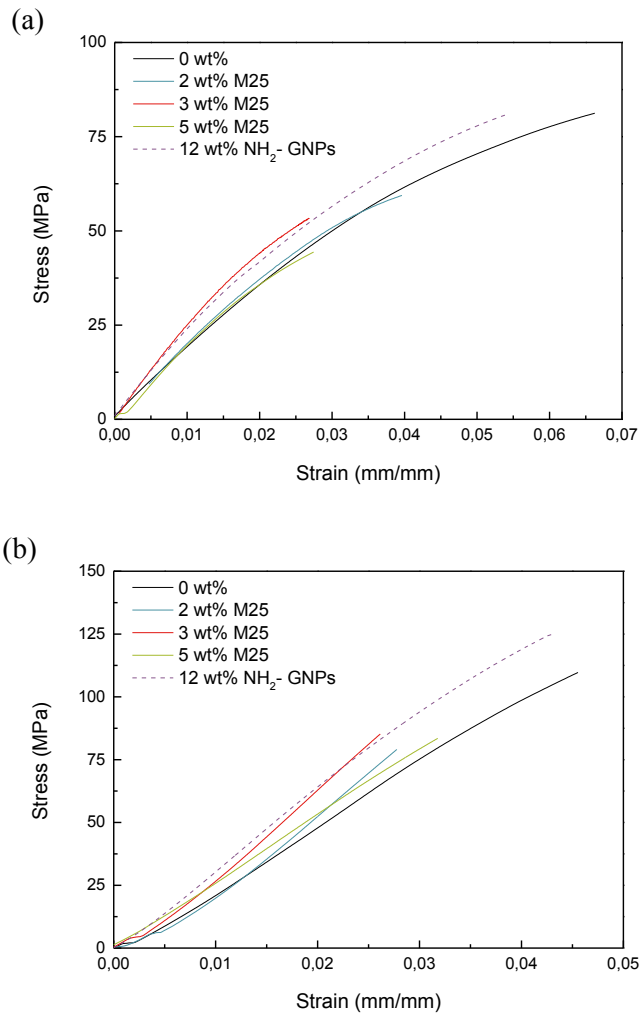
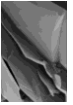
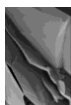


Figura I.3. Curvas mecánicas de los materiales nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25 y funcionalizadas con grupos NH_2 : ensayos de (a) tracción y (b) flexión.



Anexo I

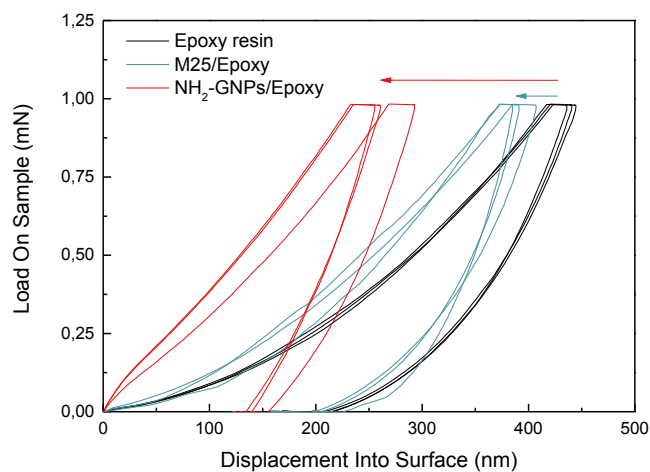


Figura I.4. Curvas de ensayo de nanoindentación con una carga máxima de 1 mN para materiales nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25 y funcionalizadas con grupos NH_2 .

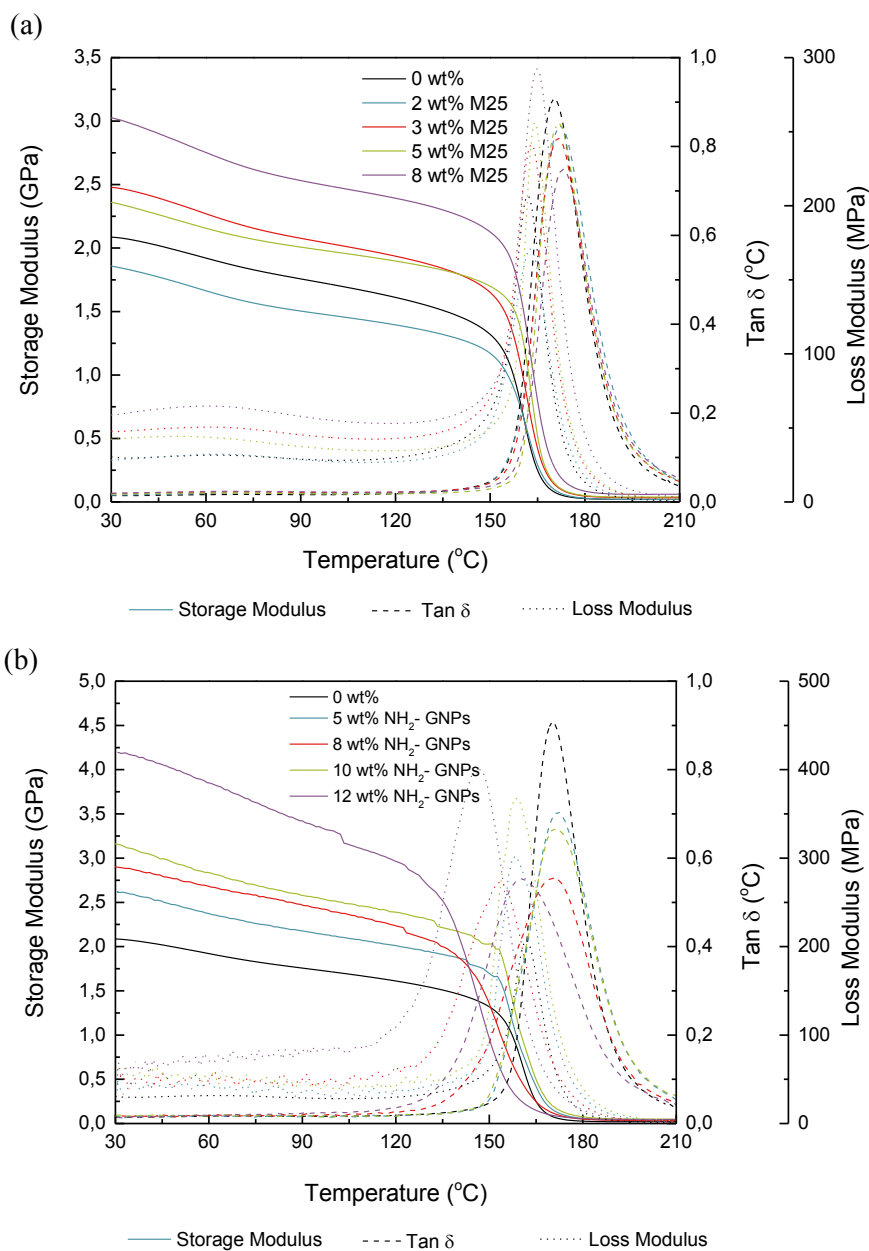


Figura I.5. Propiedades termomecánicas de los materiales nanocompuestos reforzados con GNP (a) tipo M25 y (b) funcionalizadas con grupos NH₂.



Anexo I

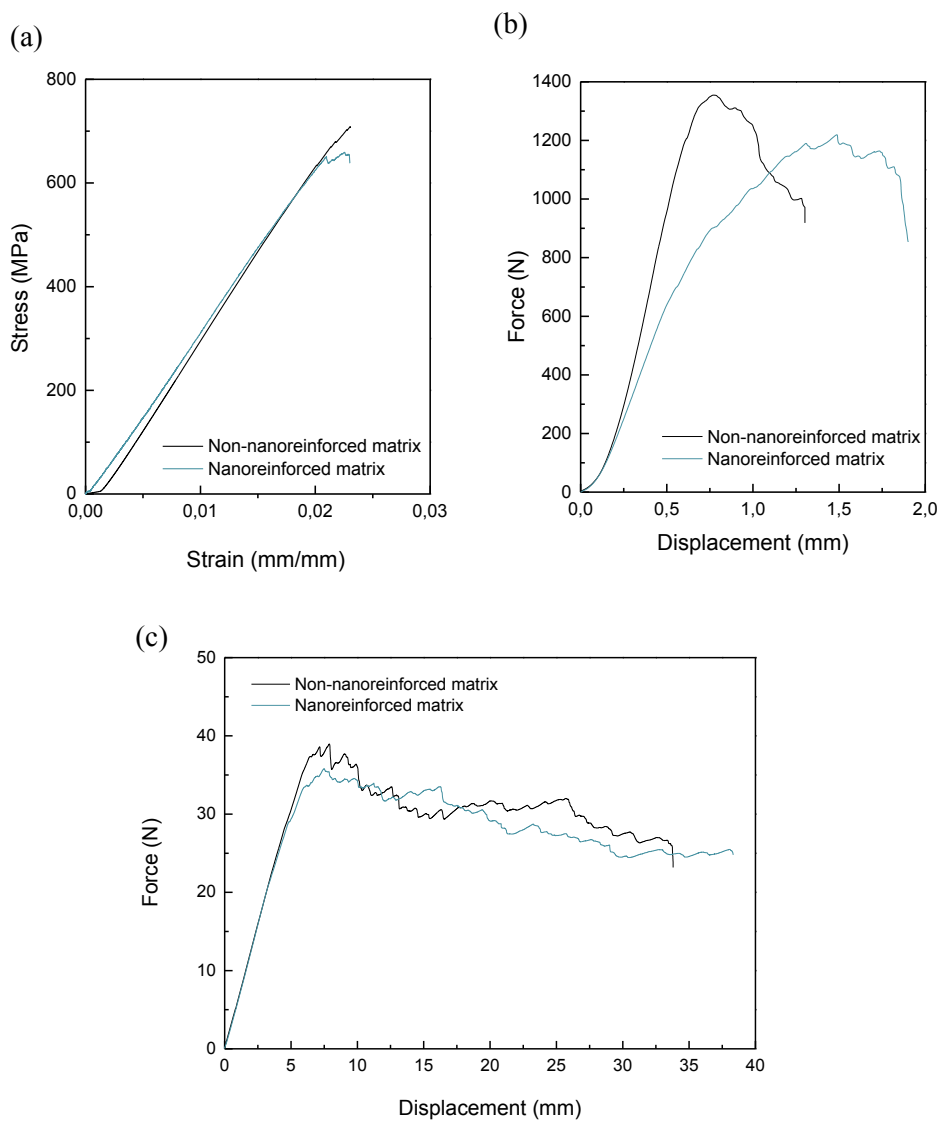


Figura I.6. Curvas mecánicas de los materiales compuestos multiescales de ensayos de: (a) flexión, (b) ILSS y (c) tenacidad a la fractura interlaminar en modo I.



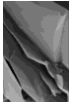
I.2. Tablas

Tabla I.1. Sensibilidad o Factor de Galga de los materiales nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25 y funcionalizadas con grupos NH_2 en ensayos de carga uniaxial.

Type/GNPs content (wt%)	Sensitivity or Gauge Factor (GF)			
	Uniaxial Tensile Test		Uniaxial Compression Test	
	$\epsilon < 0.005$ mm/mm	$\epsilon \sim 0.025$ mm/mm	$0.030 < \epsilon < 0.040$ mm/mm	$0.080 < \epsilon < 0.090$ mm/mm
M25/2	24 ± 11	752 ± 28	-	-
M25/3	13 ± 3	33 ± 8	-0.23 ± 0.09	5 ± 2
M25/5	12 ± 2	28 ± 5	-	-
NH_2 -GNPs /12	9 ± 3	28.44 ± 0.09	-0.53 ± 0.01	1.3 ± 0.3
Superficial Sensor M25/3	9.1 ± 0.9	11 ± 1	-13 ± 2	8 ± 1

Tabla I.2. Sensibilidad o Factor de Galga de los materiales nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25 y funcionalizadas con grupos NH_2 en ensayos de flexión.

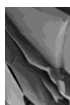
Type/GNPs content (wt%)	Sensitivity or Gauge Factor (GF)			
	Flexural Test			
	Compression subjected surface		Tensile subjected surface	
	$\epsilon < 0.005$ mm/mm	$\epsilon \sim 0.025$ mm/mm	$\epsilon < 0.005$ mm/mm	$\epsilon \sim 0.025$ mm/mm
M25/2	5 ± 1	5 ± 1	6 ± 2	21 ± 6
M25/3	2.0 ± 0.7	2.0 ± 0.7	3.4 ± 0.7	8 ± 1
M25/5	2.3 ± 0.9	2.3 ± 0.9	3.0 ± 0.3	7 ± 2
NH_2 -GNPs /12	-1.1 ± 0.3	9 ± 2	2.8 ± 0.8	10 ± 2
Superficial Sensor M25/3	-26 ± 4	44 ± 4 ($\epsilon \sim 0.015$ mm/mm)	160 ± 2	-



ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Evolución del número de publicaciones relacionadas con monitorización de salud estructural en revistas indexadas en Journal Citation Report (JCR).	15
Figura 1.2. Número de publicaciones relacionadas con los diferentes métodos de SHM en vías de investigación.....	17
Figura 1.3. Diferencia de potencial generado (a) durante una sucesión de impactos en un piezoeléctrico [30] y (b, c, d, e) en sensor de daño por emisión acústica en función del tipo de daño en el material [35].	18
Figura 1.4. Fibra de Bragg embebida en un laminado 0/90 [49].	20
Figura 1.5. Aplicaciones de galgas extensiométricas: (a) configuración diseñada para medir grietas en un panel de $15.24 \times 15.24 \text{ mm}^2$ [57] y (b) caracterización mecánica de un codo humano [65].....	21
Figura 1.6. Distribución de sensores ópticos en una pala eólica para SHM mediante fotogrametría [70].....	22
Figura 1.7. Evolución del número de publicaciones y patentes relacionadas con sistemas de auto-monitorización entre 1986 y 2015.	23
Figura 1.8. Esquema del mecanismo de un auto-sensor basado en la adición de nanopartículas: (a) estado inicial y (b) con deformación a tracción.....	25
Figura 1.9. Número de publicaciones y patentes que incluyen el grafeno.	27
Figura 1.10. Estructura del (a) grafeno y (b) de las nanopartículas de grafeno. 29	



CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Tejido de fibra de vidrio tipo E empleado como refuerzo continuo en los materiales multiescalares: (a) fotografía e (b) imagen de microscopía electrónica de barrido.	37
Figura 2.2. Ciclo de presión aplicado durante el curado del material compuesto en la prensa de platos calientes.	39
Figura 2.3. (a) Microscopía óptica de una dispersión de GNP en la matriz polimérica y (b) resultado de la máscara aplicada.	41
Figura 2.4. (a) Esquema de la medida de conductividad eléctrica, (b) disposición de los electrodos de cobre y (c) montaje experimental.	44
Figura 2.5. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje experimental en el ensayo de monitorización de materiales nanocompuestos a tracción.	47
Figura 2.6. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje experimental en el ensayo de monitorización de materiales nanocompuestos a compresión.	47
Figura 2.7. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje experimental en el ensayo de monitorización de materiales nanocompuestos a flexión.	48
Figura 2.8. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje en el ensayo de monitorización de materiales compuestos multiescalares a tracción.	50
Figura 2.9. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje experimental en el ensayo de monitorización de materiales compuestos multiescalares a compresión.	51

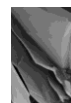


Figura 2.10. (a) Esquema de disposición de contactos y (b) montaje en el ensayo de monitorización de materiales compuestos multiescalares a flexión.	52
Figura 2.11. Ejemplo de empleo de galga extensiométrica como sistema de control en ensayos de monitorización de deformaciones a tracción.	53
Figura 2.12. Esquema de la disposición de los contactos eléctricos para la monitorización de materiales compuestos multiescalares en ensayos a cortadura interlaminar.	53
Figura 2.13. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje experimental en el ensayo de monitorización de materiales compuestos multiescalares a tenacidad a la fractura interlaminar en modo I. ...	54
Figura 2.14. (a) Esquema de la disposición de los contactos eléctricos y (b) montaje experimental en el ensayo de monitorización de materiales compuestos multiescalares a tenacidad a la fractura interlaminar en modo II. ...	56
Figura 2.15. (a) Influencia de la aplicación de un potencial en el Canal 2 en la resistencia eléctrica medida en el resto de canales y (b) potencial medido en los canales en función del potencial aplicado.	58
Figura 2.16. Geometría de la probeta tipo IV de ensayo de tracción normalizado (ASTM D790).	60
Figura 2.17. Geometría de las probetas empleadas en el ensayo de tenacidad a la fractura interlaminar en modo I: (a) esquema y (b) montaje experimental.	63

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. (a) Difractograma XRD y (b) micrografía TEM de las nanopartículas de grafeno M25.	70
--	----

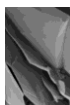
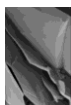


Figura 3.2. Micrografías SEM mostrando (a) el tamaño lateral, (b) la tendencia al apilamiento de las nanopartículas M25 y (c) imagen TEM del pliegue formado en una lámina de GNP.....	71
Figura 3.3. Espectroscopía Raman de las nanopartículas M25.....	72
Figura 3.4. Caracterización de las GNP tipo H25: (a) XRD, (b) espectroscopía Raman y micrografías (c) SEM y (d) HRTEM.	73
Figura 3.5. Diagrama XRD de las GNP tipo AO2, AO3 y AO4.....	75
Figura 3.6. Micrografías SEM de las GNP tipo (a) AO2, (b) AO3 y (c) AO4...76	
Figura 3.7. Micrografías de las GNP funcionalizadas con NH ₂ : (a) tamaño lateral mediante SEM, (b, c) espesor mediante TEM y (d) XRD del polvo.....	77
Figura 3.8. Micrografías SEM de partículas de grafito mostrando (a, b) el tamaño lateral y (c, d) el espesor.....	81
Figura 3.9. Distribución normal de tamaños en función del ciclo de calandra: (a) anchura y (b) longitud; y secuencia de MO de las partículas en los ciclos (c) A1, (d) A5, (e) A10 y (f) A15.	82
Figura 3.10. Micrografías FEGSEM de las partículas de grafito tras los ciclos (a) A13, (b) A14, (c) A15, (d) A18 y (e-f) A19.....	84
Figura 3.11. Difractograma XRD de los nanocompuestos fabricados mediante (a) sonicación, (b) calandra y (c) método combinado sonicación-calandra.....	87
Figura 3.12. Espectroscopía Raman de los (a-c) nanocompuestos y (d-f) de las GNP lavadas tras la dispersión mediante: (a, d) sonicación, (b, e) calandra y (c, f) método combinado sonicación-calandra.....	88
Figura 3.13. Microscopía óptica (luz transmitida) de (a) M25 sin tratamiento, (b) tras 10' de sonicación, (c) tras 45' de sonicación y (d) tras 3 ciclos de calandra del método en dos etapas.....	90
Figura 3.14. Imágenes TEM del material nanocompuesto con GNP dispersadas mediante (a) sonicación y (b) calandra y (c) esquema de la disposición de las	



nanopartículas en los nanocompuestos obtenidos por los diferentes métodos estudiados.....	91
Figura 3.15. Difractogramas XRD de nanocompuesto reforzado con un 1 % de nanopartículas de grafeno del tipo: (a) AO4, (b) AO3 y (c) AO2.	94
Figura 3.16. Difractogramas XRD de materiales nanocompuestos con refuerzo tipo M25: (a) 1.5, (b) 3 y (c) 8 % en peso.	95
Figura 3.17. Microscopía óptica de las superficies de un material nanocompuesto con 3 % en peso de GNP tipo M25: (a) superior e (b) inferior.	96
Figura 3.18. XRD de materiales nanocompuestos reforzados con GNP funcionalizadas: (a) 10 y (b) 12 % en peso.	96
Figura 3.19. Curvas I-V para materiales nanorreforzados con distintos tipos de GNP (8 % en peso).....	98
Figura 3.20. (a) Curva característica I – V y (b) percolación eléctrica para materiales nanocompuestos reforzados con nanopartículas M25.	101
Figura 3.21. Curva de percolación obtenida para nanocompuestos reforzados con GNP funcionalizadas con grupos amino.	105
Figura 3.22. Monitorización del ensayo a tracción de material nanocompuesto: (a) 2, (b) 3 y (c) 5 % en peso de GNP.	107
Figura 3.23. Monitorización del ensayo a compresión de material nanocompuesto reforzado con un 3 % en peso de GNP.	112
Figura 3.24. Monitorización de la superficie sometida a compresión en un ensayo a flexión de material nanocompuesto: (a) 2 %, (b) 3 % y (c) 5 % en peso de GNP.	113
Figura 3.25. Monitorización de la superficie sometida a tracción en un ensayo a flexión de material nanocompuesto: (a) 2 %, (b) 3 % y (c) 5 % en peso de GNP.....	115
Figura 3.26. Resumen de sensibilidades en ensayos normalizados de (a) tracción y (b, c) flexión en dos rangos de deformación.	117



- Figura 3.27. Morfología de las GNP en la matriz polimérica: (a) M25 y (b) H25.....120
- Figura 3.28. Respuesta eléctrica de material nanocompuesto reforzado con partículas tipo (a) M25 y (b) H25 durante un ensayo a tracción.121
- Figura 3.29. Micrografías SEM de la superficie de fractura de materiales nanocompuestos con refuerzo tipo (a) M25 y (b) H25.....122
- Figura 3.30. Respuesta eléctrica del sistema durante la carga-descarga en un ensayo de flexión.....124
- Figura 3.31. Reversibilidad de la respuesta eléctrica del sensor durante (a) 50 ciclos en un ensayo a flexión y (b) detalle de los últimos 8 ciclos del mismo. 126
- Figura 3.32. Respuesta eléctrica y mecánica del sensor ante deformaciones estacionarias: (a) curva de carga para incrementos de deformación de $2.5 \cdot 10^{-3}$ mm/mm y (b) curva de carga-descarga mostrando la recuperación de la red eléctrica.127
- Figura 3.33. Influencia de la velocidad de deformación en la respuesta eléctrica del sensor.....128
- Figura 3.34. Monitorización de deformaciones en ensayos normalizados de (a) tracción y (b) compresión.....130
- Figura 3.35. Monitorización de deformaciones en ensayos normalizados de flexión.....131
- Figura 3.36. Sensibilidades de los nanocompuestos reforzados con 3 % de GNP tipo M25 y 12 % de GNP-NH₂ obtenidas en distintos ensayos: (a) $\epsilon < 0.005$ mm/mm y (b) $\epsilon \sim 0.025$ mm/mm.133
- Figura 3.37. Propiedades mecánicas de nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25: (a) ensayo de tracción y (b) ensayo de flexión.135
- Figura 3.38. (a) Micrografía TEM de la unión del contorno de una GNP con la matriz epoxídica, (b) micrografía FEGSEM de la intercara GNP-matriz y



(c) micrografía SEM mostrando el fenómeno de extracción de GNP (<i>pull-out</i>).....	137
Figura 3.39. Propiedades mecánicas de nanocompuestos reforzados con GNP funcionalizadas con grupos NH_2 : (a) ensayo de tracción y (b) ensayo de flexión.	139
Figura 3.40. Micrografías FEGSEM de (a) intercara matriz-refuerzo y (b) efecto de extracción laminar interna en GNP funcionalizadas.	140
Figura 3.41. Dureza y módulo obtenidos en ensayo de nanoindentación con una carga de 100 mN para nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25 y funcionalizadas con grupos NH_2	142
Figura 3.42. Módulo de almacenamiento y temperatura de transición vítrea en función del contenido de GNP: (a) M25 y (b) GNP funcionalizadas con grupos NH_2	144
Figura 3.43. Conductividad térmica de los materiales nanocompuestos reforzados con GNP (a) tipo M25 y (b) funcionalizadas con grupos NH_2 en función del contenido.....	146
Figura 3.44. Espesor de los sensores superficiales determinado por perfilometría óptica: (a) 3D del perfil y (b) espesor.	148
Figura 3.45. Respuesta eléctrica del material ante deformaciones provocadas por cargas de tracción uniaxial.....	150
Figura 3.46. Micrografía SEM de la sección transversal del sensor superficial.....	150
Figura 3.47. Respuesta eléctrica del sensor superficial ante deformaciones producidas por cargas de compresión uniaxial.	151
Figura 3.48. Respuesta eléctrica del sensor superficial ante deformaciones producidas por flexión en las superficies sometidas a (a, b) compresión y (c) tracción.....	153

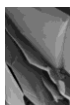


Figura 3.49. Aplicación de 5 ciclos de carga a compresión uniaxial con una carga máxima de (a) 4000, (b) 5000 y (c) 6000 N.....155

Figura 3.50. Micrografías SEM de un ensayo a flexión de un sensor superficial localizado en la superficie sometida a compresión: (a) fallo del sensor y detalle de (b) vecindades de las GNP antes y (c) después del fallo.158

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Microscopía óptica de la microestructura del (a) material multiescalar y (b) detalle de la concentración de partículas entre las capas de fibra.....162

Figura 4.2. Micrografías SEM de la GNP (a) entre mechas con diferentes orientaciones y (b) entre fibras de la misma mecha.163

Figura 4.3. Conductividad eléctrica del material compuesto multiescalar de fibra de vidrio con 12 % de GNP – NH₂.....164

Figura 4.4. Mapa de resistencia eléctrica en un área de 120 × 60 mm² de una placa de 120 × 90 mm²: (a) esquema de los contactos para la medida y (b) mapa de resistencia eléctrica.....167

Figura 4.5. Curvas tensión-deformación y respuesta eléctrica del material multiescalar ante cargas de (a) tracción y (b) compresión uniaxiales.169

Figura 4.6. (a) Esquema del ensayo y (b) curva tensión-deformación y respuesta eléctrica de 5 secciones definidas a lo largo de la longitud libre en un ensayo de tracción.172

Figura 4.7. Reversibilidad del sensor ante 10 ciclos de carga de tracción uniaxial aplicando una carga máxima de (a) 2000, (b) 4000, (c) 6000 y (d) 10000 N. .175

Figura 4.8. Amplitud de deformación, resistencia normalizada y tensión de los ciclos aplicados para cargas máximas de 2000, 4000, 6000 y 10000 N.....176



Figura 4.9. Variación de la resistencia eléctrica normalizada y curva mecánica en función de la velocidad de deformación.	178
Figura 4.10. (a) Curva tensión – deformación – resistencia normalizada de un ensayo normalizado de flexión y (b) localización del fallo mediante lupa.	180
Figura 4.11. Curva tensión - deformación calculada según norma ASTM D 3039/D3039M – 00 y medida con una galga extensiométrica en las superficies sometidas a tracción y compresión: (a) variación de la resistencia eléctrica normalizada y (b) deformación.....	181
Figura 4.12. Detección y localización de fallo en un ensayo de flexión: (a) respuesta electromecánica del material y (b) localización del fallo mediante lupa.	182
Figura 4.13. Esquema de la división de la probeta para la localización de daño.....	183
Figura 4.14. Ensayo de cortadura interlaminar monitorizado: (a) respuesta eléctrica y curva mecánica del ensayo y (b) imagen de lupa del daño localizado entre los cuadrantes S1 y S2.....	185
Figura 4.15. (a) Monitorización del daño producido en un ensayo de cortadura interlaminar y (b) imagen de lupa de la localización del daño en el cuadrante S3.	187
Figura 4.16. (a) Esquema del ensayo y (b) respuesta eléctrica y curva fuerza-desplazamiento de un ensayo de tenacidad a la fractura interlaminar en modo I.	188
Figura 4.17. Respuesta electromecánica en función del avance de la delaminación en modo I.	190
Figura 4.18. Respuesta electromecánica en función del avance de la delaminación en modo II.	191
Figura 4.19. (a) Monitorización de la longitud de una línea de corte de 3.5 mm de anchura y (b) esquema de las regiones según el comportamiento eléctrico.....	192

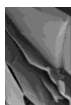


Figura 4.20. (a) Propiedades mecánicas a flexión del material compuesto y el multiescalar y superficies de fractura de (b) material multiescalar y (c) sin nanorrefuerzo.	195
Figura 4.21. (a) Resistencia a cortadura interlaminar y (b) tenacidad a la fractura interlaminar en modo I.	197
Figura 4.22. Superficie de fractura del ensayo tenacidad a fractura interlaminar en modo I: (a) matriz sin refuerzo y (b) matriz reforzada con GNP funcionalizadas con grupos NH ₂	198
Figura 4.23. Microscopía SEM del recubrimiento de GNP funcionalizadas sobre la fibra aplicando sonicación en la etapa de dispersión durante: (a) 15, (b) 30 y (c) 45 minutos.....	200
Figura 4.24. Micrografías SEM de la morfología del recubrimiento de GNP (a, b, c) M25 y (d, e, f) funcionalidas con grupos NH ₂ sobre la fibra de vidrio.	201
Figura 4.25. Micrografía FEGSEM de la adaptación de GNP funcionalizadas a la superficie de la fibra de vidrio.....	202
Figura 4.26. Conductividad eléctrica del tejido de fibra de vidrio con recubrimiento de GNP tipo M25 y funcionalizadas con grupos NH ₂	203
Figura 4.27. Ensayos (a) a tracción y (b) a flexión monitorizados de una banda de tejido de fibra de vidrio con recubrimiento de GNP de 10 mm de anchura.	205
Figura 4.28. Secuencia inicial de movimiento en la monitorización biomecánica: flexión de dedo (a) pulgar, (b) índice, (c) corazón y (d) anular.	207
Figura 4.29. Monitorización del movimiento de los dedos de una mano.....	208



ANEXO I

Figura I.1. Micrografías ópticas de los materiales nanocompuestos reforzados con (a-d) GNP tipo M25 y (e-h) funcionalizadas con grupos NH_2 : (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 8, (e) 5, (f) 8, (g) 10 y (h) 12 % en peso	279
Figura I.2. Deriva de la resistencia eléctrica registrada por el equipo medidor.	280
Figura I.3. Curvas mecánicas de los materiales nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25 y funcionalizadas con grupos NH_2 : ensayos de (a) tracción y (b) flexión.	281
Figura I.4. Curvas de ensayo de nanoindentación con una carga máxima de 1 mN para materiales nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25 y funcionalizadas con grupos NH_2	282
Figura I.5. Propiedades termomecánicas de los materiales nanocompuestos reforzados con GNP (a) tipo M25 y (b) funcionalizadas con grupos NH_2	283
Figura I.6. Curvas mecánicas de los materiales compuestos multiescalares de ensayos de: (a) flexión, (b) ILSS y (c) tenacidad a la fractura interlaminar en modo I.	284

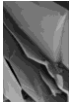
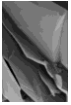


FIGURE CAPTIONS

CHAPTER 1

Figure 1.1. Evolution of the number of patents and publications related to structural health monitoring in Journal Citation Reports (JCR) indexed journals.....	15
Figure 1.2. Number of publications related to researching SHM methods in Journal Citation Reports (JCR) indexed journals.....	17
Figure 1.3. Generated voltage (a) during a sequence of impacts in a piezoelectric material [30] and (b, c, d, e) in a damage sensor based on acoustic emission while damage generation [35].....	18
Figure 1.4. Bragg fibre embedded in a laminate 0/90 [49].	20
Figure 1.5. Strain gauges applications: (a) configuration for cracks detection on a plate of $15.24 \times 15.24 \text{ mm}^2$ [57] and (b) mechanical characterization of a human elbow [65].	21
Figure 1.6. Optical sensors distribution on a wind blade for SHM by photogrammetry [70].	22
Figure 1.7. Evolution of the number of patents and publications in Journal Citation Reports (JCR) indexed journals related to self-monitoring systems between 1986 and 2015.....	23
Figure 1.8. Scheme of self-sensing mechanism of nanoreinforced polymers: (a) initial state and (b) tensile strained material.	25
Figure 1.9. Number of patents and publications in Journal Citation Reports (JCR) indexed journals related to graphene.....	27
Figure 1.10. (a) Graphene and (b) graphene nanoplatelets structure.	29



CHAPTER 2

Figure 2.1. E-type glass fibre fabric used as reinforcement of multiscale composite materials: (a) photograph and (b) scanning electron microscopy image.37

Figure 2.2. Pressure cycle during curing of composite materials.....39

Figure 2.3. (a) Optical microscopy image of GNPs dispersion into the polymer matrix and (b) after the RGB digital mask.41

Figure 2.4. (a) Scheme of electrical measurement of nanocomposites, (b) placement of copper electrodes and (c) experimental set up.44

Figure 2.5. Sample for tensile test: type IV geometry (ASTM D790).47

Figure 2.6. Geometry of fracture toughness (mode I) geometry: (a) scheme and (b) experimental set up.47

Figure 2.7. (a) Scheme of contacts location and (b) experimental set up of monitoring under tensile tests of nanocomposite materials.....48

Figure 2.8. (a) Scheme of contacts location and (b) experimental set up of monitoring under compression tests of nanocomposite materials.....50

Figure 2.9. (a) Scheme of contacts location and (b) experimental set up of monitoring under flexural tests of nanocomposite materials.....51

Figure 2.10. (a) Scheme of contacts location and (b) experimental set up of monitoring under tensile tests of multiscale composite materials.....52

Figure 2.11. (a) Scheme of contacts location and (b) experimental set up of monitoring under compression tests of multiscale composite materials.53

Figure 2.12. (a) Scheme of contacts location and (b) experimental set up of monitoring under flexural tests of multiscale composite materials.....53



Figure 2.13. Example of the use of strain gauges as control system in tensile strain monitoring.....	54
Figure 2.14. (a) Scheme of contacts location and (b) experimental set up of monitoring under interlaminar shear tests of multiscale composite materials. ...	56
Figure 2.15. (a) Scheme of contacts location and (b) experimental set up of monitoring under fracture toughness (mode I) tests of multiscale composite materials.....	58
Figure 2.16. (a) Scheme of contacts location and (b) experimental set up of monitoring under fracture toughness (mode II) tests of multiscale composite materials.....	60
Figure 2.17. (a) Influence of the application of electrical voltage in Channel 2 in the other measurement channels and (b) measured voltage as function of the applied voltage in Channel 2.....	63

CHAPTER 3

Figure 3.1. (a) XRD and (b) TEM micrograph of M25 GNPs.....	70
Figure 3.2. SEM micrographs showing (a) lateral size, (b) stacking tendency in M25 GNPs and (c) TEM image of a wrinkled GNP.....	71
Figure 3.3. Raman spectroscopy of M25 GNPs.....	72
Figure 3.4. Characterization of H25 GNPs: (a) XRD, (b) Raman spectroscopy and (c) SEM and (d) HRTEM micrographs.	73
Figure 3.5. XRD of GNPs: (a) AO2, (b) AO3 and (c) AO4.	75
Figure 3.6. SEM micrographs of GNPs: (a) AO2, (b) AO3 and (c) AO4.....	76
Figure 3.7. Electron microscopy images of NH ₂ -functionalized GNPs: (a) lateral size by SEM, (b, c) thickness by TEM and (d) XRD.....	77

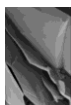


Figure 3.8. SEM micrographs of graphite particles showing (a, b) lateral size and (c, d) thickness.....	81
Figure 3.9. Size normal distribution depending on the calandering cycle: (a) width, (b) length; and optical microscopy sequence of cycles (c) A1, (d) A5, (e) A10 and (f) A15.	82
Figure 3.10. SEM micrographs of graphite particles after cycles (a) A13, (b) A14, (c) A15, (d) A18 and (e-f) A19.	84
Figure 3.11. XRD of nanocomposite manufactured by (a) sonication, (b) calandering and (c) two-step method sonication-calandering.	87
Figure 3.12. Raman spectroscopy of (a-c) nanocomposites and (d-f) washed GNPs dispersed by: (a, d) sonication, (b, e) calandering and (c, f) two-step method sonication-calandering.....	88
Figure 3.13. Optical microscopy (transmitted light) of M25: (a) as-received, (b) 10' sonicated, (c) 45' sonicated and (d) after 3 calandering cycles.....	90
Figure 3.14. TEM images of nanocomposites using dispersion by (a) sonication, (b) calandering and (c) scheme of the GNPs in nanocomposite materials depending on the method.	91
Figure 3.15. XRD of GNP/epoxy nanocomposites reinforced with 1 wt% of (a) AO4, (b) AO3 and (c) AO2.	94
Figure 3.16. XRD of nanocomposites reinforced with M25: (a) 1.5, (b) 3 and (c) 8 wt%.	95
Figure 3.17. Optical microscopy of surfaces of a nanocomposite material reinforced with 3 wt% of M25 GNPs: (a) top and (b) bottom.	96
Figure 3.18. XRD of NH ₂ -functionalized GNPs: (a) 10 and (b) 12 wt%.....	96
Figure 3.19. I-V curves of materials nanoreinforced with different GNPs with a content of 8 wt%.	98
Figure 3.20. (a) I-V curve and (b) electrical percolation for nanocomposite materials reinforced with M25 nanoplatelets.	101



Figure 3.21. Electrical percolation of nanocomposites reinforced with NH ₂ -functionalized GNPs.....	105
Figure 3.22. Monitoring of tensile tests of M25 nanocomposite materials: (a) 2, (b) 3, (c) 5 and (d) 8 wt%.....	107
Figure 3.23. Monitoring of compression test of M25 nanocomposite materials (3 wt%).....	112
Figure 3.24. Monitoring of the compression subjected surface under flexural tests of M25 nanocomposite materials: (a) 2, (b) 3, (c) 5 and (d) 8 wt%.....	113
Figure 3.25. Monitoring of the tensile subjected surface under flexural tests of M25 nanocomposite materials: (a) 2, (b) 3, (c) 5 and (d) 8 wt%.	115
Figure 3.26. Comparison of sensitivities in the monitoring of ASTM tests: (a) tensile and (b, c) flexural tests at low and high strain.....	117
Figure 3.27. Morphology of the GNPs into the epoxy matrix: (a) M25 and (b) H25.....	120
Figure 3.28. Electrical response of nanocomposite materials under tensile test: (a) M25 and (b) H25.	121
Figure 3.29. SEM micrographs of the fracture surfaces of nanocomposite materials: (a) M25 and (b) H25.....	122
Figure 3.30. Electrical response of the nanocomposite material during loading and unloading under flexural test.	124
Figure 3.31. Reversibility of the electrical response of sensors during (a) 50 cycles under flexural test (tensile subjected surface) and (b) 8 last cycles.	126
Figure 3.32. Electrical and mechanical response of the sensor under stationary strain: (a) loading curve using steps of $2.5 \cdot 10^{-3}$ mm/mm and (b) loading and unloading curves showing recovery of the electrical network.	127
Figure 3.33. Influence of the strain rate in the electrical response of the sensor.	128

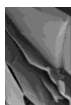


Figure 3.34. Strain monitoring of nanocomposites reinforced with NH ₂ -functionalized GNPs under (a) tensile and (b) compression tests.....	130
Figure 3.35. Strain monitoring of nanocomposites reinforced with NH ₂ -functionalized GNPs under flexural test.	131
Figure 3.36. Sensitivity of nanocomposite materials reinforced with 3 wt% of M25 and 12 wt% of NH ₂ -functionalized GNPs under different tests: (a) $\epsilon < 0.005$ mm/mm and (b) $\epsilon \sim 0.025$ mm/mm.	133
Figure 3.37. Mechanical properties of M25 reinforced nanocomposites: (a) tensile and (b) flexural tests.	135
Figure 3.38. (a) TEM and (b) FEGSEM micrographs of the M25/epoxy interface and (b) SEM image showing pull-out of GNPs.....	137
Figure 3.39. Mechanical properties of NH ₂ -functionalized GNPs reinforced nanocomposites: (a) tensile and (b) flexural tests.	139
Figure 3.40. FEGSEM images of (a) GNPs-matrix interface and (b) intrinsic pull-out.	140
Figure 3.41. Hardness and modulus obtained in nanoindentation with a load of 100 mN of nanocomposite reinforced with M25 and NH ₂ -functionalized GNPs.	142
Figure 3.42. Storage modulus and glass transition temperature of (a) M25 and (b) NH ₂ -functionalized GNPs reinforced nanocomposites.	144
Figure 3.43. Thermal conductivity of nanocomposite materials reinforced with (a) M25 and (b) NH ₂ -functionalized GNPs.....	146
Figure 3.44. Thickness of superficial strain sensors by optical surface profilometry: (a) 3D profile and (b) thickness.	148
Figure 3.45. Electrical response of superficial strain sensors under tensile test.	150
Figure 3.46. SEM micrograph of the cross-section of superficial sensors.	150



Figure 3.47. Electrical response of superficial strain sensors under compression test.	151
Figure 3.48. Electrical response of superficial strain sensors under flexural test: (a, b) compression and (c) tensile subjected surfaces.	153
Figure 3.49. Electrical response of superficial strain sensors under 5 compression cycles with a maximum load of (a) 4000, (b) 5000 and (c) 6000 N.	155
Figure 3.50. SEM micrographs during flexural test of a superficial sensor on the compression subjected surface: (a) failure of the sensor and GNPs vicinities (b) before and (c) after failure.....	158

CHAPTER 4

Figure 4.1. Optical microscopy of the microstructure of (a) multiscale composite material and (b) detail of GNPs concentration between fabric layers.....	162
Figure 4.2. SEM micrographs of the GNPs (a) between tows with random orientation and (b) between fibres of a same tow.	163
Figure 4.3. Electrical conductivity of multiscale composite materials with 12 wt% of NH ₂ -functionalized GNPs.....	164
Figure 4.4. Electrical resistance map of a multiscale composite material laminate area of 120 × 60 mm ² : (a) experimental set up and (b) electrical resistance map.....	167
Figure 4.5. Mechanical and electrical response of multiscale composite materials under (a) tensile and (b) compression tests.	169
Figure 4.6. (a) Experimental set up and (b) mechanical and electrical response of 5 sections along the length of the sample under tensile test.....	172
Figure 4.7. Reversibility of sensors during 10 cycles under tensile test with a maximum load of (a) 2000, (b) 4000, (c) 6000 and (d) 10000 N.....	175

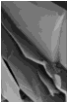


Figure 4.8. Strain, normalized electrical resistance and stress amplitudes during applied tensile cycles for maximum loads of 2000, 4000, 6000 and 10000 N.176

Figure 4.9. Influence of the strain rate in the electrical and mechanical response of multiscale composite materials.178

Figure 4.10. (a) Electrical and mechanical response of multiscale composite materials under flexural test and (b) failure location by loupe.....180

Figure 4.11. Stress-strain curve calculated from ASTM D 3039/D3039M – 00 and strain registered by a commercial strain gauge: (a) normalized electrical resistance and (b) strain.181

Figure 4.12. (a) Electrical and mechanical response of multiscale composite materials under flexural test and (b) failure location by loupe.....182

Figure 4.13. Scheme of sample sectioning to damage location.....183

Figure 4.14. (a) Monitoring of interlaminar shear tests: (a) electrical and mechanical response and (b) optical microscopy of damage in the middle of S1 and S2 quadrants.185

Figure 4.15. (a) Monitoring of interlaminar shear tests: (a) electrical and mechanical response and (b) optical microscopy of damage in the S3 quadrant.187

Figure 4.16. (a) Experimental set up and (b) electrical and mechanical response of multiscale composite materials under G_{IC} test.188

Figure 4.17. Electrical and mechanical response of multiscale composite materials under G_{IC} test (crack length).190

Figure 4.18. Electrical and mechanical response of multiscale composite materials under G_{IIC} test (crack length).191

Figure 4.19. (a) Monitoring of cutting of 3.5 mm width and (b) scheme of different sensitive regions.192



Figure 4.20. (a) Mechanical properties under flexural test of composite and multiscale composite materials and fracture surfaces of (b) multiscale and (c) composite materials.	195
Figure 4.21. (a) Interlaminar shear strength and (b) fracture toughness (mode I) of composite and multiscale composite materials.	197
Figure 4.22. Fracture surfaces after G_{IC} test of (a) composite and (b) multiscale composite materials.	198
Figure 4.23. SEM micrographs of GNPs coatings sonicated during (a) 15, (b) 30 and (c) 45 minutes.	200
Figure 4.24. SEM micrographs of the GNPs coatings morphology: (a, b, c) M25 and (d, e, f) NH_2 -functionalized GNPs.	201
Figure 4.25. FEGSEM micrograph showing adaptation of GNPs onto glass fibre surface.	202
Figure 4.26. Electrical conductivity of GNPs coated glass fabric.	203
Figure 4.27. Monitoring of glass fibre band 10 mm width under (a) tensile and (b) flexural tests.	205
Figure 4.28. Initial sequence of the hand movements monitoring: (a) thumb, (b) index, (c) middle finger and (b) ring finger.	207
Figure 4.29. Monitoring of three sequences of fingers movements.	208

ANNEX I

Figure I.1. Optical micrographs of nanocomposites materials reinforced with (a d) GNPs type M25 and (e h) NH_2 functionalized GNPs: (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 8, (e) 5, (f) 8, (g) 10 and (h) 12 wt%.	279
Figure I.2. Electrical resistance drift recorded by the equipment.	280

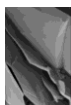


Figure I.3. Stress strain curves of nanocomposite materials reinforced with GNPs type M25 and NH_2 functionalized GNPs: (a) tensile and (b) flexural tests.....281

Figure I.4. Force displacement curves from nanoindentation tests of nanocomposite materials reinforced with GNPs type M25 and NH_2 functionalized GNPs.....282

Figure I.5. Thermomechanical properties of nanocomposite materials reinforced with (a) GNPs type M25 and (b) NH_2 functionalized GNPs.....283

Figure I.6. Mechanical curves of nanocomposite materials reinforced with GNPs type M25 and NH_2 functionalized GNPs: (a) flexural, (b) interlaminar shear and (c) fracture toughness in mode I.....284



ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del grafeno y del grafito.....	28
--	----

CAPÍTULO 2

Tabla 2.1. Propiedades del sistema LY556/XB3473 (según fabricante).	36
Tabla 2.2. Características de las nanopartículas de grafeno (según fabricante). 36	

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1. Parámetros calculados a partir del diagrama XRD y espectroscopía Raman para las nanopartículas M25 y H25.	72
Tabla 3.2. Ciclos de la calandra aplicados para el estudio de la exfoliación de partículas de grafito.....	79
Tabla 3.3. Resumen de procesos de fabricación empleados para la optimización del proceso de dispersión.	85
Tabla 3.4. Conductividad eléctrica de diferentes materiales nanocompuestos de matriz polimérica.	103
Tabla 3.5. Sensibilidad en ensayo de tracción normalizado según el contenido de GNP.....	110

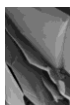


Tabla 3.6. Sensibilidad o factor de galga (GF) de materiales nanocompuestos.	118
---	-----

Tabla 3.7. Parámetros obtenidos a partir de los ciclos de compresión en sensores superficiales.....	157
---	-----

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1. Conductividad eléctrica de diferentes materiales compuestos multiescalares.	165
---	-----

Tabla 4.2. Sensibilidad de distintos materiales multiescalares con capacidad de auto - sensor.	171
---	-----

Tabla 4.3. Reversibilidad de la sensibilidad con la aplicación de ciclos.	177
--	-----

Tabla 4.4. Conductividad eléctrica de fibras con recubrimientos conductores.....	204
--	-----

ANEXO I

Tabla I.1. Sensibilidad o Factor de Galga de los materiales nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25 y funcionalizadas con grupos NH ₂ en ensayos de carga uniaxial.	285
--	-----

Tabla I.2. Sensibilidad o Factor de Galga de los materiales nanocompuestos reforzados con GNP tipo M25 y funcionalizadas con grupos NH ₂ en ensayos de flexión.....	285
--	-----



TABLE CAPTIONS

CHAPTER 1

Table 1.1. Mechanical, thermal and electrical properties of graphene and graphite.	28
--	----

CHAPTER 2

Table 2.1. Properties of the epoxy resin LY556/XB3473 (manufacturer data).	36
Table 2.2. Graphene nanoplatelets characteristics (manufacturer data).	36

CHAPTER 3

Table 3.1. Calculated parameters from XRD and Raman spectroscopy for M25 nanoplatelets.	72
Table 3.2. Sequence of calendering cycles sequence for the study of graphite exfoliation.	79
Table 3.3. Manufacturing processes used in the optimization.	85
Table 3.4. Electrical conductivity of different nanocomposite materials.	103
Table 3.5. Sensitivity in tensile test depending on the GNPs content.	110
Table 3.6. Sensitivity or gauge factor of different nanocomposite materials.	118



Table 3.7. Calculated parameters from the electrical response during 5 compression cycles.....	157
--	-----

CHAPTER 4

Table 4.1. Electrical conductivity of different multiscale composite materials.....	165
---	-----

Table 4.2. Sensitivity of different multiscale composite materials with self-sensing properties.....	171
--	-----

Table 4.3. Reversibility of the sensitivity during tensile cycles.....	177
--	-----

Table 4.4. Electrical conductivity of conductive coated fabrics.....	204
--	-----

ANNEX I

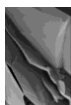
Table I.1. Sensitivity or Gauge Factor of nanocomposite materials reinforced with GNPs type M25 and NH ₂ -functionalized GNPs under uniaxial loads.....	285
--	-----

Table I.2. Sensitivity or Gauge Factor of nanocomposite materials reinforced with GNPs type M25 and NH ₂ -functionalized GNPs under flexural loads.....	285
--	-----



PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES
(PUBLISHED PAPERS)

- i. ***Influence of graphene nanoplatelets thickness on sensitivity of GNP/epoxy based strain sensors.*** M. Sanchez, R. Moriche, S.G. Prolongo, J. Rams, A. Ureña. Composites Part B Engineering, under review.
- ii. ***Moisture uptake of graphene/epoxy composites: Effect on their thermal and mechanical behavior.*** S. G. Prolongo, A. Jiménez-Suárez, R. Moriche, A. Ureña. Journal of reinforced plastics and composites, under review.
- iii. ***Thermal conductivity and lap-shear strength of GNP/epoxy adhesives.*** R. Moriche, S. G. Prolongo, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, F. J. Chamizo, A. Ureña. International Journal of Adhesion and Adhesives, accepted.
- iv. ***Strain monitoring mechanisms of sensors based on the addition of graphene nanoplatelets into an epoxy matrix.*** R. Moriche, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, S. G. Prolongo, A. Ureña. Composites Science and Technology B, accepted.
- v. ***GNPs reinforced epoxy nanocomposites used as TIMs.*** A. Jiménez-Suárez, R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sánchez, A. Ureña, Journal of NanoResearch, 38: 18-25 (2016).
- vi. ***Reversible phenomena and failure localization in self-monitoring GNP/epoxy nanocomposites.*** R. Moriche, M. Sánchez, S. G. Prolongo, A. Jiménez-Suárez, A. Ureña. Composite Structures, 136: 101-105 (2016).
- vii. ***Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods.*** R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, M.J. Sayagués, A. Ureña. Composites Part B Engineering 72: 199-205 (2015).

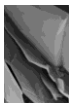


- viii. ***Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins.*** S.G. Prolongo, R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, M. Sanchez, A. Ureña. European Polymer Journal, 61: 206-214 (2014).
- ix. ***Epoxy adhesives modified with graphene for Thermal Interface Materials.*** S.G. Prolongo, R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, A. Ureña. The Journal of Adhesion, 90: 835-847 (2014).
- x. ***Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites.*** S.G. Prolongo, A. Jiménez-Suárez, R. Moriche, A. Ureña. European Polymer Journal, 53: 292-301 (2014).
- xi. ***In situ processing of epoxy composites reinforced with graphene nanoplatelets.*** S.G. Prolongo, A. Jiménez-Suárez, R. Moriche, A. Ureña. Composites Science and Technology, 86: 185-191 (2013).
- xii. ***Self-stratifying and orientation of exfoliated few-layer graphene nanoplatelets in epoxy composites.*** S.G. Prolongo, R. Moriche, M. Sánchez, A. Ureña. Composites Science and Technology, 85: 136-141 (2013).



CONTRIBUCIONES A CONGRESOS (CONGRESS)

- i. 20-24 September 2015. European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT2015), Warsaw (Poland). Oral Presentation: ***Strain and damage sensors based on graphene nanoplatelets coated glass fibers***. R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, M. Sánchez, S. G. Prolongo, M. G. Prolongo, A. Ureña.
- ii. 15-17 July 2015. The 5th International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering (SMN2015), Vancouver (Canada). Oral Presentation: ***Structural Health Monitoring of Glass Fiber Reinforced Composites using Graphene Nanoplatelets Networks***. A. Güemes, M. G. Prolongo, M. Sánchez, R. Moriche, S. G. Prolongo, A. Ureña.
- iii. 6-8 July 2015. XI Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP2015), Móstoles (Spain). Oral Presentation: ***Efecto combinado de grafeno y nanotubos de carbon en las propiedades de resinas dopadas***. S. Flórez, I. Gaztelumendi, M.G. Prolongo, C. Salom, R.M. Masegosa, A. Güemes, R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, M. Campo, S.G. Prolongo, A. Ureña.
- iv. 6-8 July 2015. XI Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP2015), Móstoles (Spain). Oral Presentation: ***Aplicación de materiales reforzados con nanopartículas de carbono como sensores de deformaciones superficiales***. R. Moriche, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, S. G. Prolongo, A. Ureña.
- v. 6-8 July 2015. XI Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP2015), Móstoles (Spain). Poster: ***Nanocompuestos de grafeno funcionalizado/epoxi: curado y propiedades dinámico-mecánicas***. M.G. Prolongo, C. Salom, R.M. Masegosa, M. Sánchez-Cabezudo, S. G. Prolongo, R. Moriche, A. Ureña.



- vi. 17-19 June 2015. 12th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (MEDICTA 2015), Girona (Spain). Poster: ***Thermal behaviour of thermosetting resin reinforced with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets***. S. G. Prolongo, R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, O. Redondo, M. G. Prolongo.
- vii. 2-4 March 2015. 9th International Technology, Educational and Development (INTED2015), Madrid (Spain). Oral Presentation: ***New ECTS experiences in Materials Engineering Degree***. M. Sánchez, S.G. Prolongo, A. Jimenez-Suarez, R. Moriche, M. Campo, A. Ureña. Abstracts CD – ISBN: 978-84-606-5761-3. Proceedings CD – ISBN: 978-84-606-5763-7.
- viii. 21-25 July 2014. Junior Euromat 2014, Lausanne (Switzerland). Oral Presentation and Poster: ***GNP/epoxy nanocomposites for Thermal Interface Materials***. R. Moriche, S. G. Prolongo, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, A. Ureña.
- ix. 30 June - 2 July 2014. International Conference on Advanced Computational Engineering and Experiment (ACEX 2014), Paris (France). Poster: ***Thermal interface materials based on graphene/epoxy composites***. R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, S. G. Prolongo, A. Ureña.
- x. 22-26 June 2014. 16th European Conference on Composites Materials (ECCM16), Seville (Spain). Oral Presentation: ***Thermal conductivity of GNP/epoxy nanocomposites and their application as Thermal Interface Materials***. R. Moriche, S. G. Prolongo, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, A. Ureña.
- xi. 28-29 May 2014. 2ª Jornada sobre Caracterización de Polímeros, Móstoles (Spain). Invited Oral Presentation: ***Comportamiento termo-mecánico de resinas termoestables dopadas con grafeno***. A. Jiménez-Suárez, R. Moriche, S. G. Prolongo, M. Sánchez, M. Campo, A. Ureña.
- xii. 17-21 June 2013. XIV Congreso de adhesión y adhesivos, Vigo (Spain). Oral Presentation: ***Adhesivos termoestables modificados***



con grafeno para Materiales de Interfaz Térmica. S.G. Prolongo, R. Moriche, G. del Rosario, H. Sanz Fraile. A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, A. Ureña. ISBN: 978-84-695-8619-8

- xiii. 09-13 September 2013. Trends in Nanotechnology (TNT2013), Seville (Spain). Poster: ***Multifunctional GNP-epoxy nanocomposites for structural health monitoring.*** R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, A. Ureña.
- xiv. 25-29 August 2013. Eurofillers 2013, Bratislava (Slovakia). Oral Presentation: ***Alternative manufacturing method to avoid decantation and preferential orientation in graphene based nanocomposites.*** A. Jiménez Suárez, R. Moriche, S. G. Prolongo, M. Sánchez, A. Ureña. ISBN: 978-80-970923-3-7
- xv. 17-21 June 2013. 17th International Conference on Composite Structure (ICCS17), Porto (Portugal). Oral Presentation: ***Structural health monitoring of CNT-epoxy nanocomposites under different mechanical stress conditions.*** R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sánchez, A. Ureña.
- xvi. 24-26 April 2013. 9th International Conference on Composite Science and Technology (ICCST-9), Sorrento (Italy). Oral Presentation: ***Fabrication and characterization of epoxy nanocomposites with graphene.*** A. Jiménez-Suárez, S. G. Prolongo, R. Moriche, M. Sánchez, A. Ureña.

"THERE'S PLENTY OF ROOM AT THE BOTTOM"

(Richard Feynman, Pasadena, 29 December 1959)