



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERÉTARO

**Análisis de las propiedades superficiales de materiales compuestos
reforzados con fibras de carbono**

Tesis que presenta

Sandra Yesenia Vargas Islas

para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de la Tesis: Dr. Rafael Ramírez Bon

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre 2015

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIP.. _____
ADQUIS.. AQ-286-SS1
FECHA: 22-Julio-2016
PROCED.. Dom: 2016
\$ _____

ID: 227096-1001

DEDICATORIA

A quién me hace sentir la persona más afortunada del mundo.
Porque al final del día... cuando todo termina... solo quedamos nosotros dos...y
nuestros gatitos.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por su apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo de investigación.

A la institución CINVESTAV-Unidad Querétaro. Al personal docente y administrativo, por haberme brindado la disponibilidad del uso de sus materiales y equipos para el desarrollo de este trabajo.

Por al apoyo recibido a través del proyecto "Procesamiento superficial de materiales compuestos para la adhesión efectiva de estructuras primarias en aplicaciones aeronáuticas" desarrollado conjuntamente entre Cinvestav-Querétaro y Bombardier de México SA de CV.

A los ingenieros Khassan Mourtazov y Serafín Barrera de Bombardier de México S.A. de C.V. por el apoyo en la elaboración del presente trabajo de tesis.

Al consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ), por el apoyo económico en la participación del XXIV Congreso Internacional de Investigación de Materiales, Cancún 2015.

Al proyecto FOBESII, por el soporte financiero brindado para una estancia de investigación en la Universidad de Texas en Dallas, EE.UU.

Al Dr. Manuel Quevedo López, por el apoyo en la estancia realizada en la Universidad de Texas en Dallas, EE.UU.

Agradecimientos

Al Dr. Rafael Ramírez Bon, por brindarme comprensión, paciencia y por sus valiosas observaciones para terminar este trabajo de tesis.

A los revisores de este trabajo de investigación, al Dr. José Martín Yáñez Limón y al Dr. Jorge Herrera Ordoñez, por su tiempo dedicado, observaciones, y comentarios para mejorar este trabajo de investigación.

Al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán †, quien fue una guía y apoyo en la transición al posgrado.

A personas especiales, que en algún momento, y de manera determinante apoyaron el rumbo de mi formación: Susana Meraz Dávila, Jeannete Ramírez Aparicio e Iker Rodrigo Chávez Urbiola.

A quien, reitera a mi existencia, cuestiones como el respeto, la paciencia, la tolerancia, el trabajo, la dedicación, el liderazgo, etc.: Jesús Alberto Ávila Avendaño.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE IMÁGENES	xi
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiii
ÍNDICE DE GRÁFICAS.....	xv
NOMENCLATURA.....	xix
RESÚMEN.....	xxi
ABSTRACT	xxii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	5
PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	5
1.1 Identificación y planteamiento del problema	5
1.2 Delimitación de la investigación.....	6
1.3 Formulación del problema	7
1.3.1 Problema principal	7
1.3.2 Problemas específicos.....	8
1.4 Formulación de objetivos	8
1.4.1 Objetivo general.....	8
1.4.2 Objetivos específicos.....	8
1.5 Importancia y justificación.....	9
CAPÍTULO II	13
FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	13
2.1 Marco Histórico.....	13
2.2 Marco Teórico	18
2.2.1 Materiales compuestos	19
2.2.2 Adhesión	21
2.2.3 Unión adhesiva.....	22

2.2.4	Mecanismos de adhesión.....	22
2.2.4.1	Teoría de la adsorción.....	23
2.2.4.2	Teoría del anclaje mecánico.....	24
2.2.4.3	Teoría de la difusión.....	24
2.2.4.4	Teoría de la interacción electrostática.....	25
2.2.5	Tensión superficial, adhesión y ángulo de contacto	25
2.2.6	Ideas elementales de la termodinámica de las superficies.....	27
2.2.7	Métodos para determinar la tensión superficial	29
2.2.7.1	Modelo de la gota cautiva.....	29
2.2.7.2	Método de la balanza de Wilhelmy	30
2.2.7.3	Método de la gota sésil o gota yacente.....	31
2.2.8	Representaciones matemáticas de algunas de las diferentes teorías termodinámicas en adhesión.	33
2.2.9	Técnicas para la obtención de datos.....	35
2.2.9.1	Ángulo de Contacto.....	35
2.2.9.2	Interferometría.....	36
2.2.9.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	36
2.2.9.4	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	37
2.2.9.5	Espectrometría de Fotones emitidos por Rayos X (XPS).....	38
2.2.9.6	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	39
2.2.9.7	Microscopia de Fuerza de Sonda Kelvin (KPFM).....	40
2.2.9.8	Ataque por iones reactivos (RIE) con O ₂	42
2.2.10	Formulación de hipótesis	43
2.2.10.1	Hipótesis general.....	43
2.2.10.2	Hipótesis específica	43
CAPITULO III.....		45
METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN		45
3.1	Materiales	45
3.1.1	Material compuesto de resina epóxica reforzado con fibras de carbono (CFRR)	45
3.1.2	Químicos Usados	46
3.2	Métodos	46
3.1.3	Etapa 1	46

3.1.4 Etapa 2	50
3.1.5 Etapa 3	54
CAPITULO IV	61
ANÁLISIS DE RESULTADOS	61
4.1 Estudio preliminar Etapa 1 con CFRR-1	61
4.1.1 Mojabilidad, por análisis de ángulo de contacto con microscopio estereográfico usando el software ImageJ	61
4.1.2 Estudio de la morfología	62
4.2 Estudio preliminar Etapa 2 con CFRR-2 (Tejido unidireccional).....	64
4.2.1 Mojabilidad por ángulo de contacto usando Goniómetro de la UNAM y software ImageJ	64
4.2.2 Estudio de la morfología	74
4.3 Estudio preliminar Etapa 3 con CFRR-3 de Tejido Unidireccional ...	81
4.3.1 Mojabilidad por ángulo de contacto usando goniómetro del CINVESTAV-Qro y software SE2500	81
4.3.2 Estudio de la morfología	104
4.3.3 Estudio composicional.....	115
CAPITULO V	123
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	123
5.1 Energía superficial y mojabilidad	123
5.2 Química de la superficie	126
5.3 Topografía de la superficie	127
CAPITULO VI	131
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	131
6.4 Conclusiones	131
6.5 Perspectivas	133
BIBLIOGRAFÍA	135
ANEXOS	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Componentes compuestos presentes en estructuras aeroespaciales (A380) [3].....	2
Figura 2 Características de las superficies de materiales compuestos de resina epóxica.....	5
Figura 3 Prueba de agua [7].....	6
Figura 4 Rasgos característicos de superficies e interfaces poliméricas. Se notan diversos tipos de impurezas y oxidación superficial [20].	15
Figura 5 Superficie polimérica antes y después de tratamiento con plasma de oxígeno	15
Figura 6 Clasificación para materiales compuestos. Van Krevelen (1984)	20
Figura 7 Fuerzas de cohesión y adhesión entre un líquido y un sólido.....	21
Figura 8 Superficies que presentan pobre mojabilidad (izq), y buena mojabilidad (der.) [17]	23
Figura 9 Esquema de una gota sobre una superficie sólida, plana y horizontal. El ángulo de contacto y las tensiones interfaciales de tres superficies en el límite de las tres fases. Las tensiones interfaciales son representadas vectorialmente tangentes a su interfaz. A partir de la componente horizontal del equilibrio de fuerzas, se deduce la ecuación de Young.	26
Figura 10 Diferentes ángulos de contacto que conducen a diferentes tipos de comportamiento del líquido sobre superficies sólidas [28].	27
Figura 11 Esquema de la superficie divisoria en términos de concentraciones macroscópicas [32].....	28
Figura 12 Ilustración de la creación de una nueva superficie por escisión. Si es termodinámicamente reversible el trabajo realizado es $2\gamma A$ [32].....	28
Figura 13 Gota de aceite cautiva en agua, colocada debajo de la fase sólida.....	30
Figura 14 Gota de agua cautiva en aceite, colocada encima de la fase sólida.	30
Figura 15 Un ciclo por inmersión para la medición de la balanza de Wilhelmy. (1) la muestra se acerca al líquido, (2) la muestra está en contacto con la superficie del líquido, formando un ángulo de contacto $\theta < 90^\circ$; el líquido se eleva, causando una fuerza de humectación positiva. (3) la muestra se sumerge aún más, y el incremento de la flotabilidad causa una disminución en la fuerza detectada en el equilibrio; se mide la fuerza para el ángulo de avance. (4) La muestra se extrae del líquido después de haber alcanzado la profundidad deseada; se mide la fuerza para el ángulo de retroceso[33].	31
Figura 16 Gota sésil.....	32
Figura 17 Esquema de un goniómetro	35
Figura 18 Esquema de un interferómetro	36
Figura 19 Configuración láser-deflexión usada para la imagen AFM.....	38
Figura 20 Representación esquemática del haz infrarrojo reflectado sobre el cristal-muestra. Interferencia en el espectrómetro de FTIR-ATR.....	40

Figura 21 Principio de KPFM para detectar el potencial de superficie debida a la fuerza de interacción electrostática entre la punta y la muestra, el cantiléver vibra a frecuencias. La señal ω_r se utiliza para obtener imágenes fotográficas, y la señal 1ω se utiliza para obtener el potencial de superficie. 42

Figura 22 Principio de funcionamiento del ataque de iones reactivos (RIE). El equipo consta de dos placas, (1) una con corriente alterna y (4) otra conectada a tierra, entre las cuales se (3) genera una diferencia de potencial que direcciona los (2) iones hacia la superficie del (5) material compuesto [21]. 43

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imágen 1 Algunas aplicaciones de los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono (CFRR) a) Utensilios de cocina, b) Deporte, c) Transporte, d) Electrónica, e) Medicina y f) Varios	10
Imágen 2 Microscopio electrónico de barrido Philips XL- 30 ESEM.....	37
Imágen 3 Tina ultrasónica usada en la limpieza de CFRR	47
Imágen 4 Tratamiento de CFRR por inmersión química.....	48
Imágen 5 Micropipeta usada para la deposición de gotas	48
Imágen 6 Configuración del microscopio estereográfico para la captura de fotos de una gota, sobre la superficie CFRR.....	49
Imágen 7 Contorno de una gota de 1 μ l depositada sobre una superficie CFRR-1 tratada con HNO ₃ a 7.9 M por 2 min, para obtener el ángulo de contacto se usa el software ImageJ, con una imagen obtenida con el microscopio estereográfico	49
Imágen 8 Equipo Leica EM TIC 3, usado para tratamiento físico de iones nitrógeno en superficies del material compuesto.....	51
Imágen 9 Goniometro de la UNAM utilizado en la etapa 2 para capturar imágenes de gotas de agua depositadas sobre la superficie del material compuesto.....	53
Imágen 10 Captura de pantalla para el procedimiento de contorno de una gota de agua de 1 μ l depositada sobre una muestra CFRR-2 limpiada con alcohol isopropílico. La imagen fue obtenida con el goniómetro de la UNAM y para calcular el ángulo de contacto formado por la gota se utilizó el software ImageJ.	53
Imágen 11 Superficie del CFRR-3 después de abrasión manual	55
Imágen 12 Remoción del peel ply de la superficie del compuesto de matriz epóxica reforzado con fibras de carbono (CFRR)	56
Imágen 13 Superficie resultante de la remoción del peel ply en un CFRR	56
Imágen 14 Equipo "Technics RIE" usado para activar la superficie del material CFRR-3 con plasma de oxígeno.....	56
Imágen 15 Goniometro VCA Óptima™ utilizado en el análisis de superficies CFRR-3	58
Imágen 16 Cálculo del ángulo de contacto con el software SE2500, del equipo VCA Óptima™	59
Imágen 17 Superficie del CFRR-3 a) sin lijado y b) con tratamiento de abrasión manual.....	82
Imágen 18 CFRR-3 de 1in2	84
Imágen 19 Detector de partículas portable.....	84
Imágen 20 Tratamiento de 5, 10 y 15 min con iones N ₂ en la superficie CFRR-3 tratada con HNO ₃ a 1.5 M durante 5 min.	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Desglose de materiales utilizados en aviones comerciales.....	10
Tabla 2 Propiedades intrínsecas para diferentes materiales	18
Tabla 3 Representaciones matemáticas de las diferentes teorías termodinámicas en adhesión[12] [31]	34
Tabla 4 Superficie del compuesto de resina epóxica reforzado con fibras de carbono (CFRR).....	45
Tabla 5 Tensión superficial y sus componentes en mJ/m^2 del agua.....	46
Tabla 6 Imágenes de la superficie del CFRR-1, limpiadas en baño ultrasónico y con tratamiento por inmersión química durante 2 min en HNO_3 a 7.9 M, HCl a 0.9 M, Acetona y Xileno al 50%.....	63
Tabla 7 Micrografías de SEM de muestras CFRR-1 limpiadas en baño ultrasónico, y tratadas por inmersión química durante 2 min en HCl a 0.9 M, HNO_3 a 1.5 M, Acetona al 50% y Xileno.....	64
Tabla 8 Topografías (2 & 3D) y datos de rugosidad media cuadrática (S_q) obtenidos por interferometría (5X), de muestras CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico además de haber sido tratadas por inmersión química durante 5 min en HNO_3 a 1.5 & 7.9 M, y en NaOH a 1.5 M.....	75
Tabla 9 Micrografías de SEM para muestras CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico (derecha) y muestras sin limpieza (izquierda), ambos en combinación con tratamiento físico de iones N_2 en tiempos de 15, 30 y 60 min.....	77
Tabla 10 Micrografías de SEM de superficies CFRR-2, comparadas en tres columnas: a) de referencia, limpiadas en baño ultrasónico, b) limpiadas con alcohol isopropílico c) limpiadas con alcohol isopropílico & bombardeo de iones N_2 . Todos los conjuntos de muestras fueron tratadas con HNO_3 , NaOH y abrasión manual con papel lija, respectivamente.	79
Tabla 11 Micrografías de AFM de superficies CFRR-2 sin limpieza; limpiadas en baño ultrasónico con inmersión química en HNO_3 a 1.5 M por 5 min y en NaOH a 1.5 M por 5 min. Datos de rugosidad media cuadrática (S_q) en nm de un área proyectada de $25.0 \mu m^2$	80
Tabla 12 Topografía (2 & 3D) por Interferometría de superficies CFRR-3, sin limpieza, limpiadas + HNO_3 a 1.5 M (5 min), limpiadas + NaOH 1.5 M (5 min), limpiadas + lijado y en muestras de peel ply.....	105
Tabla 13 Topografía en 3D por interferometría de CFRR-3 sin limpieza, limpiadas con alcohol isopropílico, limpiadas & lijados y de peel ply, en exposición de iones oxígeno durante 30 s y 10 min.	107
Tabla 14 Micrografías de SEM para muestras tratadas en la superficie de CFRR-3, limpiadas con alcohol isopropílico, HNO_3 a 1.5 M (5 min), NaOH a 1.5 M (5 min), lijado y muestras de peel ply.....	109

Tabla 15 Micrografías de SEM de superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, limpiadas + lijadas y muestras de peel ply. Todos los tratamientos combinados con plasma de oxígeno en tiempos de 30 s y 10 min.	110
Tabla 16 Micrografías de AFM para muestras CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, limpiadas + HNO ₃ a 1.5 M por 5 min, limpiadas + NaOH a 1.5 M por 5 min, limpiadas+lijado y de muestras de peel ply	111
Tabla 17 Topografía y potencial eléctrico de superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, lai+HNO ₃ a 1.5 M durante 5 min (lai+a), lai+10 min de iones N ₂ (lai+10min N ₂) y muestras de peel ply. Dónde Sq es rugosidad media cuadrática, a.s.: área superficial, a.p.: área proyectada.....	113
Tabla 18 Resultados de la composición atómica por XPS de superficies CFRR-3 en muestras sin tratar y en tratadas químicamente con HNO ₃ a 1.5 M (5 min). Mecánicamente lijado con "Scotch Brite®" & papel lija 180 y peel ply.	121
Tabla 19 Mejores resultados en el comportamiento hidrófilo, logrados experimentalmente después de tratar la superficie del material compuesto, en diferentes maneras.....	123
Tabla 20 Rugosidad Sq, por AFM de un área proyectada de 25 μm ² , para superficies CFRR-3, después de tratamiento químico y mecánico, comparadas con el tipo de limpieza aplicado.....	128
Tabla 21 Rugosidad media cuadrática (Sq) por interferometría en (μm), de un área superficial proyectada de 1 mm ² de CFRR-2, tratadas por inmersión química.	129
Tabla 22 Rugosidad (Sq) por interferometría en (μm), de un área proyectada de 75X10 ⁻⁹ m ² , de superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico	130
Tabla 23 Rugosidad (Sq) por interferometría en (μm), de un área proyectada de 75X10 ⁻⁹ m ² , para CFRR-3, tratadas con plasma de oxígeno	130

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1 Ventas de materiales compuestos avanzados en la industria aeroespacial [1]	1
Gráfica 2 Ángulo que forman la gotas de agua de 30 μl en superficies de CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico además de ser tratadas por inmersión de 2 min en HNO_3 a 7.9 M, HCl 50%, Acetona 50% y Xileno	62
Gráfica 3 Comportamiento de las gotas de agua de 1 μl en su ángulo de contacto sobre CFRR-2, limpiadas en baño ultrasónico además de ser tratadas en HNO_3 + 7.9 M, en Xileno con alcohol isopropílico al 50% y en Acetona. Tiempos de tratamiento: 1, 2 y 5 min.	65
Gráfica 4 Grados ($^\circ$) en que las gotas de agua de 1 μl tocan las superficies CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico, tratadas con NaOH 0.5 M, KOH 0.5 M y NH_4OH . Tiempos de tratamiento químico: 1, 2 y 5 min.....	66
Gráfica 5 Ángulos ($^\circ$) de gotas de agua de 1 μl en superficies CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico e inmersión química en HNO_3 a 0.5, 1, 1.5 y 7.9 M en tiempos de 1, 2 y 5 min.	67
Gráfica 6 Grado ($^\circ$) de las gotas de agua de 1 μl sobre las superficies CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico y con NaOH 0.5, 1 y 1.5 M durante 1, 2 y 5 min.	68
Gráfica 7 Ángulo ($^\circ$) de las gotas de agua de 1 μl que se forman sobre las superficies CFRR-2 limpiadas y sin limpiar en baño ultrasónico y en combinación con tratamiento físico de iones N_2	69
Gráfica 8 Grado ($^\circ$) de mojabilidad de las gotas de agua de 1 μl sobre superficies CFRR-2, en muestras limpiadas en baño ultrasónico y tratadas físicamente con luz ultravioleta de 16 W durante 15, 30 y 60 minutos.	70
Gráfica 9 Grado ($^\circ$) de mojabilidad de gotas de agua de 1 μl en CFRR-2 para muestras sin limpieza, y limpiadas con alcohol isopropílico + lijado con "Scotch Brite®" & papel lija no. 180, y otras además secadas en horno a 80 $^\circ\text{C}$ durante 30 minutos.	71
Gráfica 10 Cuantificación de la energía libre de superficies de CFRR-2 limpiadas con alcohol isopropílico, en muestras tratadas químicamente con HNO_3 y NaOH a 1.5 M durante 1, 2 & 5 min y en muestras con abrasión mecánica con "Scotch Brite®" & papel lija.	72
Gráfica 11 Energía libre en mJ/m^2 para muestras limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas con HNO_3 y NaOH a 1.5 M durante 5 min respectivamente y para las que fueron tratadas de manera física con N_2 durante 15 min.	73
Gráfica 12 Rugosidad S_q por interferometría de superficies CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico y tratadas por inmersión química durante 5 min en HNO_3 a 1.5 & 7.9 M y NaOH a 1.5 M.....	76
Gráfica 13 Rugosidad media cuadrática (S_q) por AFM en superficies CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico, tratadas químicamente con HNO_3 y NaOH a 1.5M durante 5min.....	81

Gráfica 14 Energía libre en superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico. El tratamiento químico fue en inmersión de HNO ₃ & NaOH a 1.5 M durante 5 min, el mecánico en muestras de peel ply y abrasión manual con "Scotch Brite®" & papel lija.	83
Gráfica 15 Comportamiento de las gotas de agua de 5 µl para los primeros 75 s sobre CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO ₃ y NaOH a 1.5 M por 5 min, tratadas mecánicamente con peel ply y abrasión manual con "Scotch Brite®" & papel lija.....	84
Gráfica 16 Características de las gotas de agua de 5 µl graficadas al segundo 75 sobre muestras CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO ₃ , NaOH a 1.5 M durante 5 min, de manera mecánica con peel ply y abrasión manual con "Scotch Brite®" & papel lija.	85
Gráfica 17 Energía superficial en muestras CFRR-3 limpiadas en alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO ₃ , NaOH a 1.5 M durante 5 min, tratadas mecánicamente con peel ply y abrasión manual con "Scotch Brite®" & papel lija. Volumen de la gota 5 µl.....	86
Gráfica 18 Volumen, área, altura y longitud de las gotas agua de 1 µl sobre CFRR-3, graficadas al segundo 75, limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas con HNO ₃ , NaOH a 1.5 M durante 5 min, tratamiento mecánico con peel ply. Y para las muestras tratadas, también en combinación con haces de iones N ₂ durante 15 min	87
Gráfica 19 Tensión superficial y ángulo de contacto de gotas agua de 1 µl sobre superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas con HNO ₃ , NaOH a 1.5 M (5 min), y peel ply en combinación con tratamiento físico de iones N ₂ durante 15 min	88
Gráfica 20 Comportamiento del ángulo que forman las gotas de agua de 0.5 µl en los primeros 120 s en superficies de CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, HNO ₃ , NaOH a 1.5M (5min) en combinación con tratamiento físico de iones N ₂ durante 5, 10 y 15 min.	89
Gráfica 21 Volumen, área, altura, longitud de 10 gotas de agua de 0.5 µl depositadas sobre la superficie CFRR-3 correspondientes al segundo 75, para muestras tratadas con el ácido (a): HNO ₃ a 1.5 M por 5 min y la base (b): NaOH a 1.5 M por 5 min, en combinación con tratamiento físico de iones N ₂ durante 5, 10 y 15 min.	90
Gráfica 22 Tensión superficial y ángulo de contacto de 10 gotas de agua de 0.5 µl sobre superficies CFRR-3 tratadas con HNO ₃ , NaOH a 1.5 M (5 min), en combinación con tratamiento físico de iones N ₂ durante 5, 10 y 15 min.....	91
Gráfica 23 Comportamiento del ángulo de contacto de 10 gotas de agua de 5 µl en los primeros 75 s, en superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico y tratadas con HNO ₃ 1.5 M durante 5 min	92
Gráfica 24 Comportamiento del ángulo de contacto de 10 gotas de agua de 5 µl, correspondiente al segundo 75 en que son depositadas sobre superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico y tratadas con HNO ₃ 1.5 M durante 5 min.....	93
Gráfica 25 Tensión superficial y ángulo de contacto de 10 gotas de agua de 5 µl, a los 75 segundos en que son depositadas sobre superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico y tratadas con HNO ₃ 1.5 M durante 5 min	94
Gráfica 26 Mojabilidad de 10 gotas de agua de 5 µl para los primeros 120 s en superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO ₃ NaOH a 1.5, 3.5, 7.9 M durante 5 min, en combinación con tratamiento físico de iones N ₂ durante 10 min.	95

Gráfica 27 Volumen, área, altura y longitud de 10 gotas de agua de 0.5 μl correspondientes al segundo 75 en que la gota se deposita sobre superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO_3 , NaOH a 1.5, 3.5, 7.9 M durante 5 min, en combinación con tratamiento físico de iones N_2 durante 10 min.	96
Gráfica 28 Tensión superficial y ángulo de contacto de 10 gotas de agua de 0.5 μl correspondientes al segundo 75 en que la gota se deposita sobre superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO_3 NaOH a 1.5, 3.5, 7.9 M durante 5 min, en combinación con tratamiento físico de iones N_2 durante 10 min	97
Gráfica 29 Comportamiento de diferentes volúmenes de agua (0.5, 1 y 5 μl) para los primeros 120 s en que son depositados sobre superficies CFRR-3, en muestras sin limpieza y limpiadas con alcohol isopropílico	98
Gráfica 30 Volumen, área, altura y longitud de diferentes volúmenes de gota (0.5, 1 y 5 μl), sobre muestras CFRR-3 sin limpieza y limpiadas con alcohol isopropílico	99
Gráfica 31 Tensión superficial y ángulo de contacto de diferentes volúmenes (0.5, 1 y 5 μl), en muestras sin limpieza y limpiadas con alcohol isopropílico	100
Gráfica 32 Grado de mojabilidad en CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO_3 y NaOH a 1.5 M (5 min), tratamiento mecánico de abrasión con "Scotch Brite®" & papel lija y peel ply. Todos los tratamientos en combinación con plasma de oxígeno, en tiempos de 30 s, y 5, 10, 15 & 30 min	101
Gráfica 33 Tensión superficial de CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO_3 y NaOH a 1.5 M (5min), tratamiento mecánico de abrasión con "Scotch Brite®" & papel lija y peel ply. Tratamientos en combinación con plasma de oxígeno en tiempos de 30 s, y 5, 10, 15 & 30 min.....	102
Gráfica 34 Volumen, área, altura y longitud de la superficie de CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO_3 y NaOH a 1.5 M (5 min), tratamiento mecánico de abrasión con "Scotch Brite®" & papel lija y peel ply. Tratamientos en combinación con plasma de oxígeno en tiempos de 30 s, y 5, 10, 15 & 30 min.....	103
Gráfica 35 Tensión superficial y ángulo de contacto de las superficies de CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO_3 y NaOH a 1.5 M (5 min), abrasión manual con "Scotch Brite®" & papel lija y muestras de peel ply. Todos los tratamientos en combinación con oxígeno en tiempos de 30 s, y 5, 10, 15 & 30 min	104
Gráfica 36 Rugosidad media cuadrática (S_q) por interferometría de muestras CFRR-3 sin tratar y tratadas con HNO_3 a 1.5 M por 5 min, NaOH a 1.5 M por 5 min, abrasión mecánica y peel ply.	106
Gráfica 37 Rugosidad por interferometria para muestras CFRR-3 solo limpiadas con alcohol isopropílico, lijadas con "Scotch Brite®" & papel lija, y en muestras de peel ply. Tratamiento físico con iones oxígeno es aplicado en adición a los tratamientos químicos y mecánicos.....	108
Gráfica 38 Rugosidad media cuadrática superficial de muestras CFRR-3 por AFM, de muestras sin limpieza, muestras que fueron limpiadas con alcohol isopropílico y tratadas con HNO_3 a 1.5 M por 5 min, NaOH a 1.5 M por 5 min, lijadas con "Scotch Brite®" & papel lija y de muestras de peel ply.....	112
Gráfica 39 Función de trabajo (eV) de tratamiento superficial en muestras CFRR-3.	114

Índice de gráficas

Gráfica 40 Espectros de FTIR-ATR de CFRR-3 limpiadas en alcohol isopropílico, tratamiento químico con HNO ₃ , NaOH a 1.5 M (5 min) y tratamiento mecánico con “Scotch Brite®” & papel lija No. 180 y en muestras de peel ply.	117
Gráfica 41 Espectros de FTIR-ATR de superficies CFRR-3 sin limpieza, lijadas con “Scotch Brite®” & papel lija y muestras de peel ply en combinación con plasma de oxígeno durante 30 s y 10 min.	118
Gráfica 42 Espectros de XPS de C 1s de CFRR-3 a) sin limpieza b) limpiadas en alcohol isopropílico + HNO ₃ a 1.5 M (5 min) c) limpiada con alcohol isopropílico + lijado con “Scotch Brite®” & papel lija 180 y muestras de peel ply.	120

NOMENCLATURA

Símbolo	Término	Unidad
θ_s	Ángulo de contacto estático	°
M	Concentración molar	mol/l
E_k	Energía cinética del electrón	eV
E_b	Energía de enlace del núcleo atómico	eV
F	Energía libre de Helmholtz	J
Φ	Función de trabajo	eV
Φ_{sp}	Función de trabajo del espectrómetro	eV
E_F	Nivel de Fermi	eV
V_{cpd}	Potencial electrostático entre dos materiales	V
γ	Tensión superficial	mJ/m ²
γ_{lv}	Tension superficial líquido-vapor	mJ/m ²
γ_{sl}	Tension superficial sólido-líquido	mJ/m ²
γ_{sv}	Tension superficial sólido-vapor	mJ/m ²

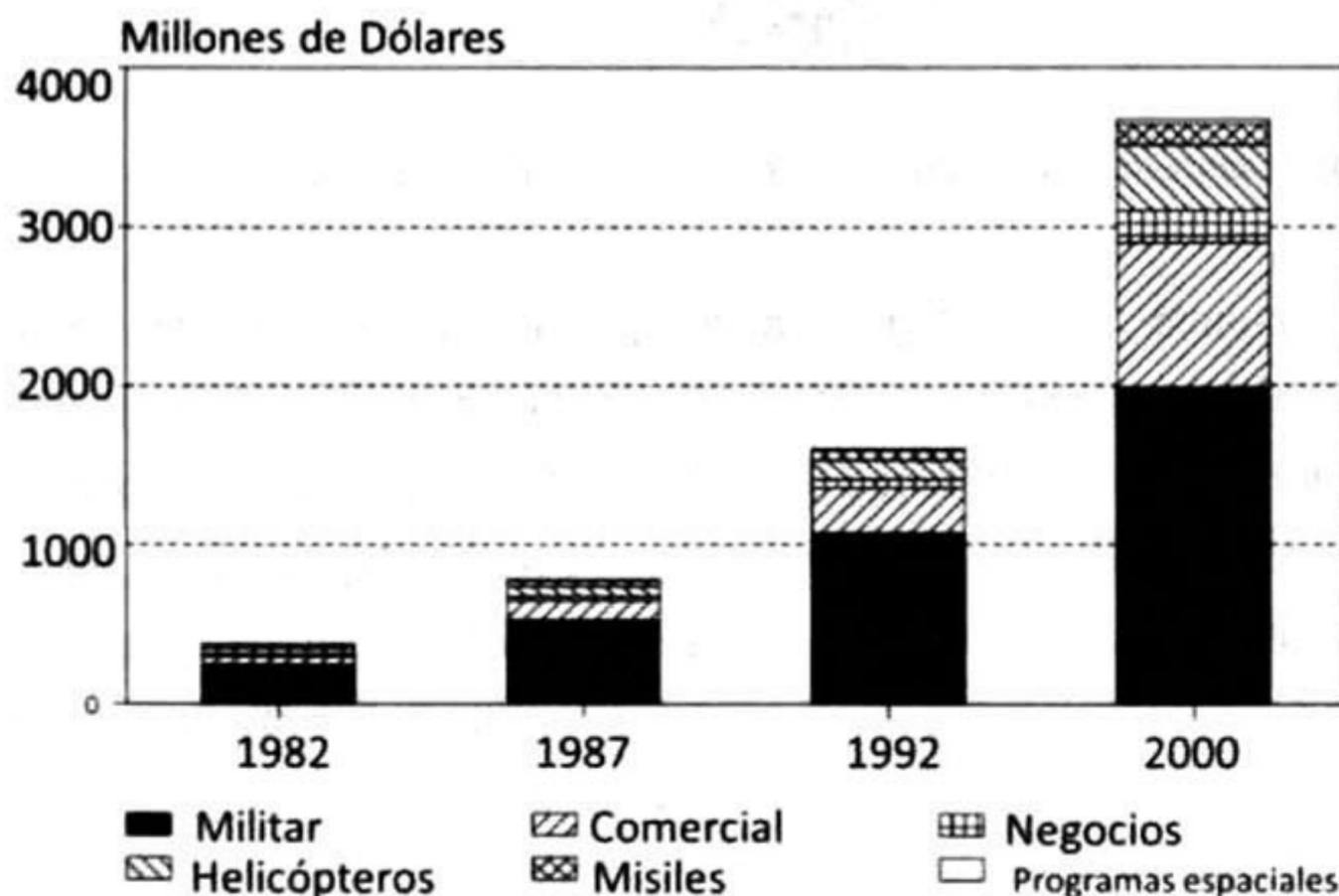
RESÚMEN

La reducción de peso, combustible, costos de producción, mantenimiento y la simplificación de montaje, ha incrementado la aplicación de materiales compuestos en la industria aeroespacial, sustituyendo a materiales como el aluminio, acero y titanio, centrando el estudio del material compuesto hacia una mayor seguridad en el proceso, para implementar estructuras unidas sin elementos de fijación, reduciendo peso, concentración de esfuerzos, y riesgos de enlaces débiles. Las superficies del material compuesto presentan baja energía, y como consecuencia, bajas propiedades de adhesión. Dado que éstas son controladas por grupos químicos existentes en la interface de la superficie, mayor adhesión se logra incrementando la polaridad con tratamientos superficiales e incrementando la rugosidad, al modificar la superficie. Por tanto el estudio del presente trabajo de tesis es enfocado en activar la interfaz, de materiales compuestos de resina epóxica, reforzados con fibra de carbono (CFRR), en modos químicos, mecánicos y físicos. Siendo que la energía superficial es un indicador del rendimiento en uniones adhesivas, y con el propósito de evaluar la técnica de ángulo de contacto como posible método de inspección en la preparación superficial antes de la unión, la superficie del CFRR se examina, mediante el método de gota sésil estático. Los resultados de mojabilidad mostraron para superficies sin tratar, ángulos (θ_s) en un rango de 80° - 95° y de tensión superficial (γ) correspondiente a 30 - 38.5 mJ/m^2 . Mayor comportamiento hidrófilo se logró en muestras compuestas de capa desprendible (*peel ply*) y tratadas con plasma de oxígeno (θ_s 0° - 20° ; γ 45 - 80 mJ/m^2), lo cual se atribuye al incremento de sitios activos de enlaces de hidrógeno, por la división C-C/C-H y a la funcionalización de los grupos C=O y O-H. Dato seguido de muestras de *peel ply* (θ_s 60° - 65° ; γ 45 - 50 mJ/m^2), como una consecuencia de la formación mecánica de sitios radicales y mayor número de sitios de unión. Finalmente por inmersión química durante 5 min en HNO_3 a 1.5 M (θ_s 50° - 75° γ 45 - 50 mJ/m^2), promoviendo escisiones en las uniones C-C/C-H y a la formación de C=O. Técnicas complementarias al estudio aportan datos en los efectos de rugosidad media cuadrática (S_q) obtenidos por AFM, lográndose un incremento entre 8 - 14 nm, en superficies tratadas, con respecto a las sólo limpiadas, observándose una relación directa con la técnicas de preparación superficial. La función de trabajo (Φ) por KPFM, aumenta en superficies de mayor carácter hidrófilo, disminuyendo en el orden para las muestras limpiadas con alcohol isopropílico, HNO_3+N_2 , *peel ply*, y HNO_3 . La modificación química de la superficie por FTIR-ATR mostró pequeñas diferencias en intensidad de los grupos carbonilos ($>\text{C}=\text{O}$), dato corroborado por XPS en el que se cuantificó mayor área bajo la curva de éstos grupos (C=O ó $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$). La mejora en el carácter hidrófilo de las superficies de los materiales compuestos fue logrado por los tratamientos aplicados, mismos que promovieron la funcionalización de los grupos carbonilos, como producto de la división del C-C/C-H y la formación de los grupos C=O.

ABSTRACT

Weight, fuel and production costs reduction, simplifying maintenance and installation have increased the application of composite materials in the aerospace industry, replacing materials such as aluminum, steel and titanium, focusing the study of composite material towards greater security in the process of implementing a structural joining without fastenings, reducing weight, concentration of efforts and risks of weak bonds. The composites have low energy surfaces and resulting low adhesion properties. Since these are controlled by existing chemical groups on the surface, greater adhesion is achieved by increasing the polarity by means of surface treatments, and increasing the surface roughness. In this work we focused on activating the interface of carbon fiber/epoxy resin composite (CFRR), by means of chemical, mechanical and physical processes. Since the surface energy is an indicator for the performance adhesive bonding and with the purpose of evaluating the contact angle as a technique for the inspection of surface preparation prior to bonding, the surface of CFRR is examined by the method of drop sessile static. The results showed for untreated surfaces contact angles (θ_s) in a range of 80°-95° and surface tension (γ) corresponding to 30-38.5 mJ/m². Higher hydrophilic behavior was achieved by peel ply (pp) samples treated with oxygen plasma (θ_s 0°-20°; γ 45-80 mJ/m²) due to the increase of active sites of hydrogen bonds by the division of C-C/C-H groups and the functionalizing of C=O and OH. The hydrophilic trend was followed by peel ply samples (θ_s 60°-65°; γ 45-50 mJ/m²) due to the mechanical formation of sites and the larger number of binding sites. The chemical immersion of CFRR samples for 5 min at 1.5 M HNO₃ (θ_s 50°-75° γ 45-50 mJ/m²) promotes the breaking of C-C/C-H bonds and the formation of C=O. The study by complimentary characterization techniques provides data on the effects of surface roughness, obtained by AFM, achieving an increase in this parameter between 8-14 nm, for the treated surfaces in comparison to the reference sample (only cleaned). The work function (Φ), measured by KPFM, is higher in hydrophilic surface, decreasing for cleaned samples with isopropyl alcohol, HNO₃+N₂ and peel ply. The chemical modification of the surface analyzed by FTIR-ATR shows small differences in intensity of the carbonyl groups (>C=O). XPS measurements show a higher area under the curve of these groups (C=O or -O-C=O). The improvement in the hydrophilic character of the surfaces of composite materials was achieved by the applied treatments, promoting the functionalization of the carbonyl groups, as a result of the division of C-C/C-H bonds and the formation of C=O groups.

El uso de materiales compuestos en la industria aeroespacial ha aumentado dramáticamente desde la década de 1970, también se están utilizando cada vez más como sustitutos de piezas de metal en aviones más viejos. La gráfica 1, muestra los gastos en materiales compuestos en la industria aeroespacial [1], convirtiendo el estudio de materiales compuestos, en un tema importante dentro de la investigación.



Gráfica 1 Ventas de materiales compuestos avanzados en la industria aeroespacial [1]

Con el advenimiento del Boeing 787 y el Airbus A 380, las uniones adhesivas ahora son utilizadas ampliamente en estructuras aeroespaciales. En comparación con los sujetadores mecánicos, se reduce peso y se elimina la

Introducción

concentración de esfuerzos, siendo la reducción de peso hasta en un 30% para aviones comerciales [2]. La cantidad de componentes compuestos aplicados en estas estructuras son esquematizados en la figura 1.

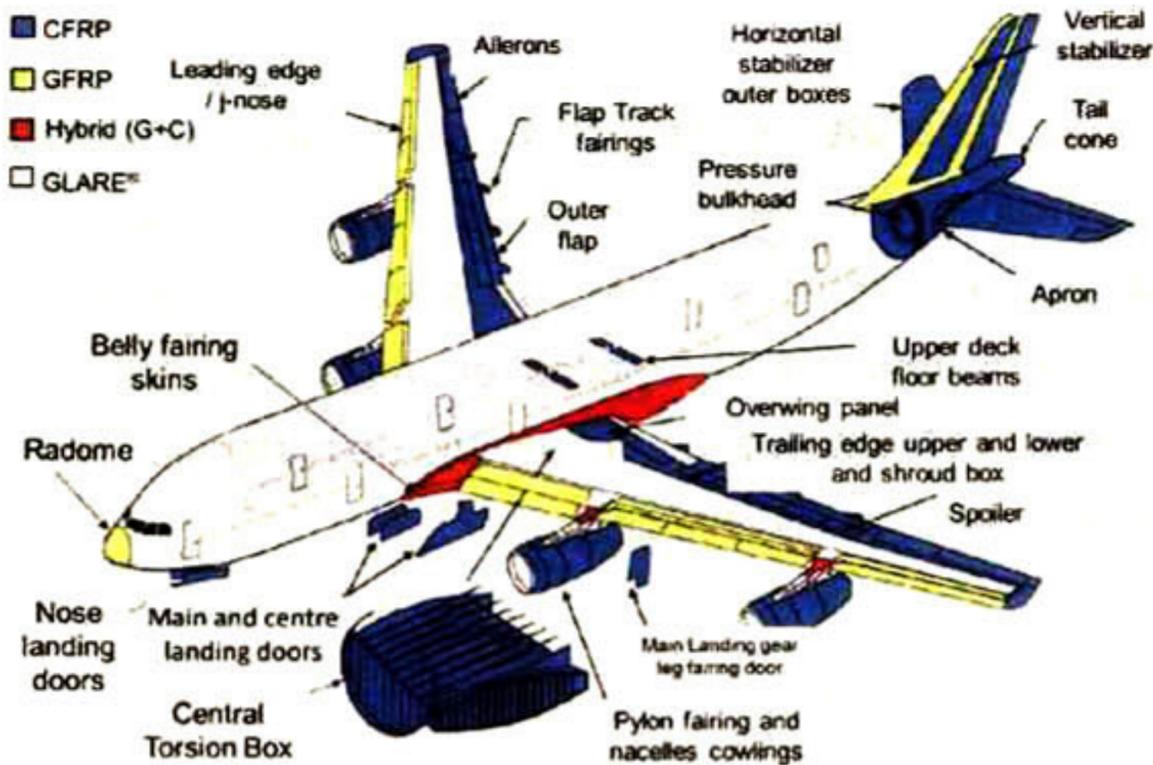


Figura 1 Componentes compuestos presentes en estructuras aeroespaciales (A380) [3]

En cuanto a la integración de piezas compuestas en estructuras aeronáuticas es una manera estética y ligera. Actualmente el fuselaje del A350-XWB conformado en su totalidad de material compuesto reforzado con fibras de carbono, es incluido mediante sujeción mecánica [4], la cual resulta ser inadecuada, a causa de la concentración de esfuerzos en las áreas de unión, convirtiendo a las uniones adhesivas en un tema de investigación como reto tecnológico de unión alternativa entre materiales compuestos [4].

Sin embargo, la adhesión en polímeros es controlada por grupos químicos existentes en la interfaz de la superficie. Las resinas epóxicas, encontradas bajo diferentes formas con varias composiciones químicas [5], son caracterizadas por sus bajas propiedades humectantes, por tanto es necesario modificar la interfaz de contacto, mediante la mejora de mojabilidad y propiedades adhesivas en su superficie [6] [2]. El presente trabajo de tesis, es

con el propósito de evaluar la técnica de ángulo de contacto, como posible método de inspección en la preparación de superficies de materiales compuestos antes de la unión. La mejora en el comportamiento hidrófilo, es realizada en materiales compuestos de resina epóxica reforzados con fibras de carbono (CFRR), estos materiales fueron manufacturados y provistos por BOMBARDIER Aerospace México S.A. de C.V. Las técnicas de preparación de la superficie para la unión adhesiva, involucran la modificación química de la superficie y la topografía. Se emplearon tratamientos químicos, mecánicos y físicos en el estudio como pretratamiento en el orden de crear una aceptable unión adhesiva. Las muestras fueron inmersas en diferentes soluciones tales como solventes, ácidos y bases, de las que se seleccionaron, las que proveyeron mejor comportamiento hidrófilo. De manera mecánica unas superficies fueron lijadas con "Scotch Brite®" & papel lija 180 y otras removidas de la capa desprendible (del inglés *peel ply*). La forma física de modificar la superficie epóxica fue bombardeándola con iones nitrógeno y oxígeno a diferentes tiempos.

El desarrollo del presente trabajo, se dividió en 3 etapas (CFRR-1, CFRR-2 y CFRR-3), según fueron proporcionadas las muestras, a su diferente topografía y a la forma en que las fibras de carbono fueron dispuestas en la matriz epóxica, siendo de interés especial las muestras de la tercera etapa, que presentan tejido unidireccional de fibras de carbono.

En las dos primeras etapas de esta investigación, la magnitud de los cambios logrados en la superficie se estudiaron aplicando goniometría a imágenes 2D de gotas de agua capturadas con un microscopio estereográfico y goniómetros especializados. En el análisis de los cambios topográficos por tratamientos superficiales, fue dado por interferometría y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). En la tercera etapa además de estudiar la energía y los efectos de rugosidad en las superficies del material compuesto, también se estudió la química actuando en la superficie antes y después de aplicar tratamientos en la

interface, mediante Espectroscopía por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), Espectrometría de Fotones Emitidos por Rayos X (XPS), y Microscopía de Fuerza de Sonda Kelvin (KPFM).

Los resultados mostraron menores ángulos de contacto logrados (θ_s 0°), respecto a superficies sin tratar (θ_s 80°), obtenidos con método estático de gota sésil, para tratamientos aplicados en la interfaz del material compuesto con *peel ply*, lijado, HNO₃, y en muestras limpiadas con alcohol isopropílico, en combinación con tratamiento de plasma ionizado de O₂. Las mejoras en humectación fueron corroboradas por técnicas complementarias que proveyeron información relacionada a propiedades físicas y químicas actuando en la interfaz del material compuesto, tales como FTIR-ATR, que identificó absorbancias en los grupos carbonilos >C=O a 1728 cm⁻¹, y vibraciones de -C-O- en la zona ν_{as} C-O-C (1300-1030 cm⁻¹), coincidiendo los datos con XPS que cuantificó un claro incremento en el área bajo la curva de los carbonilos C=O ó -C-O=C en 288.6 eV. Los valores de función de trabajo altos para KPFM correspondieron a superficies de mayor carácter hidrófilo [9], mostrando congruencia con los resultados que presentaron mayor energía por las técnicas antes descritas, disminuyendo en el orden para muestras tratadas con HNO₃+N₂, *peel ply*, y HNO₃. Por otra parte, el aumento en la rugosidad obtenido por AFM e Interferometría, marcó una estrecha relación con los resultados de mojabilidad. Siendo que las muestras con mayor rugosidad correspondieron directamente con las muestras de mayor comportamiento hidrófilo, disminuyendo en orden, la aplicación para los tratamientos físicos, mecánicos y químicos.

CAPÍTULO I

PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1 Identificación y planteamiento del problema

La representación de baja energía libre de superficie y mala humectación del compuesto CFRR se ilustra en la figura 2. Estas características intrínsecas del material resultan ser un serio inconveniente para el proceso de unión adhesiva en estructuras aeronáuticas, debido a débiles interacciones moleculares entre los componentes compuestos con el adhesivo para la unión. Por lo cual es necesario modificar su superficie [2] antes de alcanzar la unión adhesiva y mejorar así su rendimiento.

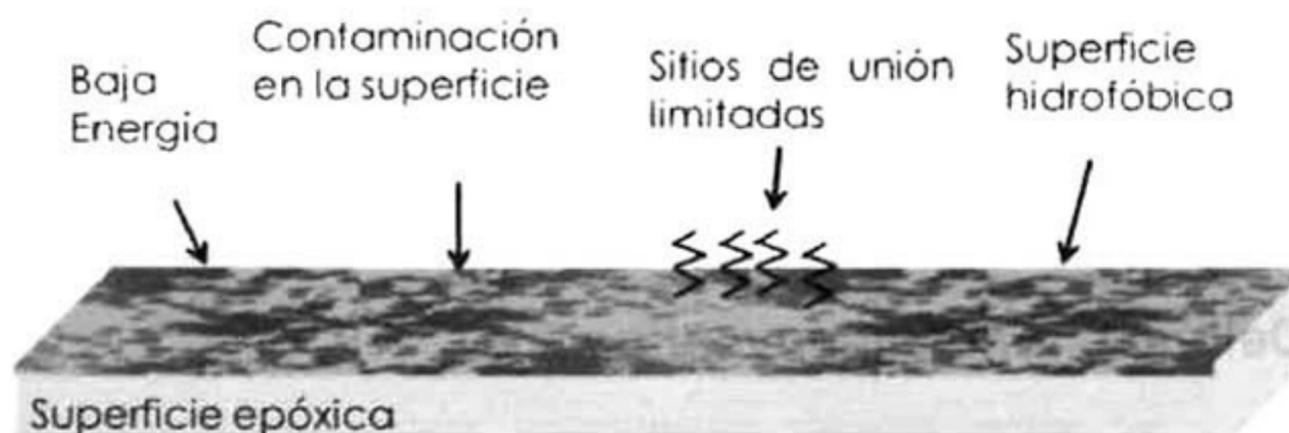


Figura 2 Características de las superficies de materiales compuestos de resina epóxica

Actualmente un indicador de que la superficie CFRR es óptima, para el proceso de unión adhesiva en estructuras aeroespaciales, consiste en realizar una prueba de agua en superficies de materiales compuestos, que están siendo unidos con adhesivo estructural [7]. La prueba se realiza antes de aplicar el

adhesivo. Consiste en rociar agua a la superficie previamente limpiada con alcohol isopropílico, con la finalidad de formar y mantener una película de agua sobre la superficie por 30 s como se simboliza en la figura 3. Si la superficie no retiene la capa de agua, se procede a limpiarla nuevamente con alcohol isopropílico [8], y probar otra vez la superficie con otra película de agua. Una vez comprobado que la superficie del material, mantiene una película uniforme de agua, el material debe ponerse a secar a fin de extraer toda humedad durante 30 min a temperatura $180^{\circ}\text{F} \pm 10^{\circ}\text{F}$ ($82^{\circ}\text{C} \pm 6^{\circ}\text{C}$), para posteriormente aplicar el adhesivo [7].

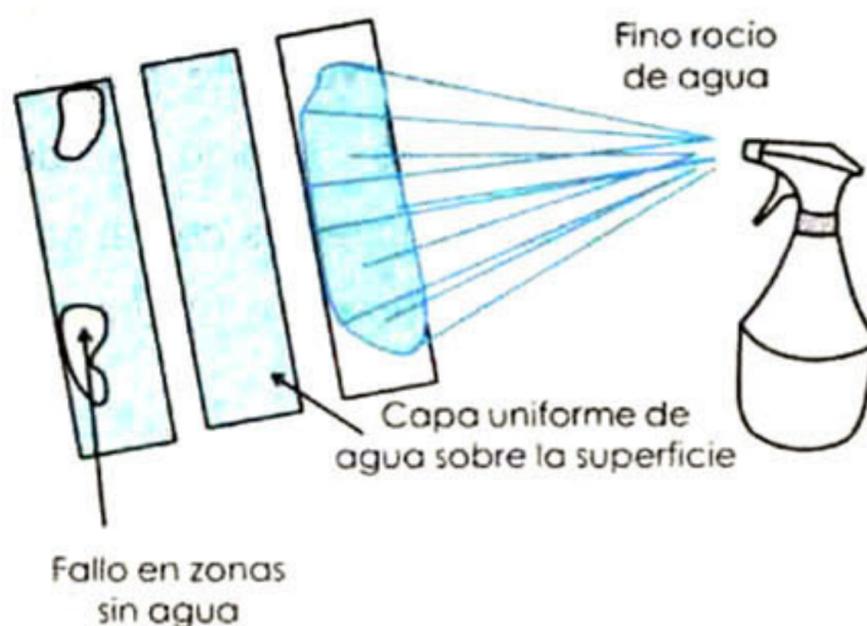


Figura 3 Prueba de agua [7].

1.2 Delimitación de la investigación

Conforme a lo expuesto en la introducción, la calidad en la unión y la fuerza de unión pueden variar de un espécimen a otro debido a energía baja, contaminantes, interacciones moleculares débiles y área disponible en la superficie de unión [9]. El desarrollo del presente trabajo se centra en la mejora del comportamiento hidrófilo de la superficie, activando grupos funcionales

promotores en el proceso de adhesión, al tratar la superficie del material compuesto de forma química, mecánica y física [10]. El uso de soluciones de solventes, ácidos y bases, como tratamiento químico en la superficie. Para el tratamiento mecánico de abrasión manual con papel lija y *peel ply*. Comparándose y complementándose con tratamiento físico con iones de nitrógeno y oxígeno sobre la superficie CFRR, este mecanismo resulta en la inserción de oxígeno o nitrógeno que contienen funcionalidades polares, y mejora de las propiedades de adhesión [10].

A fin de implementar la técnica de ángulo de contacto como un medio para conocer las mejoras obtenidas en la energía superficial y en consecuencia ser un indicador de su rendimiento en la unión adhesiva [2], la modificación de la superficie CFRR es examinada antes y después de los tratamientos superficiales para cuantificar su energía por la técnica de ángulo de contacto, en adición a técnicas complementarias.

1.3 Formulación del problema

1.3.1 Problema principal

Existen interacciones moleculares débiles entre los componentes compuestos y el adhesivo para su unión; debido a su energía baja, contaminación y sitios de unión limitadas en la superficie. Estas características indican que se tiene un comportamiento hidrófilo.

1.3.2 Problemas específicos

- Baja energía libre de unión en la superficie epóxica.
- Compleja prueba de mojabilidad sobre CFRR utilizada para mostrar características óptimas en la superficie justo antes de la unión adhesiva.

1.4 Formulación de objetivos

1.4.1 Objetivo general

Incrementar la energía en la superficie de materiales compuestos de resina epóxica reforzados con fibras de carbono, mediante diferentes tipos de procesamiento superficial, a fin de estudiar y comprender mediante técnicas de caracterización adecuadas, su inferencia en el proceso de óptimas uniones adhesivas.

1.4.2 Objetivos específicos

- Modificar las propiedades en la superficie de la superficie epóxica, mediante tratamientos químicos, mecánicos y físicos.

- Aplicar la técnica de ángulo de contacto, en el presente trabajo de investigación para el estudio y análisis del incremento en energía libre lograda con tratamientos previos en la superficie del compuesto.
- Aplicar y seleccionar diferentes parámetros de procesamiento superficial.
- Comprender el aumento de energía libre, a fin de describir y explicar los fenómenos presentes en la unión adhesiva mediante técnicas de caracterización de superficies complementarias a la de ángulo de contacto.
- Establecer la técnica de ángulo de contacto como una técnica confiable en el análisis de trabajos de investigación, en los laboratorios de CINVESTAV-Unidad Querétaro.

1.5 Importancia y justificación

El uso de materiales compuestos en estructuras aeronáuticas alcanza un 25% del total de la estructura, como es el caso del Airbus A380 ilustrado en la figura 1 y un 50% en el Boeing B787. En el mismo orden, se encuentra el Airbus A350XWB con un 52%. En términos volumétricos un B-787 tiene aproximadamente un 80% en volumen de estructura de materiales compuestos [3]. El constante remplazo en términos porcentuales de los materiales tradicionales como aluminio, titanio y acero, por materiales compuestos en aviones comerciales se visualiza en la tabla 1.

Tabla 1 Desglose de materiales utilizados en aviones comerciales

Material	Airbus 777 (2000)	Airbus 787* (2007)	Airbus A380XWB (2010)
Compuesto	11 %	50 %	52 %
Aluminio	70 %	20 %	20 %
Titanio	7 %	15 %	14 %
Acero	11 %	10 %	7 %
Otros	1 %	5 %	7 %

*3500 lbs más ligero
 *20 % Eficiencia en combustible
 *El 80 % del volumen es material compuesto

Además materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras de carbono (CFRP) son utilizados en sistemas de automoción de energía, en plataformas de perforación en aguas profundas, almacenamiento de gas comprimido, transporte, en materiales de protección antiestático y electromagnético [11]. Otras industrias como la construcción, ingeniería y biomédica también han investigado la adhesión de polímeros [12], mostrando algunas de las aplicaciones en la imagen 1.



Imagen 1 Algunas aplicaciones de los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono (CFRR) a) Utensilios de cocina, b) Deporte, c) Transporte, d) Electrónica, e) Medicina y f) Varios

El uso de los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras de carbono (CFRP), en aplicaciones civiles y militares, fueron aplicados por primera vez en estructuras secundarias en 1983 en un estabilizador vertical para aeronaves civiles. El grupo Airbus ha realizado una transición con la edificación del primer fuselaje con materiales CFRP en el A350 XWB, pero con sujeción mecánica. Siendo la unión adhesiva, una de las tecnologías alternativas entre materiales compuestos [4]. El paso más importante en la formación de uniones adhesivas, es la preparación de superficies para crearlas químicamente activas y maximizar la resistencia a la unión, misma que depende principalmente de la formación de enlaces químicos primarios [13]. Aunque el mecanismo de la unión adhesiva, no se comprenda del todo, en el estudio del mecanismo de unión, con el incremento de la polaridad tratando la superficie con soluciones, tales como solventes, ácidos y bases, e incrementando la rugosidad al modificar la superficie con lijado y con materiales de capa desprendible (*pp*), cualquier consideración requiere información sobre las propiedades físicas y químicas de las superficies adheridas. La serie de técnicas en la caracterización de las propiedades superficiales relacionadas con los mecanismos y resistencia a la adhesión, incluyen: FTIR-ATR que aporta datos de las moléculas de la superficie, gracias al aumento de la sensibilidad espectral y poca profundidad de análisis. XPS facilita correlaciones cuantitativas entre los grupos elementales y funcionales presentes en la energía de superficie o la fuerza de adhesión, KPFM proporciona datos de las propiedades electrónicas de la interface, tal como función de trabajo y la formación de dipolos orgánicos. SEM tiene el potencial para generar imágenes con unos cuantos nanómetros de resolución espacial y una gran profundidad de campo, en algunos casos hasta de 100 veces mayor que la de un microscopio óptico, dando información topográfica de la superficie de la muestra, para una mayor comprensión de la reacción por el tratamiento superficial. AFM es capaz de realizar una resolución atómica en el plano vertical y 0.01 nm de resolución espacial en el plano horizontal, esta resolución permite la detección de cambios

en la topografía después del tratamiento de la superficie, a través de valores de rugosidad, proporcionando una valiosa información sobre la contribución de la rugosidad de la superficie a la fuerza de adhesión. Además de métodos sensibles a la energía de la superficie como ángulo de contacto, en el que un líquido esparcido sobre la superficie formando pequeños ángulos de contacto indican una mayor mojabilidad relacionada con la alta energía superficial y por lo tanto mayor trabajo de adhesión. A fin de entender las propiedades de superficie como rugosidad, polaridad, composición química, y energía libre superficial para describir y explicar los fenómenos de adhesión en la superficie o interfaz utilizando las técnicas antes mencionadas.

2.1 Marco Histórico

Las resinas epóxicas pueden ser tratadas antes de su unión adhesiva mediante simple abrasión mecánica o limpieza alcalina para eliminar los contaminantes de la superficie. En algunos casos es necesario que la superficie polimérica sea química y/o físicamente modificada para obtener una unión aceptable. Los métodos utilizados para mejorar las características de unión de estas superficies incluyen:

- La oxidación mediante tratamiento químico [14] [15] [11] [16].
- Tratamiento de plasma [10][17]
- Rugosidad en la superficie [18] [13]

La preparación de la superficie es la más importante en piezas poliméricas que se unen con adhesivos. Algunos tratamientos como el plasma tienen una vida útil larga efectiva (días o semanas) entre el tratamiento y la unión [17].

Como tratamiento previo polimérico por inmersión, se utilizan soluciones de bases con NaOH y ácidos oxidantes de HNO₃ y KMnO₄ [10], que permiten la creación de grupos funcionales químicos en la interface de dos materiales sometidos a adhesión. Con lo que se incrementa la polaridad provocando un aumento en las fuerzas moleculares entre los sustratos y consecuentemente una mayor fuerza de adhesión. Se han usado solventes como tolueno y xileno

como tratamiento previo para mejorar la adhesión de los polímeros. El uso de solventes podría inducir cambios moleculares en las superficies que promueven una fuerte adhesión. Los solventes también pueden proporcionar un efecto de limpieza disminuyendo la contaminación orgánica en las superficies tratadas que podrían reducir significativamente el rendimiento adhesivo [12]. Aunque muchas investigaciones se han dado en utilizar ataque químico en la superficie de polímeros, resulta en no ser la más adecuada para el medio ambiente, ni a los costos asociados a esta forma de tratamiento [12]. Para mejorar las capacidades de carga mecánica en las uniones adhesivas de materiales compuestos [18] [10], se han investigado condiciones adecuadas para tratamientos de superficie como tratamientos de plasma de aire, abrasión mecánica, granallado y *peel ply* [13].

En tratamientos con plasma, las partículas cargadas reaccionan de manera diferente dependiendo del tipo del gas y de las moléculas existentes en la superficie de la muestra. La química específica del gas depende del material que va a ser tratado y de las características superficiales que desean ser logradas. En superficies epóxicas, el oxígeno es el gas que comúnmente se usa. La química de la superficie es significativamente alterada, ya que la modificación consiste en la oxidación (absorción de oxígeno por las capas más superiores) del polímero por la activación de radicales, eliminando contaminantes orgánicos y material de bajo peso molecular, causando grupos funcionales reactivos en la superficie del material para la unión adhesiva, que es lograda por la mejora en la funcionalidad química, además de eliminar la humedad adsorbida en la superficie epóxica. El sitio radical en la superficie, puede ser atacado subsecuentemente, promoviendo uniones débiles C-C, formando y mejorando la capacidad de unión en los carbonilos (C=O), carboxilos (HOOC) e hidroxilos (HO⁻) [6] [19]. En la figura 4 se muestra la interfaz de una superficie polimérica siendo de un espesor de 1-100 nm, en esta

interfaz, terminan cadenas poliméricas, pudiendo existir contaminación y funcionalización de grupos.

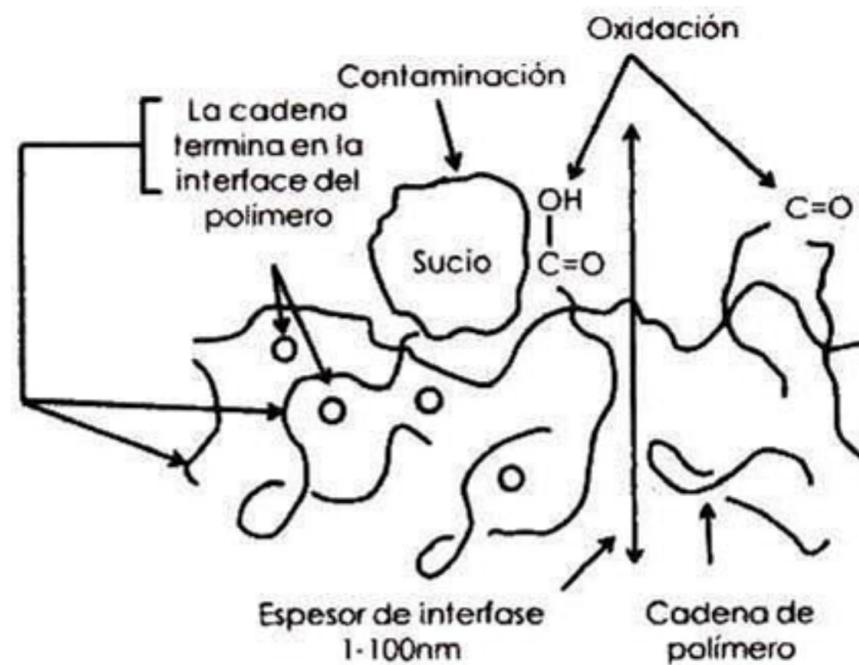


Figura 4 Rasgos característicos de superficies e interfaces poliméricas. Se notan diversos tipos de impurezas y oxidación superficial [20].

En pretratamiento con plasma de oxígeno, sobre la superficie polimérica pueden producirse escisiones en la cadena principal del polímero, como se ilustra en la figura 5, conduciendo a productos volátiles como CO y CO_2 [19].

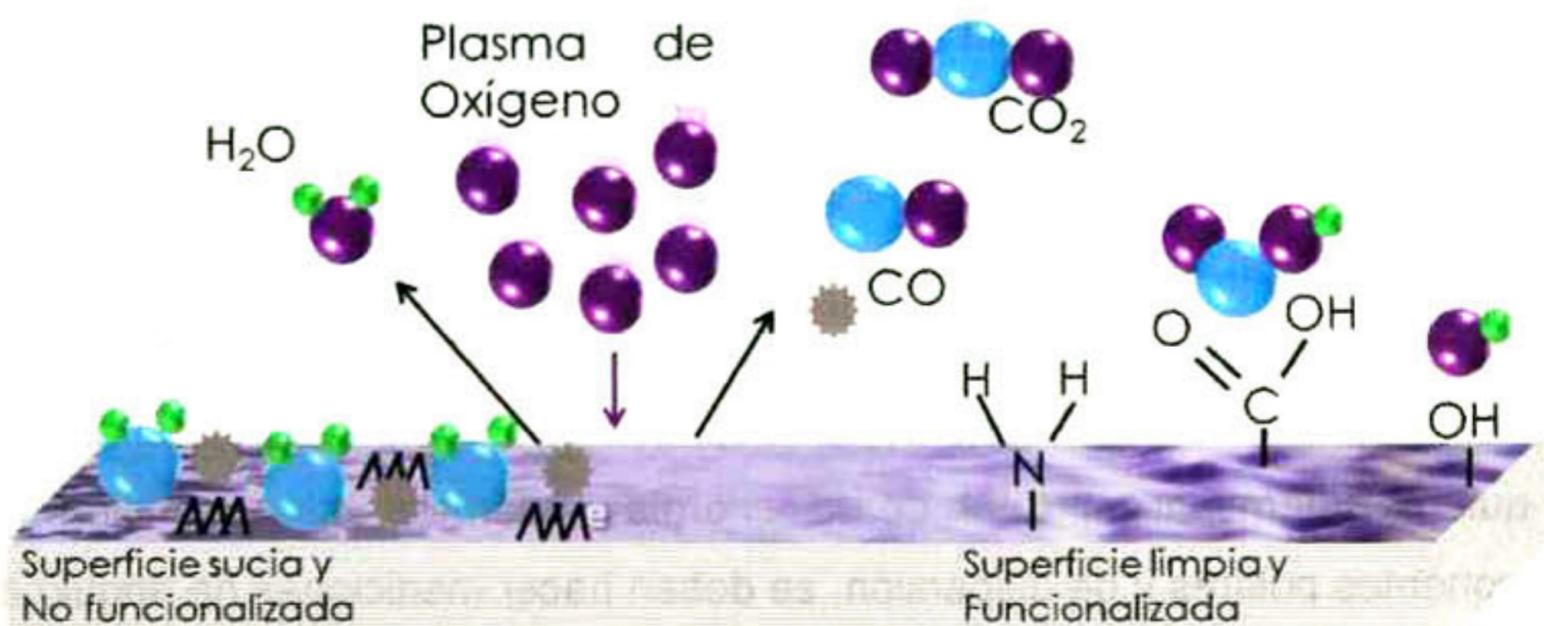


Figura 5 Superficie polimérica antes y después de tratamiento con plasma de oxígeno

Generando un considerable incremento en el número de regiones polares funcionales en la superficie de la muestra y aumentando la energía superficial, la cual es una característica de las superficies con carácter hidrófilo, para tomar esta mejora y aprovechar su uso, en tratamientos previos a la unión adhesiva [21].

En estudios de superficies poliméricas modificadas por la introducción de grupos polares a través de la combinación química por oxidación y tratamientos de plasma, concluyen que el incremento en la adhesión es debido a dos factores: el incremento en la polaridad, debido a los tratamientos superficiales y el incremento en la rugosidad debido a modificación en la superficie [12].

El mayor problema en estructuras unidas es la contaminación y la preparación de la superficie con métodos como el granallado, abrasión manual y *peel ply*, por no ser tratamientos ideales a causa de las variantes en su aplicación. Sin embargo tratamientos con láser, parecen ser una manera muy precisa, controlada y fiable tanto para limpiar una superficie de un material compuesto antes de la unión y para proporcionar una topografía similar al que deja el remover *peel ply*, sin los inconvenientes inherentes del mismo [9]. La cuantificación de la energía superficial en sólidos para entender sus propiedades, es dada por la teoría de ángulo de contacto, y es lograda al medir el ángulo que forma una gota de agua pura depositada en la superficie del material [22]. Modelos como Young-Dupré, Fowkes [18] [9], Owens OWRK [10], Zisman [23] Ecuación de LaPlace [24], son empleados para determinar la energía superficial, y su aplicación dependen de la profundidad del estudio que se pretenda, es decir, para conocer solo la totalidad de la energía superficial es suficiente con conocer el ángulo de contacto con sólo un líquido pero si no solo se quiere determinar el total de la energía superficial, sino también las componentes polares y de dispersión, se deben hacer mediciones de ángulo de contacto con al menos 2 líquidos. Si se requieren conocer las componentes relacionadas a la interacción ácido-base, es necesario realizar mediciones del

ángulo de contacto de al menos 3 líquidos [22]. Para la mojabilidad en términos de energía superficial por mediciones de ángulo de contacto [10], pueden ocuparse agua desionizada [9] [18] [10], glicerol [18] [9] [10], nitrometano, 1,5-pentanediol, diiodometano [9] [10], etilenglicol [9]. Los volúmenes a utilizar para la gota de agua pueden variar, siendo de 2, 3 [9], 10, 12 y 50 μl [25]. En el estudio con diferentes líquidos en la superficie del material se observa que existe una relación estrecha entre la tensión superficial del polímero sólido y la tensión superficial del líquido que moja [12].

En tratamientos con HNO_3 , KMnO_4 y plasma, las superficies poliméricas muestran mayor distribución homogénea en la topografía de la superficie con respecto a las no tratadas pero en reacción con NaOH , se da la formación de hoyos debido a la profundidad del ataque. En muestras tratadas con lija se observaron daños abrasivos en su superficie [10].

La mojabilidad en términos de energía superficial por mediciones de ángulo de contacto, revelan que los tratamientos superficiales incrementaron la energía y crearon rugosidad en la superficie, resultando en una mejora en el proceso de adhesión, debido a que los tratamientos en la superficie polimérica, promovieron la mojabilidad gracias a escisiones en uniones C-C, y a la formación de C-O, C=O, y C=C [10]. El ángulo de contacto del líquido en la superficie de materiales compuestos reforzados con fibras de carbono decrece después del tratamiento de plasma, por el incremento de la superficie libre. En experimentos mecánicos los materiales compuestos tratados con plasma fallan coherentemente cuando la energía libre superficial es cuantificada en 40 mJ/m^2 o mayor, en relación con las no tratadas con plasma de argón, en que la energía superficial es de 25 mJ/m^2 [18]. En superficies tratadas con láser los ángulos de contacto varían de 0 a 100 grados, dependiendo de los parámetros que se usen [9].

En el análisis de las propiedades de superficie poliméricas, la función de trabajo por KPFM, se reduce en los grupos de superficie CH₃, con carga positiva (grupos hacen que una superficie sea de carácter hidrófobo), y aumenta en grupos negativos superficiales por los COOH, (grupos funcionales que caracterizan a una superficie de carácter hidrófilo). Y que los resultados no dependen de la topografía de la superficie del polímero, atribuyéndose al momento dipolar en la interfaz [26].

En lo que compete a estudios composicionales por FTIR, los grupos funcionales esperados principalmente son los hidroxilos, carboxilos o aminas. En el análisis de FTIR se indica que no existen diferencias significativas entre el compuesto y la capa desprendible [13].

2.2 Marco Teórico

El acero ocupaba, hasta hace poco tiempo, la práctica de la totalidad de los productos estructurales, después se observó en el titanio la solución al problema de la corrosión y del peso de los metales férricos, luego el aluminio [1].

Tabla 2 Propiedades intrínsecas para diferentes materiales

Material	Serie	Módulo de rigidez (Mpa)	Densidad (Kg/m ³)	Módulo específico (Rigidez/densidad)
Acero	Acero Inoxidable	190,000	7.8	24,358
	Cromoly	210,000	7.8	25,641
Aluminio	7075	72,000	7.8	26,660
	6060	69,500	2.7	25,740
Titanio	TA6V	105,000	4.5	23,333
Fibra de Carbono	Unidireccional	120,000	1.5	80,000
	Cruzada	65,000	1.5	43,000
	Transversal	9,000	1.5	6,000

Actualmente la aplicación de materiales compuestos reforzados con fibras de carbono se ha incrementado, debido a que su módulo específico de rigidez [14], es apropiado para ser utilizado en la edificación de estructuras, las propiedades de éstos materiales son comparadas en la tabla 2, donde materiales compuestos reforzados con fibras de carbono, muestran un alto módulo de rigidez y una densidad muy baja en comparación del acero. El módulo específico para materiales compuestos hace una propiedad atractiva para la aplicación de estos en estructuras aeronáuticas. Entendiéndose como módulo de rigidez la propia rigidez del material. La densidad es el peso que cada material tiene por cada metro cúbico que ocupa y el módulo específico el resultado de dividir las dos constantes anteriores.

2.2.1 Materiales compuestos

Los materiales compuestos surgen como necesidad en la evolución de los materiales de ingeniería. La combinación más sencilla es la de sólo dos materiales, uno que actúa como refuerzo y otro como matriz, uno complementando al otro. En la combinación de materiales se tiene que cumplir el requisito de que el material de refuerzo debe ser más rígido, más fuerte o más duro que la matriz, además de haber una muy buena adhesión entre los componentes. En un material compuesto, el refuerzo lleva las tensiones a las que está sometido el material, y la matriz distribuye los esfuerzos. Una clasificación para materiales compuestos, en base a la morfología de su refuerzo es dada por Van Krevelen (1984) [27] como se simboliza en la figura 6.

Las fibras por su alto módulo de elasticidad y fuerza, llevan la mayor parte de la carga, también endurecen la matriz frágil bloqueando o desviando las grietas que pueden propagarse a través del compuesto. La función de la

resina (matriz) es determinar y mantener la forma del material compuesto, contiene las fibras en posición, evitan su pandeo y protegen las superficies de las fibras de daño químico y mecánico [28]. La importancia del estudio de estos materiales compuestos se encaminan hacia la integridad estructural, producibilidad y rendimiento a altas temperaturas [1]. Debido a la utilidad que tienen los adhesivos en la unión de estructuras aeroespaciales, el objeto de estudio son las superficies del material compuesto con resina epóxica reforzados con fibras de carbono (CFRR. Sin embargo, la baja energía libre de superficie del compuesto representa un serio inconveniente para el proceso de unión adhesiva de estructuras aeronáuticas, porque da lugar a débiles interacciones moleculares entre los componentes compuestos con el adhesivo para la unión.

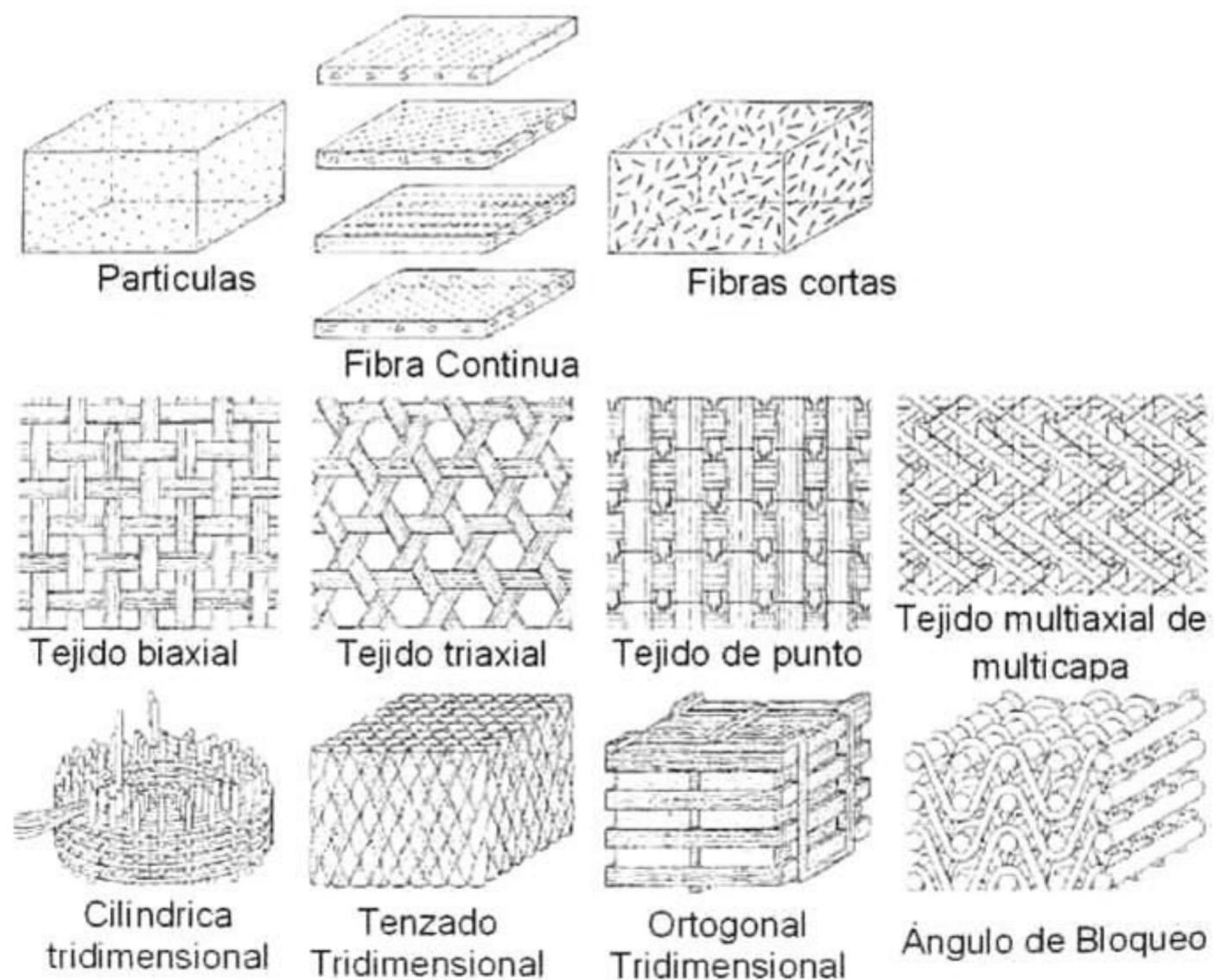


Figura 6 Clasificación para materiales compuestos. Van Krevelen (1984)

2.2.2 Adhesión

La baja energía, la falta de sitios de unión y contaminación en superficies epóxicas, tienen un impacto negativo en la atracción molecular. Esto se observa cuando un líquido permanece en forma de gotas en la superficie, es entonces que las fuerzas de cohesión (propiedad de los líquidos en que sus moléculas están atraídas) son más fuertes que las de adherencia (propiedad de que moléculas, de diferente especie se atraigan), ejemplificándose en la figura 7. A esto se conoce como mojado (del inglés *wetting*), lo que equivale a representar a un sistema termodinámico compuesto por tres fases: una fase fluida (líquido o vapor), una fase líquida y una fase sólida, la región que separa cada una de las fases se llama interface y es una región con espesor de varias moléculas, considerada como superficie. Sin embargo, no existen discontinuidades y la transición entre diferentes fases es gradual. La interface recibe el nombre de interfaz o superficie de Gibbs.

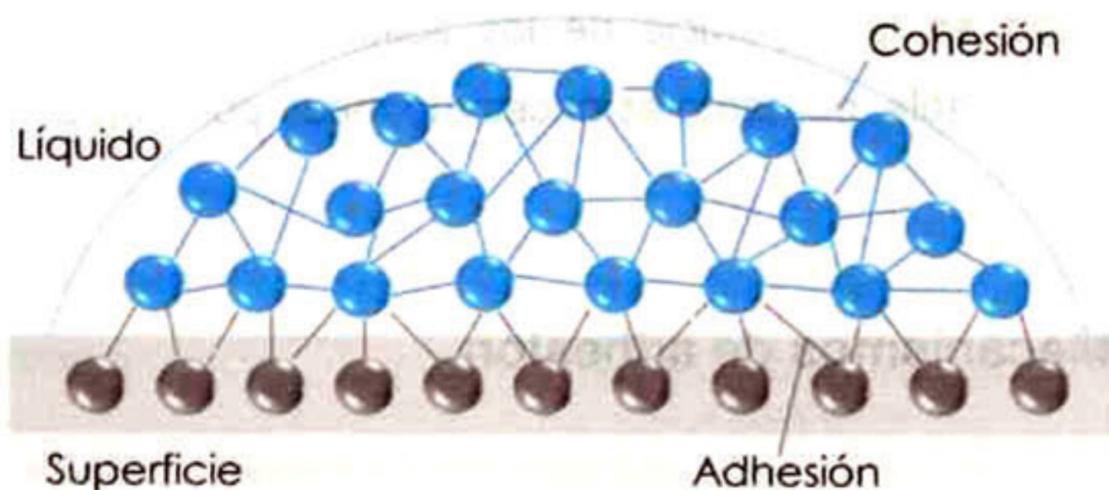


Figura 7 Fuerzas de cohesión y adhesión entre un líquido y un sólido.

2.2.3 Unión adhesiva

La unión adhesiva se produce por la aproximación íntima de dos materiales, las fuerzas superficiales de éstos posibilitan la unión intermolecular. En la unión son importantes las propiedades termodinámicas y topográficas de la superficie del material, las cuales han de ser tratadas de diferentes maneras en el presente trabajo de investigación y el comportamiento de la modificación de su energía se estudia por la técnica de ángulo de contacto.

En uniones por adhesión, la atracción entre dos diferentes fases en contacto se da por fuerzas atractivas de Van der Waals ($\approx 25 - 100 \text{ kcal/mol}$) [29]. Desde es el punto de vista energético el área de la interfaz tiende a disminuir en su energía libre (potencial termodinámico que depende del potencial químico, la presión y la temperatura). A esta energía se le conoce como energía libre superficial o interfacial (J/m^2), definida como el exceso de energía por unidad de área debido a la existencia de la superficie libre [27], y es una manifestación directa de las fuerzas intermoleculares. La superficie de un sólido, como la de un líquido, posee energía libre adicional, pero debido a la falta de movilidad en la superficie de los sólidos esta energía libre no es directamente observable, por tanto es necesario medir por métodos indirectos.

2.2.4 Mecanismos de adhesión

La baja energía libre en CFRR representa un serio inconveniente para el proceso de unión adhesiva de estructuras aeronáuticas, porque da lugar a débiles interacciones moleculares entre los componentes compuestos con el adhesivo para la unión. El mecanismo de esta unión adhesiva no se encuentra totalmente definido, aunque existen varias teorías que intentan la explicación

del porque se une el adhesivo al sustrato. Las teorías más comunes en las que se basa la adhesión son la adsorción, el anclaje mecánico, la difusión y la interacción electrostática.

2.2.4.1 Teoría de la adsorción

La adhesión es el resultado de la adsorción de moléculas de adhesivo sobre el sustrato, y las fuerzas de atracción generadas denominadas fuerzas secundarias o de Van der Waals. El proceso por el que se establece el contacto continuo entre el adhesivo y el adherente se conoce como mojado. El buen mojado se produce cuando el adhesivo fluye entre los valles y crestas de la superficie del sustrato, apreciándose en la figura 8, mientras que se produce mal mojado cuando el adhesivo forma puentes entre las crestas de la superficie, no penetrando en los valles.

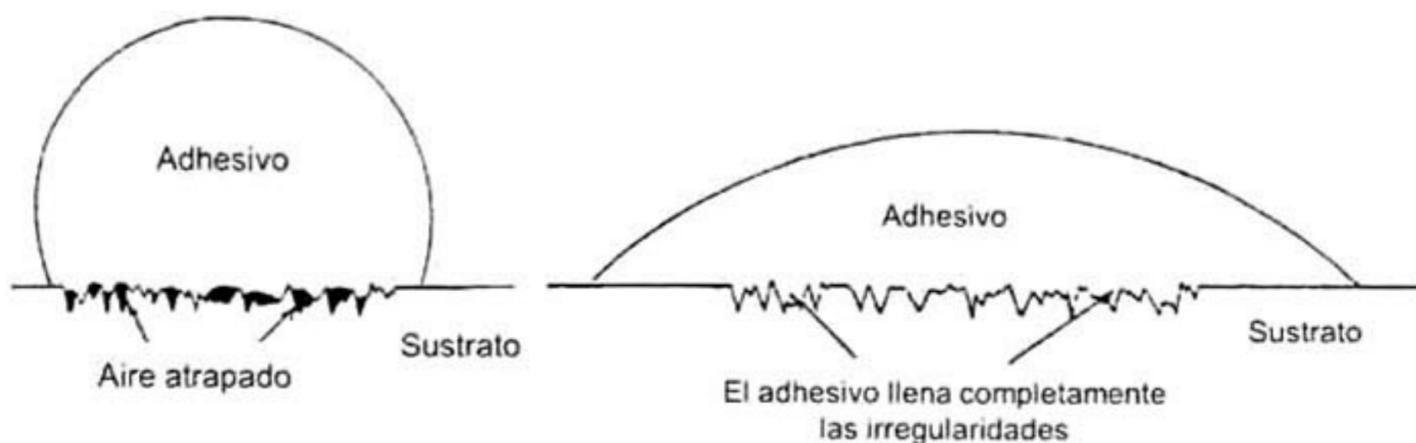


Figura 8 Superficies que presentan pobre mojabilidad (izq), y buena mojabilidad (der.) [17]

2.2.4.2 Teoría del anclaje mecánico

Según esta teoría, el adhesivo debe penetrar en las cavidades de la superficie, desplazando el aire atrapado y produciendo un bloqueo mecánico sobre el sustrato, así pues, una forma en la que la rugosidad superficial ayuda a la adherencia es aumentando el total de la superficie de contacto entre el adhesivo y el adherente. Si las atracciones interfaciales o intermoleculares son la base para la adhesión, un aumento importante del área de la superficie de contacto, incrementará la interacción de la energía total de superficie de forma proporcional. Los adhesivos con frecuencia se unen mejor a superficies rugosas, este efecto puede deberse a: enclavamiento mecánico, formación de una superficie limpia, formación de una superficie altamente reactiva y la formación de una superficie de mayor área. Aunque las superficies se vuelven rugosas debido a la abrasión, se trata de un cambio tanto en las propiedades físicas como químicas de la capa superficial que produce una fuerza adhesiva.

2.2.4.3 Teoría de la difusión

La adhesión se plantea mediante la difusión de las moléculas entre el adhesivo y el adherente. Esta teoría es aplicable cuando el adhesivo y el adherente son polímeros, ambos deben ser químicamente compatibles en términos de difusión y miscibilidad, siendo compatibles las cadenas largas de las moléculas con la capacidad de movimiento.

2.2.4.4 Teoría de la interacción electrostática

Se forman fuerzas electrostáticas en la interface adhesivo-adherente en forma de una doble capa eléctrica. Ésta teoría es considerada aplicable para la adhesión biológica de las células.

2.2.5 Tensión superficial, adhesión y ángulo de contacto

Como se ha visto anteriormente, al analizar la teoría de la adhesión por adsorción, el ángulo de mojado es indicativo de la relación termodinámica entre el líquido y el sólido con el que entra en contacto. La gota que se encuentra sobre la superficie sólida es llamada gota yacente y corresponde al fenómeno de mojabilidad, ésta es una propiedad que define la afinidad entre un líquido y un sólido, el ángulo de contacto es la traducción cuantitativa de este concepto. Las moléculas expuestas en la superficie de la gota, no tienen moléculas vecinas en todas direcciones para proporcionar una fuerza neta equilibrada. En su lugar, las fuerzas son dirigidas hacia adentro por las moléculas vecinas figura 7 creando una presión interna, como resultado, el líquido se contrae en el área de su superficie voluntariamente para mantener la superficie libre en la más baja energía. La fuerza intermolecular para contraer la superficie (fuerzas cohesivas no balanceadas en la superficie de un material) se llama tensión superficial y es responsable de la forma de gotitas líquidas, y es relacionada con el ángulo de contacto formado entre la tangente de la superficie del líquido y la tangente del sólido, esto determina el grado en que un líquido moja a un sólido [30]. El ángulo de contacto se determina dibujando la tangente al punto en que existen las tres fases, ejemplificándose en la figura 9. La ecuación de la

línea de contacto trifásico en equilibrio vectorial de fuerzas por unidad de longitud:

$$\gamma_{lv} + \gamma_{sl} + \gamma_{sv} = 0 \quad (1)$$

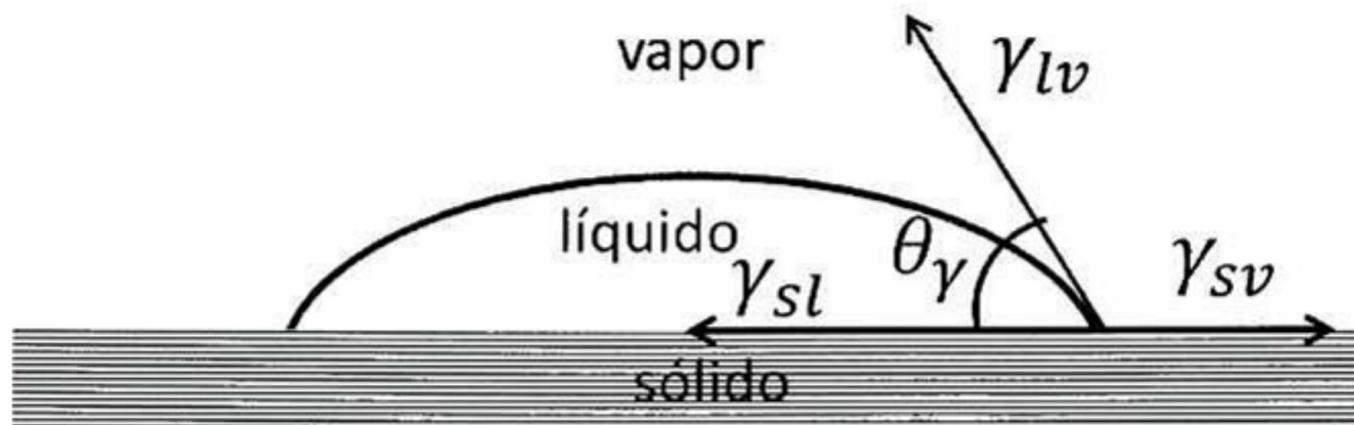


Figura 9 Esquema de una gota sobre una superficie sólida, plana y horizontal. El ángulo de contacto y las tensiones interfaciales de tres superficies en el límite de las tres fases. Las tensiones interfaciales son representadas vectorialmente tangentes a su interfaz. A partir de la componente horizontal del equilibrio de fuerzas, se deduce la ecuación de Young.

Dónde γ_{sv} , γ_{sl} , y γ_{lv} son tensiones superficiales de sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor respectivamente. La relación entre la adhesión, las tensiones interfaciales y el ángulo de contacto se deducen de la ecuación de Young (1805):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2)$$

Esta ecuación se basa en el mecanismo termodinámico de no requerir interacción molecular para una buena adhesión, sino en un proceso de equilibrio en la interface [31] [30]. En la práctica, el ángulo de contacto se determina por la tensión superficial del adherente y las fuerzas externas como la gravedad, que deforman la gotita [27].

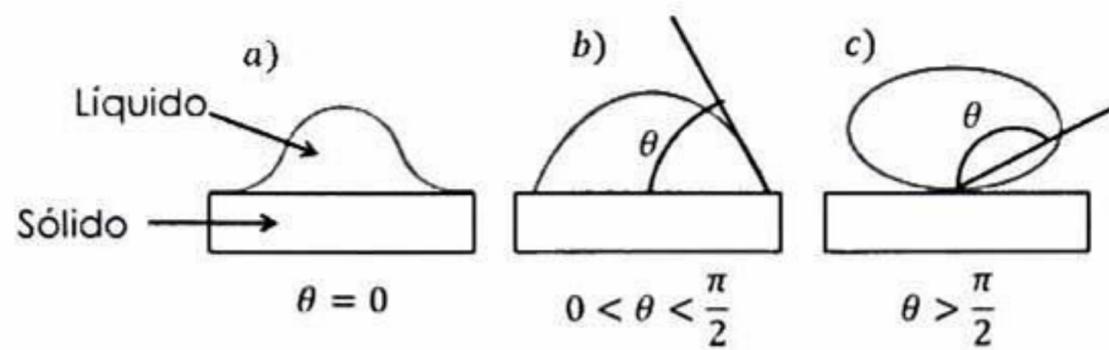


Figura 10 Diferentes ángulos de contacto que conducen a diferentes tipos de comportamiento del líquido sobre superficies sólidas [28].

Los valores para θ mostrados en la figura 10, determinan los diferentes comportamientos, como sigue:

$\theta = 0$, el líquido moja al sólido y se extiende sobre la superficie.

$0 < \theta < \frac{\pi}{2}$, el líquido se extiende sobre la superficie en un área limitada.

$\theta > \frac{\pi}{2}$, el líquido no moja a la superficie.

2.2.6 Ideas elementales de la termodinámica de las superficies

Gibbs introduce la idea de “superficie dividida” (1870 y 1880), representada en la figura 11. Los potenciales termodinámicos extensivos (ej. La energía interna U , la energía libre de Helmholtz F , o la energía libre de Gibbs G) pueden ser escritos como una contribución de fases 1, 2, más un término de superficie.

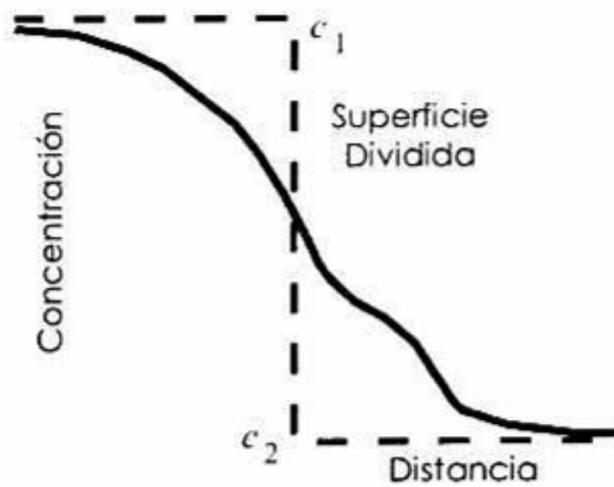


Figura 11 Esquema de la superficie divisoria en términos de concentraciones macroscópicas [32]

$$dF_t = dF_b(N_1, N_2) + f_s dA \quad dF_t = -SdT - pdV + \mu dN + f_s dA \quad N_1, N_2 \text{ Ctes} \quad (3)$$

Aunque las concentraciones (c_1 y c_2) pueden variar en la fase 1 y 2 se considera el sistema uniforme, por tal que f_s , sea el exceso de energía libre

De una interfaz de vapor de sólidos de un solo componente, se define una superficie imaginaria divisoria, expresado en la figura 12, de tal manera que el sistema se comporta como si fuera un sólido uniforme, un vapor uniforme hasta la superficie divisoria, y que la superficie en sí, tiene propiedades termodinámicas con la escala del área de la superficie.

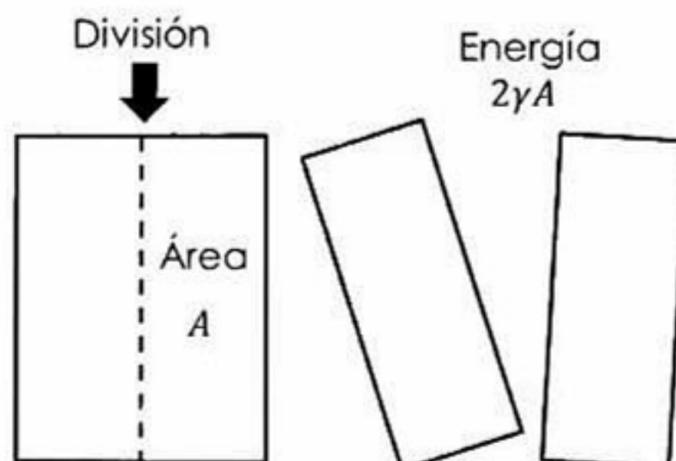


Figura 12 Ilustración de la creación de una nueva superficie por escisión. Si es termodinámicamente reversible el trabajo realizado es $2\gamma A$ [32]

La tensión superficial (γ), es definida como un trabajo reversible hecho en la creación del área unitaria de una nueva superficie. Propiedad fundamental de sólidos y líquidos, y refleja la fuerza de unión dentro del material [27].

$$\gamma dA = f_s dA + \sum \mu_i dN_i \quad (4)$$

Si la superficie es dividida $dN_i = 0$, entonces f_s son la misma.

Por lo tanto $\gamma = f_s$ para un componente del sistema.

2.2.7 Métodos para determinar la tensión superficial

La energía libre o tensión superficial de los sólidos no puede medirse directamente debido a las restricciones de viscosidad y elasticidad del material, por ello es necesario usar métodos indirectos. La relación entre tensión superficial del sólido y el líquido es dada por la ecuación (2) de Young [27]. Algunos modelos interfaciales de mojado son: la gota sésil, la burbuja cautiva, y los meniscos líquidos, éstos corresponden con los sistemas experimentales convencionales empleados para la medida del ángulo de contacto los cuales son goniómetros de gota sésil y burbuja cautiva, y los tensiómetros tal como el método de la balanza de Wilhelmy [33][34].

2.2.7.1 Modelo de la gota cautiva

Su estudio se realiza igual que el método de gota sésil, pero con la diferencia de que es un sistema sólido/líquido 1/líquido 2. Se coloca la gota dentro de un fluido, contra una superficie sólida, véanse las figuras 13 y 14, por lo cual el nombre de “cautiva” (y el que la gota quede abajo o arriba, va a

depender de la diferencia de densidad de los fluidos del sistema) [33]. El goniómetro, es el mismo equipo que se usa para el método de la gota sésil y de la gota pendiente, además este tipo de aparato permite en general medir también el ángulo de contacto.

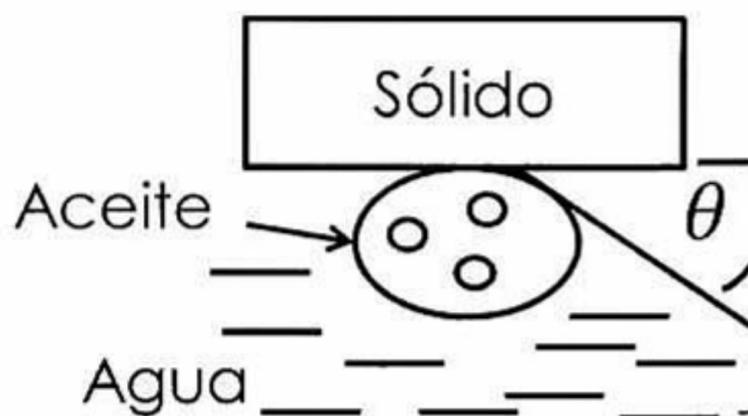


Figura 13 Gota de aceite cautiva en agua, colocada debajo de la fase sólida

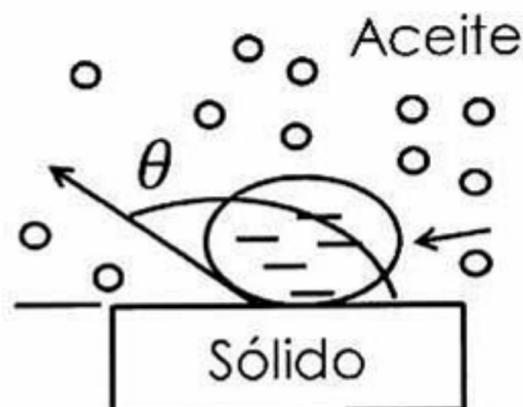


Figura 14 Gota de agua cautiva en aceite, colocada encima de la fase sólida.

2.2.7.2 Método de la balanza de Wilhelmy

Es una técnica que mide indirectamente el ángulo de contacto de una muestra sólida. Cuando una placa delgada, vertical se pone en contacto con el líquido, se detecta el cambio de su peso en una balanza. El cambio de la fuerza detectada en el equilibrio es una combinación de flotabilidad y la fuerza de humectación (la fuerza de la gravedad sigue siendo el mismo) [33]. En la figura 15 se ejemplifica un ciclo por inmersión para la medición de la balanza de Wilhelmy.

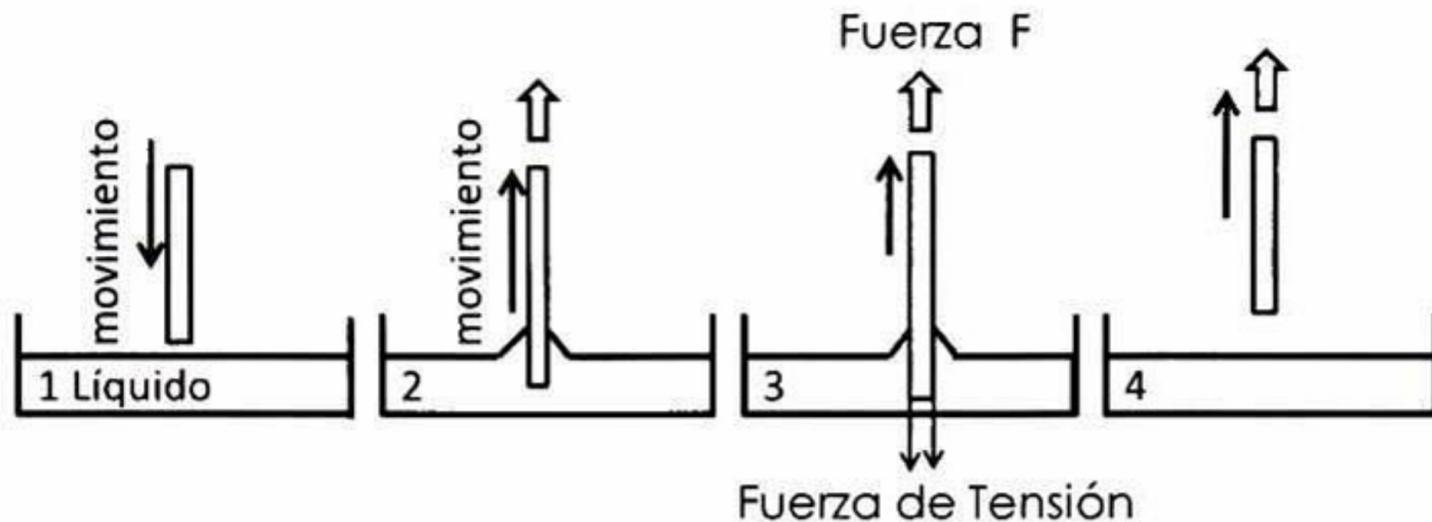


Figura 15 Un ciclo por inmersión para la medición de la balanza de Wilhelmy. (1) la muestra se acerca al líquido, (2) la muestra está en contacto con la superficie del líquido, formando un ángulo de contacto $\theta < 90^\circ$; el líquido se eleva, causando una fuerza de humectación positiva. (3) la muestra se sumerge aún más, y el incremento de la flotabilidad causa una disminución en la fuerza detectada en el equilibrio; se mide la fuerza para el ángulo de avance. (4) La muestra se extrae del líquido después de haber alcanzado la profundidad deseada; se mide la fuerza para el ángulo de retroceso[33].

2.2.7.3 Método de la gota sésil o gota yacente

El análisis de la forma de gotas con simetría axial (axisimétricas), “Análisis de perfil de gota axisimétrico” por sus siglas en inglés *Axisymmetric Drop Shape Analysis Profile*, se utiliza para determinar la tensión superficial de un líquido, ángulos de contacto, volúmenes, etc. Es una medida indirecta de los ángulos de contacto, a partir de la forma completa de la gota, basta con tener suficientes puntos para encontrar la curva que mejor se ajusta a la gota y conocer la altura de la misma, es decir, la situación del ápice de la gota y la altura de la línea horizontal que representa la superficie [33]. La estimación por esta vía, está basada en aproximaciones que se fundamentan en la simetría de la curva de energía libre, en torno al ángulo de equilibrio. Con respecto a la suposición de que se requiere una superficie sólida, lo más inerte posible, lisa y homogénea, es necesaria una cuidadosa experimentación y metodología adecuada, sin embargo, los ángulos de contacto que se miden normalmente, son simplemente depositando una gota de líquido sobre una superficie sólida, y manualmente colocando una tangente desde la base de la gota, con un

goniómetro, usando la técnica de gota sésil. Aparte de la subjetividad de la técnica, normalmente se obtienen el ángulo de contacto con una exactitud de $\pm 2^\circ$ [23]. El método de gota sésil estático que a continuación es descrito, es el método utilizado en el presente trabajo para el estudio de la energía libre de las superficies tratadas y sin tratar de CFRR, el ángulo de contacto de avance [23] es medido después de que el líquido avanza a través de la superficie del sólido.

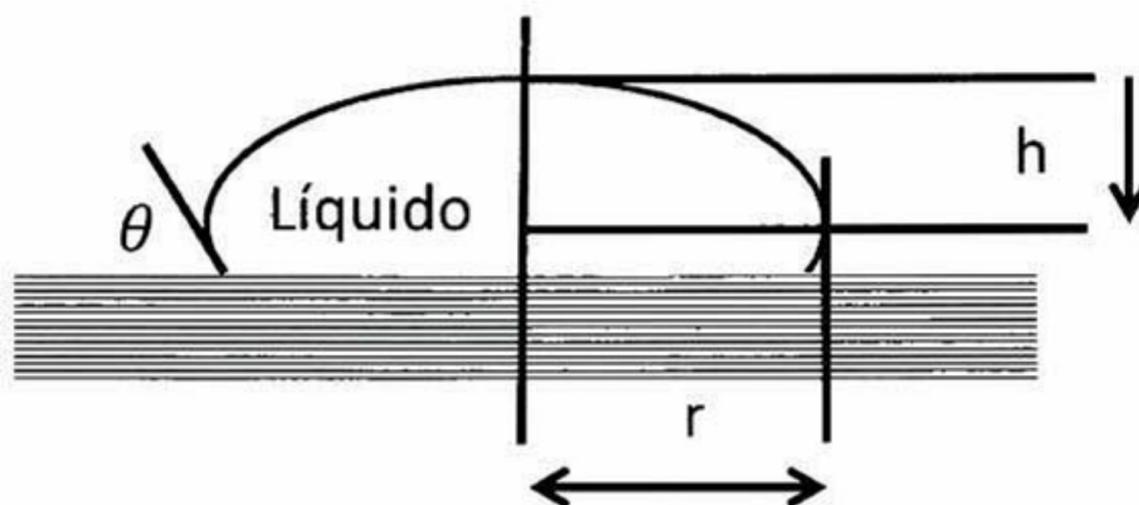


Figura 16 Gota sésil

En superficies de baja energía, una gota de mayor tensión superficial, se coloca sobre las mismas, si la gota moja la superficie ($r \gg h$), entonces la curvatura en la extremidad superior o inferior ("polo") es esencialmente cero, y la distancia h del "polo" al "ecuador" es independiente del diámetro de la gota. En tal caso se deduce la tensión superficial o interfacial por una relación del tipo:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g h^2 \quad (5)$$

Donde $\Delta \rho$ es la diferencia de densidades de un fluido respecto al otro. Este cálculo lo hace el software del equipo y es un método apropiado para un rango bastante amplio de valores de tensión.

En el orden para calcular solo el total de la energía superficial, es suficiente con conocer el ángulo de contacto con sólo un líquido pero si no solo se quiere determinar el total de la energía superficial, sino también las componentes polares y de dispersión, se deben hacer mediciones de ángulo de contacto con al menos 2 líquidos. Si se requieren conocer las componentes relacionadas a la interacción ácido-base, es necesario realizar mediciones del ángulo de contacto de al menos 3 líquidos. Por tanto en la práctica para el cálculo de la energía de superficie, un líquido, dos líquidos o tres líquidos son utilizados en teorías termodinámicas de adhesión, dependiendo de la profundidad requerida para el análisis [22]. Para el desarrollo del presente proyecto, el cálculo de tensión superficial lo hace el software del equipo, a fin de conocer la tensión superficial total en la superficie CFRR, solo se utiliza agua desionizada.

2.2.8 Representaciones matemáticas de algunas de las diferentes teorías termodinámicas en adhesión.

La ecuación de Young se obtiene para un sistema ideal con una superficie perfectamente homogénea y plana. Sin embargo, las superficies reales no cumplen con dicha situación real, por lo que se hace necesario corregir la ecuación de Young con objeto de tener en cuenta, las imperfecciones que surjan tanto de rugosidad de la superficie, como del hecho de que ésta no sea químicamente homogénea. En la tabla 3 se comparan las representaciones matemáticas de diferentes teorías termodinámicas, y a continuación una breve descripción de las mismas.

Tabla 3 Representaciones matemáticas de las diferentes teorías termodinámicas en adhesión[12] [31]

TEORÍA	REPRESENTACIÓN MATEMÁTICA
Fowkes	$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}$
Geométrico	$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}$
Harmónico	$\gamma_L(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p \gamma_L^p}$
Ácido-Base	$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}$

La teoría de Fowkes, trata de la energía superficial dividida en todas las componentes de las fuerzas de London y componentes polares. Solo toma en cuenta las interacciones dispersivas del sistema, por tanto útil para sistema simples no para sistemas complejos. La teoría Geométrica, combina las componentes polares y dispersivas juntas. Debido a la presencia del término polar, el número mínimo de líquidos necesarios para calcular los componentes de superficie sólida es de dos, de tensión superficial conocida. En la teoría Harmónica, es necesario un mínimo de 2 líquidos conocidos para calcular las energías superficiales de los sólidos, pero uno debe ser polar y otro no. La Teoría ácido-base, trata de relacionar los componentes de tensión superficial con su naturaleza química. Como ahora hay tres términos a la superficie sólida, tres líquidos conocidos deben ser usados para las mediciones de ángulo de contacto, dos de los cuales deben ser polares.

2.2.9 Técnicas para la obtención de datos

2.2.9.1 Ángulo de Contacto

Para determinar el ángulo de contacto, a fin de estimar la mojabilidad y la capacidad de las superficies para establecer interacciones específicas con el adhesivo, una gota líquida se deposita sobre un sólido, esta gota se ilumina para poder obtener una imagen con sus bordes bien definidos y así poder calcular las coordenadas del perfil de la gota. El goniómetro es un dispositivo que permite llevar a cabo estas mediciones, con el principio de la gota sésil yacente antes mencionado. En la figura 17 se muestra el esquema del equipo, un microscopio permite medir el ángulo de las gotas a partir de una vista lateral de las mismas, cuenta con una fuente de luz difusa, ubicada en la parte derecha. En la parte central hay una plataforma para colocar el líquido estudio, y en la parte izquierda se encuentra la cámara que capta las imágenes, para después ser estudiadas. El aparato puede contar con una celda termostada (lo que permite trabajar a alta temperatura).

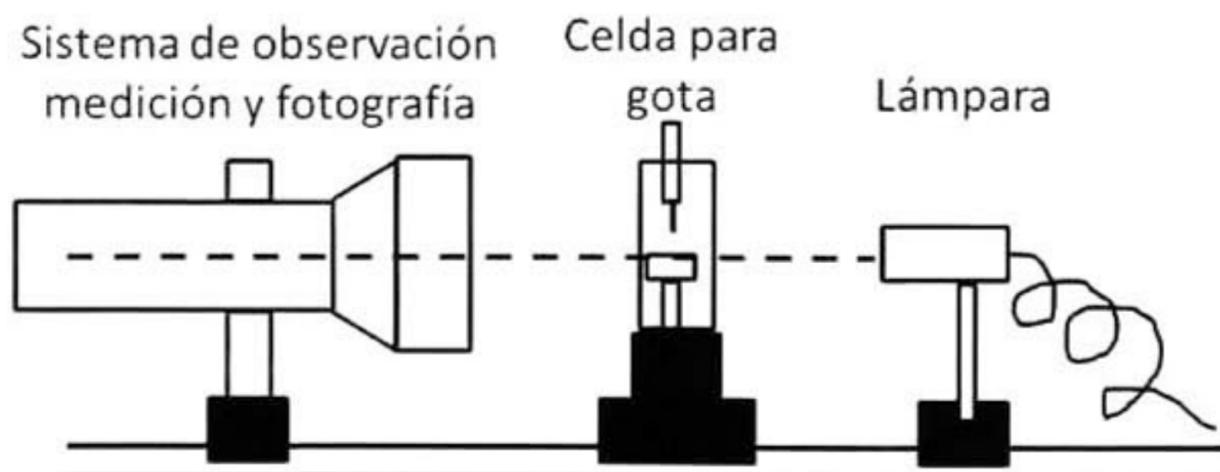


Figura 17 Esquema de un goniómetro

2.2.9.2 Interferometría

El modo de medición con interferómetro de escáner vertical (VSI), es eficaz para la medición de objetos con superficies rugosas así como aquellas con diferentes alturas de puntos adyacentes superiores a 135 nm, tiene precisión en el rango nanométrico, con una longitud de escaneo de 10 mm. El equipo utiliza una cámara que proporciona iluminación LED verde, un conjunto de escáner y objetivo de la medición. La "interferencia" que se utiliza para calcular la altura de la superficie se logra dentro del objetivo de la medición mediante la división de la luz en haces de referencia y de medición. El principio de funcionamiento se basa en el interferómetro de Michelson mostrado en la figura 18 en el que un haz de referencia es dividido en dos haces recombinándose y formando interferencia.

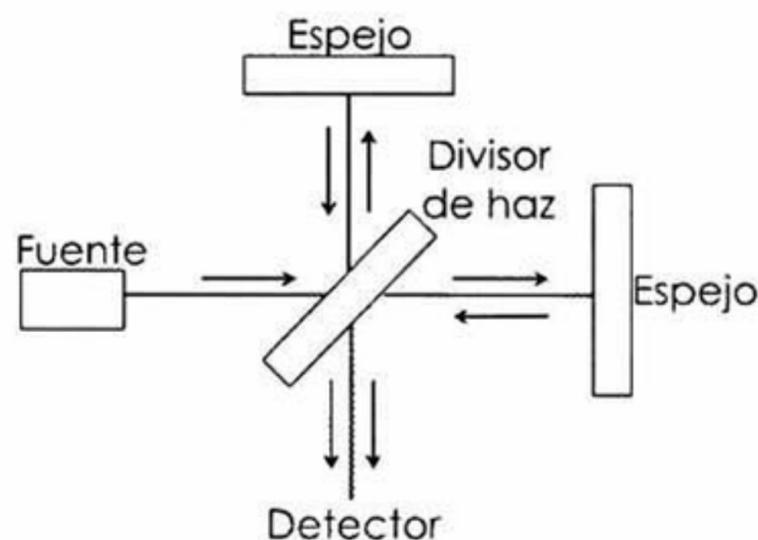


Figura 18 Esquema de un interferómetro

2.2.9.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la imagen 2, se muestra un microscopio de barrido electrónico (Philips XL-30 ESEM), este es un equipo convencional que cuenta con cañón electrónico de filamento de Wolframio-Tungsteno de 1 a 20 kV y 4 nm de

resolución teórica. Dotado con detector de electrones secundarios, retrodispersados y un detector de catodoluminiscencia.

Mediante el Microscopio Electrónico de Barrido se adquieren imágenes de la superficie de una muestra a partir de su interacción con un haz de electrones enfocado sobre la misma. Esta interacción puede dar lugar a diferentes tipos de respuestas del material analizadas en función de la energía del haz de electrones incidente y las características de la propia muestra. La emisión de partículas por el material (electrones o fotones) es por electrones secundarios (SE), extraídos de la muestra por el haz de electrones incidente, ofreciendo información sobre la morfología superficial de la muestra.



Imágen 2 Microscopio electrónico de barrido Philips XL- 30 ESEM.

2.2.9.4 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

En la técnica de AFM se examina la superficie del material involucrando una fuerza de interacción entre la punta y la muestra, variando la frecuencia de la punta, el gradiente de fuerza entre la punta y la muestra modifica la

conformidad del voladizo y altera su resonancia induciéndose un cambio en la amplitud de su vibración. Conociéndose la constante del resorte se pueden determinar la amplitud de la vibración en función del espacio entre la punta y la muestra, con el fin de deducir el gradiente de la fuerza [35].

El funcionamiento básico es mostrado en la figura 19 y consiste en un cantiléver que puede o no tocar la superficie, un láser impacta en la punta del cantiléver y una señal laser reflejado se detecta por un fotodetector, en conjunto con un software traduce la señal del fotodetector.

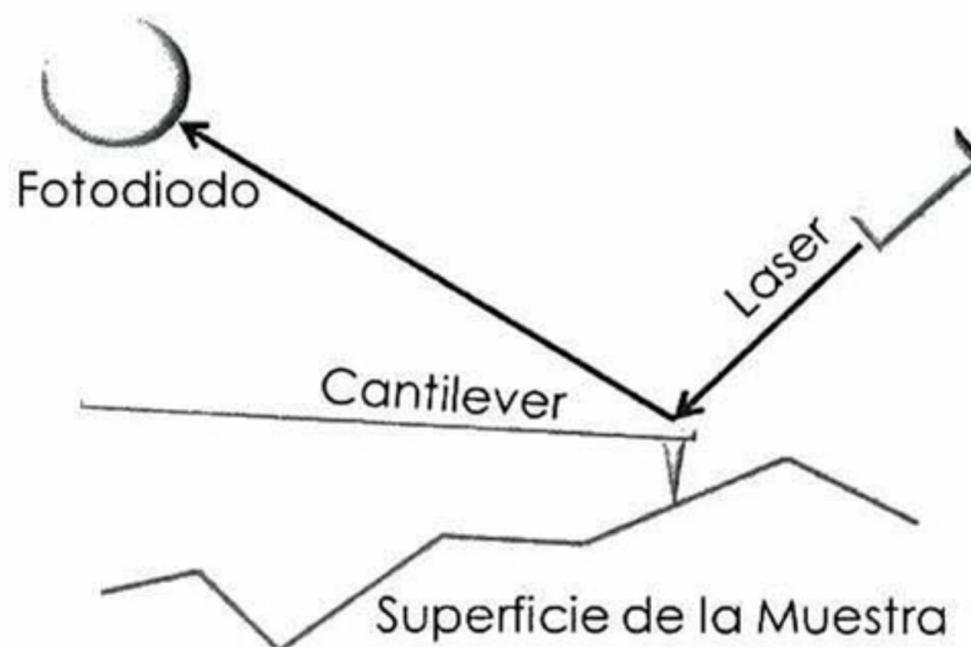


Figura 19 Configuración láser-deflexión usada para la imagen AFM

2.2.9.5 Espectrometría de Fotones emitidos por Rayos X (XPS)

Es una técnica de caracterización que proporciona información del estado elemental y química de la parte superior de 5 a 10 nm, de una superficie sólida. Cuando rayos X de una energía conocida ($Al-K_{\alpha}$, 1486.7 eV) interactúan con un átomo, un fotoelectrón puede ser emitido vía efecto fotoeléctrico. La energía cinética del electrón emitido (E_k) puede ser medida y el nivel de

energía de enlace del núcleo atómico (E_b) en relación con el nivel de fermi (E_F) de la muestra, puede ser determinado usando:

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_{sp} \quad (6)$$

Donde Φ_{sp} es la función de trabajo del espectrómetro. Los diversos niveles del núcleo de energías de enlace identifican elementos; información del estado químico también puede ser extraído, porque las energías de enlace son sensibles a la química ambiental del átomo.

2.2.9.6 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

Además de ser un método de caracterización no destructivo. Una de las principales ventajas de emplear esta técnica es que es adecuada para caracterizar muestras opacas y rugosas, características presentes en el CFRR [6]. FTIR-ATR utiliza el fenómeno de una reflexión completa durante la transición de la radiación IR desde un medio ópticamente denso (prisma) hacia uno menos denso (muestra). La muestra es colocada en la superficie del prisma transparente de índice de refracción mayor al de la muestra. El haz de radiación es dirigido hacia el prisma-muestra en un ángulo X , en estas condiciones, se produce una reflexión completa en el lado del prisma interno, el haz es reflejado donde se registran la intensidad del haz y el espectro de absorción. Durante la reflexión interna total en el medio menos denso (muestra) se forma una onda electromagnética, llamada onda evanescente que cumple el estado de continuidad de los vectores del campo electromagnético en la interfaz con varios índices de reflexión de onda (n_1 y n_2). La profundidad de penetración de la onda evanescente (d_p) en la muestra, depende de la longitud de onda de la

radiación IR (λ), ángulo incidente (θ) e índice de refracción del prisma (n_1), la ilustración está dada en la figura 20. A lo largo del camino de la onda evanescente la muestra absorbe selectivamente la energía para disminuir la intensidad de la radiación. La onda debilitada vuelve al prisma y luego al detector de IR. La profundidad de penetración del haz de IR puede ser controlada seleccionando el prisma apropiado y el ángulo incidente del haz [36]. Los espectros de absorción detectados ayudan a identificar la química en la superficie de material compuesto, y comprender qué grupos funcionales se han activado después del tratamiento aplicado, en la mejora del proceso de unión adhesiva.

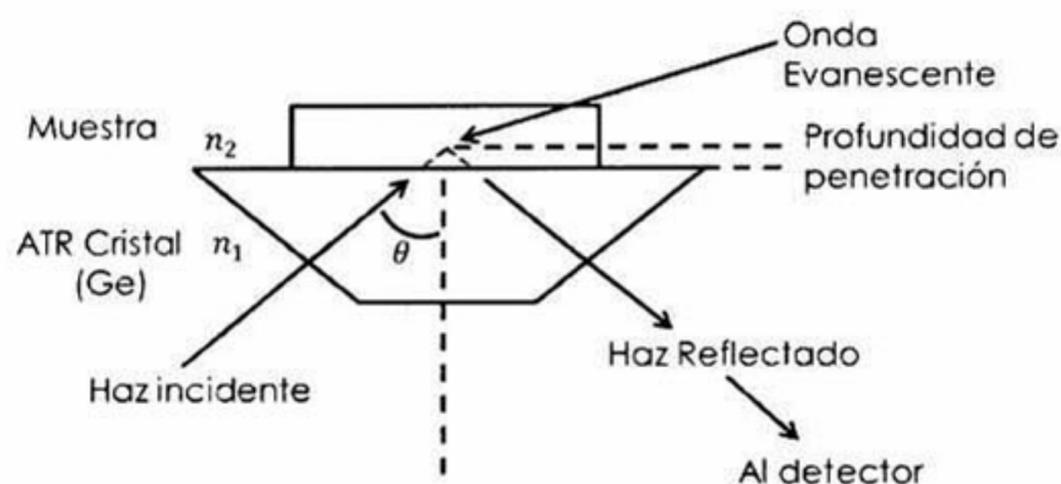


Figura 20 Representación esquemática del haz infrarrojo reflejado sobre el cristal-muestra. Interferencia en el espectrómetro de FTIR-ATR

2.2.9.7 Microscopia de Fuerza de Sonda Kelvin (KPFM)

La detección del potencial de superficie, consiste en obtener la topografía de la superficie, mediante modo *tapping* (en el que el voladizo se hace vibrar físicamente cerca de su frecuencia de resonancia por un pequeño elemento piezoeléctrico) y el potencial de la superficie, cada uno mide a la vez, y las imágenes son mostradas en pantalla simultáneamente. La Microscopia de

Fuerza por Sonda Kelvin (KPFM), mide la diferencia de potencial de contacto (CPD). La KPFM es una combinación de las técnicas: Método de Sonda Kelvin (KPM) y la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

El KPM se basa en el método Kelvin, el cual trata de dos conductores dispuestos en forma paralela (tipo condensador). Muy próxima a la superficie que va a ser medida, una placa de referencia se hace vibrar a cierta frecuencia, debido a cambios periódicos en distancia entre las placas, la capacitancia varía con el tiempo, resultando en una corriente que fluye en un circuito, la cual puede medirse. El principio de KPFM, es el mismo que el método Kelvin, con la variante de que lo que se mide son las fuerzas electrostáticas en lugar de una corriente. Trata de que electrones de diferentes materiales, tienen una energía química de diferente unión. Al conectar dos materiales eléctricamente, los electrones fluyen del material con función de trabajo más pequeña (unión débil) al material con función de trabajo más grande (unión fuerte), a causa de la corriente de difusión, existe una acumulación en doble capa en la superficie dando lugar a una diferencia de potencial electrostático entre los dos materiales V_{cpd} , esta diferencia de potencial en la interface cambia los niveles de energía de los electrones hasta el nivel de Fermi E_F , cuando el nivel de Fermi es igual en ambos materiales, la fuerza electrostática se cancela, la fuerza de difusión en la interface y el potencial de contacto es igual a la diferencia de las dos funciones de trabajo [35].

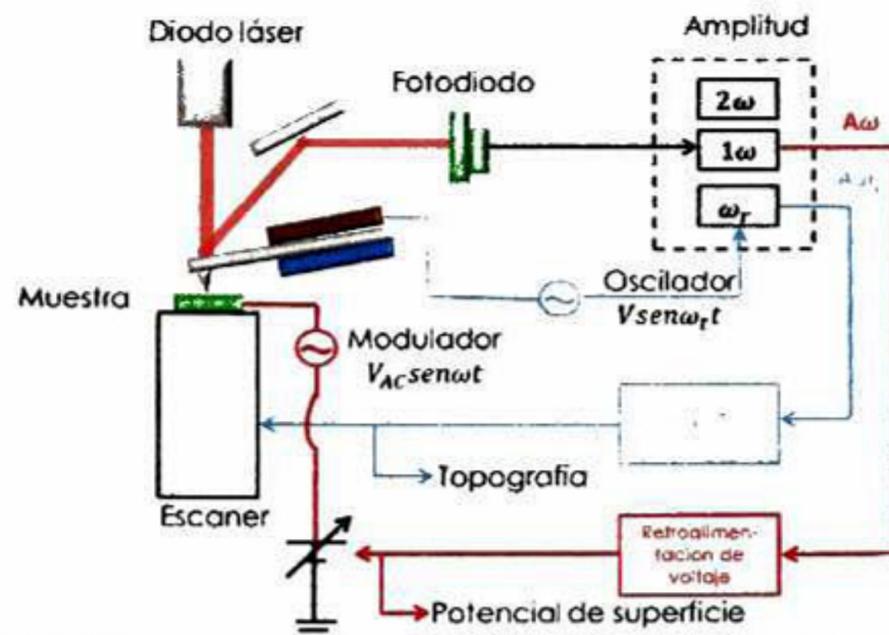


Figura 21 Principio de KPFM para detectar el potencial de superficie debida a la fuerza de interacción electrostática entre la punta y la muestra, el cantiláver vibra a frecuencias. La señal ω_r se utiliza para obtener imágenes fotográficas, y la señal 1ω se utiliza para obtener el potencial de superficie.

2.2.9.8 Ataque por iones reactivos (RIE) con O_2

La acción combinada de estar químicamente reactivo y iones acelerados, es también referido como *Reactive Ion Etching (RIE)* [19]. *Technics RIE* [21], es un equipo que utiliza gas en estado de plasma que es generado por la introducción de un gas dentro de una cámara de vacío y al exponerle un campo electromagnético, los iones y electrones experimentarán la misma fuerza siendo acelerados, colisionando y transfiriendo energía cinética entre ellos. Como la transferencia de energía en colisiones de dos cuerpos favorece a la partícula más ligera (electrones en el caso de plasma), los electrones adquieren rápidamente mucha mayor velocidad que la de los iones. Radicales son formados a través de la interacción de partículas cargadas, las moléculas de plasma que se aceleraron debido a la aplicación de un campo eléctrico hacia la superficie del sustrato golpean y se unen a una molécula de la superficie de la muestra y entonces cuando la nueva molécula eléctricamente neutra, flota lejos de la superficie de la muestra, hace una erosión uniforme sobre la superficie [21], este principio se expone en la figura 22.

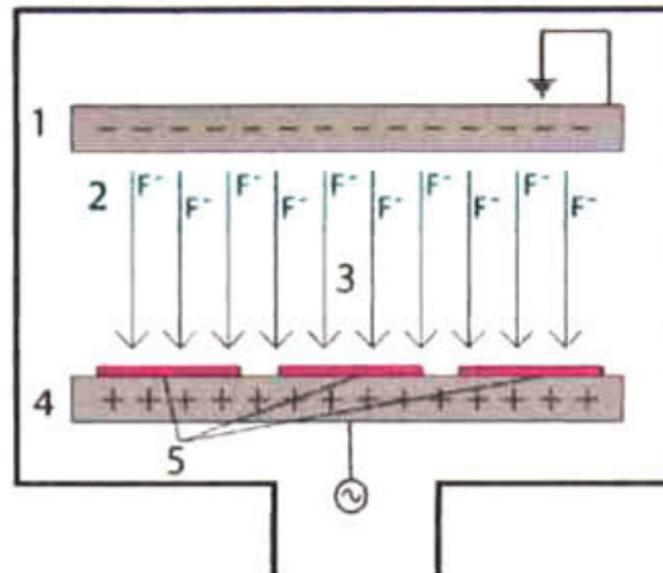


Figura 22 Principio de funcionamiento del ataque de iones reactivos (RIE). El equipo consta de dos placas, (1) una con corriente alterna y (4) otra conectada a tierra, entre las cuales se (3) genera una diferencia de potencial que direcciona los (2) iones hacia la superficie del (5) material compuesto [21].

2.2.10 Formulación de hipótesis

2.2.10.1 Hipótesis general

- Al aplicar tratamiento en superficies de materiales compuestos es posible activar grupos funcionales promotores de la unión adhesiva.
- Al tratar la superficie con plasma ionizado se crea una superficie funcionalizada de características superiores, de las que se obtendrían al tratar la superficie de manera química con soluciones.

2.2.10.2 Hipótesis específica

- Al conocer el estado energético de una superficie es posible identificar sus propiedades, mismas que dependen de la rugosidad y segregación de la superficie.

CAPITULO III METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 Materiales

3.1.1 Material compuesto de resina epóxica reforzado con fibras de carbono (CFRR)

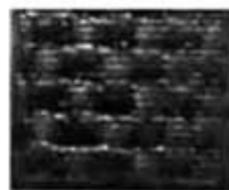
Se utilizaron 3 materiales compuestos de diferente acabado superficial, véase tabla 4, a causa del modo de manufactura para cada uno de ellos (CFRR-1, CFRR-2 y CFRR-3), estas muestras dividen el trabajo en tres etapas, las primeras dos muestras, constituyeron un estudio preliminar, en el que se eligen las soluciones químicas que aportaron mejor comportamiento hidrófilo en la superficie del material compuesto. Los CFRR-3 incluyen muestras con *peel ply*, proporcionadas en dimensiones de 1in^2 y en medidas de $0.125 \times 1.5 \times 4\text{ in}$, para el estudio de la energía [37]. CFRR-2 y CFRR-3 fueron manufacturadas en capas de fibra de carbono con tejido unidireccional (fibra continua según Van Krevelen figura 6) en matriz de resina epóxica, manufacturadas y proporcionadas por Bombardier Aerospace México S.A. De C.V. [38].

Tabla 4 Superficie del compuesto de resina epóxica reforzado con fibras de carbono (CFRR)

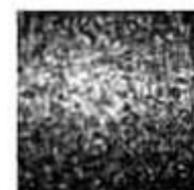
a)CFRR-1



b)CFRR-2



c) CFRR-3



- Para el pretratamiento superficial del material compuesto por abrasión manual se utilizó óxido de Aluminio de grano 180 [7].
- Como existe una relación estrecha entre la tensión superficial del polímero sólido y la tensión superficial del líquido que moja [12], se requiere un líquido de mayor tensión superficial, que el que presenta la superficie del material compuesto, por tal que, para el cálculo del ángulo que forma la gota sobre la superficie, se utilice agua pura, como líquido polar [23]. En la tabla 5 se muestran datos termodinámicos a 25°C donde γ es la tensión superficial.

Tabla 5 Tensión superficial y sus componentes en mJ/m^2 del agua

	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
Agua	72.8	21.8	51	25.5	25.5

3.1.2 Químicos Usados

Solventes: Acetona (C_3H_6O), Alcohol isopropílico (C_3H_8O), Xileno (C_8H_{10}); Ácidos: Ácido nítrico (HNO_3), Ácido clorhídrico (HCl), Bases: Hidróxido de sodio ($NaOH$), Hidróxido de potasio (KOH), Hidróxido de amonio (NH_4OH).

3.2 Métodos

3.1.3 Etapa 1

3.1.3.1 Proceso de limpieza en baño ultrasónico para CFRR-1

Las superficies CFRR-1 (Tabla 4, inciso a) son tratadas antes de su unión adhesiva con solventes para eliminar los contaminantes superficiales como sigue: las muestras se limpiaron en alcohol isopropílico y con agua desionizada durante 10 min para cada solución, en una tina para baño ultrasónico como la de la imagen 3, el secado entre cada baño fue con gas inerte nitrógeno.



Imagen 3 Tina ultrasónica usada en la limpieza de CFRR

3.1.3.2 Tratamiento Químico aplicado en CFRR-1

Una vez limpias las muestras, se tratan para alterar la química de su superficie, por inmersión química, como es mostrado en la imagen 4, las soluciones empleadas fueron: HNO_3 a 7.9 M, HCl a 0.9 M, Acetona 50% y Xileno concentrado, en un tiempo de 2 minutos.



Imágen 4 Tratamiento de CFRR por inmersión química

A fin de controlar el volumen, se utiliza una micropipeta, como la de la imágen 5, para depositar 1 y 30 μl de agua desionizada, sobre la superficie del material compuesto.



Imágen 5 Micropipeta usada para la deposición de gotas

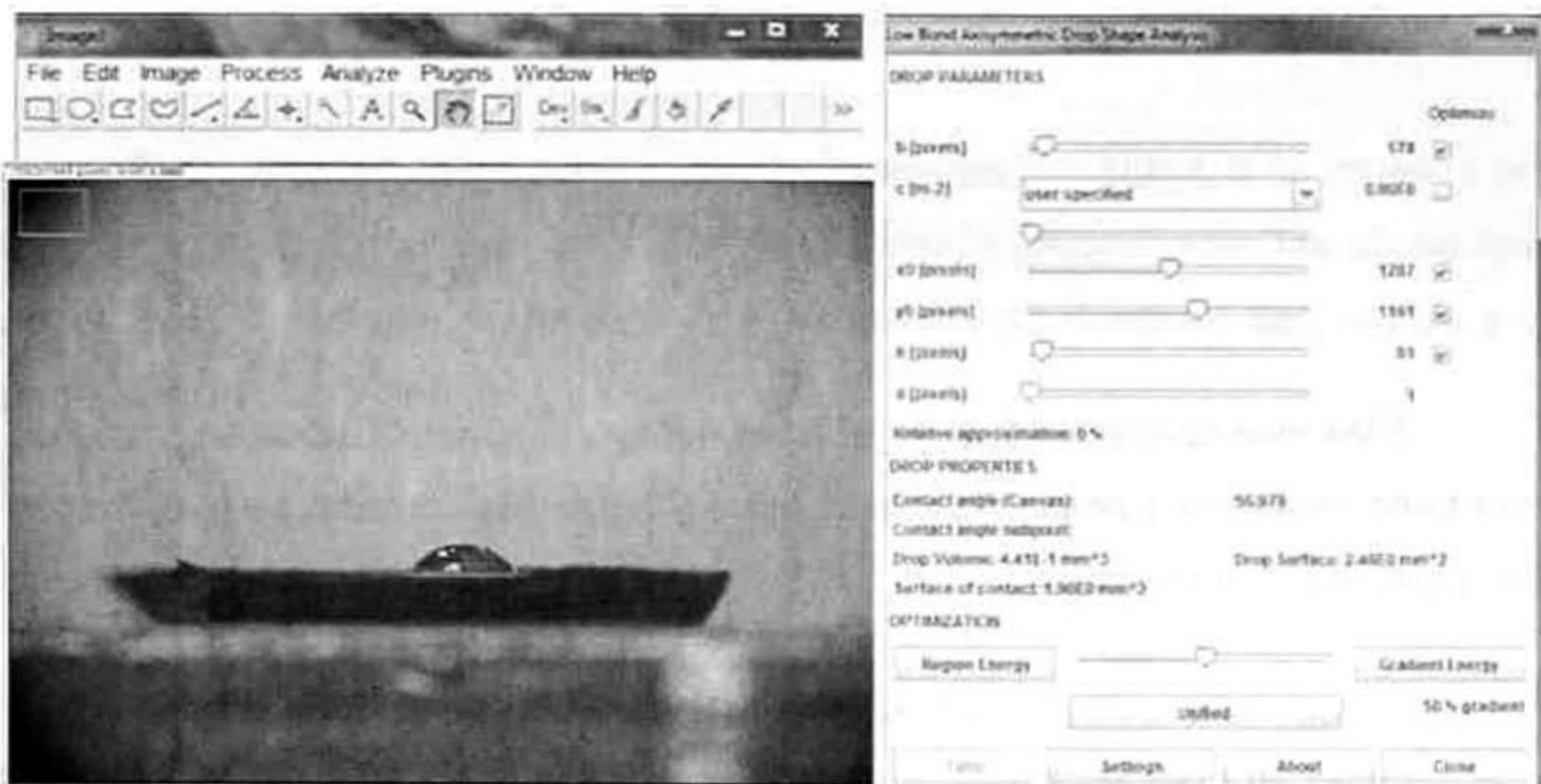
3.1.3.3 Modo de cuantificar la mejora en energía por ángulo de contacto de CFRR-1

Con un microscopio estereográfico adaptado como el que se ilustra en la imágen 6, se obtienen imágenes 2D, de gotas dispensadas en superficies CFRR-1 tratadas químicamente.



Imágen 6 Configuración del microscopio estereográfico para la captura de fotos de una gota, sobre la superficie CFRR

Las imágenes obtenidas fueron procesadas con el software ImageJ, el tipo de la imagen que se usa es a 8 bits, para lograr una imagen en blanco y negro, a continuación se ajustan los ejes x, y y, finalmente se ajusta el contorno del ancho de la gota. El contorno de la imagen de una gota de un $1 \mu\text{l}$, sobre una muestra CFRR-1 tratada con HNO_3 a 7.9 M durante 2 min, para obtener el ángulo de contacto, se muestra en la imagen 7.



Imágen 7 Contorno de una gota de $1 \mu\text{l}$ depositada sobre una superficie CFRR-1 tratada con HNO_3 a 7.9 M por 2 min, para obtener el ángulo de contacto se usa el software ImageJ, con una imagen obtenida con el microscopio estereográfico

3.1.4 Etapa 2

3.1.4.1 Proceso de limpieza en baño ultrasónico y solo con paño húmedo de alcohol isopropílico para CFRR-2

En la etapa 2 se utilizaron 2 tipos de limpieza:

- La limpieza en baño ultrasónico, es el mismo empleado en muestras CFRR-1.
- La limpieza en superficies CFRR-2, se realizó impregnándose un paño de alcohol isopropílico, para frotarse contra la superficie del material compuesto e inmediatamente usando otro paño seco para evitar la evaporación del solvente hasta secarse [8].

3.1.4.2 Tratamientos químicos, mecánicos y físicos aplicados en CFRR-2

A las muestras referidas en la tabla 4 inciso b (CFRR-2) que se limpiaron con baño ultrasónico de alcohol isopropílico y agua desionizada, se le aplicaron los siguientes tratamientos:

- Tratamiento químico con Ácidos: HNO_3 a 0.5, 1, 1.5 & 7.9 M (1,2 & 5 min) y HCl 0.9 M (2 min); Solventes: Acetona 50% y Xileno diluido al 50% (2 min); Bases: NaOH 0.5, 1, 1.5 M (1,2 & 5 min), KOH a 0.5 M.

- Tratamiento físico con haz de iones N_2 durante 15, 30 y 60 min, en muestras limpias y sin limpiar. Muestras limpias fueron expuestas a luz ultravioleta durante 15, 30 y 60 min.

En muestras de la tabla 4 inciso b (CFRR-2) que se limpiaron sólo con paño humedecido de alcohol isopropílico, la cuantificación de la energía superficial lograda, se obtiene usando el goniómetro de la UNAM, los tratamientos empleados fueron los siguientes:

- Limpieza con alcohol isopropílico y tratamiento mecánico de abrasión manual con “*Scotch Brite®*” & papel lija. Se compararon con muestras limpiadas con agua y las que fueron secas en horno a $80^\circ C$ ($\sim 180^\circ F$)
- HNO_3 a 0.5, 1 & 1.5 (1,2&5 min), $NaOH$ 0.5, 1, 1.5 M (1,2 & 5 min) y limpiadas con alcohol isopropílico + “*Scotch Brite®*”+ papel lija (lai+sb+pl). Además en combinación con iones N_2 durante 15 min.

El equipo utilizado para el tratamiento con iones nitrógeno se muestra en la imagen 8. Dos cañones de iones del equipo, operaron con las siguientes condiciones de trabajo: Voltaje de 7kV, intensidad de corriente de 2.6 mA, y a un vacío de 3.3×10^{-5} mbar.



Imágen 8 Equipo Leica EM TIC 3, usado para tratamiento físico de iones nitrógeno en superficies del material compuesto

3.1.4.3 Modo de cuantificar la mejora en energía por ángulo de contacto de CFRR-2

Un volumen de $1 \mu\text{l}$ de agua desionizada se depositó con una micropipeta sobre la superficie del compuesto, con un microscopio estereográfico se capturaron imágenes 2D, del momento en que visualmente los movimientos de la gota habían cesado. Para procesar la imagen y obtener el ángulo que la gota forma con la superficie del compuesto, se utilizó el software ImageJ [25].

A fin de comparar los resultados obtenidos de ángulo de contacto con el microscopio estereográfico, ahora, las imágenes se obtuvieron usando un goniómetro de las instalaciones de la UNAM, el cual es visto en la imagen 9, el comportamiento hidrófilo del material se evaluó con la medida del ángulo de contacto estático (θ_s) de gotas de agua, utilizando el método de la gota sésil estático. Las muestras fueron colocadas dentro de una cámara ambiental, registrando temperaturas de trabajo de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Una jeringa de acción manual se situó a una distancia suficientemente cercana a la superficie, dosificando manualmente un volumen de $1 \mu\text{l}$, de modo en que en todo momento la gota colgaba de la punta de la aguja. A continuación, se subió con cuidado la plataforma (sin tocar la aguja) hasta que la gota se puso en contacto con la superficie de la muestra. Finalmente se bajó la plataforma hasta que la línea del material compuesto se encontró en el tercio inferior de la imagen, para medir el ángulo de contacto estático (θ_s), nuevamente es utilizado el software ImageJ, para el cálculo del ángulo de contacto con imágenes de 4 gotas obtenidas a los 30 s a partir de que la gota se deposita sobre la muestra.



Imagen 9 Goniometro de la UNAM utilizado en la etapa 2 para capturar imágenes de gotas de agua depositadas sobre la superficie del material compuesto.

La forma en que se procesaron las imágenes, es la misma aplicado en imágenes obtenidas con el microscopio estereográfico. En la imagen 10, se ejemplifica el contorno de una gota de agua de 1 μ l, sobre una superficie CFRR-2 sólo con limpieza de alcohol isopropílico



Imagen 10 Captura de pantalla para el procedimiento de contorno de una gota de agua de 1 μ l depositada sobre una muestra CFRR-2 limpiada con alcohol isopropílico. La imagen fue obtenida con el goniómetro de la UNAM y para calcular el ángulo de contacto formado por la gota se utilizó el software ImageJ.

3.1.5 Etapa 3

3.1.5.1 Proceso de limpieza con alcohol isopropílico para CFRR-3

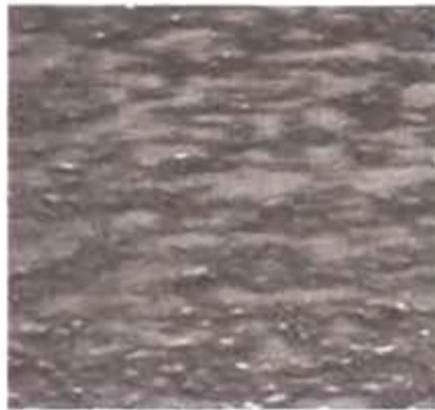
La técnica del proceso de limpieza con paño húmedo en alcohol isopropílico, es el mismo empleado en la etapa 2 con muestras CFRR-2.

3.1.5.2 Tratamiento químico, mecánico y físico en CFRR-3

En la tercera etapa se frota la superficie del CFRR-3 con un paño humedecido de alcohol isopropílico como proceso de limpieza. Una vez limpiadas las superficies, fueron tratadas en modos químicos, físicos y mecánicos como sigue:

- Tratamiento químico con Ácidos: HNO_3 a 0.5, 1, 1.5, & 7.9 M (1,2 & 5 min) y Bases: NaOH a 0.5, 1 & 1.5M (1, 2 % 5 min).
- Tratamiento físico con haz de iones N_2 durante 15 min en combinación con los tratamientos químico y mecánico. También se aplicó plasma de oxígeno en muestras limpiadas con alcohol isopropílico, en las tratadas con HNO_3 a 0.5, 1 & 1.5 M por 5 min, y NaOH a 0.5, 1, 1.5 M por (5 min), en las que fueron lijadas y en muestras de *peel ply*
- El tratamiento mecánico fue con la remoción de la capa desprendible del material compuesto (*peel ply*) y abrasión manual sobre la superficie con fibra "Scotch Brite®" & papel lija.

El procedimiento para la abrasión manual fue lijar la superficie del CFRR-3, a modo de exponer una superficie limpia de contaminantes, como método de preparación superficial para la unión entre materiales compuestos [13]. Una vez limpiada la superficie con alcohol isopropílico se frota con fibra comercial "Scotch Brite®", después se limpian residuos y se continua frotando con papel comercial de óxido de Aluminio de grano 180, por último se vuelve a limpiar [7]. Dado que el proceso de abrasión es sensible a la fuerza y dirección del lijado, se hace lo más uniforme posible, el resultado de una superficie lijada se puede apreciar en la imagen 11.



Imágen 11 Superficie del CFRR-3 después de abrasión manual

La capa desprendible o *peel ply*, es un tejido de polímero, tal como el poliéster o nylon [13] y es la última capa aplicada a la pieza de material compuesto antes del curado, la cual es retirada directamente antes de la unión. La imágen 12 ejemplifica la remoción cuidadosa del *peel ply*, para evitar daños en las fibras subyacentes del material compuesto y en la imágen 13 se muestra la superficie resultante de éste proceso.

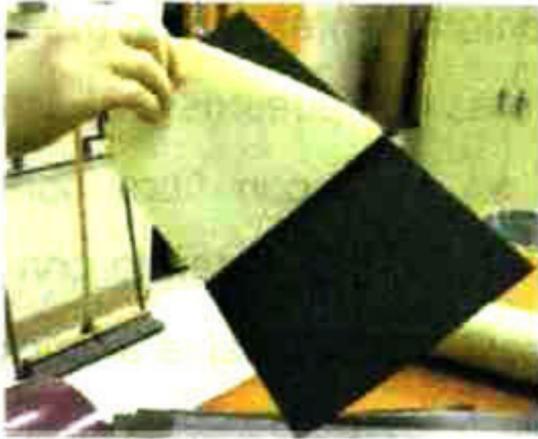


Imagen 12 Remoción del *peel ply* de la superficie del compuesto de matriz epóxica reforzado con fibras de carbono (CFRR)

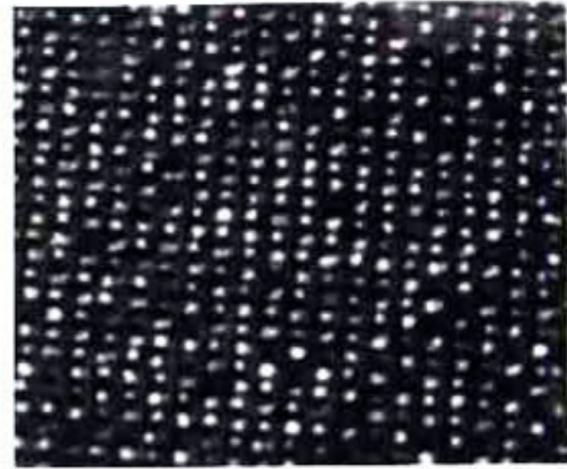


Imagen 13 Superficie resultante de la remoción del *peel ply* en un CFRR

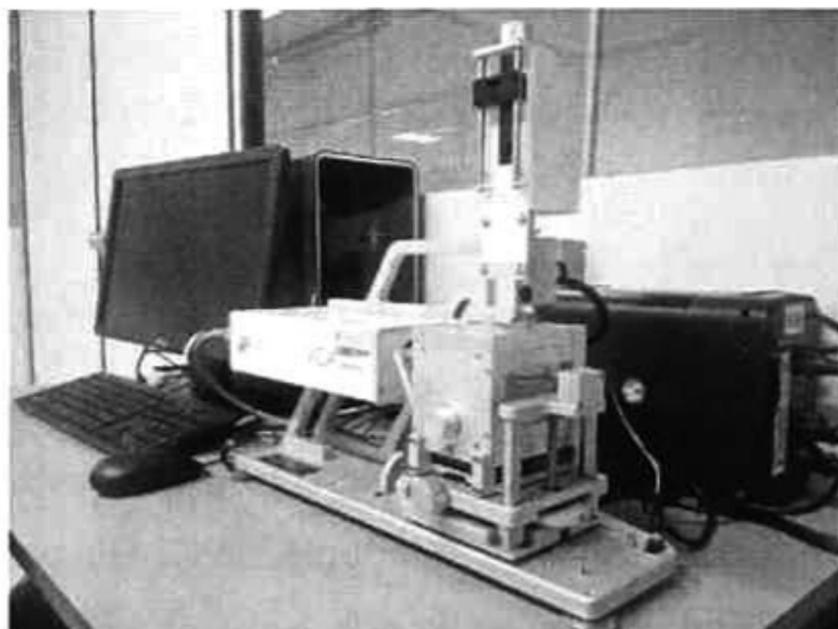
El equipo Technics RIE [21] se observa en la imagen 14, el cual fue usado para modificar la superficie del material compuesto usando iones de gas oxígeno de alta pureza al 99.99%, operando con presión atmosférica de 100 mTor a 40 W. El tiempo de exposición del plasma sobre la superficie del material compuesto fue de 30 s, 5 min, 10 min, 15 min y 30 min.



Imagen 14 Equipo "Technics RIE" usado para activar la superficie del material CFRR-3 con plasma de oxígeno

3.1.5.3 Modo de cuantificar la mejora en energía por ángulo de contacto de CFRR-3

Para el estudio de la influencia del cambio en la química de la superficie y a fin de implementar la técnica de ángulo de contacto en laboratorios de CINVESTAV-Qro, goniometría de ángulo de contacto se realiza con el equipo VCA Óptima™ fabricado por AST Products, INC. Es un goniómetro equipado con una cámara ambiental que es usada para minimizar la evaporación de la gota. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, la cual fluctuaba entre los 19° y 21 ° C. Se adaptó la cámara ambiental y la jeringa de acción automática, como se ve en la imagen 15 con el objetivo de lograr condiciones termodinámicas estables dentro de la misma, la muestra a medir se mantiene dentro de la cámara al menos 2.5 minutos antes de la medida del ángulo de contacto para cada gota. Los experimentos de ángulo de contacto estático (avance) se midieron mediante suministro de agua como líquido de ensayo utilizando un dispositivo de jeringa accionada por motor [23]. Una jeringa motorizada Hamilton de 100 μ l, posicionó la punta de la aguja a aprox. 5 mm de la superficie del compuesto. Para cada tratamiento, se depositaron 10 gotas aleatoriamente sobre 2 muestras de 1 in^2 (5 gotas en cada muestra), por un sistema controlado por el software provisto en el equipo. Los volúmenes utilizados fueron de 0.5, 1 y 5 μ l de agua desionizada.



Imágen 15 Goniometro VCA Óptima™ utilizado en el análisis de superficies CFRR-3

Las muestras de CFRR se colocaron en la plataforma dentro de la cámara ambiental y la jeringa se situó a una distancia suficientemente cerca de la superficie del material compuesto, dosificando entonces el volumen seleccionado de agua, de tal forma que en todo momento la gota colgaba de la punta de la aguja. A continuación, se subió con cuidado la plataforma (sin tocar la aguja) hasta que la gota se puso en contacto con la superficie de la muestra. Finalmente se bajó la plataforma de nuevo hasta que la línea del material compuesto se encontró en el tercio inferior de la imagen. El comportamiento hidrófilo de los materiales se evaluó realizando la medida del ángulo de contacto estático (θ_s) de gotas de agua, utilizando el método de la gota sésil. Para el cálculo de valores de los ángulos de contacto, se empleó el método *Tangent leaning*, en el que se determina la tangente a la curva en el punto triple γ_{sv} , γ_{sl} y γ_{lv} , a partir de imágenes 2D (vista lateral de la gota en la superficie sólida del material compuesto), mismas que fueron tomadas con la cámara del equipo VCA Óptima™. La evolución del ángulo de avance, se monitoreó durante los primeros 75 y 120 s con el objetivo de observar el tiempo en que cesan los movimientos de la gota una vez depositada. Se obtienen 20 imágenes, en intervalos de 15 s. De imágenes correspondientes a los 75 s se obtienen datos de área, diámetro, longitud, volumen, ángulo de contacto y

tensión superficial. En la imagen 12 se muestra una captura de pantalla, de los pasos usados en el cálculo del ángulo de contacto que forma una gota de agua en la superficie del compuesto. Para obtener la energía libre en términos de tensión superficial se hace uso del software SE2500 que viene integrado en el equipo.

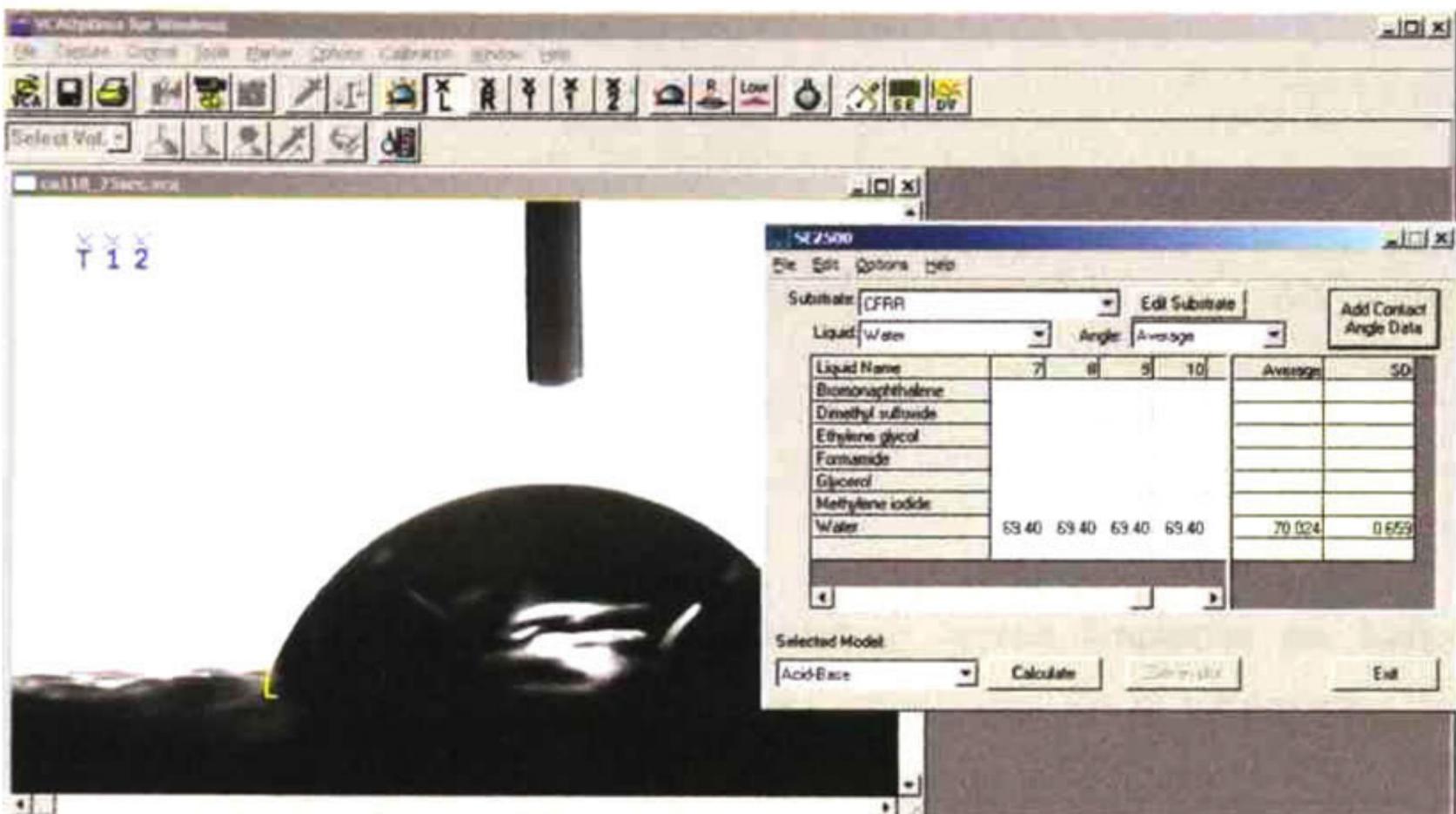


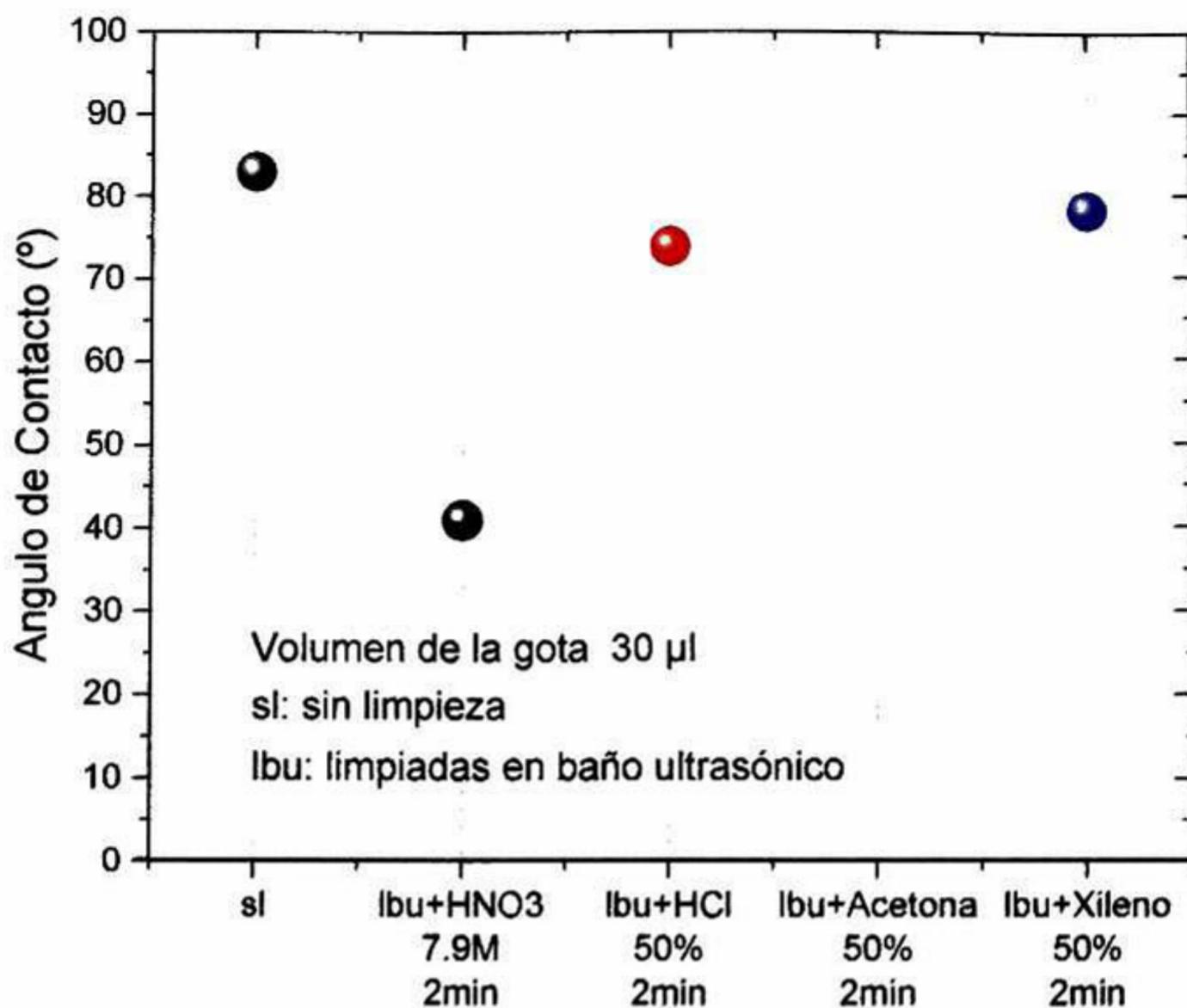
Imagen 16 Cálculo del ángulo de contacto con el software SE2500, del equipo VCA Óptima™

CAPITULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Estudio preliminar Etapa 1 con CFRR-1

4.1.1 Mojabilidad, por análisis de ángulo de contacto con microscopio estereográfico usando el software ImageJ.

En este estudio preliminar las muestras fueron limpiadas en baño ultrasónico con alcohol isopropílico y agua desionizada. En el tratamiento de inmersión química de 2 min, se utilizaron las siguientes soluciones HNO_3 a 7.9 M, HCl 0.9 M, Acetona 50% y Xileno. El volumen de la gota dispensada fue de 30 μl con una micropipeta. En la gráfica 2 se presentan los resultados, siendo el de mejor comportamiento hidrófilo el conseguido a 2 min por inmersión en HNO_3 a 7.9 M. La mejora en mojabilidad es en una diferencia de 40 grados en relación a la muestra sin tratar.



Tratamiento químico en superficies CFRR-2

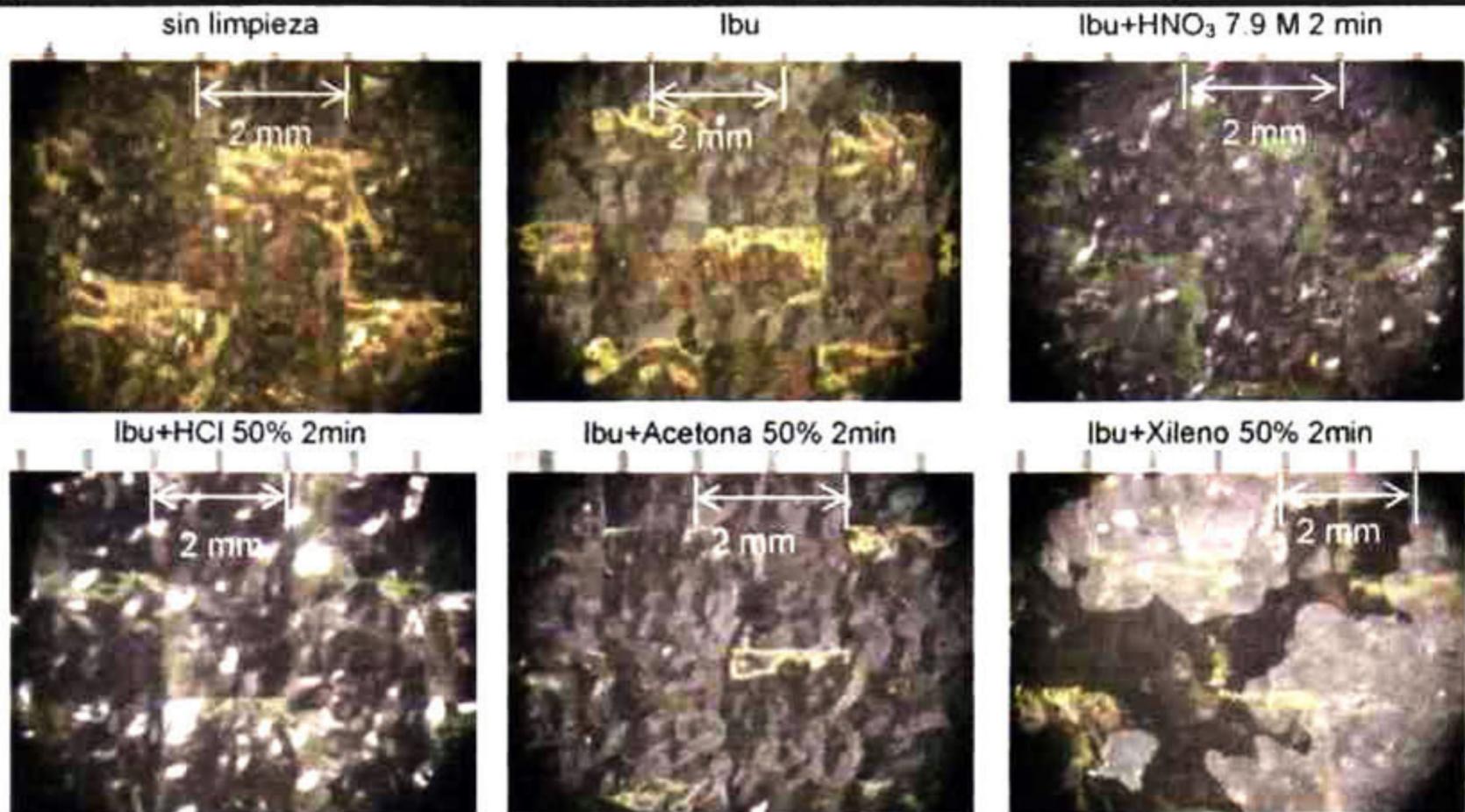
Gráfica 2 Ángulo que forman la gotas de agua de 30 µl en superficies de CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico además de ser tratadas por inmersión de 2 min en HNO₃ a 7.9 M, HCl 50%, Acetona 50% y Xileno

4.1.2 Estudio de la morfología

4.1.2.1 Microscopio estereográfico

Las imágenes tomadas con el microscopio estereográfico, se comparan en la tabla 6, después de haberlas tratadas en inmersión química, el reflejo de la luz sobre la superficie del material, muestran variaciones de tonos superficiales del CFRR-1. Residuos se observan residuos en muestras tratadas con Xileno.

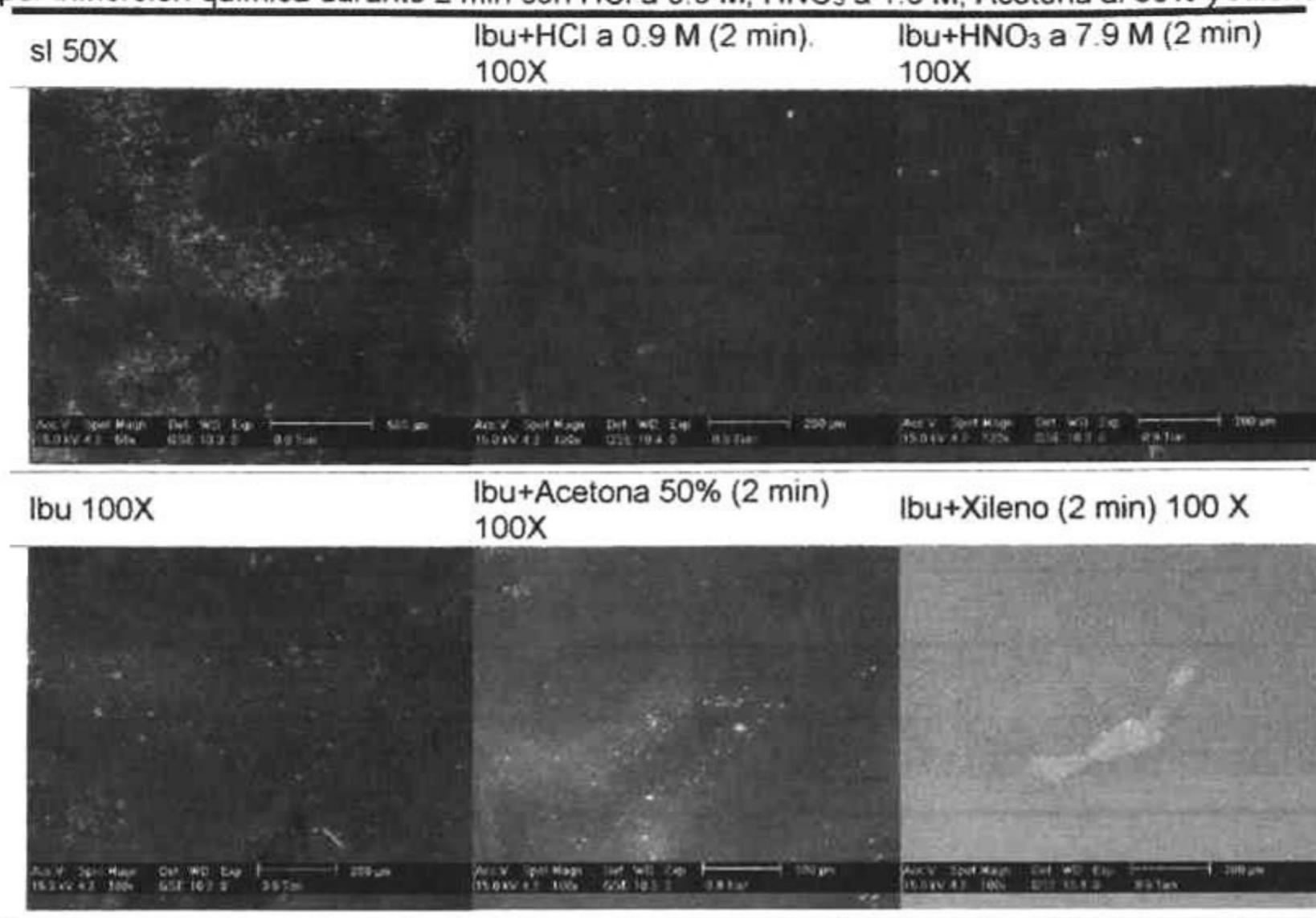
Tabla 6 Imágenes de la superficie del CFRR-1, limpiadas en baño ultrasónico y con tratamiento por inmersión química durante 2 min en HNO₃ a 7.9 M, HCl a 0.9 M, Acetona y Xileno al 50%.



4.1.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Micrografías de la tabla 7 en aumentos de 100X son comparables. Son visibles impurezas existentes en muestras sin tratar en relación a las que fueron solo limpiadas en baño ultrasónico, sin embargo, una superficie con menos impurezas son observables en muestras que fueron limpiadas y tratadas en inmersión química durante 2 min con HNO₃ 7.9 M, HCl 0.9 M y Acetona. En la micrografía del compuesto tratado con Xileno se observa una mancha, producto de haberla tratado con este solvente, descartando que pueda ser una impureza en la superficie.

Tabla 7 Micrografías de SEM de muestras CFRR-1 limpiadas en baño ultrasónico, y tratadas por inmersión química durante 2 min con HCl a 0.9 M, HNO₃ a 1.5 M, Acetona al 50% y Xileno

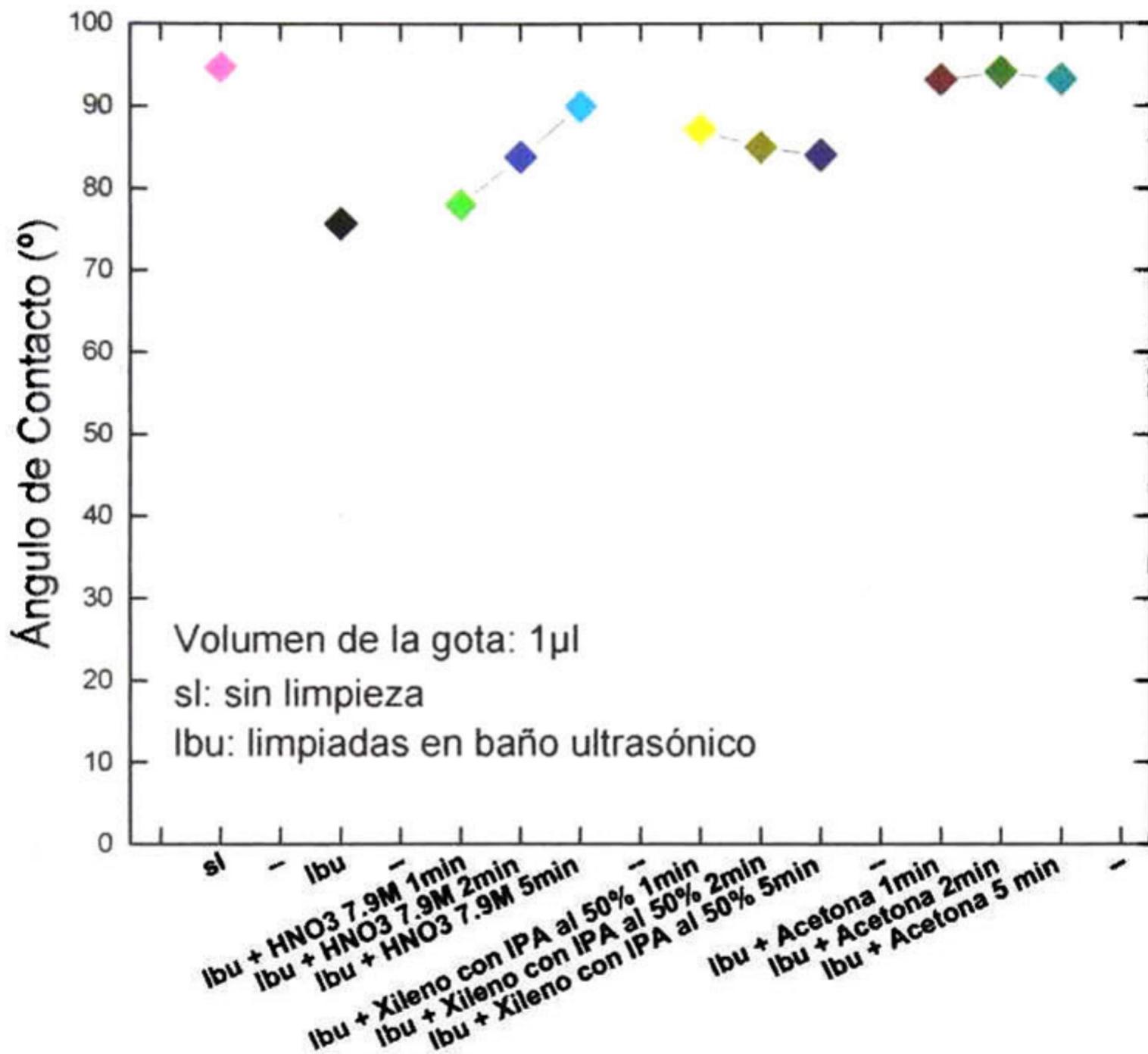


4.2 Estudio preliminar Etapa 2 con CFRR-2 (Tejido unidireccional)

4.2.1 Mojabilidad por ángulo de contacto usando Goniómetro de la UNAM y software ImageJ

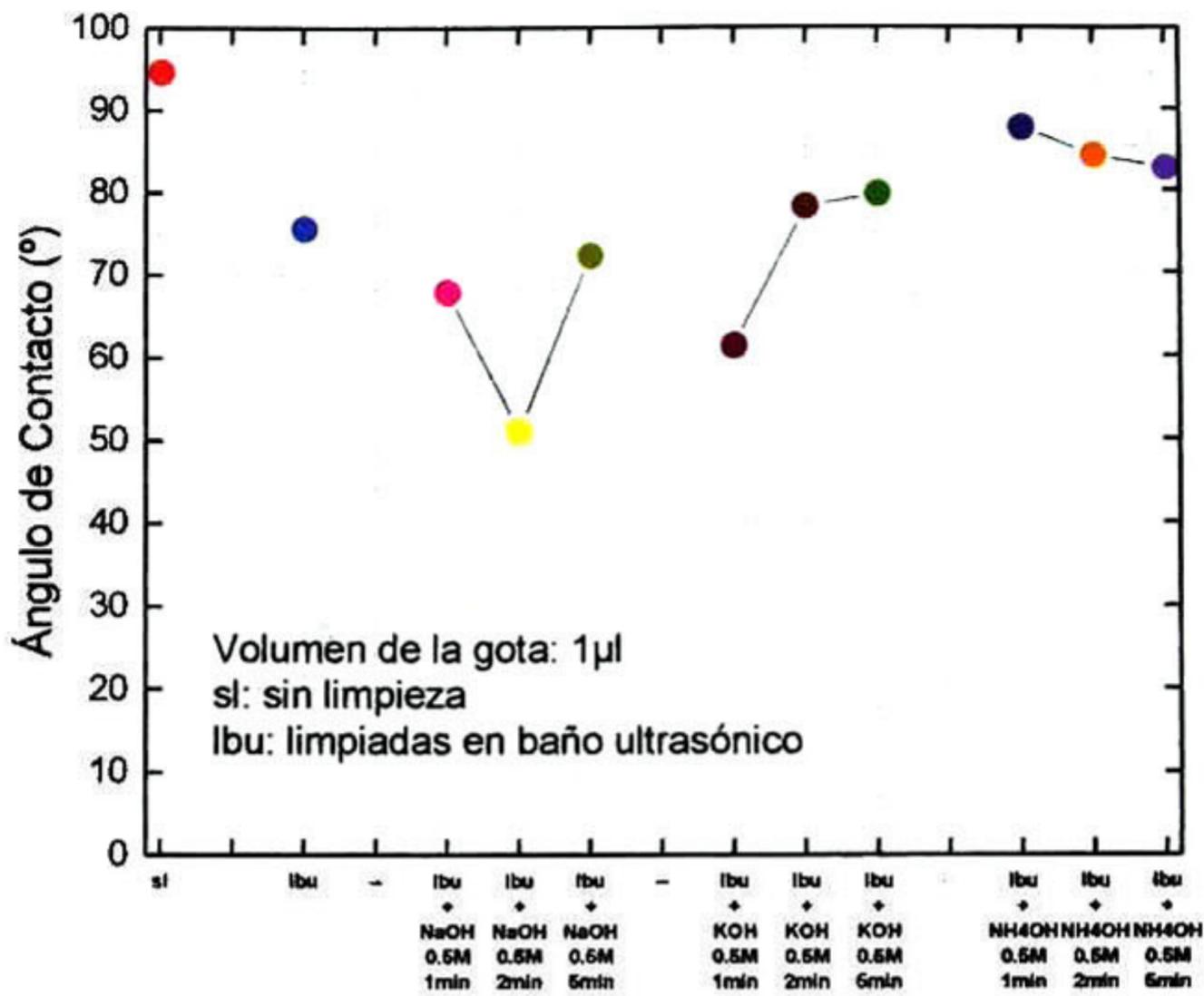
En este experimento se comparan los tratamientos superficiales aplicados al material con ácidos, solventes y bases a fin de determinar la sustancia que provee mejoras en el comportamiento hidrófilo como sigue: HNO₃ a 7.9 M (1, 2 & 5 min); Xileno con alcohol isopropílico al 50%, Acetona (1, 2 & 5 min); NaOH a 0.5 M (1, 2 & 5 min), KOH a 0.5 M (1, 2 & 5 min) y NH₄OH a 0.5 M (1, 2 & 5 min). El volumen de la gota de agua usada fue de 1 µl.

Los resultados muestran que el comportamiento hidrófilo mejora con respecto a la muestra sin tratar, cuando el material compuesto es tratado por inmersión en HNO_3 a 7.9 M (1, 2 & 5 min) y NaOH a 0.5 M (1, 2 & 5 min) como se observan en datos de las gráficas 4 y 5 respectivamente.



Tratamiento químico en superficies CFRR-2

Gráfica 3 Comportamiento de las gotas de agua de 1 µl en su ángulo de contacto sobre CFRR-2, limpiadas en baño ultrasónico además de ser tratadas en HNO_3 + 7.9 M, en Xileno con alcohol isopropílico al 50% y en Acetona. Tiempos de tratamiento: 1, 2 y 5 min.

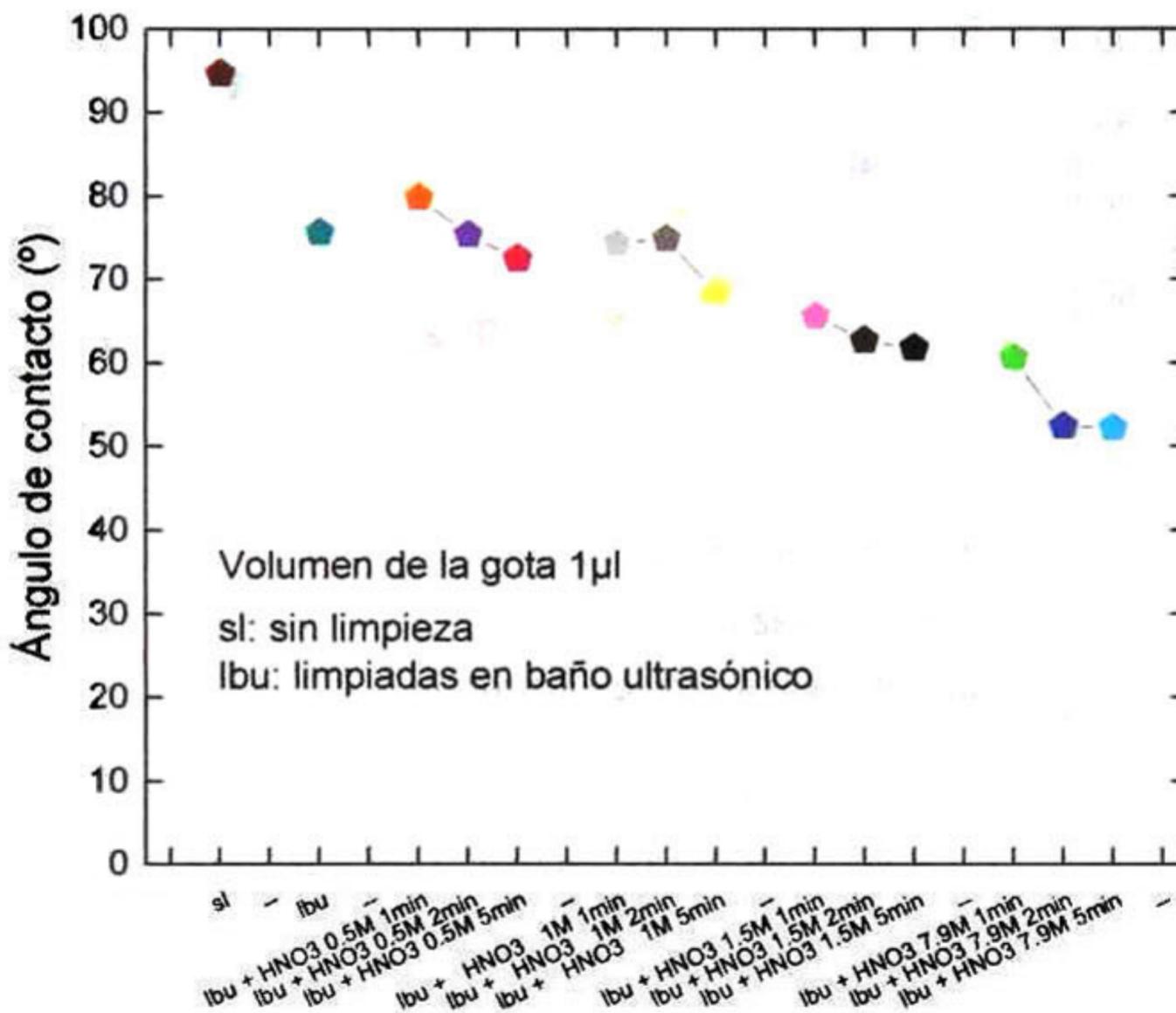


Tratamiento químico en superficies CFRR-2

Gráfica 4 Grados (°) en que las gotas de agua de 1 µl tocan las superficies CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico, tratadas con NaOH 0.5 M, KOH 0.5 M y NH₄OH. Tiempos de tratamiento químico: 1, 2 y 5 min

En base al estudio preliminar de tratamientos químicos en la superficie del material compuesto, se consideran que las soluciones de ácido HNO₃ y NaOH fueron las que proporcionaron mejor comportamiento hidrófilo. En este experimento se comparan las concentraciones molares y el tiempo de inmersión para el tratamiento químico como sigue: HNO₃ a 0.5, 1, 1.5, & 7.9 M durante 1,2 & 5 min respectivamente. Los resultados para el ácido están dados en la gráfica 5, y para los de NaOH a 0.5, 1, 1.5 M durante 1,2 & 5 min, en la gráfica 6.

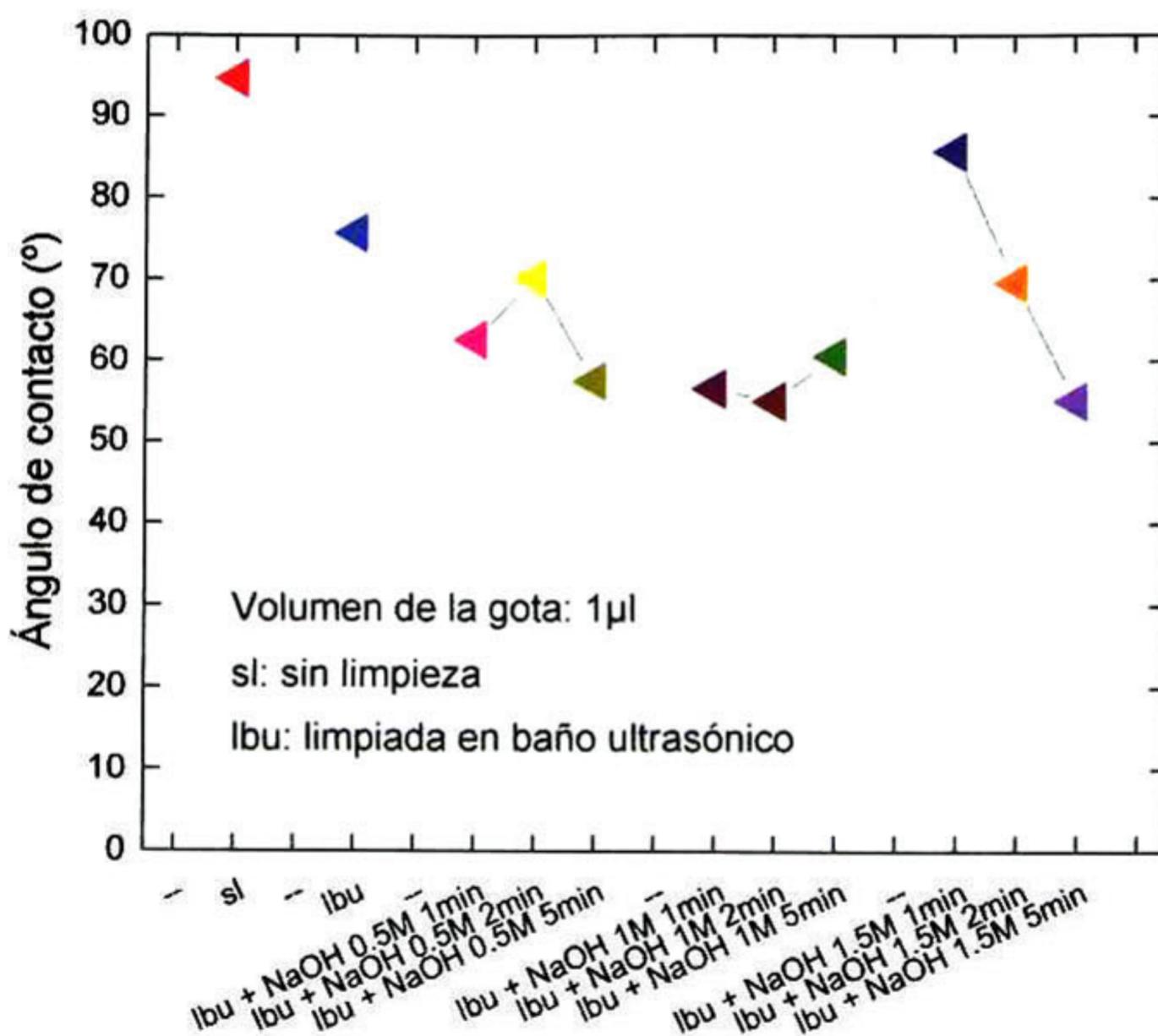
En la gráfica 5, correspondiente a los ácidos se observa que conforme aumenta la molaridad y el tiempo de inmersión, la mojabilidad en superficies CFRR-2 aumenta con respecto a la muestra sin tratar, hecho marcado en tratamientos en que la concentración molar es de 7.9 en relación con 1.5 M. Sin embargo, tratamientos con soluciones a una concentración de 1.5 M son los elegidos en el estudio ya que en búsqueda bibliográfica el HNO_3 en concentraciones de 1 y 3 M es usado como pretratamiento a la unión adhesiva [15].



Tratamiento químico en superficies CFRR-2

Gráfica 5 Ángulos (°) de gotas de agua de 1 µl en superficies CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico e inmersión química en HNO_3 a 0.5, 1, 1.5 y 7.9 M en tiempos de 1, 2 y 5 min.

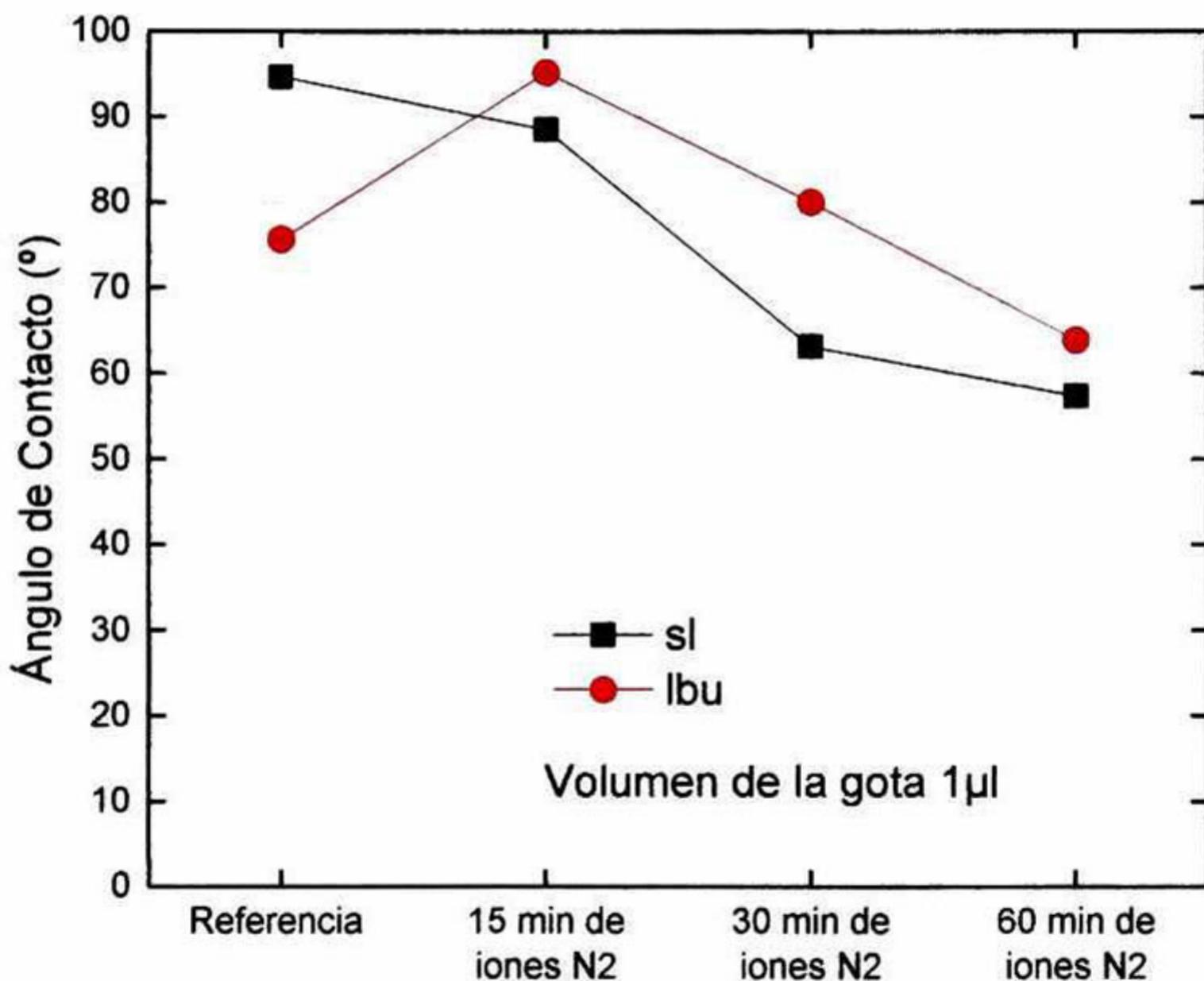
En la gráfica 6 correspondiente a las bases, al igual que con los ácidos se observa que conforme aumenta la molaridad y el tiempo de inmersión del compuesto mejora el comportamiento hidrófilo de la superficie del CFRR-2 con respecto a la muestra sin tratar, por tal que, se considere el tratamiento con NaOH a 1.5 M en inmersión por un tiempo de 5 min, para tener un marco comparativo con la presente investigación y de acuerdo a trabajos publicados [15].



Tratamiento químico en superficies CFRR-2

Gráfica 6 Grado (°) de las gotas de agua de 1 μ l sobre las superficies CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico y con NaOH 0.5, 1 y 1.5 M durante 1, 2 y 5 min.

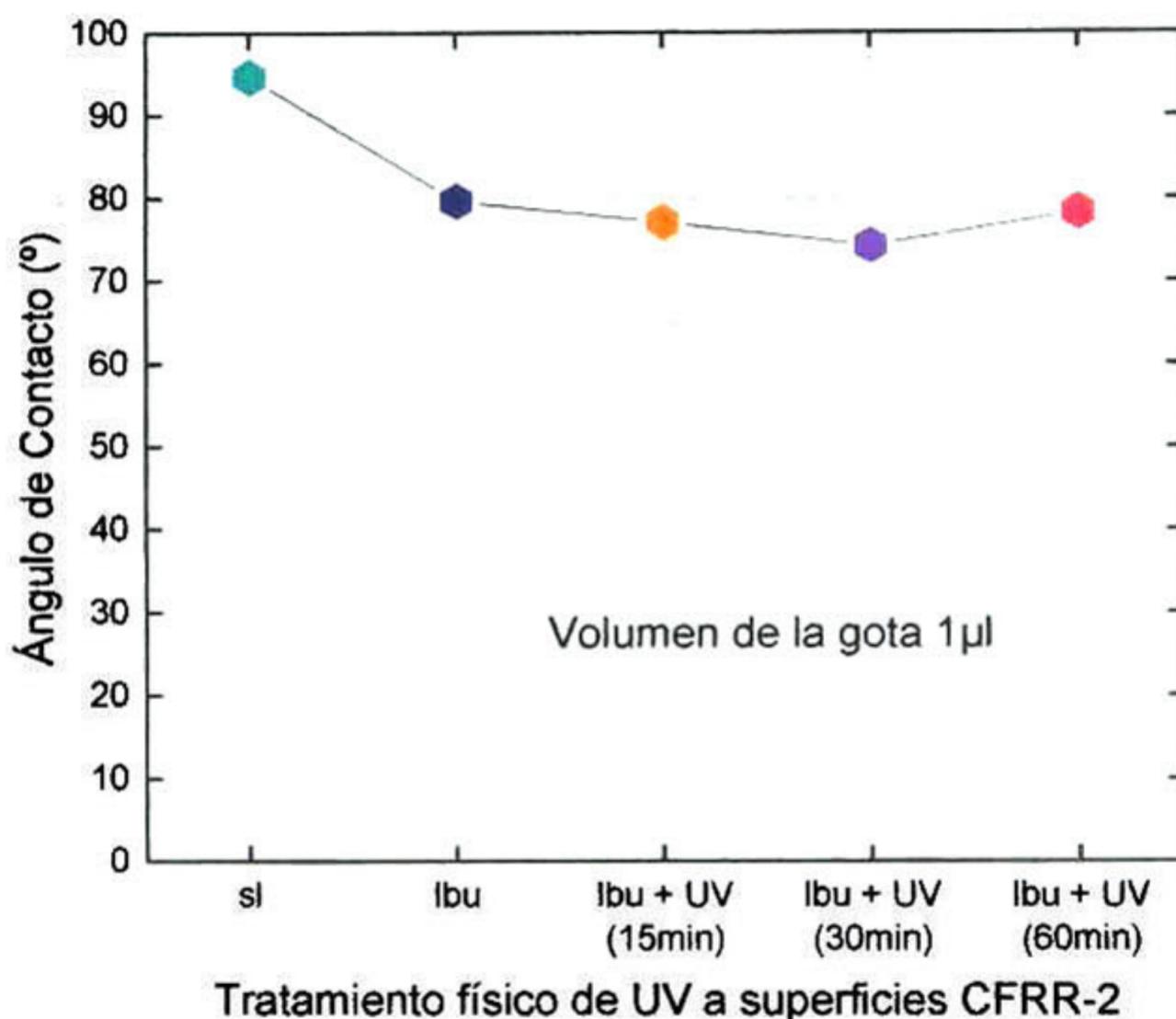
En el estudio de tratamientos físicos, se aplican haces de iones nitrógeno a fin de cambiar la topografía del CFRR-2. En muestras sin limpieza y en muestras limpiadas en baño ultrasónico, el tratamiento físico con iones N_2 , fue en tiempos de 15, 30 y 60 min, los resultados no muestran cambios significativos en el ángulo de contacto, en relación a la muestra sin tratar, según lo observado en la gráfica 7. esto puede deberse al área tan pequeña que puede ser tratada con el equipo utilizado. Además, tiempos prolongados de tratamiento con bombardeo de iones N_2 , resulta ser económicamente no viable.



CFRR-2 con tratamiento de iones nitrógeno.

Gráfica 7 Ángulo (°) de las gotas de agua de 1 μ l que se forman sobre las superficies CFRR-2 limpiadas y sin limpiar en baño ultrasónico y en combinación con tratamiento físico de iones N_2 .

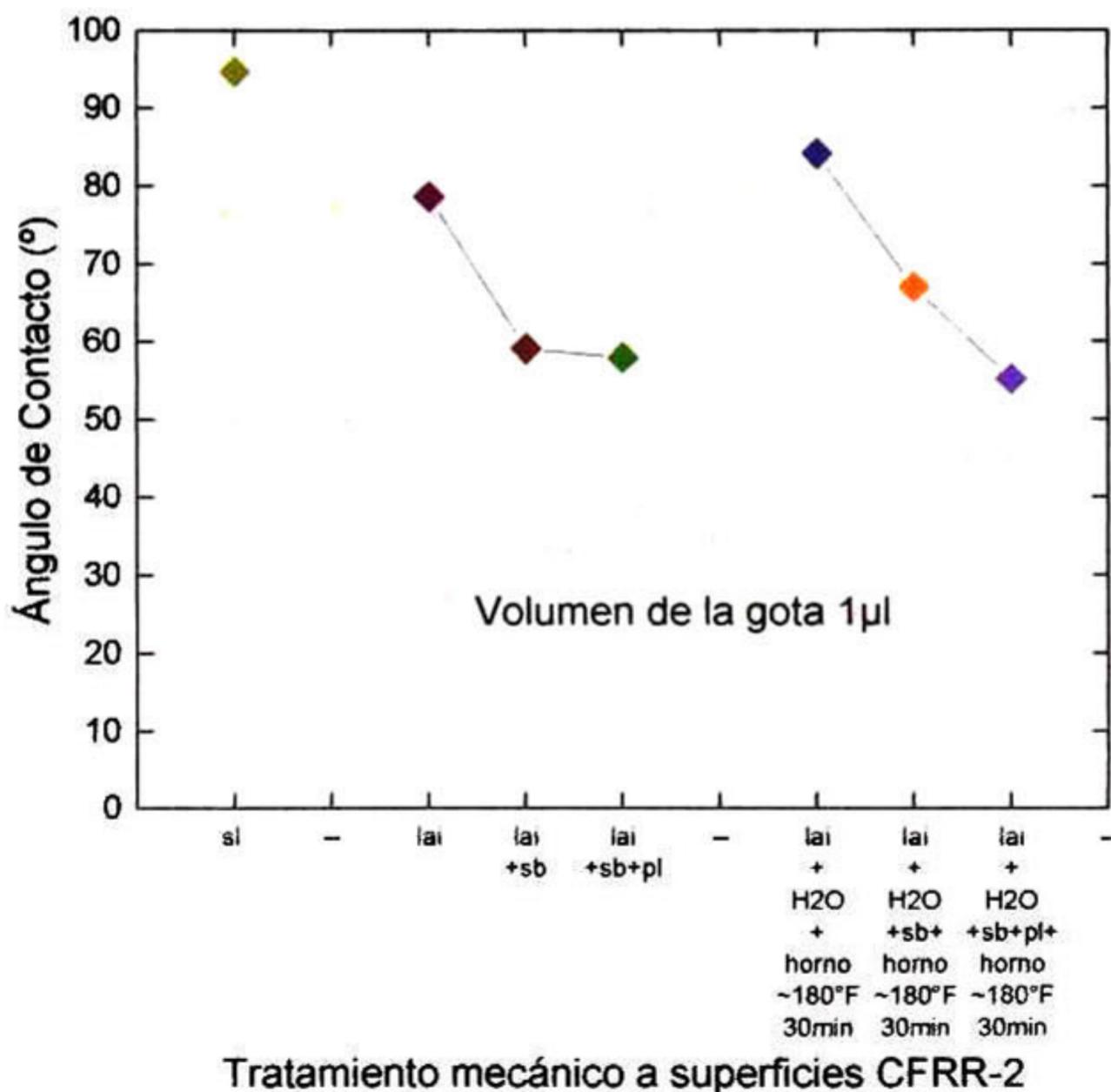
Se aplica luz ultravioleta de 16 W en superficies del CFRR-2 para muestras sin limpiar y limpiadas en baño ultrasónico. Los resultados del comportamiento hidrófilo se comparan en la gráfica 8 para tiempos de exposición de 15, 30 y 60 min. En general se ve una notable mejora en el carácter hidrófilo de 20 unidades en el ángulo de contacto en comparación con la muestra de referencia.



Gráfica 8 Grado (°) de mojabilidad de las gotas de agua de 1 µl sobre superficies CFRR-2, en muestras limpiadas en baño ultrasónico y tratadas físicamente con luz ultravioleta de 16 W durante 15, 30 y 60 minutos.

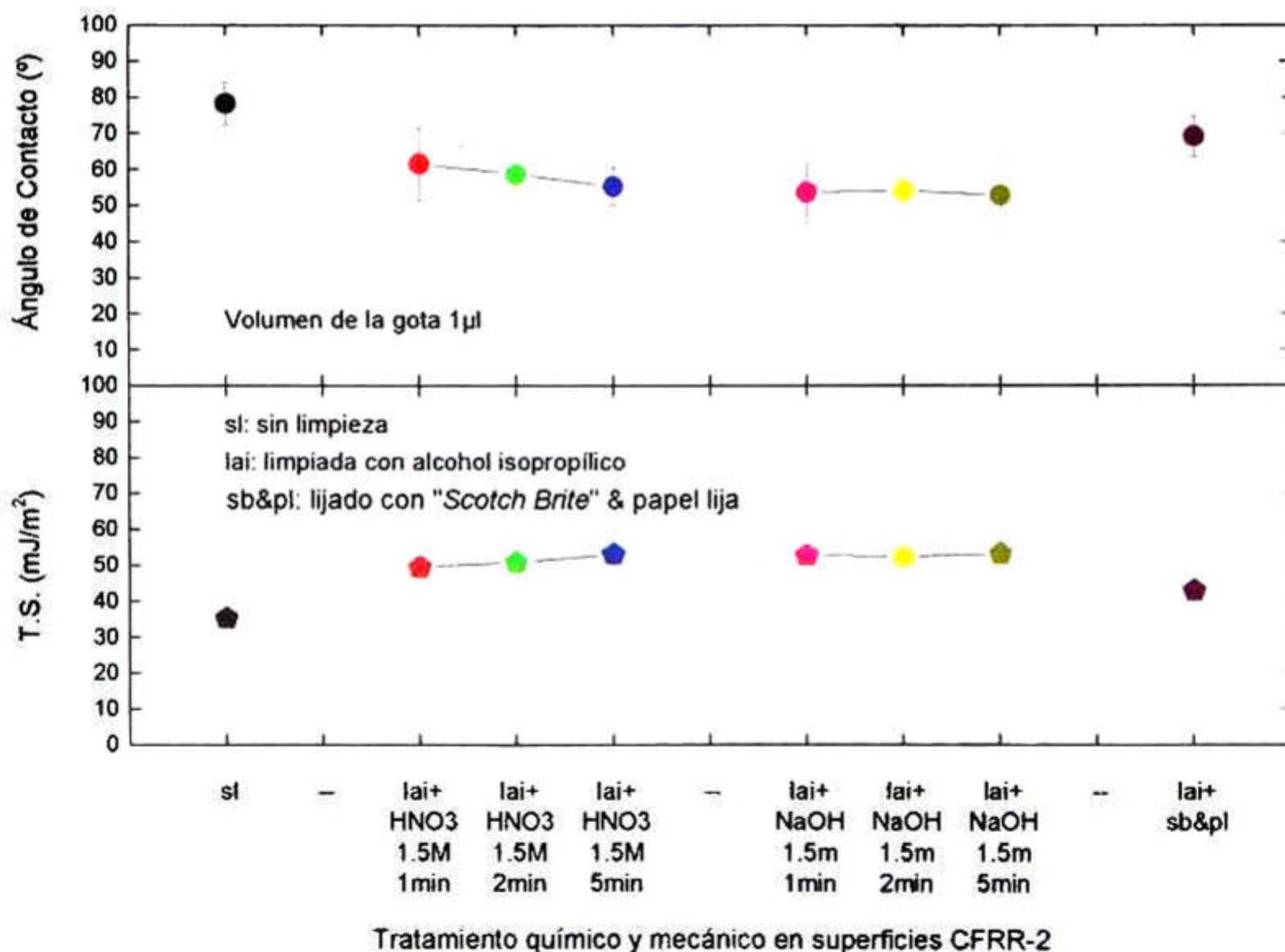
Las superficies de CFRR-2 tratadas con abrasión manual, primero son limpiadas con paño húmedo de alcohol isopropílico y con un paño seco a fin de quitar residuos y evitar la evaporación del solvente hasta secarse [8]. Después de la limpieza, las muestras son lijadas con fibra "Scotch Brite®" seguido de

papel lija No 180, el proceso de limpieza para los residuos del lijado es el antes descrito, y se procede a cuantificar la mejora en el carácter hidrófilo de la superficie por ángulo de contacto. Para un segundo juego de muestras, fueron limpiadas con alcohol isopropílico y con agua desionizada, por tal que fueron puestas en horno a ~180°F (80°C) durante 30 min para cuantificar la energía libre de humedad. Los resultados de la gráfica 9, indican que en muestras secas en horno, el ángulo de contacto es menor con respecto a la de referencia en 15 unidades y las que no fueron secadas en horno la diferencia en mojabilidad es apenas de 5 unidades. Concluyendo mayor carácter hidrófilo en muestras secas por horno para antes del proceso de unión adhesiva.



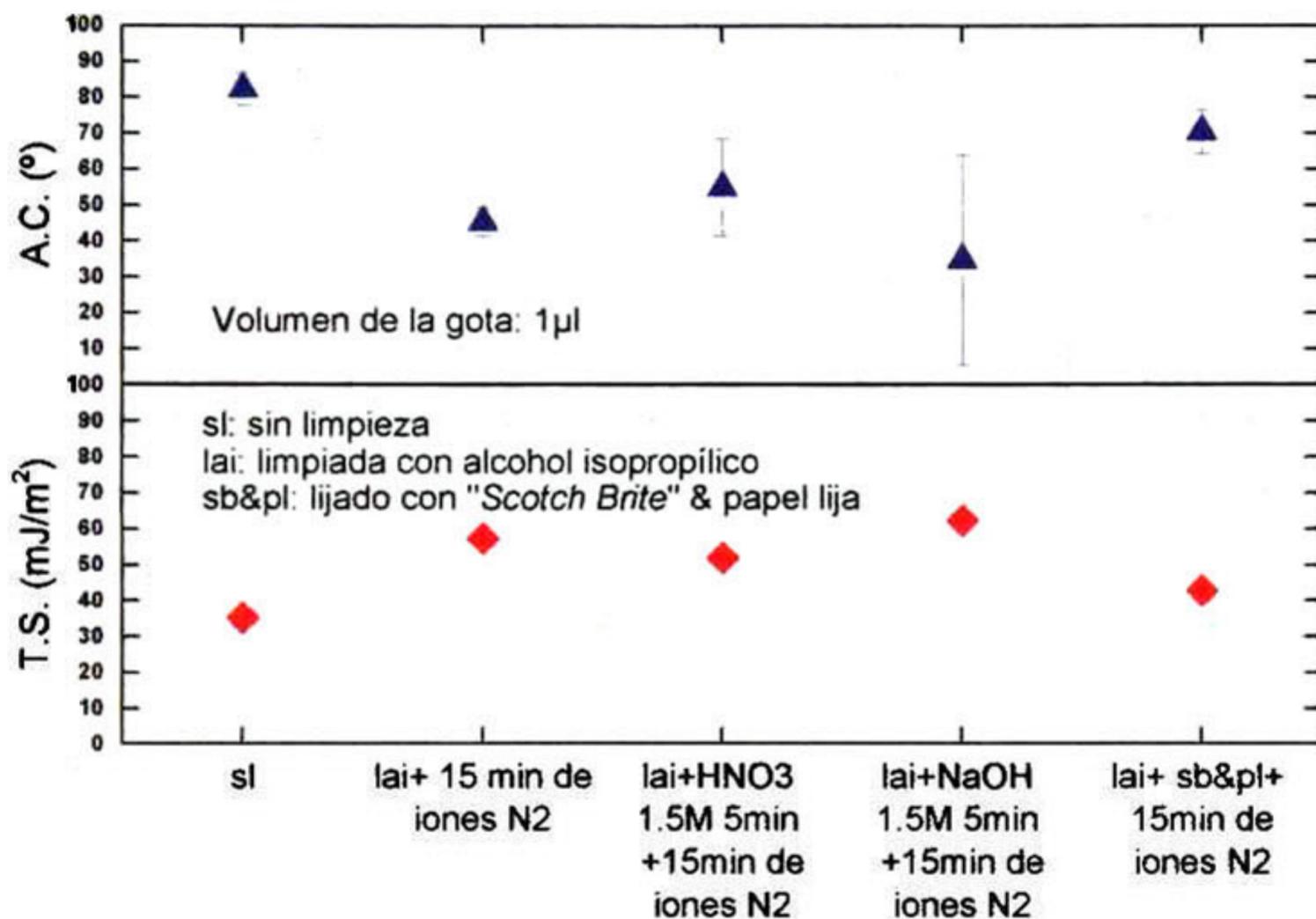
Gráfica 9 Grado (°) de mojabilidad de gotas de agua de 1 µl en CFRR-2 para muestras sin limpieza, y limpiadas con alcohol isopropílico + lijado con "Scotch Brite®" & papel lija no. 180, y otras además secadas en horno a 80°C durante 30 minutos.

Los mejores resultados para tratamiento superficial en el comportamiento hidrófilo fueron los siguientes: limpiadas en baño ultrasónico de alcohol isopropílico y agua desionizada, HNO₃ a 1.5 M (5 min), NaOH a 1.5 M (5 min) y lijado. Mismos que ahora son corroborados usando el goniómetro de la UNAM. En la gráfica 10 se muestra la mojabilidad de muestras que fueron limpiadas solo con alcohol isopropílico y tratadas con las soluciones seleccionadas a la misma molaridad, pero inmersas a diferentes tiempos (1, 2 y 5 min). El grado en que el agua moja a una superficie según 4 imágenes captadas de 4 gotas para cada tratamiento con el microscopio estereográfico, y las obtenidas usando un goniómetro de la UNAM, es muy similar.



Gráfica 10 Cuantificación de la energía libre de superficies de CFRR-2 limpiadas con alcohol isopropílico, en muestras tratadas químicamente con HNO₃ y NaOH a 1.5 M durante 1, 2 & 5 min y en muestras con abrasión mecánica con "Scotch Brite®" & papel lija.

Los tratamientos anteriores ahora son complementados con tratamiento físico de haz de iones N_2 en un tiempo de exposición de 15 min. Los resultados de 4 gotas por cada tratamiento se muestran en la gráfica 11. En el tratamiento de HNO_3 a 1.5 M (5 min) + bombardeo de iones N_2 sobre la superficie del compuesto, presenta menor ángulo de contacto con respecto a la de referencia, a la tratada con NaOH y las que fueron lijadas.



Tratamiento químico, físico y mecánico en superficies CFRR-2

Gráfica 11 Energía libre en mJ/m^2 para muestras limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas con HNO_3 y NaOH a 1.5 M durante 5 min respectivamente y para las que fueron tratadas de manera física con N_2 durante 15 min.

4.2.2 Estudio de la morfología

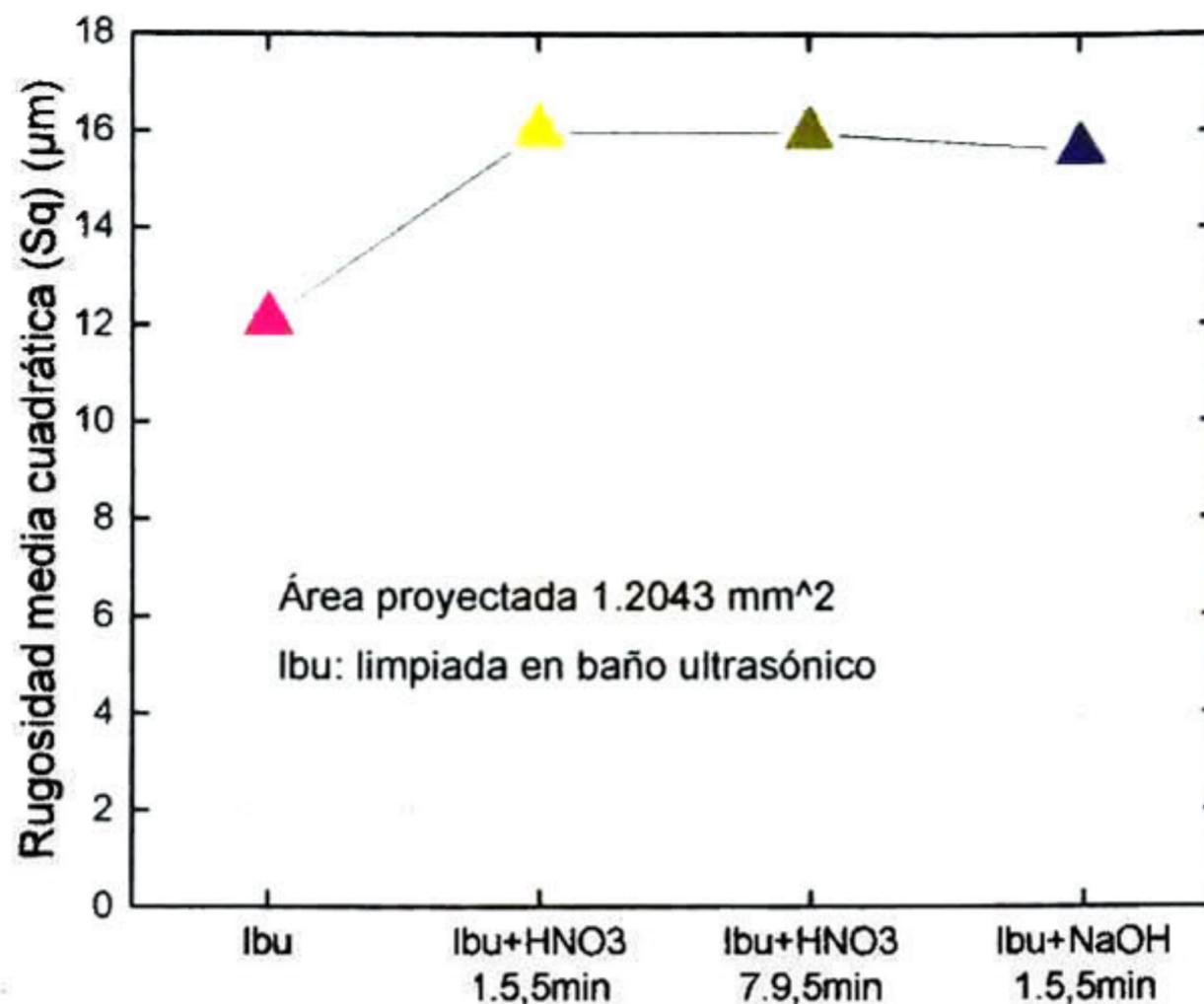
4.2.2.1 Interferometría

La rugosidad media cuadrática (R_q, S_q), es obtenida por interferometría y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), aportando datos de la distribución de rugosidad de la superficie CFRR-2, la cual tiene una implicación en el mecanismo de adhesión mecánica [2]. En la etapa 1 y 2 del presente trabajo, se obtuvieron mejoras en el carácter hidrófilo, en muestras que fueron limpiadas en baño ultrasónico y tratadas por inmersión química durante 5 min con HNO_3 a 1.5 & 7.9 M, y NaOH a 1.5 M. La tabla 8 muestra las topografías del material CFRR-1 Y 2, de un área proyectada de 1 mm^2 , para las muestras de referencia y las tratadas. Los datos fueron obtenidos con el interferómetro ContourGT (Bruker) y procesados con el software Gwyddion. La mayor rugosidad de este conjunto de muestras es lograda en la superficie del material compuesto tratada con HNO_3 a 1.5 M por 5 min, por tal que exista una relación directa entre la rugosidad y la energía libre en la superficie obtenida por ángulo de contacto, conforme a los resultados de las gráficas 3, y 5, el aumento logrado en energía libre es seguida por tratamientos de inmersión química durante 5 min con HNO_3 a 7.9 M y NaOH a 1.5 M.

La rugosidad S_q de muestras que fueron limpiadas en baño ultrasónico y tratadas por inmersión química durante 5 min con HNO_3 a 1.5 & 7.9 M, y NaOH a 1.5 M, se ven en la gráfica 12. En muestras inmersas en HNO_3 a 1.5 M durante 5 min mostraron ligeramente mayor rugosidad que las tratadas a una concentración molar de 7.9.

Tabla 8 Topografías (2 & 3D) y datos de rugosidad media cuadrática (S_q) obtenidos por interferometría (5X), de muestras CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico además de haber sido tratadas por inmersión química durante 5 min en HNO_3 a 1.5 & 7.9 M, y en NaOH a 1.5 M.

Topografía 2D	Topografía 3D	S_q (μm) a. s.: Área de superficie a. p.: Área proyectada
limpieza en baño ultrasónico (lbu)		
		$S_q: 12.11 \mu m$ $a. s.: 4.6 mm^2$ $a. p.: 1.2 mm^2$
limpieza en baño ultrasónico + HNO_3 1.5 M 5 min (lbu+ HNO_3 1.5 M 5 min)		
		$S_q : 16 \mu m$ $\text{Á. s.} : 5.5 mm^2$ $\text{Á. p.} : 1.2 mm^2$
limpieza en baño ultrasónico + HNO_3 7.9 M 5 min (lbu+ HNO_3 1.5 M 5 min)		
		$S_q: 15.95 \mu m$ $\text{Á. s.} : 5.9 mm^2$ $\text{Á. p.} : 1.2 mm^2$
limpieza en baño ultrasónico + NaOH 1.5 M 5 min (lbu+NaOH 1.5 M 5 min)		
		$S_q : 15.62 \mu m$ $\text{Á. s.} : 5.4 mm^2$ $\text{Á. p.} : 1.2 mm^2$



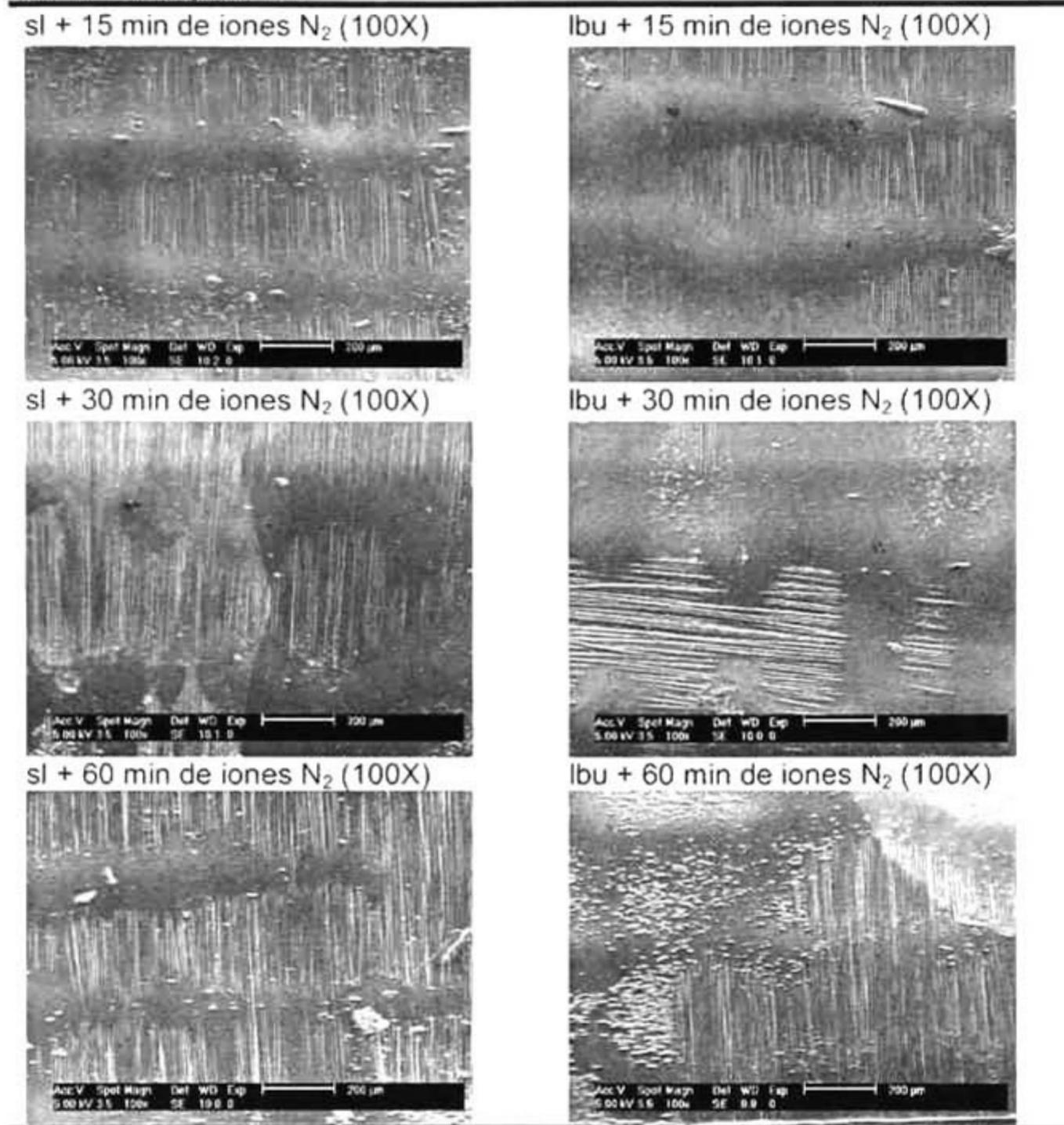
Tratamiento químico en superficies CFRR-2

Gráfica 12 Rugosidad S_q por interferometría de superficies CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico y tratadas por inmersión química durante 5 min en HNO_3 a 1.5 & 7.9 M y NaOH a 1.5 M

4.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la tabla 9 se muestran las micrografías obtenidas por SEM, correspondientes a la gráfica 7 para muestras sin limpieza y limpiadas en baño ultrasónico en combinación con tratamiento físico de iones N_2 durante 15, 30 y 60 min. Las que fueron limpiadas en baño ultrasónico no muestran tantas impurezas como en las de sin limpieza. La resina que cubre a las fibras de carbono, va teniendo menos área conforme se aumenta el tratamiento con haz de iones nitrógeno.

Tabla 9 Micrografías de SEM para muestras CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico (derecha) y muestras sin limpieza (izquierda), ambos en combinación con tratamiento físico de iones N_2 en tiempos de 15, 30 y 60 min.



Los mejores comportamientos hidrófilos obtenidos de las gráficas 3 y 5, son comparados en sus topografías por SEM en la tabla 10, en 3 conjuntos de muestras como sigue: columna a) Sin limpieza, limpiadas en baño ultrasónico con tratamiento en HNO_3 a 1.5 M, $NaOH$ 1.5 M y abrasión manual con "Scotch Brite®" & papel lija; columna b) limpiadas con alcohol isopropílico con tratamiento en HNO_3 a 1.5 M, $NaOH$ 1.5 M y abrasión manual con "Scotch Brite®" & papel lija; Columna c) limpiadas en baño ultrasónico con tratamiento en HNO_3 a 1.5 M, $NaOH$ 1.5 M y abrasión manual con "Scotch Brite®" & papel

lija en combinación con tratamiento físico de iones N_2 durante 15 min. En micrografías de muestras sin limpiar se observan impurezas que disminuyen en las que son limpiadas en baño ultrasónico y con alcohol isopropílico. Es de notar que en la muestra tal como es recibida se observan las fibras de carbono inmersas en resina epóxica, producto de su manufacturación. Las superficies tratadas con HNO_3 están limpias. En muestras tratadas con $NaOH$, se observa que la morfología de picaduras está controlada por la intensidad del ataque ya que $NaOH$ produce corrosión en la superficie [10]. En la superficie tratada con abrasión manual, se observan marcas propias del lijado. En cualquiera de las muestras tratadas con iones N_2 , se puede ver que la resina epóxica está en menor área, y las fibras de carbono se observan cada vez más definidas.

4.2.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Debido al previo estudio, se obtienen resultados de alta mojabilidad en superficies de CFRR-2 para las muestras que fueron limpiadas en baño ultrasónico y tratadas por inmersión química durante 5 min con HNO_3 a 1.5 & 7.9 M, y $NaOH$ a 1.5 M. Los datos topográficos fueron obtenidos por AFM a temperatura ambiente, operando en modo *tapping*. Se obtienen valores de rugosidad media cuadrática (Sq) de un área proyectada de $5 \mu m^2$. Se usó procedimiento de plano-ajuste [39], con el software Gwyddion®. La tabla 11 es una comparativa de la rugosidad en el material al ser tratado con el ácido y base antes citado. La mayor rugosidad de éste conjunto de muestras fue lograda en la superficie compuesta tratada con HNO_3 a 1.5 M, dicha rugosidad muestra relación directa en la mejora de energía libre, que fue cuantificada por la técnica de ángulo de contacto, mostrada en las gráficas 5 y 6. La mejora en energía relacionada a mayor rugosidad en la superficie es seguida por 5 min de inmersión química en HNO_3 a 7.9 M y $NaOH$ a 1.5 M.

Tabla 10 Micrografías de SEM de superficies CFRR-2, comparadas en tres columnas: a) de referencia, limpiadas en baño ultrasónico, b) limpiadas con alcohol isopropílico c) limpiadas con alcohol isopropílico & bombardeo de iones N₂. Todos los conjuntos de muestras fueron tratadas con HNO₃, NaOH y abrasión manual con papel lija, respectivamente.

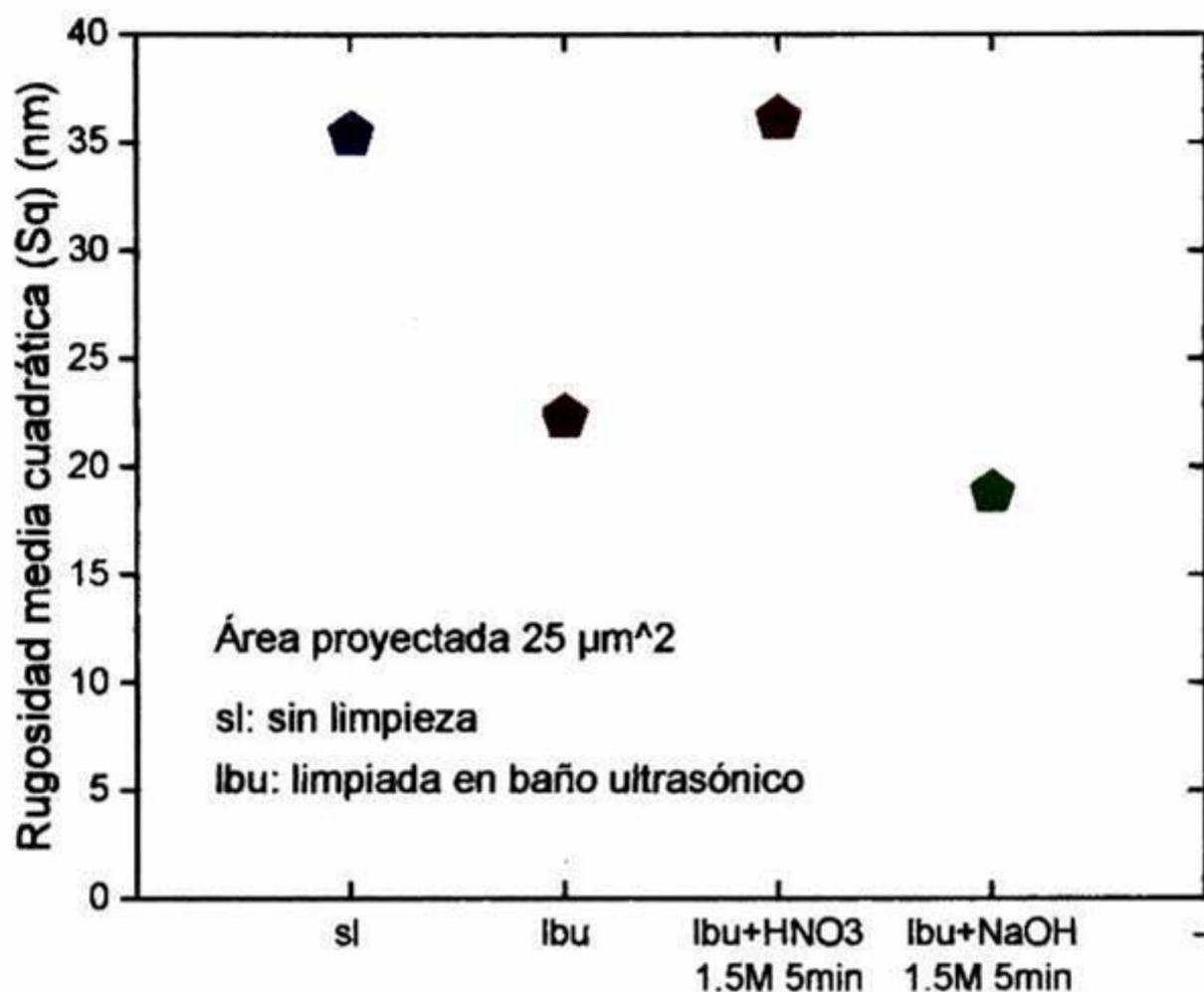
Columna a)	Columna b)	Columna c)
sl (100X)		
ibu (100X)	lai (100X)	lai + iones N ₂ (100X)
ibu + HNO ₃ 1.5M 5min (100X)	lai + HNO ₃ 1.5M 5min (100X)	lai+HNO ₃ 1.5M 5min+iones N ₂ (100X)
ibu+NaOH 1.5M 5 min (100X)	lai + NaOH 1.5M 5min (100X)	lai+NaOH 1.5M 5min+iones N ₂ (100X)
	lai + l (100X)	lai + l + iones N ₂ (100X)

Tabla 11 Micrografías de AFM de superficies CFRR-2 sin limpieza; limpiadas en baño ultrasónico con inmersión química en HNO₃ a 1.5 M por 5 min y en NaOH a 1.5 M por 5 min. Datos de rugosidad media cuadrática (Sq) en nm de un área proyectada de 25.0 μm².

Topografía 2D	Topografía 3D	Sq (μm)	
		a. s.: Área de superficie a. p.: Área proyectada	
sin limpieza (sl)			Sq: 35.4 nm a. s.: 44.99 μm ² a. p.: 25.0 μm ²
limpiada en baño ultrasónico (lbu)			Sq: 22.3 nm a. s.: 25.36 μm ² a. p.: 25.0 μm ²
limpiada en baño ultrasónico + HNO ₃ a 1.5 M por 5 min (lbu+HNO ₃ 1.5M 5min)			Sq: 36 nm a. s.: 33.93 μm ² a. p.: 25.0 μm ²
limpiada en baño ultrasónico + NaOH a 1.5 M por 5 min (lbu+NaOH 1.5M 5 min)			Sq: 18.8 nm a. s.: 25.49 μm ² a. p.: 25.0 μm ²

Rugosidad (Sq) por AFM en superficies de CFRR-2, se estudian en la gráfica 13, para muestras sin limpieza y limpiadas en baño ultrasónico, además de ser tratadas con HNO₃ y NaOH a 1.5 M e inmersas durante 5 min. En los compuestos tratados con HNO₃ a 1.5 M durante 5 min, existe mayor rugosidad

en un área proyectada de $25 \mu\text{m}^2$, seguida de la que fue solo limpiada en baño ultrasónico y finalmente la que es tratada con NaOH 1.5 M por 5 min.



Tratamientos químicos en superficies CFRR-2

Gráfica 13 Rugosidad media cuadrática (S_q) por AFM en superficies CFRR-2 limpiadas en baño ultrasónico, tratadas químicamente con HNO_3 y NaOH a 1.5M durante 5min

4.3 Estudio preliminar Etapa 3 con CFRR-3 de Tejido Unidireccional

4.3.1 Mojabilidad por ángulo de contacto usando goniómetro del CINVESTAV-Qro y software SE2500

En el estudio preliminar, los resultados se cuantificaron usando la técnica de ángulo de contacto, las fotografías se obtuvieron con el microscopio estereográfico y fueron procesadas en software ImageJ, en esta 3^{ra} etapa se usa el goniómetro instalado en los laboratorios de CINVESTAV-Qro, correspondiente a la imagen 15, el ejercicio se realiza a temperatura ambiente $\sim 25^{\circ}\text{C}$, el volumen de la gota utilizada por motivos comparativos a las etapas anteriores es de $1\ \mu\text{l}$, depositadas con una jeringa de acción automática. Ahora el software utilizado para el cálculo del ángulo de contacto, es el SE2500 que viene integrado en el equipo. Las imágenes son obtenidas a los 75 s a partir de que la gota se pone sobre la muestra, y que los movimientos internos de la misma han cesado.

Se inicia el estudio de esta etapa con la cuantificación de la energía libre en muestras CFRR-3 de dimensiones $0.125 \times 1.5 \times 4\ \text{in}$. 10 gotas de $5\ \mu\text{l}$ fueron colocadas a lo largo de muestras tratadas química y mecánicamente como se observa en la imagen 17. El análisis estadístico de la gráfica 14 muestra una considerable mejora en el carácter hidrófilo en la muestra que fue lijada, seguida de *peel ply*, NaOH, solo limpiada con alcohol isopropílico y HNO_3 .

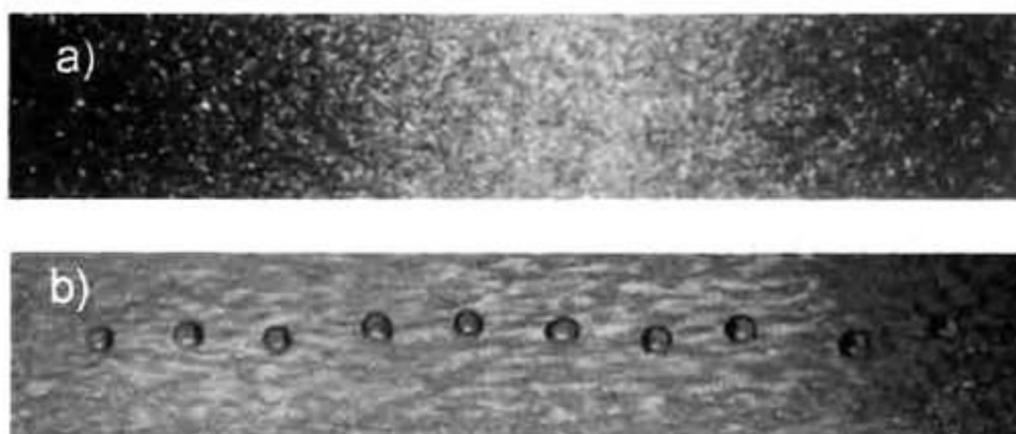
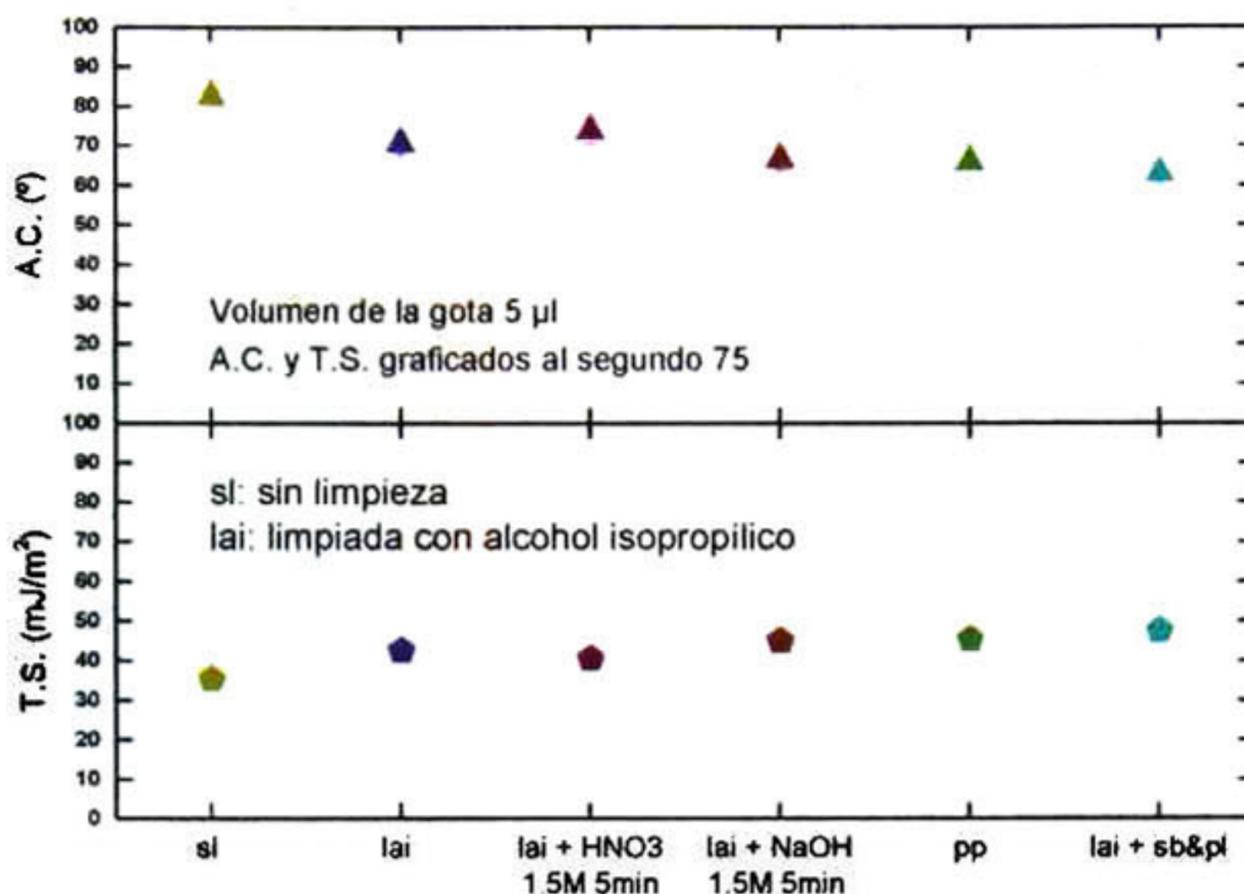


Imagen 17 Superficie del CFRR-3 a) sin lijado y b) con tratamiento de abrasión manual.



Tratamiento químico y mecánico a superficies CFRR-3 en cuarto limpio.

Gráfica 14 Energía libre en superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropilico. El tratamiento químico fue en inmersión de HNO₃ & NaOH a 1.5 M durante 5 min, el mecánico en muestras de *peel ply* y abrasión manual con "*Scotch Brite®*" & papel lija.

La modificación de las superficies de muestras CFRR-3 de 1 in² tratadas química y mecánicamente son caracterizadas mediante la técnica de ángulo de contacto, con el método de gota sésil estático en condiciones atmosféricas, dentro y fuera de una cámara que mantiene las condiciones termodinámicamente estables, en escenarios de ensamble y cuarto limpio. Un máximo de 293,000 partículas mayores a 5 µm³, son las adecuadas para asegurar un óptimo proceso de unión adhesiva, dichas cantidades no fueron alcanzadas en escenarios de ensamble y de cuarto limpio, un detector de partículas portátiles muestra los resultados en la imagen 19. 5 gotas de agua de 5 µl fueron depositadas en la superficie de 2 materiales compuestos como se muestra en la imagen 18. El comportamiento estadístico del ángulo que forma la gota en la superficie del compuesto en los primeros 75 segundos para cada

tratamiento es visto en la gráfica 15 puede observarse que a partir del segundo 45 los movimientos de la gota se comienzan a estabilizar.

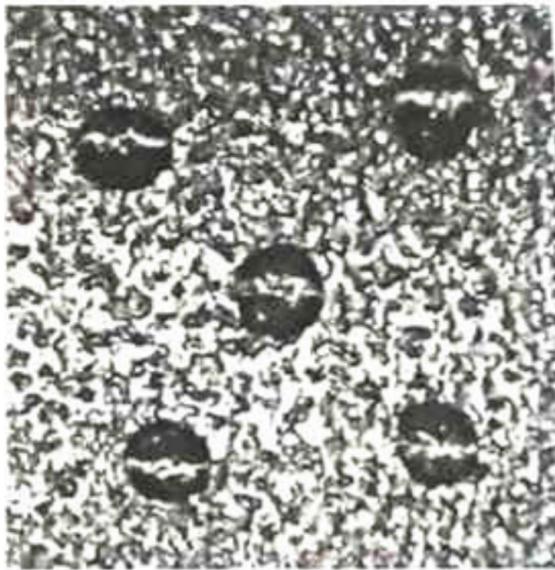


Imagen 18 CFRR-3 de 1in^2

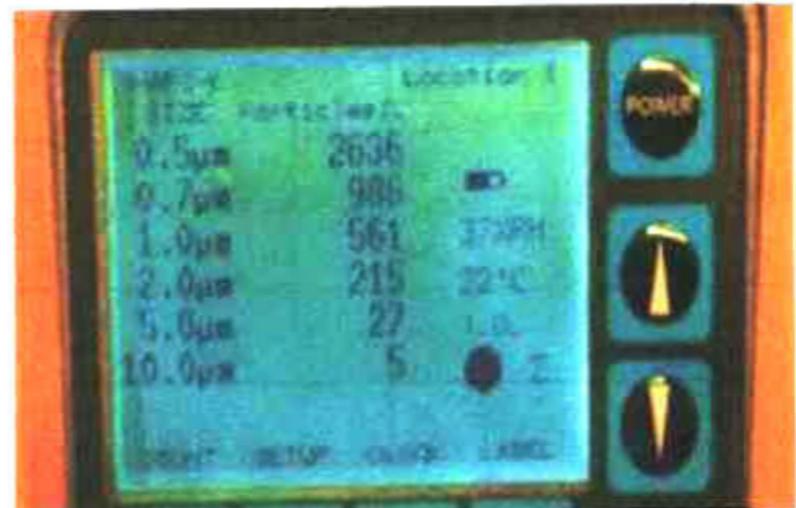
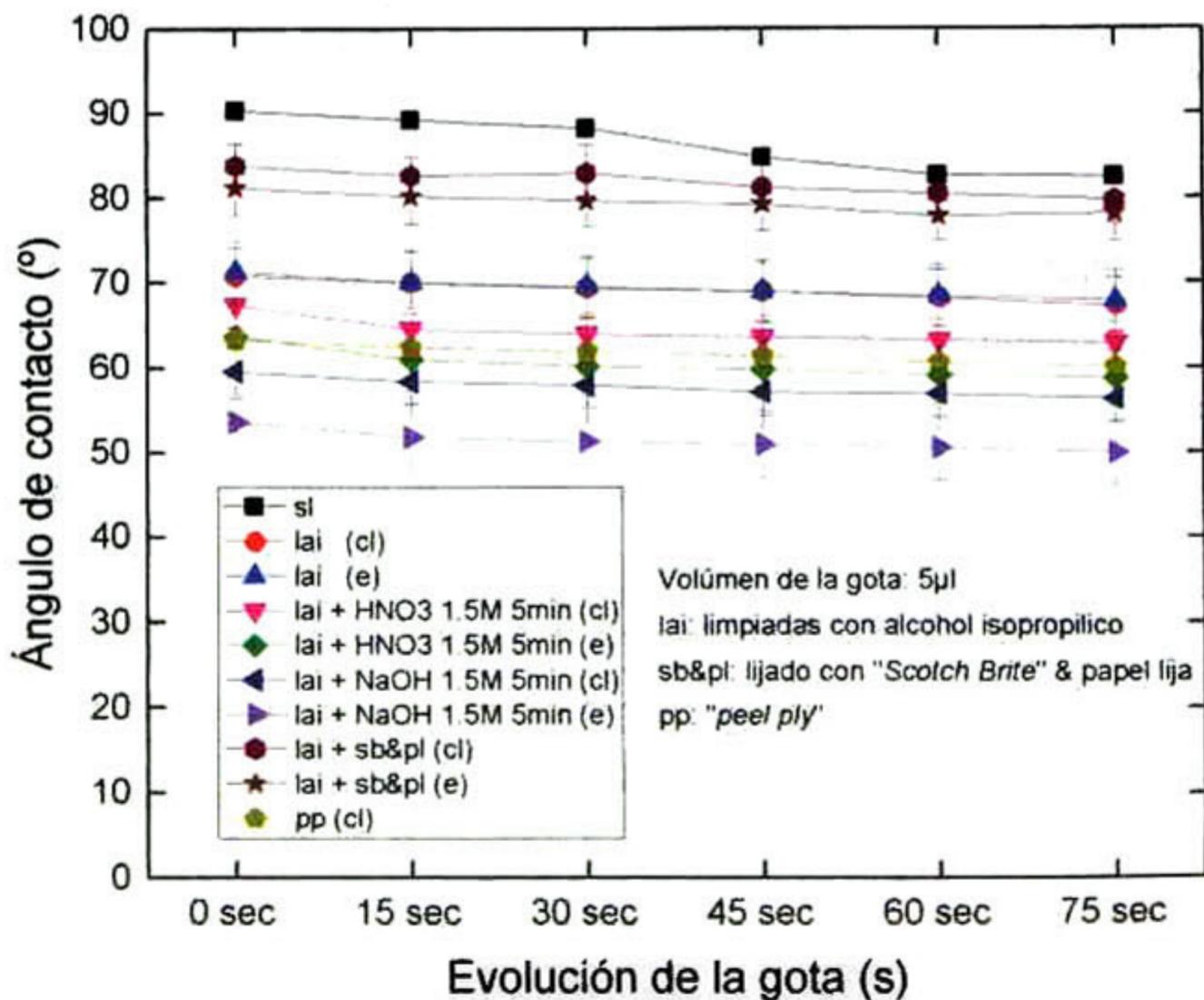
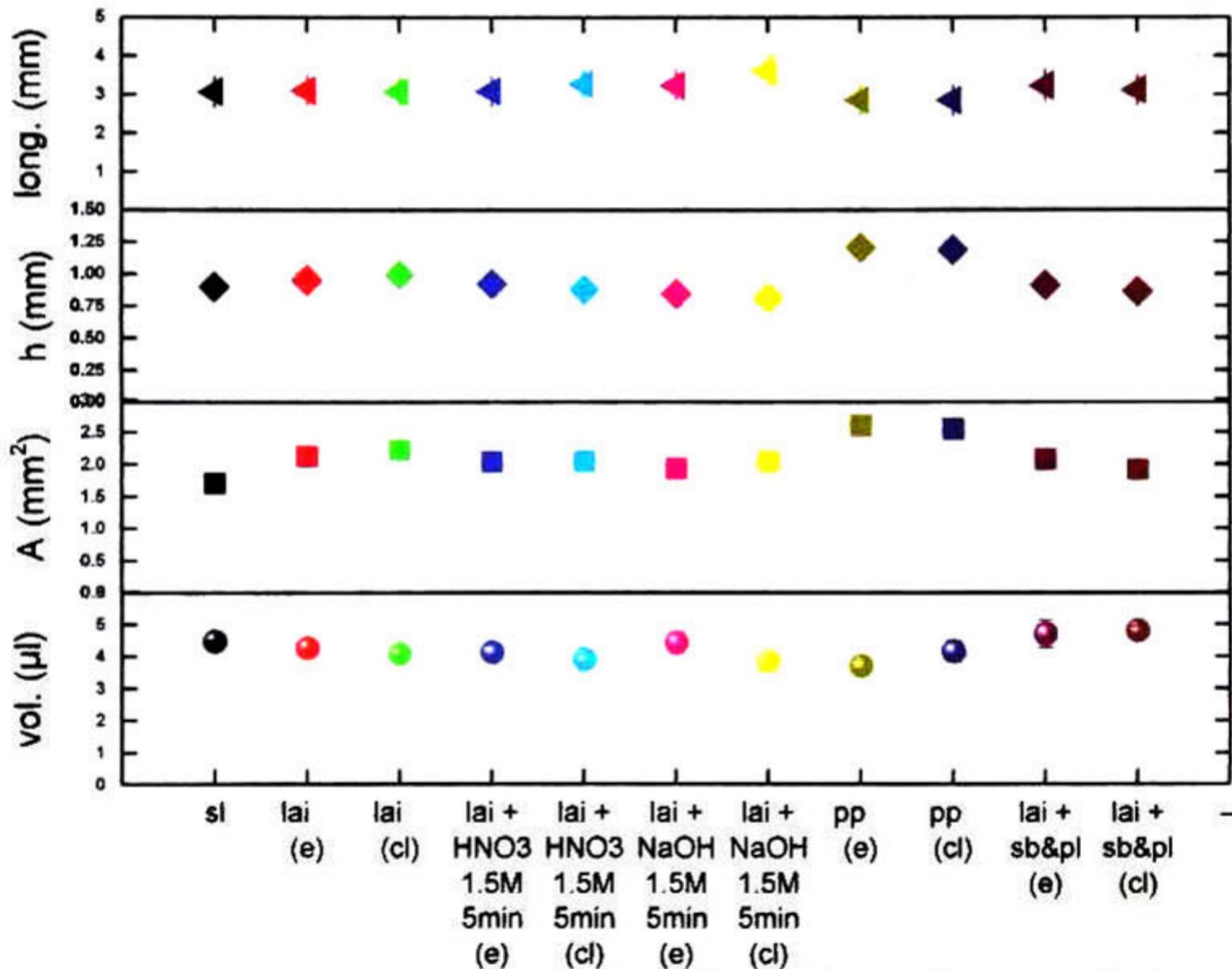


Imagen 19 Detector de partículas portable



Gráfica 15 Comportamiento de las gotas de agua de $5\ \mu\text{l}$ para los primeros 75 s sobre CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO_3 y NaOH a 1.5 M por 5 min, tratadas mecánicamente con *peel ply* y abrasión manual con "Scotch Brite®" & papel lija.

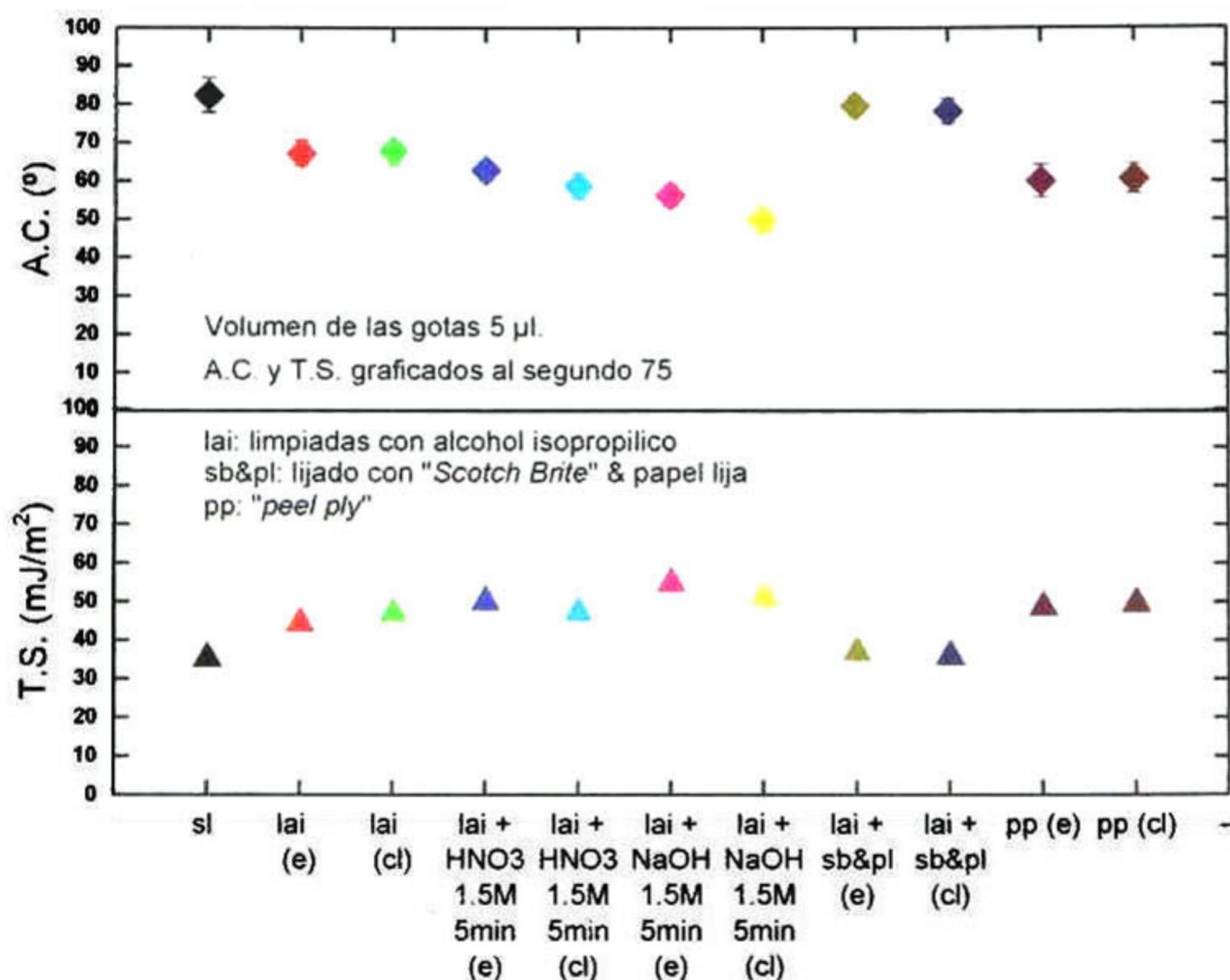
En la gráfica 15 se observó que a partir del segundo 45 las gotas, comienzan a cesar en su movimientos, por tanto se ha considerado tomar cada una de las imágenes al segundo 75 para graficar la longitud (mm), altura (mm), área (mm²) y volumen (μl) de las gotas. En la gráfica 16 se ve un bajo volumen de la gota, para muestras de *peel ply*, en comparación con los demás tratamientos. Consecuencia de que la muestra presenta mayor área y por tanto el volumen de la gota se distribuye mejor. El comportamiento mencionado es seguido en muestras tratadas con NaOH y HNO₃. No se observan cambios notables entre escenarios de ensamble y cuarto limpio.



Tratamiento químico y mecánico a CFRR-3. Cuarto limpio (cl), ensamblaje (e).

Gráfica 16 Características de las gotas de agua de 5 μl graficadas al segundo 75 sobre muestras CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO₃, NaOH a 1.5 M durante 5 min, de manera mecánica con *peel ply* y abrasión manual con "Scotch Brite®" & papel lija.

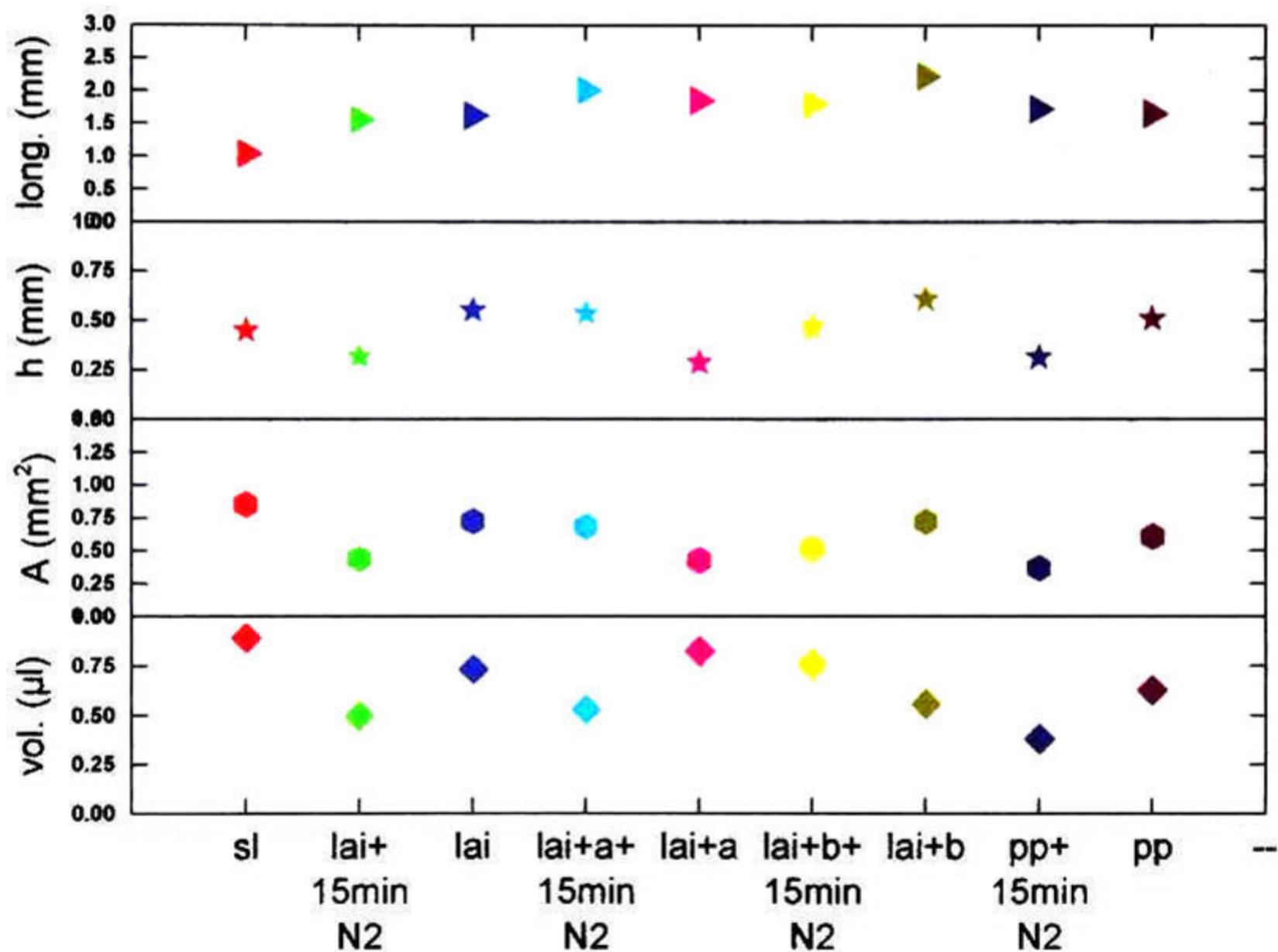
Muestras CFRR-3 son tratadas química y mecánicamente, en escenarios de ensamble y cuarto limpio en laboratorios de CINVESTAV-Unidad Querétaro, con el fin hacer notar variaciones en el comportamiento hidrófilo de las muestras. Los resultados entre un escenario y otro para cada tratamiento presentan ligeras variaciones en el ángulo de contacto. La energía libre cuantificada se representa en la gráfica 17, mayor carácter hidrófilo se logra con muestras tratadas en NaOH, seguido en HNO₃, *peel ply*, limpiadas con alcohol isopropílico y en las lijadas mecánicamente con respecto a la muestra sin tratar.



Tratamiento químico y mecánico a CFRR-3 en cuarto limpio (cl); ensamble (e).

Gráfica 17 Energía superficial en muestras CFRR-3 limpiadas en alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO₃, NaOH a 1.5 M durante 5 min, tratadas mecánicamente con *peel ply* y abrasión manual con "Scotch Brite®" & papel lija. Volumen de la gota 5 µl.

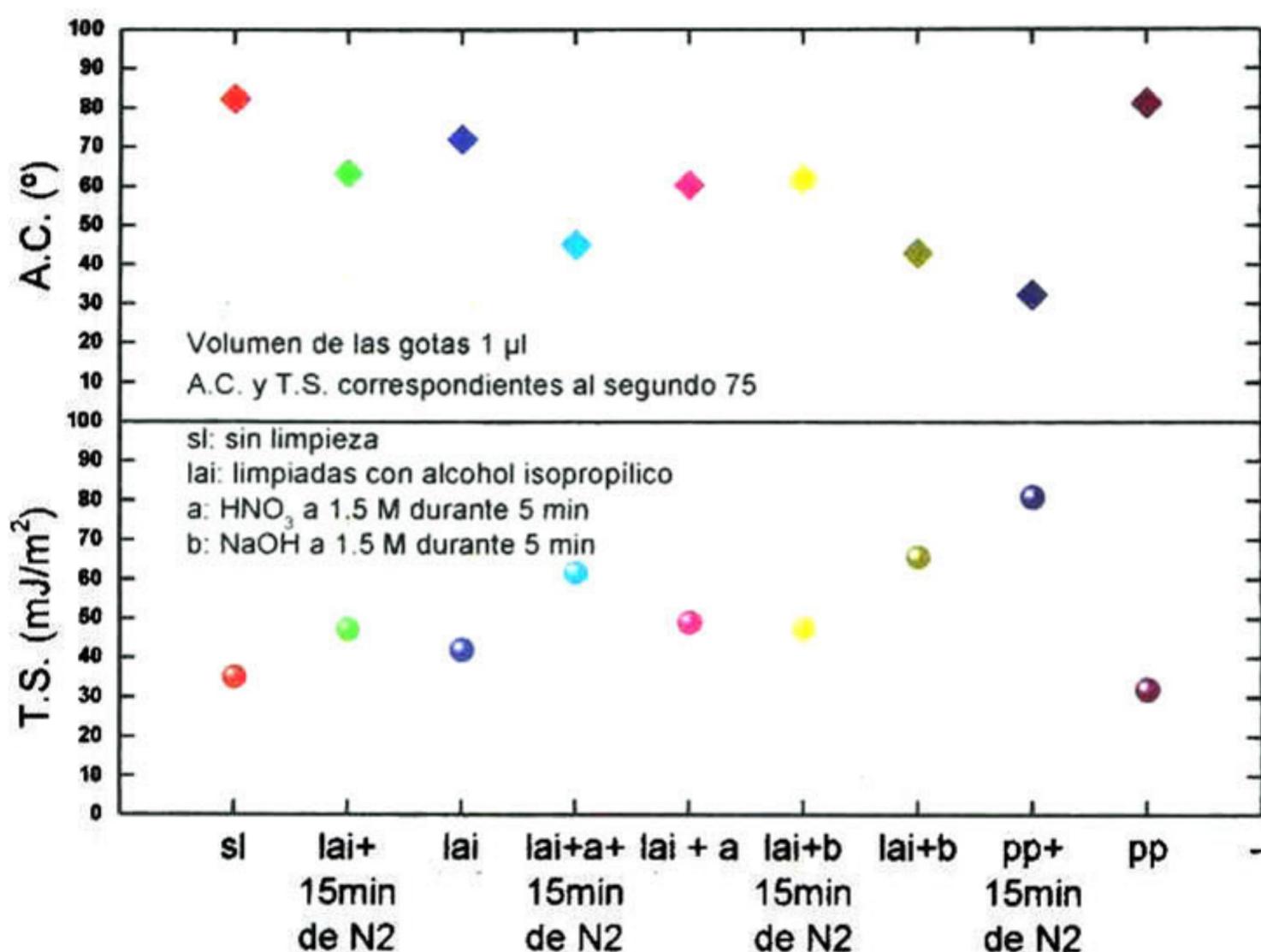
El tratamiento físico con bombardeo de iones N_2 ahora es combinado con los tratamientos de inmersión química que han sido objeto de estudio. En la gráfica 18 se muestra el comportamiento del volumen (μl), área (mm^2), altura (mm) y longitud (mm) de la gota depositada. En general puede observarse que existe un menor volumen en muestras que en su superficie fueron bombardeadas con iones nitrógeno, tendencia que puede atribuirse a mayor rugosidad. La mayor longitud alcanzada por la gota es para piezas tratadas de *peel ply*, HNO_3 , limpiadas en alcohol isopropílico y NaOH.



Tratamiento químico, físico y mecánico en superficies CFRR-3.

Gráfica 18 Volumen, área, altura y longitud de las gotas agua de 1 μl sobre CFRR-3, graficadas al segundo 75, limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas con HNO_3 , NaOH a 1.5 M durante 5 min, tratamiento mecánico con *peel ply*. Y para las muestras tratadas, también en combinación con haces de iones N_2 durante 15 min

Los resultados antes obtenidos tienen relación con los valores en energía libre de la superficie del material. En la gráfica 19 se comparan valores de tensión superficial y ángulo de contacto para muestras tratadas. Mejor comportamiento hidrófilo se obtiene en el material compuesto de NaOH, *peel ply*, HNO₃, limpiadas con alcohol isopropílico y NaOH.

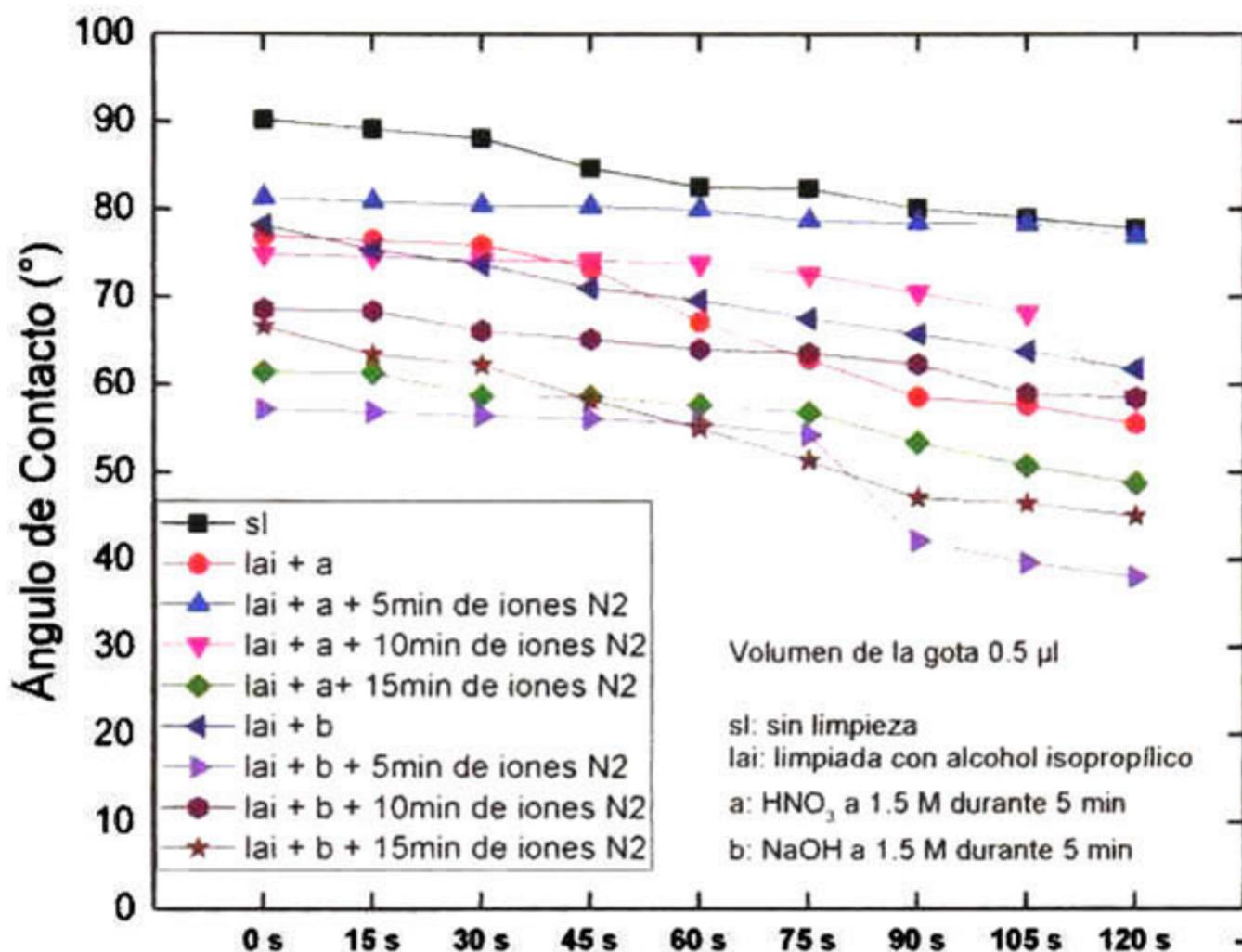


Tratamiento químico, físico y mecánico a superficies CFRR-3.

Gráfica 19 Tensión superficial y ángulo de contacto de gotas agua de 1 µl sobre superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas con HNO₃, NaOH a 1.5 M (5 min), y *peel ply* en combinación con tratamiento físico de iones N₂ durante 15 min

Se varía el tiempo en que se exponen las muestras a tratamiento físico de iones N₂ sobre muestras tratadas con HNO₃ y NaOH. La evolución del ángulo que hace la gota respecto a la superficie dentro de los primeros 120 s es

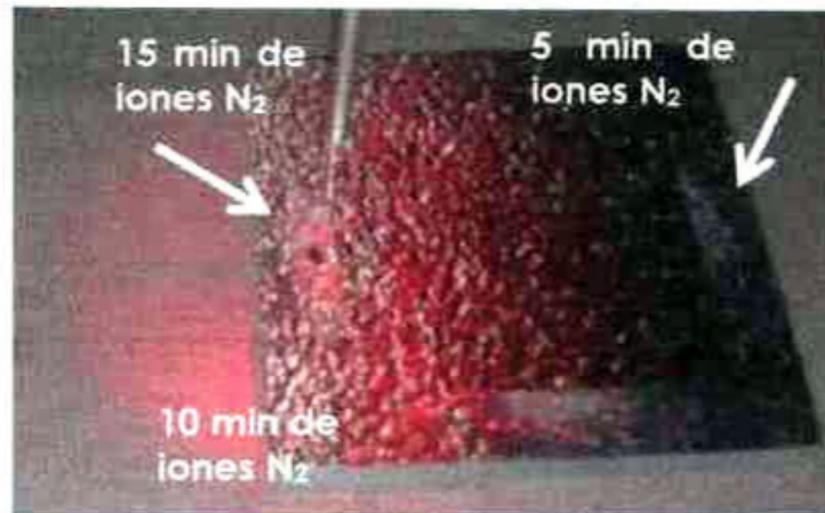
ilustrado en la gráfica 20. A partir del segundo 45 al 75 los movimientos internos de la gota permanecen un tanto constantes, lo contrario sucede del segundo 90 al 120.



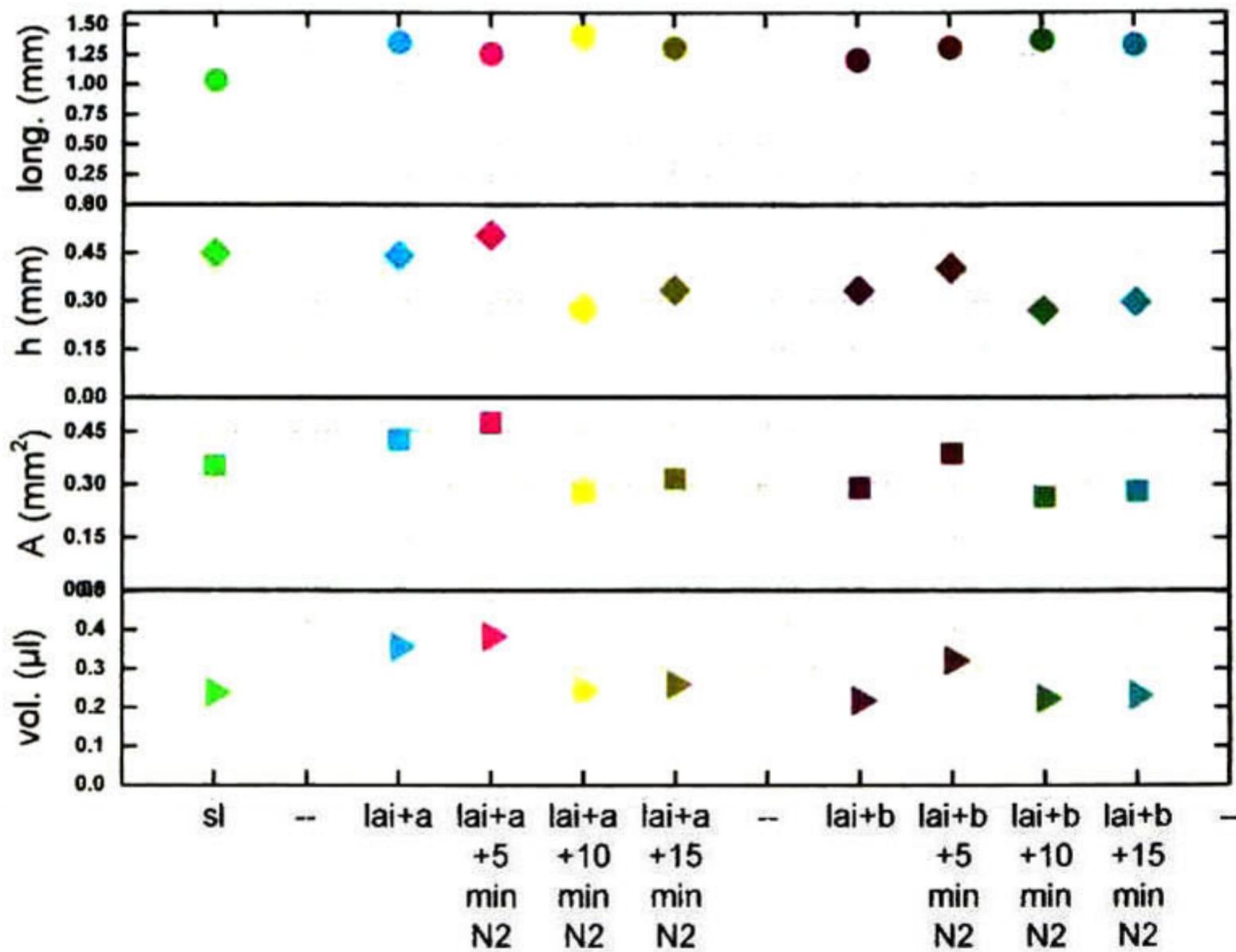
Comportamiento de la gota dentro de los primeros 120 s

Gráfica 20 Comportamiento del ángulo que forman las gotas de agua de 0.5 µl en los primeros 120 s, sobre CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, HNO₃, NaOH a 1.5M (5min) en combinación con tratamiento físico de iones N₂ durante 5, 10 y 15 min.

En general se han obtenido buenos resultados en la mojabilidad del material cuando es tratado con iones N₂ durante 15 min. Es importante realizar un estudio variando los tiempos a 5, 10 y 15 min de tratamiento con iones N₂, la modificación física en la superficie puede verse en la imagen 19. En la gráfica 21 la longitud alcanzada de la gota en superficies tratadas con HNO₃ y NaOH seguidas del bombardeo de iones N₂ es mayor cuando las muestras fueron tratadas en combinación con iones N₂ durante 10 min.



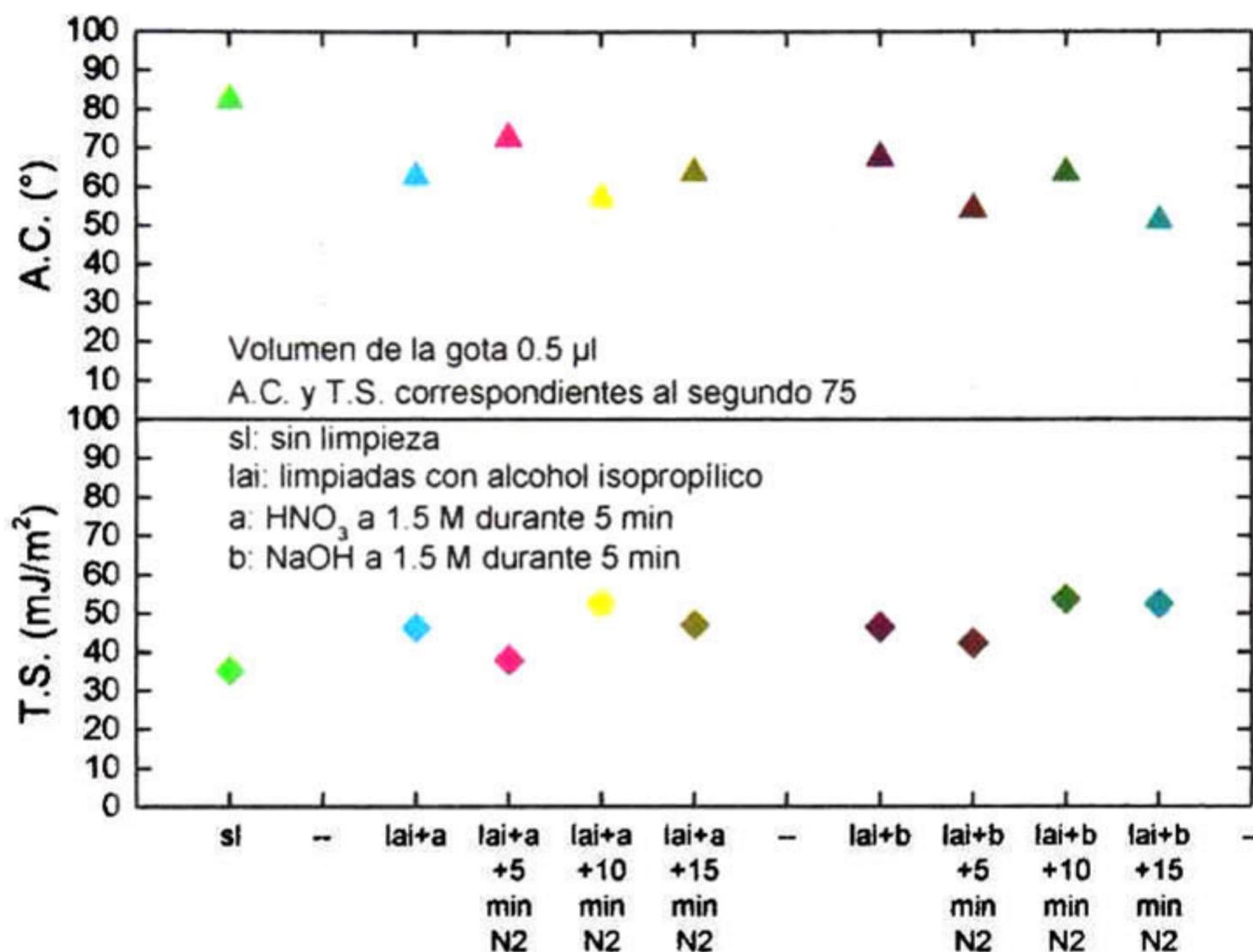
Imágen 20 Tratamiento de 5, 10 y 15 min con iones N_2 en la superficie CFRR-3 tratada con HNO_3 a 1.5 M durante 5 min.



Tratamiento químico y físico a CFRR-3. Volumen de la gota 0.5 μl

Gráfica 21 Volumen, área, altura, longitud de 10 gotas de agua de 0.5 μl depositadas sobre la superficie CFRR-3 correspondientes al segundo 75, para muestras tratadas con el ácido (a): HNO_3 a 1.5 M por 5 min y la base (b): $NaOH$ a 1.5 M por 5 min, en combinación con tratamiento físico de iones N_2 durante 5, 10 y 15 min.

La gráfica 22 refleja de mayor a menor energía superficial para muestras tratadas con HNO_3 y en NaOH en tratamiento combinado con 10, 15 y 5 min de iones N_2 respectivamente.

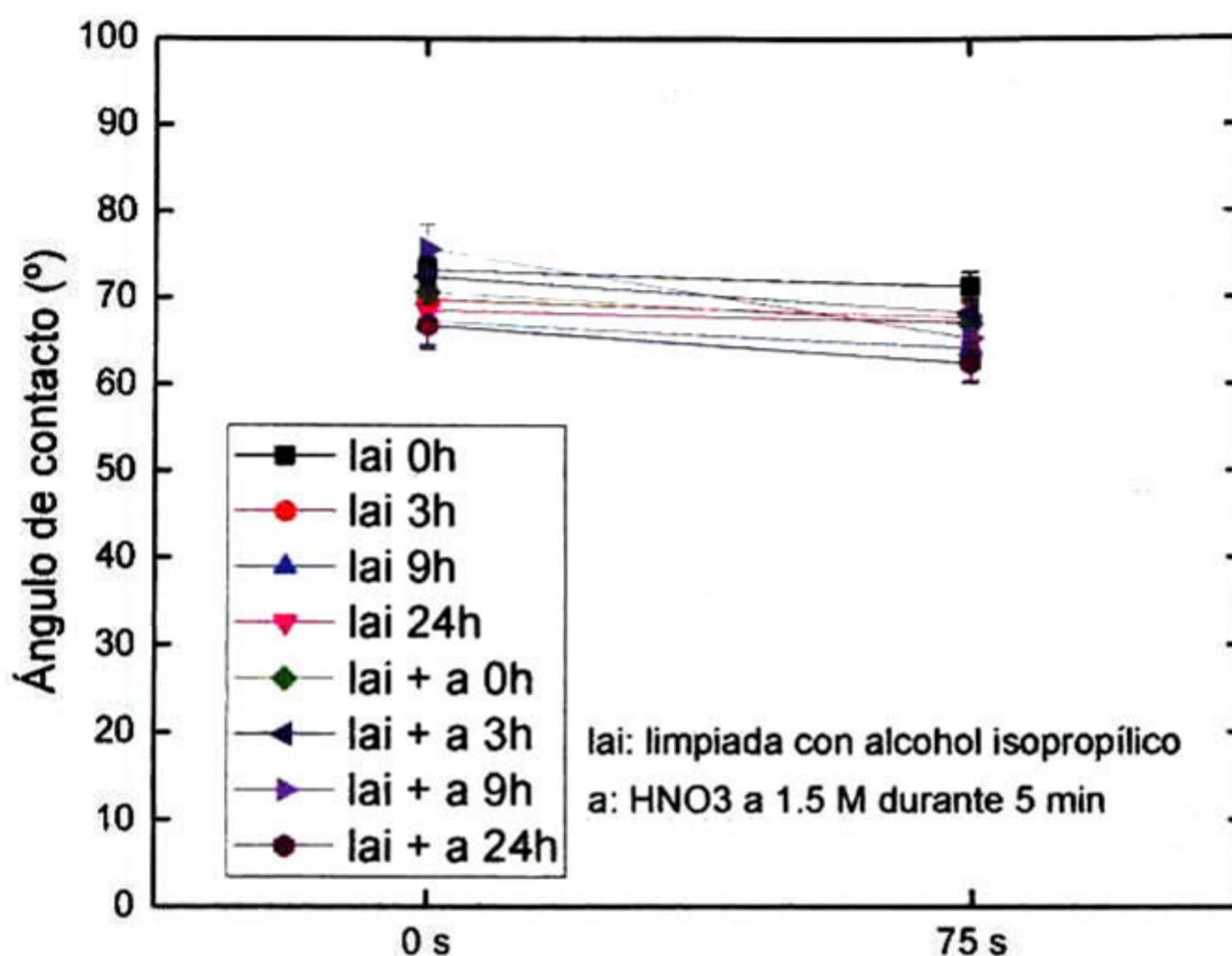


Ataque físico con iones N_2 en superficies CFRR-3 tratadas de manera química

Gráfica 22 Tensión superficial y ángulo de contacto de 10 gotas de agua de 0.5 µl sobre superficies CFRR-3 tratadas con HNO_3 , NaOH a 1.5 M (5 min), en combinación con tratamiento físico de iones N_2 durante 5, 10 y 15 min.

Una de las inquietudes en el estudio de energía superficial para muestras tratadas antes del proceso de unión adhesiva, es conocer la duración de la energía activada por dichos tratamientos. La cuantificación de la energía de imágenes de las 10 gotas (5 en cada muestra), dentro de las primeras 24 horas, para el segundo 0 y el segundo 75 se exponen en la gráfica 23. 8 muestras

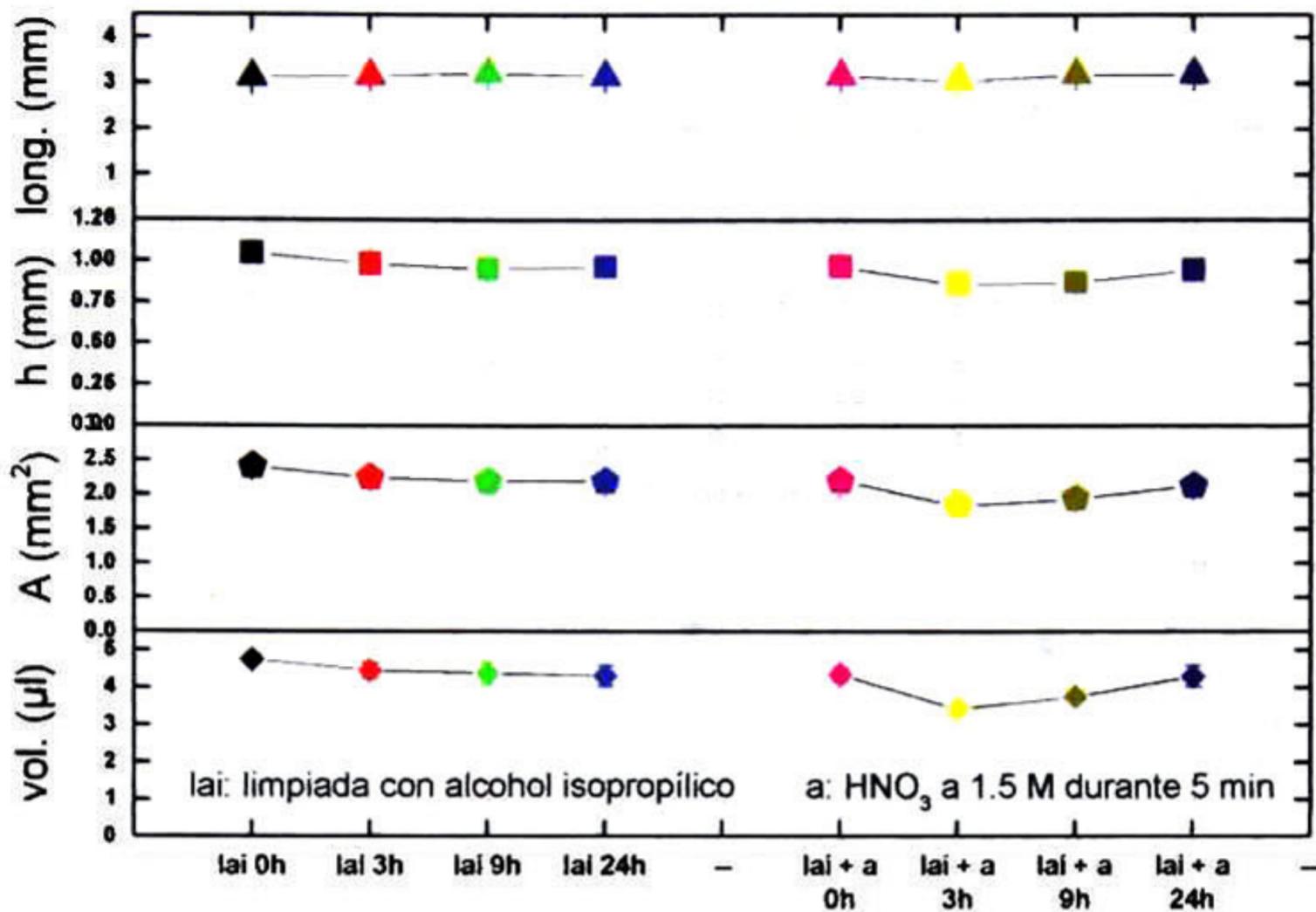
fueron limpiadas con alcohol isopropílico. 2 muestras se utilizaron para cuantificar la energía en la hora cero, otras 2 para la hora 3, 2 para la hora 9 y finalmente 2 para la hora 24.



Mojabilidad de superficies CFRR-3 dentro de las primeras 24 horas

Gráfica 23 Comportamiento del ángulo de contacto de 10 gotas de agua de 5 µl en los primeros 75 s, en superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico y tratadas con HNO₃ 1.5 M durante 5 min

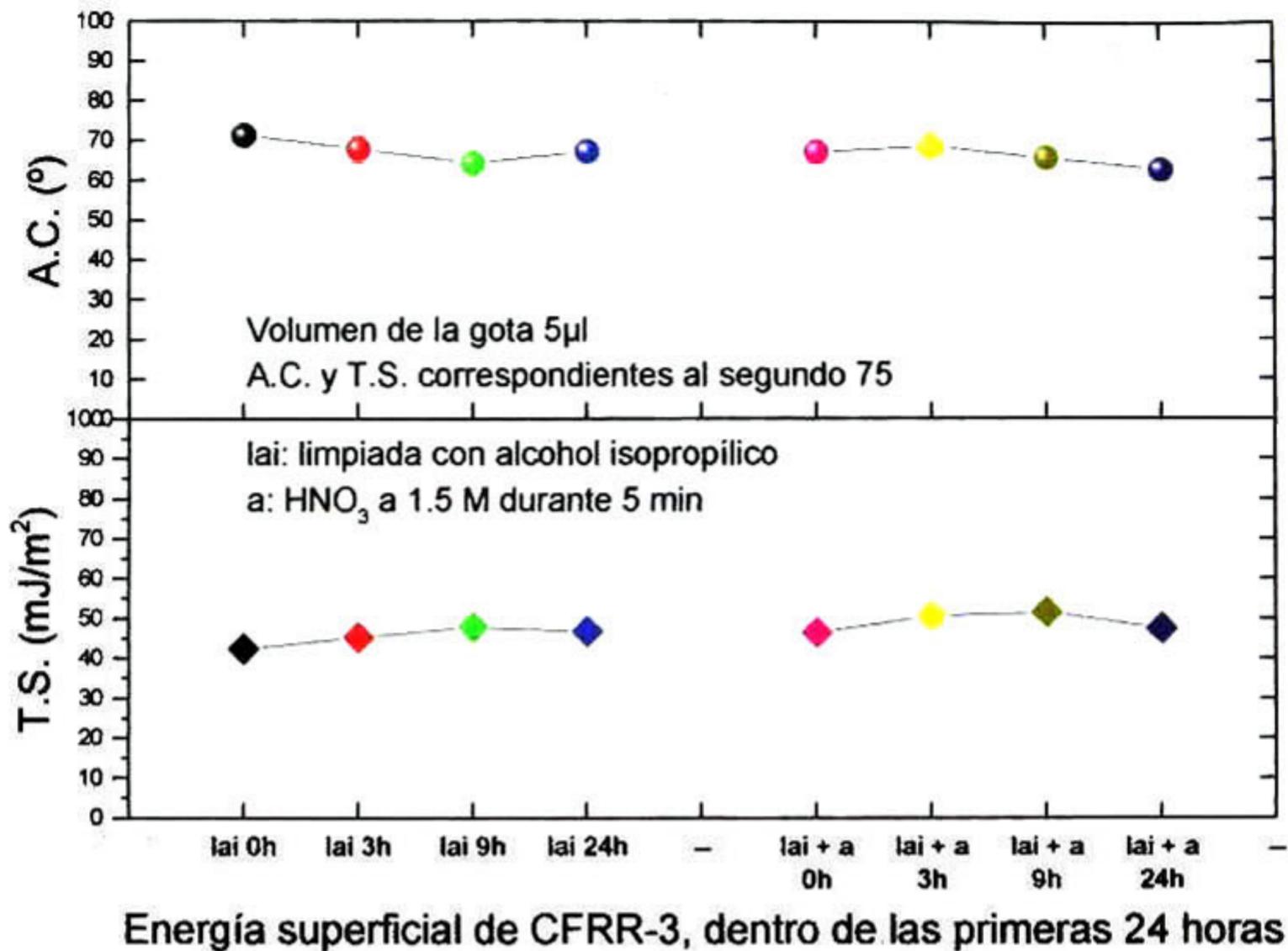
Resultados de volumen, área, altura y longitud de 10 gotas al segundo 75 se muestran en la gráfica 24. En muestras sin tratar dentro de las primeras 24 horas, el volumen del líquido se distribuye mejor sobre la superficie. Esto podría atribuirse al hecho de que conforme pasa el tiempo las impurezas del ambiente son depositadas sobre la superficie y crean mayor área de contacto haciendo la ilusión de haber adquirido mayor energía.



Mojabilidad en superficies CFRR-3, dentro de las primeras 24 horas

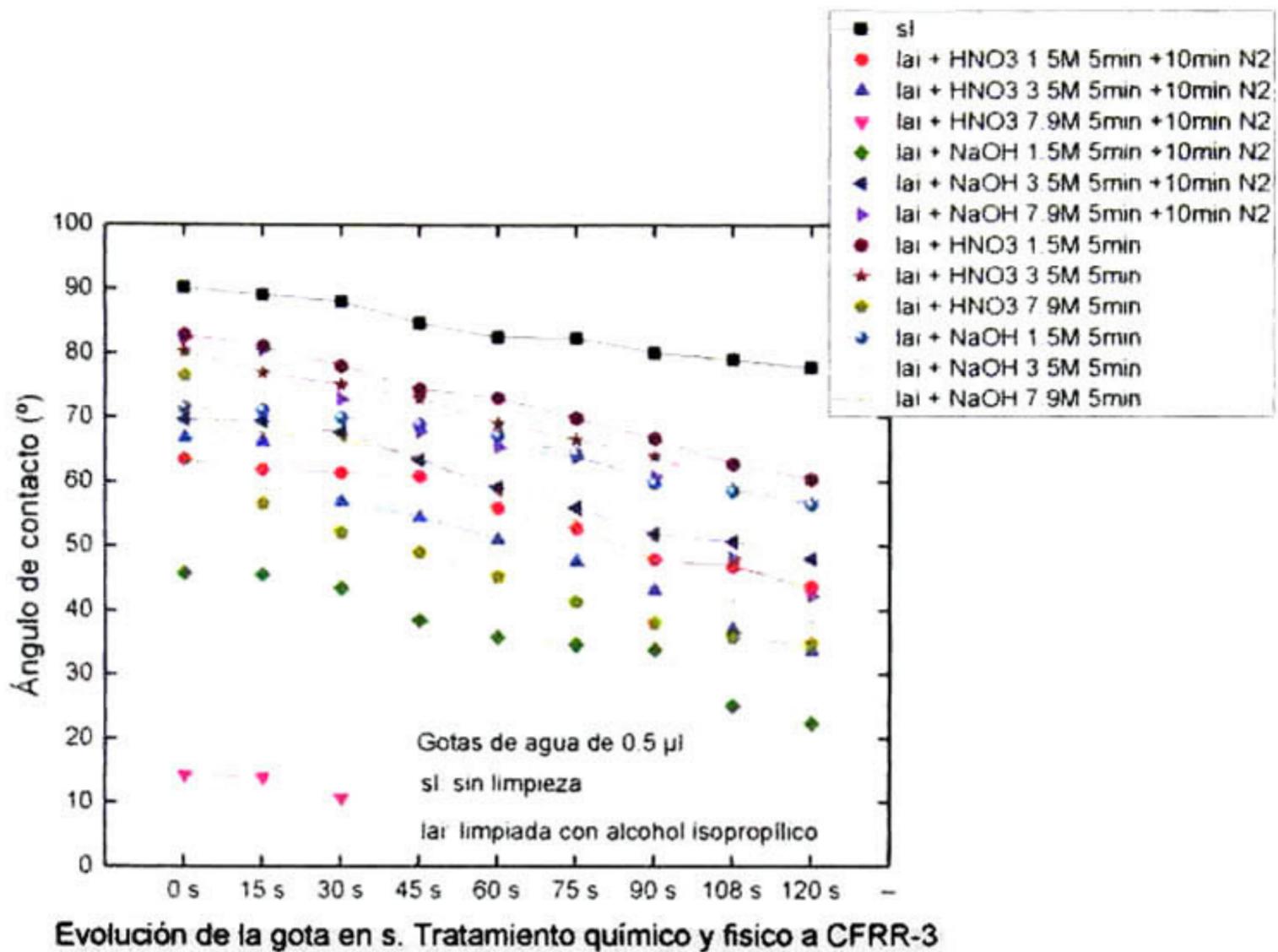
Gráfica 24 Comportamiento del ángulo de contacto de 10 gotas de agua de 5 µl, correspondiente al segundo 75 en que son depositadas sobre superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico y tratadas con HNO₃ 1.5 M durante 5 min

El comportamiento de tensión superficial, complementan los resultados antes observados. En la gráfica 25, datos a la derecha corresponden a muestras limpiadas con alcohol isopropílico y a la izquierda a muestras limpiadas y tratadas con HNO₃ a 1.5 M durante 5 min. Se puede concluir que realizar el proceso de unión adhesiva entre materiales compuestos, es mejor realizarlo en el momentos inmediatos después del tratamiento, evitándose así impurezas en su superficie al mantenerlas expuestas en condiciones ambientales.



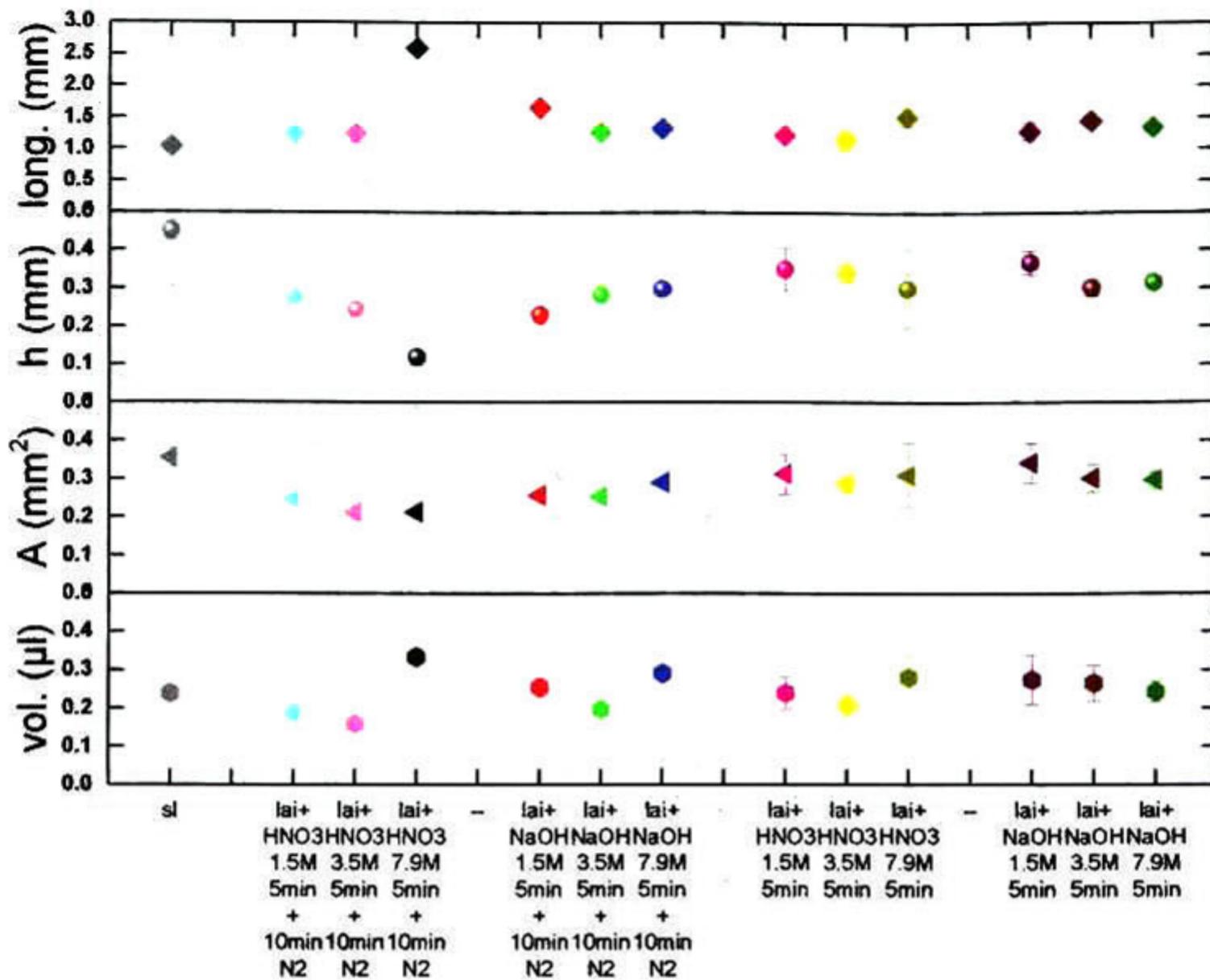
Gráfica 25 Tensión superficial y ángulo de contacto de 10 gotas de agua de 5 µl, a los 75 segundos en que son depositadas sobre superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico y tratadas con HNO₃ 1.5 M durante 5 min

Otro estudio importante en la activación de la energía libre, es variar la molaridad de las soluciones para el tratamiento por inmersión química en combinación con tratamiento físico. HNO₃ y NaOH a 1.5, 3.5 & 7.9 M es combinado con bombardeo de iones N₂. El tratamiento físico a 10 minutos, es el mejor resultado en la activación de la superficie del compuesto, como se puede apreciar en la gráfica 22. La gráfica 26 muestra los movimientos de 10 gotas dentro de los primeros 120 s de haber tratado la superficie de distintas maneras.



Gráfica 26 Mojabilidad de 10 gotas de agua de 5 µl para los primeros 120 s en superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO₃ NaOH a 1.5, 3.5, 7.9 M durante 5 min, en combinación con tratamiento físico de iones N₂ durante 10 min.

Resultados de volumen, área, altura y longitud de 10 gotas al segundo 75 se muestran en la gráfica 27. HNO₃ y NaOH a 1.5, 3.5 & 7.9 M es combinado con bombardeo de iones N₂ durante 10 min. En general, en tratamiento combinado química y físicamente existen más inconsistencias en la forma que toma la gota al ser depositada sobre las superficies tratadas. En muestras tratadas solo químicamente, se puede observar la tendencia de que conforme mayor es la concentración de la solución aplicada, mayor es su esparcimiento en longitud sobre la muestra.

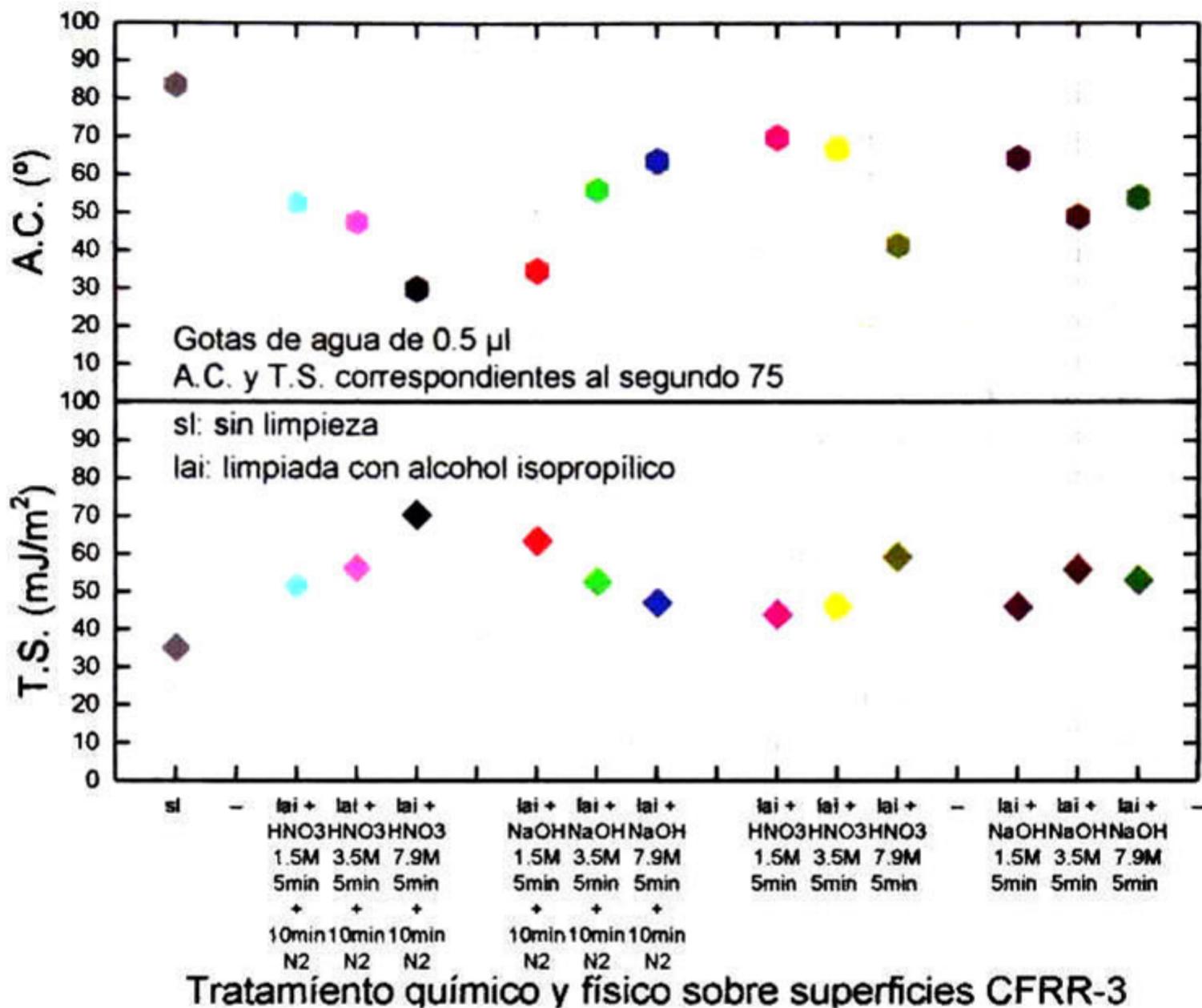


Tratamiento químico y físico en superficies CFRR-3

Gráfica 27 Volumen, área, altura y longitud de 10 gotas de agua de 0.5 µl correspondientes al segundo 75 en que la gota se deposita sobre superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO₃ NaOH a 1.5, 3.5, 7.9 M durante 5 min, en combinación con tratamiento físico de iones N₂ durante 10 min.

En la gráfica 28 se muestran el resultado en mojabilidad y energía de las superficies CFRR-3 tratadas con ácidos y bases en complemento con bombardeo de iones N₂ durante 10 min, colocados a la izquierda de la gráfica y a la derecha de la misma están los resultados que sólo fueron por inmersión química. Conforme aumenta la molaridad en HNO₃, va incrementándose la energía libre, tanto para las que fueron tratados con iones N₂, como para las que no. Un comportamiento contrario fue dado al ir aumentando las molaridades del NaOH, y que al haber complementado con bombardeo de iones N₂ fue disminuyendo la energía libre, las muestras que solo fueron por

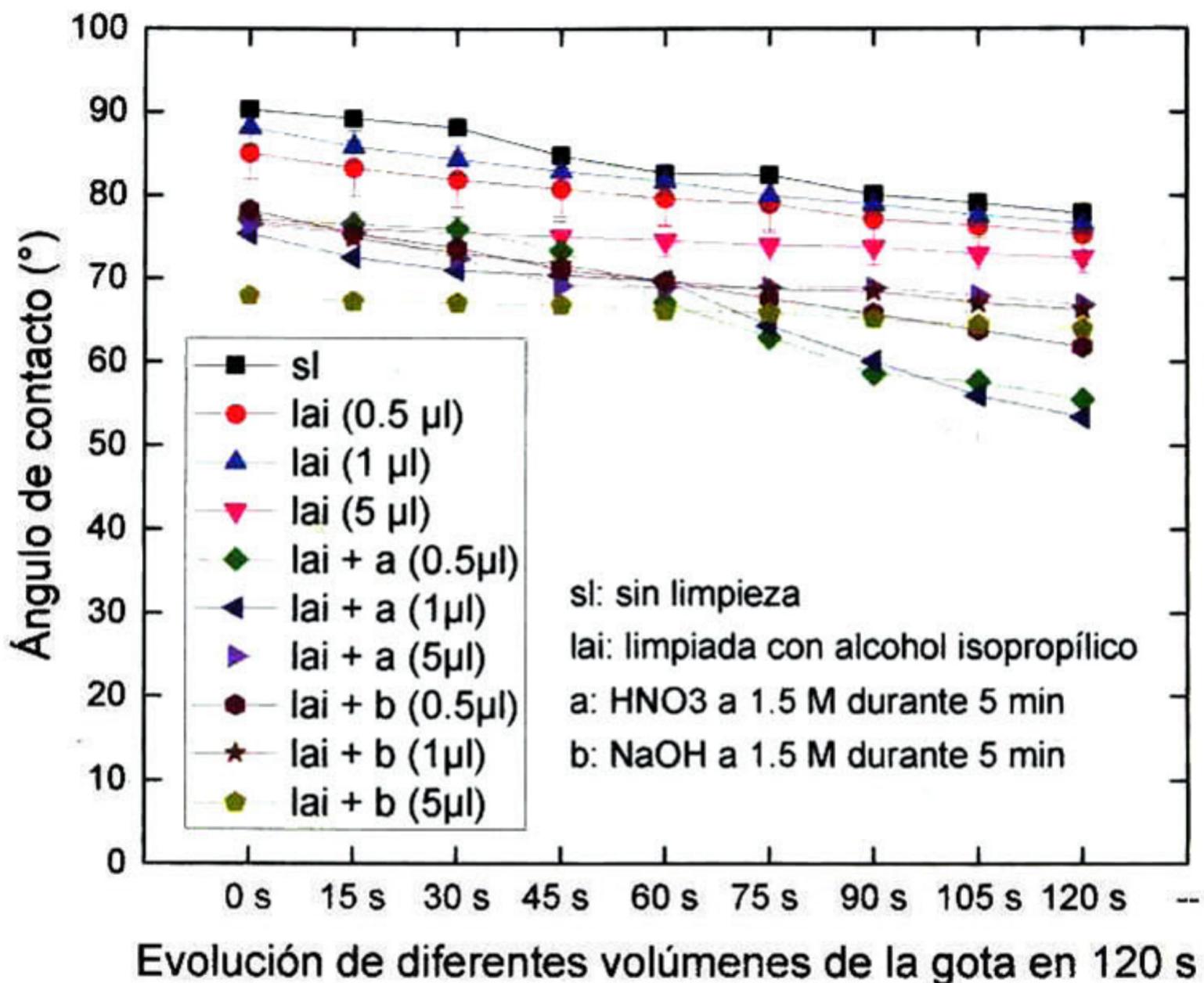
inmersión química tienden ligeramente a aumentar su energía pero en el uso de la molaridad más alta, ésta decae.



Gráfica 28 Tensión superficial y ángulo de contacto de 10 gotas de agua de 0.5 µl correspondientes al segundo 75 en que la gota se deposita sobre superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO₃, NaOH a 1.5, 3.5, 7.9 M durante 5 min, en combinación con tratamiento físico de iones N₂ durante 10 min

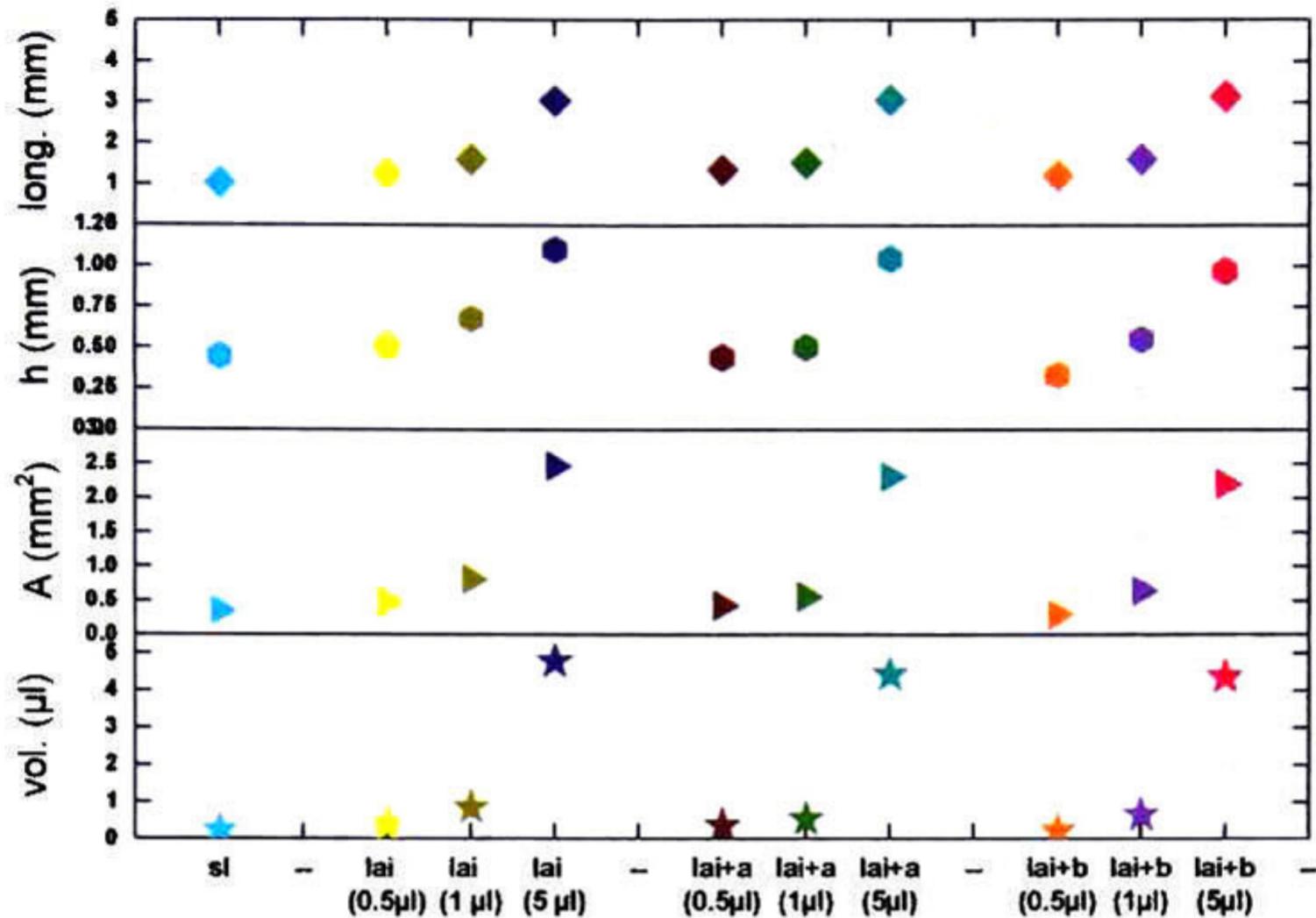
Durante el desarrollo del estudio del comportamiento de mojabilidad, fue necesario utilizar diferentes volúmenes para las gotas de las que cuantificaríamos el ángulo que formarían sobre las superficies tratadas. El comportamiento de 10 gotas dentro de los primeros 120 s es visto en la gráfica 29. Cabe hacer mención que el grado de mojabilidad entre un volumen y otro, no es muy diferente. Nuevamente se puede ver que en el rango del segundo 45

al 75 los movimientos internos de la gota permanecen constantes, lo contrario en los rangos en segundos del 0 al 45 y del 90 al 120.



Gráfica 29 Comportamiento de diferentes volúmenes de agua (0.5, 1 y 5 µl) para los primeros 120 s en que son depositados sobre superficies CFRR-3, en muestras sin limpieza y limpiadas con alcohol isopropílico

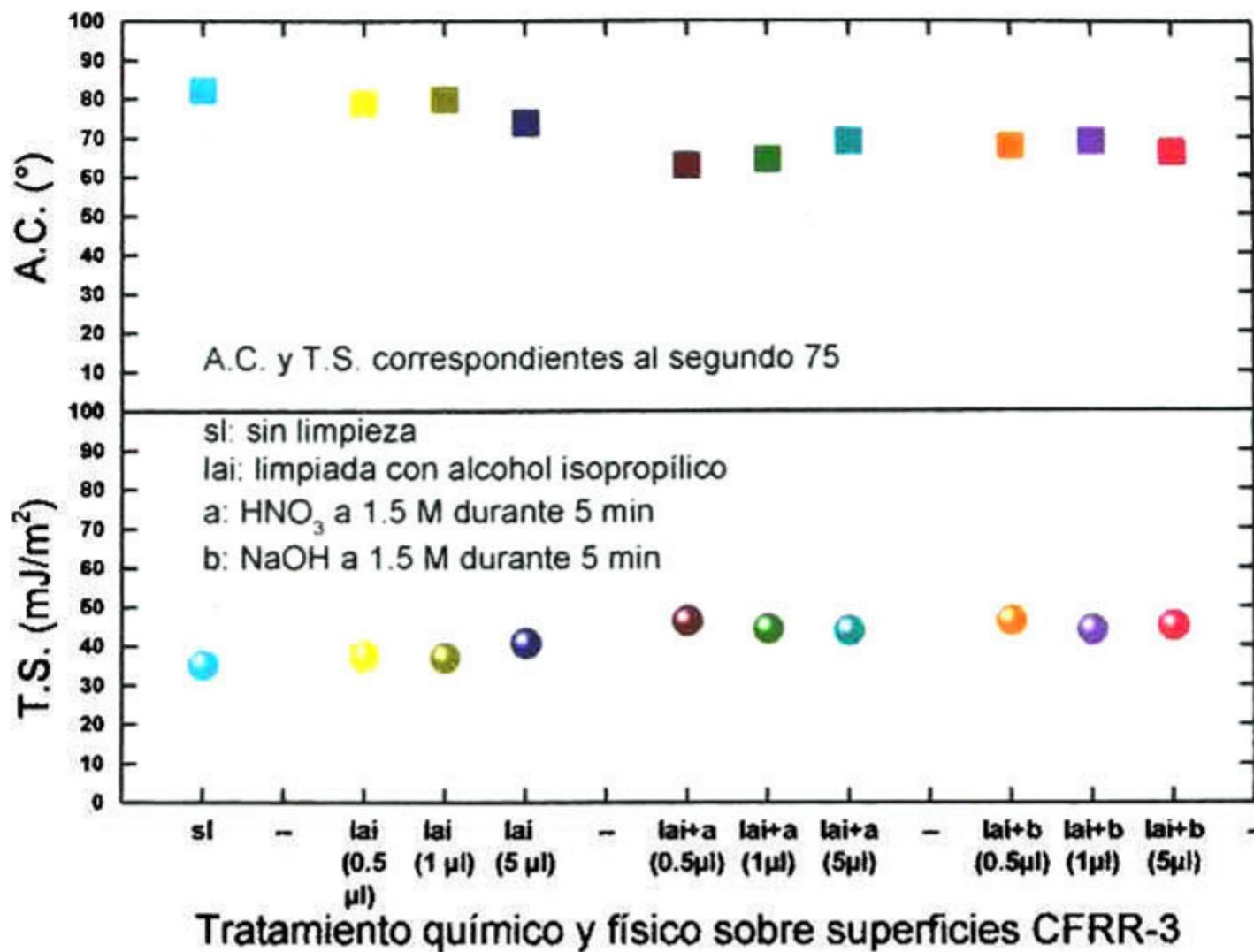
En la gráfica 30 se observa que conforme se aumenta de volumen de las gotas, estas tienden a extenderse en mayor área superficial. Esto puede deberse a las fuerzas de gravedad actuando sobre las gotas.



Características de las gotas sobre superficies CFRR-3 con tratamiento químico

Gráfica 30 Volumen, área, altura y longitud de diferentes volúmenes de gota (0.5, 1 y 5 µl), sobre muestras CFRR-3 sin limpieza y limpiadas con alcohol isopropílico

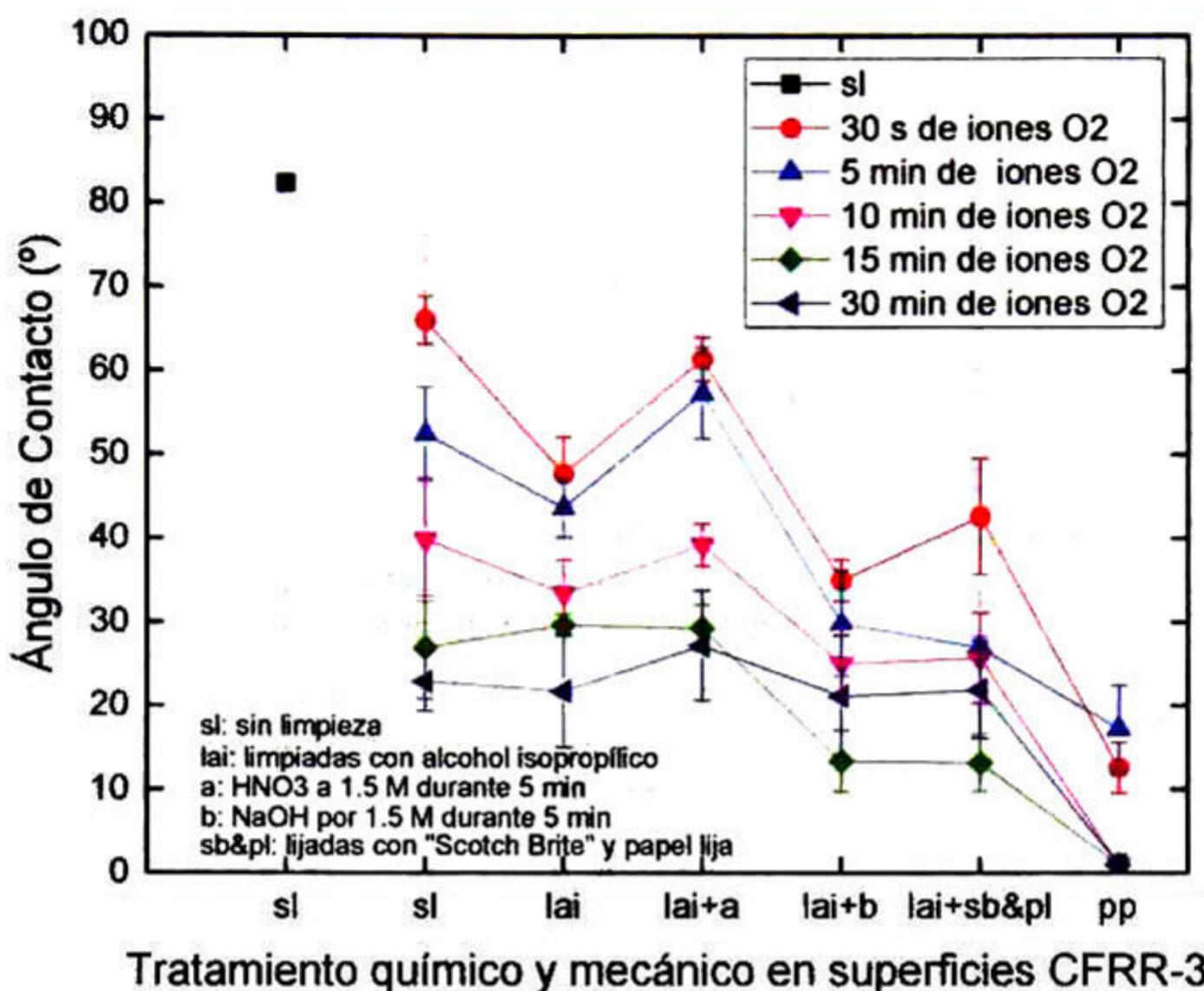
Los datos en energía libre de la superficie con diferentes volúmenes de la gota de agua, resultan ser muy similares entre cada tratamiento aplicado, pero en muestras limpiadas con alcohol isopropílico, son las que muestran mayores valores en energía libre, como se observa en la gráfica 31.



Gráfica 31 Tensión superficial y ángulo de contacto de diferentes volúmenes (0.5, 1 y 5 µl), en muestras sin limpieza y limpiadas con alcohol isopropílico

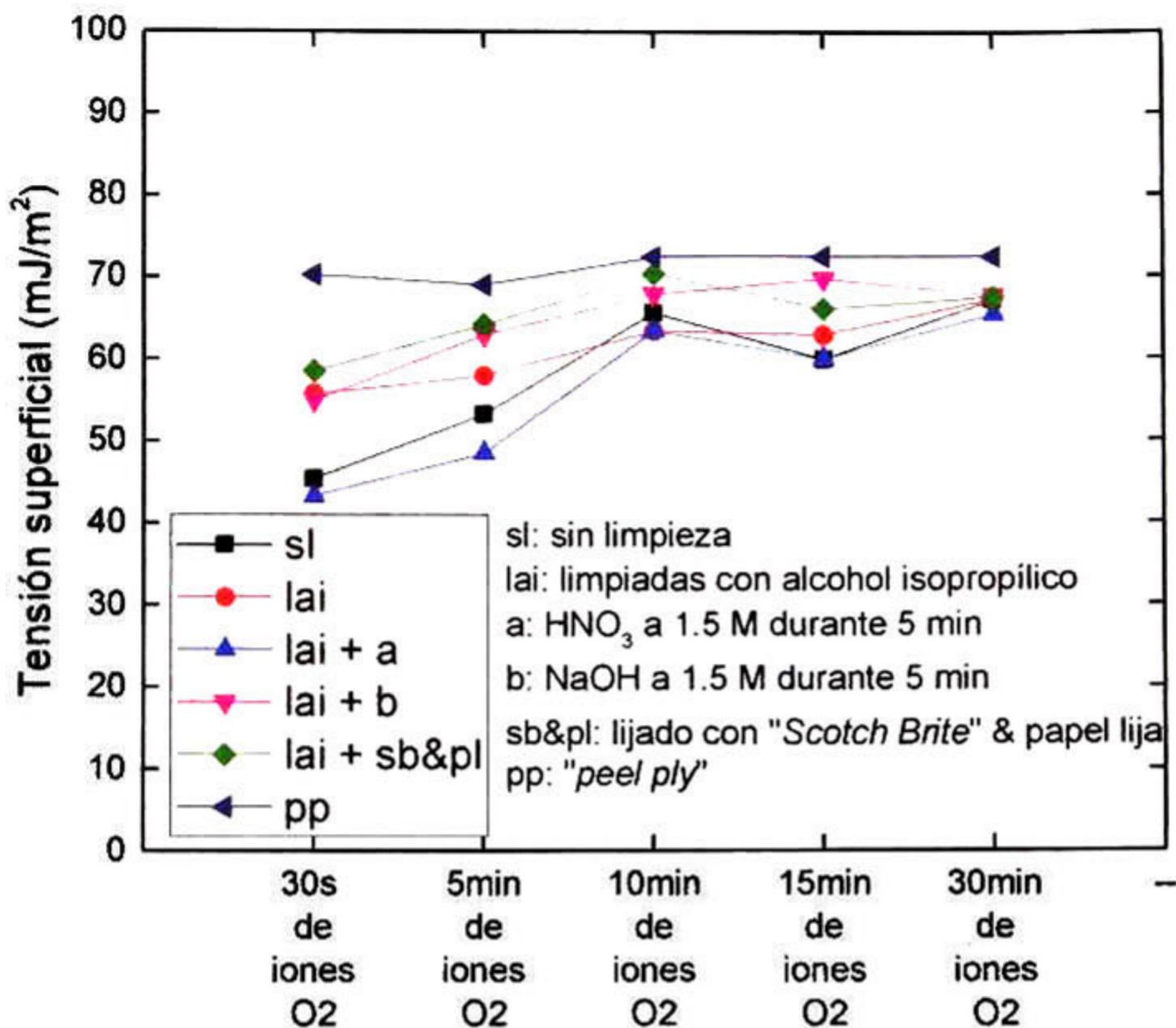
Se obtienen mejores resultados del estudio preliminar para inmersión química con el HNO₃ y NaOH a 1.5 M durante 5 min. Abrasión manual con lija y muestras de *peel ply* en la categoría del trato mecánico. La activación de la energía en maneras química y mecánica es combinada con tratamiento físico de plasma de oxígeno.

Los tiempos de tratamiento superficial con plasma de oxígeno fueron de 30 s, 5, 10, 15 y 30 min. Los resultados de 10 gotas de agua desionizada para cada uno de los tiempos, son graficados en valores del ángulo que forman con la superficie. La gráfica 32 muestra los mejores resultados para compuestos tratados mecánicamente con lijado y *peel ply* en combinación con plasma de oxígeno, esta mejora se puede observar a partir de tratamiento desde los 30 s.



Gráfica 32 Grado de mojabilidad en CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO₃ y NaOH a 1.5 M (5 min), tratamiento mecánico de abrasión con "Scotch Brite®" & papel lija y peel ply. Todos los tratamientos en combinación con plasma de oxígeno, en tiempos de 30 s, y 5, 10, 15 & 30 min

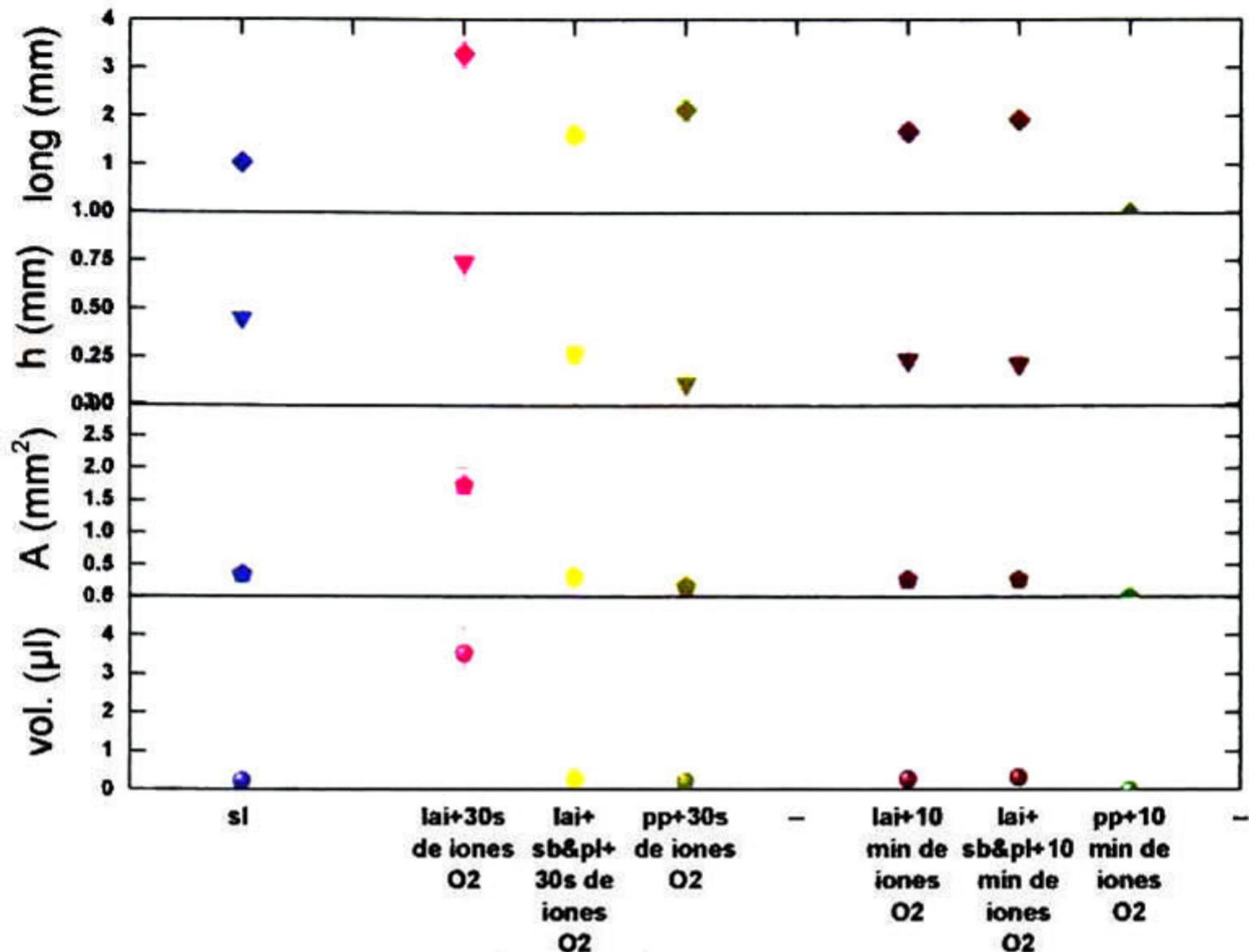
En la gráfica 33 se observa que existe mayor energía superficial en muestras tratadas química y mecánicamente en combinación con oxígeno durante 10 min. Dato que coincide con la gráfica 22 de cuando las muestras fueron tratadas con nitrógeno.



Superficies CFRR-3 tratadas en combinación con plasma de oxígeno

Gráfica 33 Tensión superficial de CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO₃ y NaOH a 1.5 M (5min), tratamiento mecánico de abrasión con "Scotch Brite®" & papel lija y *peel ply*. Tratamientos en combinación con plasma de oxígeno en tiempos de 30 s, y 5, 10, 15 & 30 min

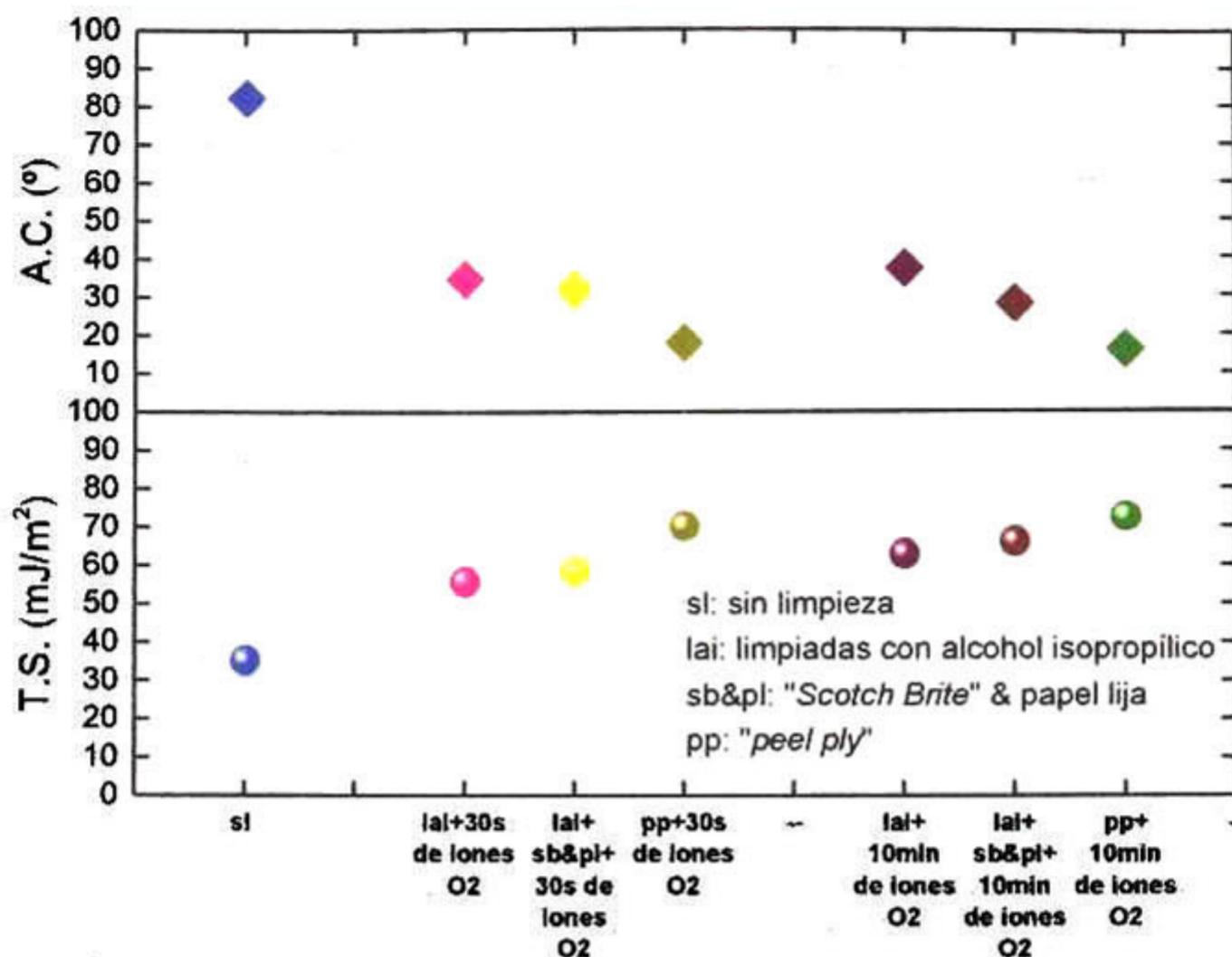
En la gráfica 34 se observa que la longitud del desplazamiento de las gotas depositadas, es mayor en muestras de *peel ply* tanto para tratamientos de plasma de oxígeno en tiempos de 30 s y 10 min. Comportamiento seguido por muestras lijadas y las que tienen solo limpieza.



Tratamiento químico y físico en superficies CFRR-3.

Gráfica 34 Volumen, área, altura y longitud de la superficie de CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO₃ y NaOH a 1.5 M (5 min), tratamiento mecánico de abrasión con "Scotch Brite®" & papel lija y *peel ply*. Tratamientos en combinación con plasma de oxígeno en tiempos de 30 s, y 5, 10, 15 & 30 min

De las gráficas 32 y 33 se seleccionan las mejores condiciones para el tratamiento combinado con plasma de oxígeno. En la gráfica 35 están los resultados para la muestra de referencia, la limpiada con alcohol isopropílico, lijado y *peel ply*, en combinación con plasma de oxígeno durante 30 s y 10 min. En 10 min de tratamiento con oxígeno se logran ligeramente mejores comportamientos hidrófilos con respecto a las que fueron tratadas en tiempos de 30 s.



Tratamiento químico y físico en superficies CFRR-3.

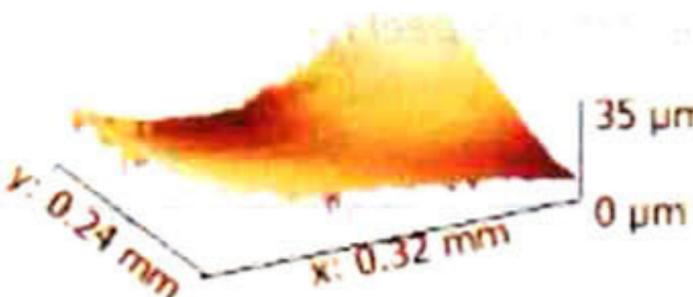
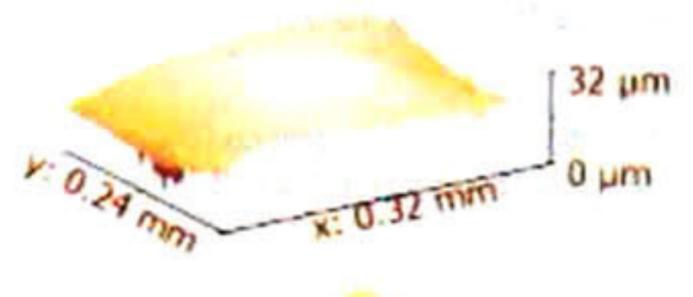
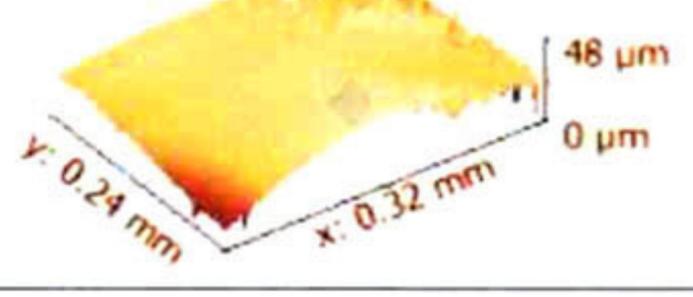
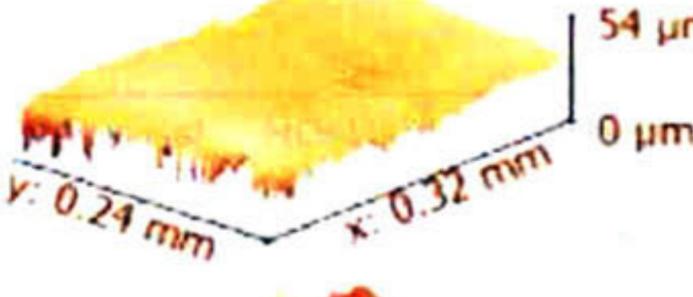
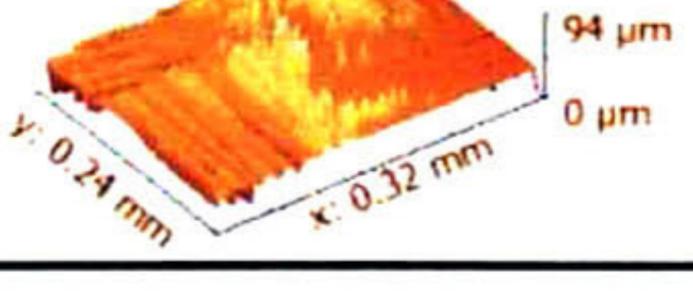
Gráfica 35 Tensión superficial y ángulo de contacto de las superficies de CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas químicamente con HNO₃ y NaOH a 1.5 M (5 min), abrasión manual con "Scotch Brite®" & papel lija y muestras de *peel ply*. Todos los tratamientos en combinación con oxígeno en tiempos de 30 s, y 5, 10, 15 & 30 min

4.3.2 Estudio de la morfología

4.3.2.1 Interferometría

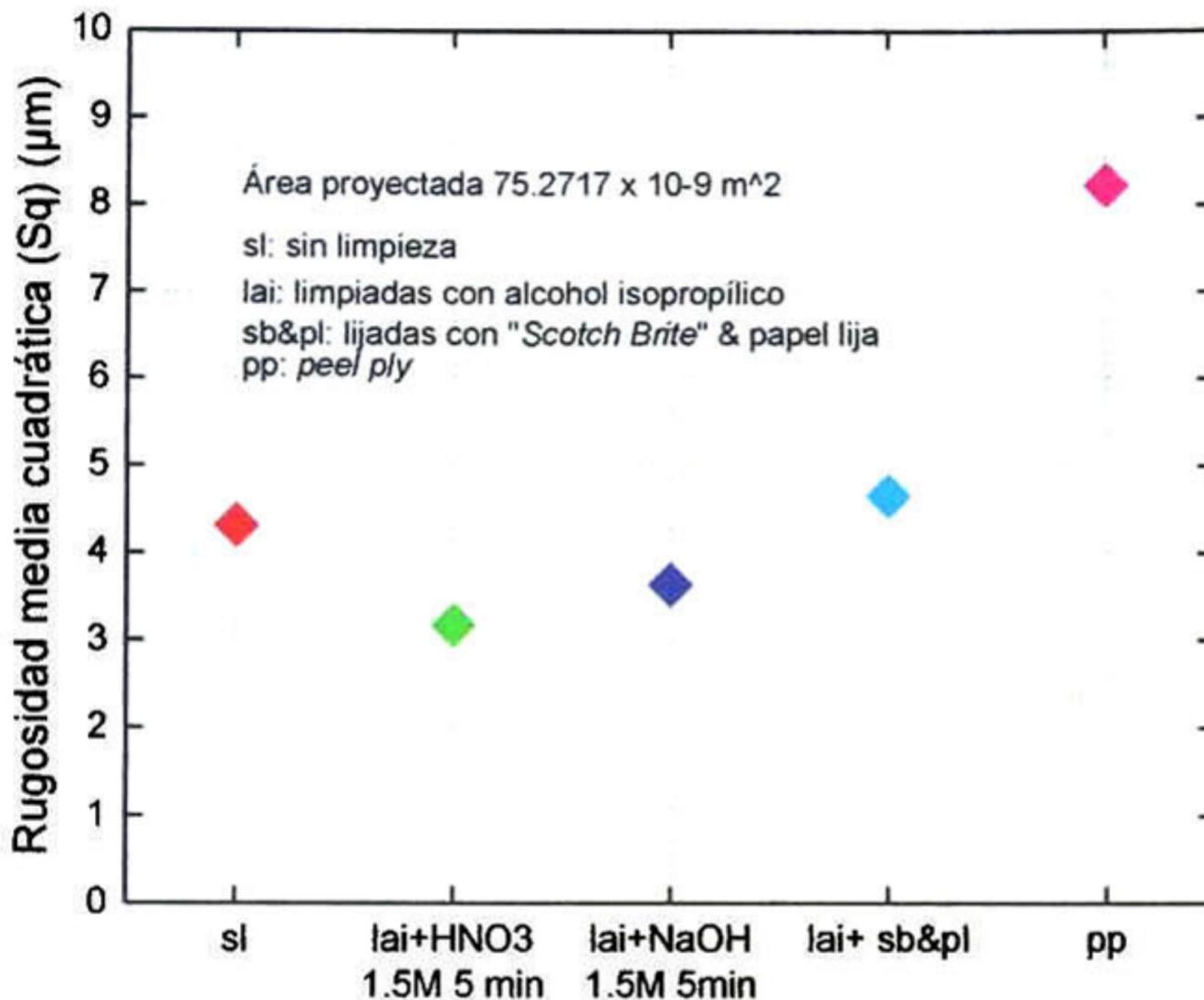
De tratamientos seleccionados que mostraron mejoras en el comportamiento hidrófilo, se obtienen datos de rugosidad media cuadrática (*Sq*) por interferometría, en el estudio de la relación existente de la misma y el proceso de unión adhesiva [9]. En la tabla 12 se comparan topografías 3D de muestras CFRR-3 sin limpieza, limpia + HNO₃ 1.5 M (5 min), limpia + NaOH 1.5 M (5 min), limpia + lijado y *peel ply*. La rugosidad obtenida fue de un área proyectada de $75.27 \times 10^{-9} m^2$ para cada uno de los tratamientos.

Tabla 12 Topografía (2 & 3D) por Interferometría de superficies CFRR-3, sin limpieza, limpiadas + HNO₃ a 1.5 M (5 min), limpiadas + NaOH 1.5 M (5 min), limpiadas + lijado y en muestras de peel ply.

Topografía 2D	Topografía 3D	<i>Sq</i> (μm) <i>a.s.</i> : Área de superficie <i>a.p.</i> : Área proyectada
sin limpieza		<i>Sq</i> : 4.32 μm <i>a.s.</i> : 180.90 x 10 ⁻⁹ m ² <i>a.p.</i> : 75.27 x 10 ⁻⁹ m ²
lai+HNO ₃ 1.5M 5 min		<i>Sq</i> : 3.18 μm <i>a.s.</i> : 114.90 x 10 ⁻⁹ m ² <i>a.p.</i> : 75.27 x 10 ⁻⁹ m ²
lai+NaOH 1.5M 5min		<i>Sq</i> : 3.64 μm <i>a.s.</i> : 362.98 x 10 ⁻⁹ m ² <i>a.p.</i> : 75.27 x 10 ⁻⁹ m ²
lai + lijado		<i>Sq</i> : 4.66 μm <i>a.s.</i> : 362.98 x 10 ⁻⁹ m ² <i>a.p.</i> : 75.27 x 10 ⁻⁹ m ²
peel ply		<i>Sq</i> : 8.32 μm <i>a.s.</i> : 340.26 x 10 ⁻⁹ m ² <i>a.p.</i> : 75.27 x 10 ⁻⁹ m ²

En el análisis de conocer la importancia de modificar la rugosidad de la superficie en el proceso de la unión adhesiva, de las gráficas 32, 33 y 35 fueron seleccionados los mejores tiempos, con mayor carácter hidrófilo. Los datos de

rugosidad media cuadrática (Sq) de un área proyectada de $75.27 \times 10^{-9} m^2$ son comparados en la gráfica 36 para cada uno de los tratamientos. La muestra que no es tratada, tiene mayor rugosidad en relación a las que fueron inmersas en HNO_3 a 1.5 M por 5 min y $NaOH$ a 1.5 M por 5 min, pero mayor rugosidad es observada en muestras lijadas y de *peel ply*.

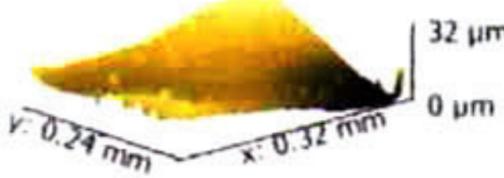
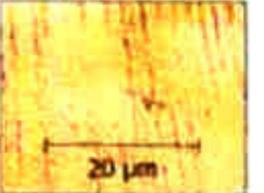
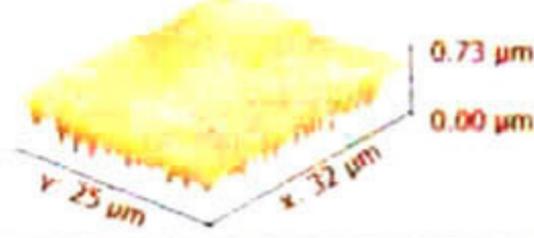
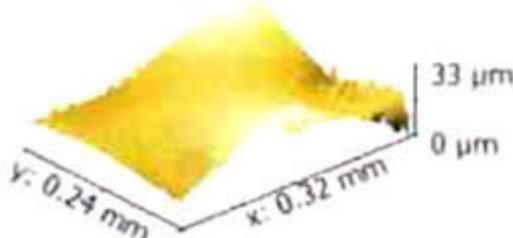
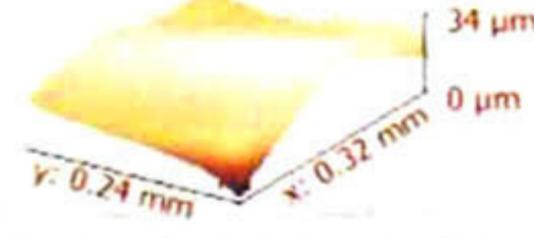
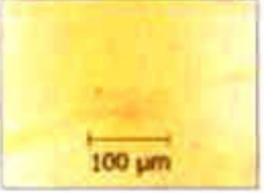
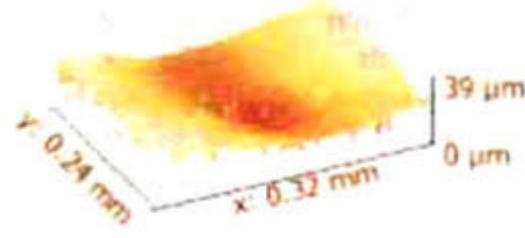
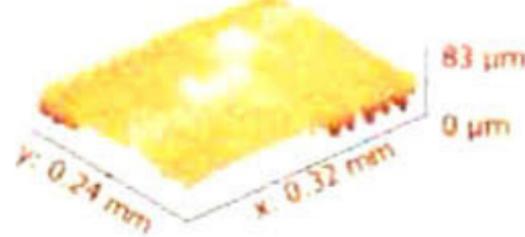
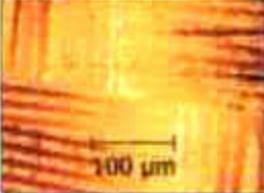


Tratamiento químico, mecánico y físico en superficies CFRR-3

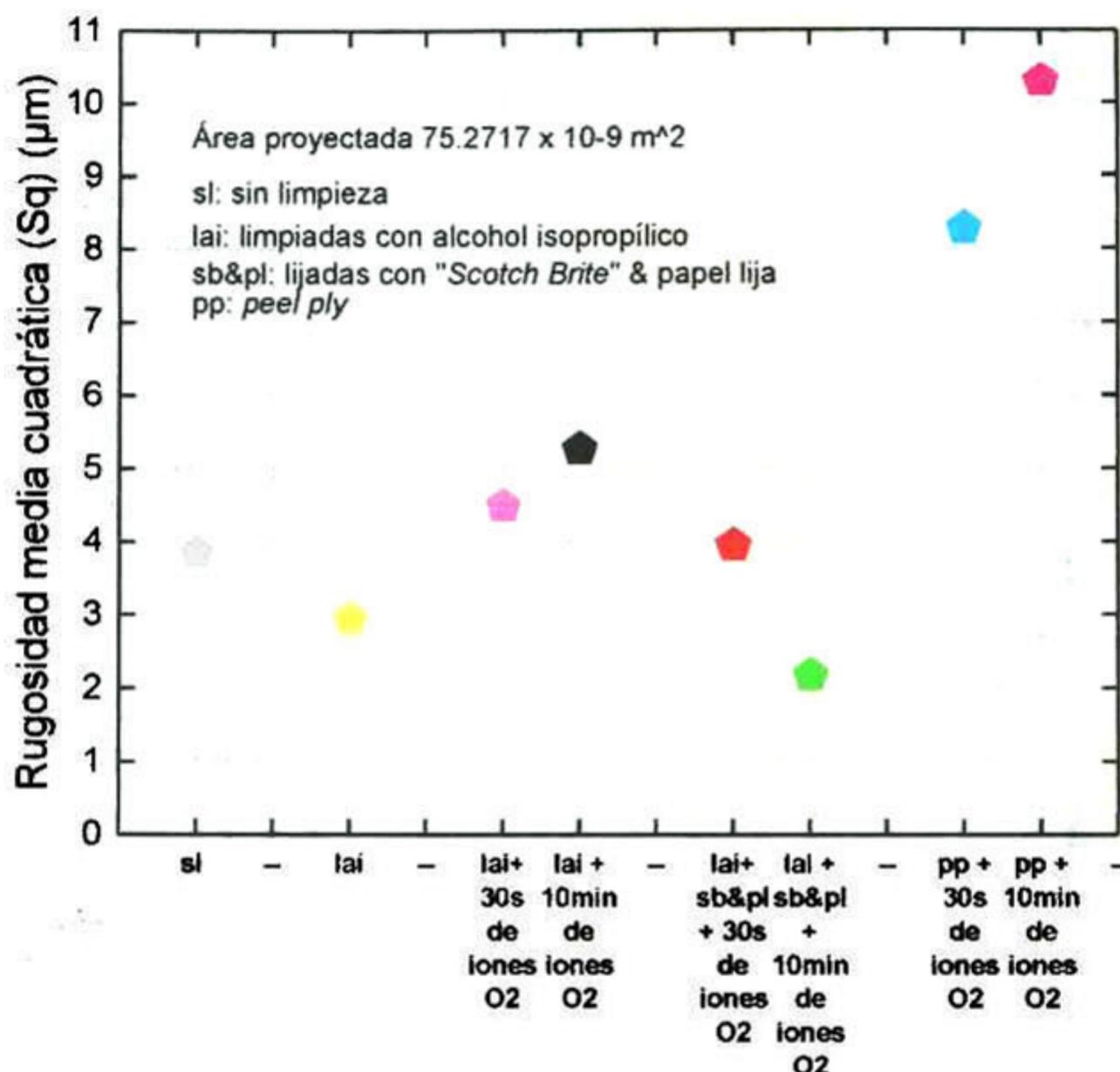
Gráfica 36 Rugosidad media cuadrática (Sq) por interferometría de muestras sin tratar y tratadas con HNO_3 1.5 M 5 min, $NaOH$ 1.5 M 5 min, abrasión mecánica y *peel ply*.

De la gráficas 32, 33 y 35 se seleccionaron los tiempos de exposición de plasma de oxígeno en muestras tratadas, en las que mejoró el comportamiento hidrófilo. En la tabla 13 se comparan las topografías de las siguientes superficies: solo limpiadas; limpiadas & lijadas y de *peel ply*, todos en combinación con tratamiento de iones oxígeno en tiempos de exposición de 30 s y 10 min.

Tabla 13 Topografía en 3D por interferometría de CFRR-3 sin limpieza, limpiadas con alcohol isopropílico, limpiadas & lijados y de *peel ply*, en exposición de iones oxígeno durante 30 s y 10 min.

Topografía 2D	Topografía 3D	Sq (μm) a. s.: Área de superficie a. p.: Área proyectada
<p>sl</p> 		<p>$Sq: 3.86 \mu m$ a. s.: $132.57 \times 10^{-9} m^2$ a. p.: $75.27 \times 10^{-9} m^2$</p>
<p>lai</p> 		<p>$Sq: 2.95 \mu m$ a. s.: $130.32 \times 10^{-9} m^2$ a. p.: $75.27 \times 10^{-9} m^2$</p>
<p>lai + 30 s de iones O_2</p> 		<p>$Sq: 4.49 \mu m$ a. s.: $165.72 \times 10^{-9} m^2$ a. p.: $75.27 \times 10^{-9} m^2$</p>
<p>lai + 10 min de iones O_2</p> 		<p>$Sq: 5.27 \mu m$ a. s.: $189.93 \times 10^{-9} m^2$ a. p.: $75.27 \times 10^{-9} m^2$</p>
<p>lai+l+30 s de iones O_2</p> 		<p>$Sq: 3.95 \mu m$ a. s.: $181.48 \times 10^{-9} m^2$ a. p.: $75.27 \times 10^{-9} m^2$</p>
<p>Lai+l+10 min de iones O_2</p> 		<p>$Sq: 2.18 \mu m$ a. s.: $139.27 \times 10^{-9} m^2$ a. p.: $75.27 \times 10^{-9} m^2$</p>
<p>pp + 30 s de iones O_2</p> 		<p>$Sq: 8.28 \mu m$ a. s.: $349.57 \times 10^{-9} m^2$ a. p.: $75.27 \times 10^{-9} m^2$</p>
<p>pp+10 min de iones O_2</p> 		<p>$Sq: 10.29 \mu m$ a. s.: $731.02 \times 10^{-9} m^2$ a. p.: $75.27 \times 10^{-9} m^2$</p>

Los resultados de rugosidad de la tabla 13 se muestran en la gráfica 37. Se obtiene mayor rugosidad en muestras tratadas solo con limpieza y en muestras de *peel ply* cuando son tratados en combinación con tratamiento físico de iones oxígeno en tiempos de 30 s y 10 min.



Tratamiento químico, mecánico y físico en superficies CFRR-3

Gráfica 37 Rugosidad por interferometría para muestras CFRR-3 solo limpiadas con alcohol isopropílico, lijadas con "Scotch Brite®" & papel lija, y en muestras de *peel ply*. Tratamiento físico con iones oxígeno es aplicado en adición a los tratamientos químicos y mecánicos.

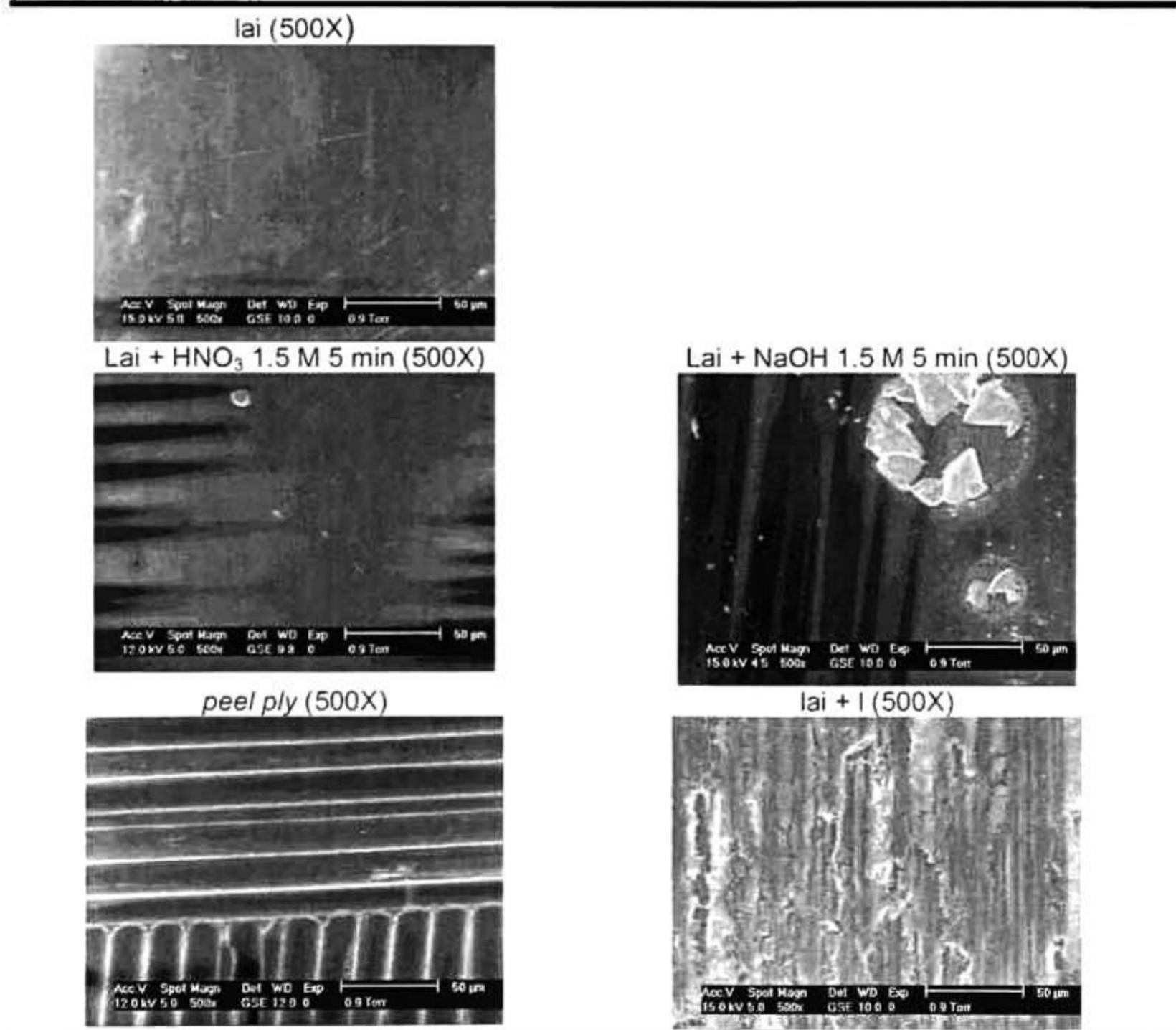
4.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la tabla 14 se comparan los efectos en la morfología de la superficie del CFRR-3, todas a una ampliación de 500X, después de haber sido tratados de manera física y mecánica, las micrografías fueron obtenidas usando el

equipo Philips XL- 30 ESEM, microscopio que operó a 15 kV [6]. Con un voltaje de aceleración de 30kV.

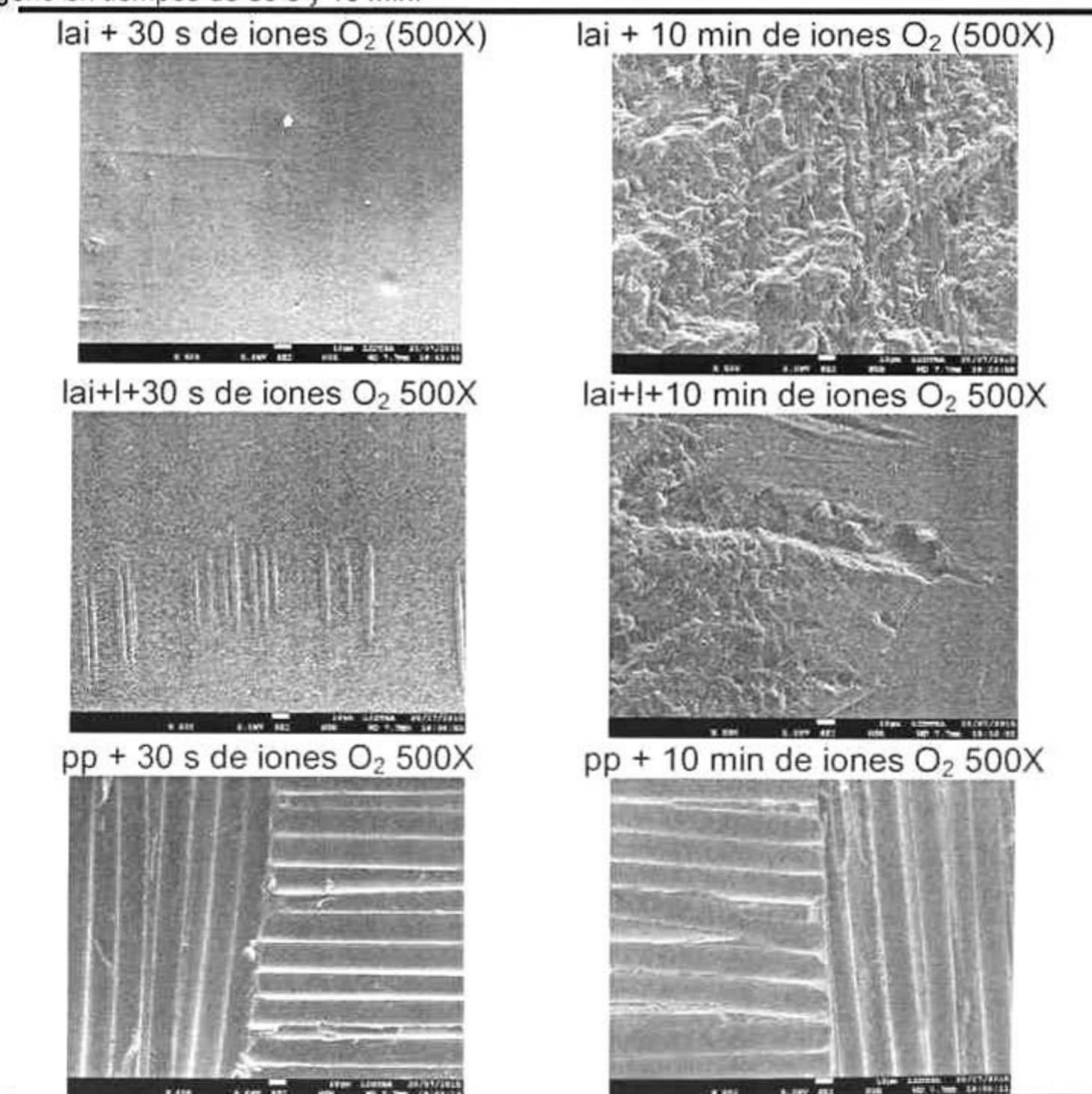
Las micrografías muestran, para las que fueron solo limpiadas con alcohol isopropílico y las que fueron tratadas con HNO₃ a 1.5 M por 5 min, una topografía superficial que deja ver las fibras de carbono, atribuyéndose a la forma de haber manufacturado las piezas. Sin embargo en muestras tratadas con NaOH a 1.5 M por 5 min, se ven residuos por el tratamiento. Para muestras tratadas con lijado manual, pueden verse marcas propias del lijado.

Tabla 14 Micrografías de SEM para muestras tratadas en la superficie de CFRR-3, limpiadas con alcohol isopropílico, HNO₃ a 1.5 M (5 min), NaOH a 1.5 M (5 min), lijado y muestras de *peel ply*.



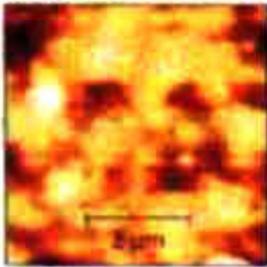
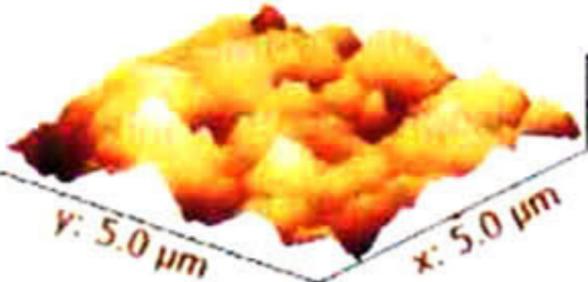
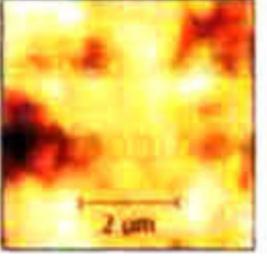
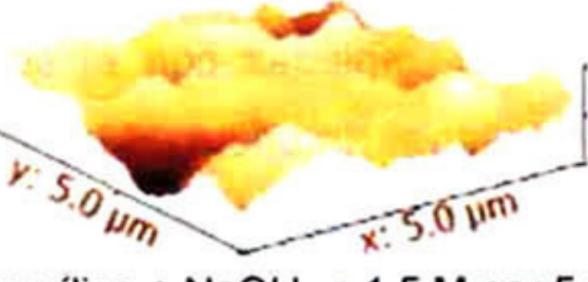
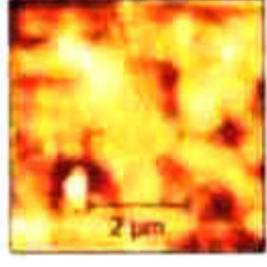
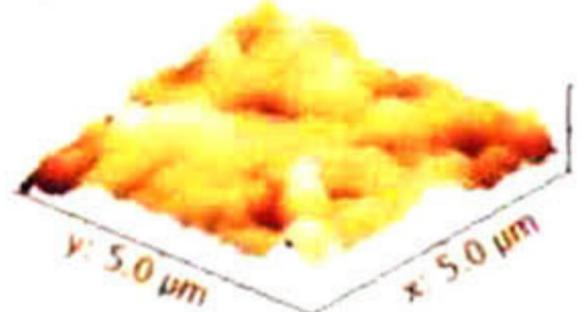
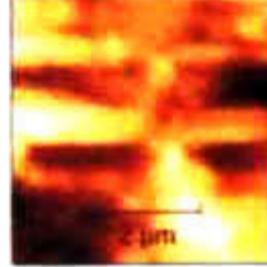
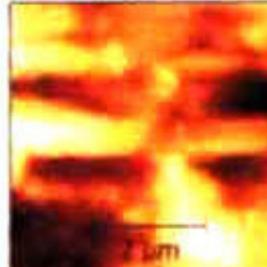
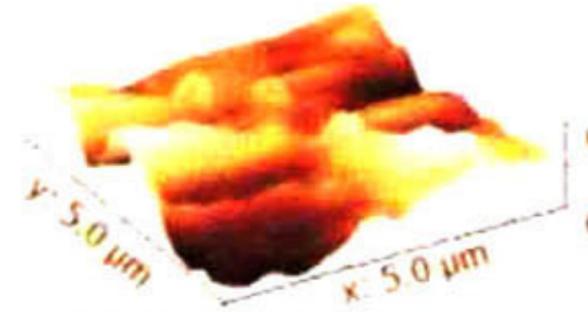
Del tratamiento con plasma de oxígeno, se han seleccionado de las gráficas 32 y 33 los que presentaron mejor mojabilidad, según la técnica de ángulo de contacto, los tiempos seleccionados fueron de 30 s y de 10 min y las micrografías respectivas son comparadas en la tabla 15, en muestras tratadas solo limpiadas con alcohol isopropílico, lijado y en muestras de *peel ply*. En todas las muestras pueden verse superficies limpias, en micrografías tratadas con oxígeno durante 10 min, se observan mayor rayado por la erosión prolongada.

Tabla 15 Micrografías de SEM de superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, limpiadas + lijadas y muestras de *peel ply*. Todos los tratamientos combinados con plasma de oxígeno en tiempos de 30 s y 10 min.



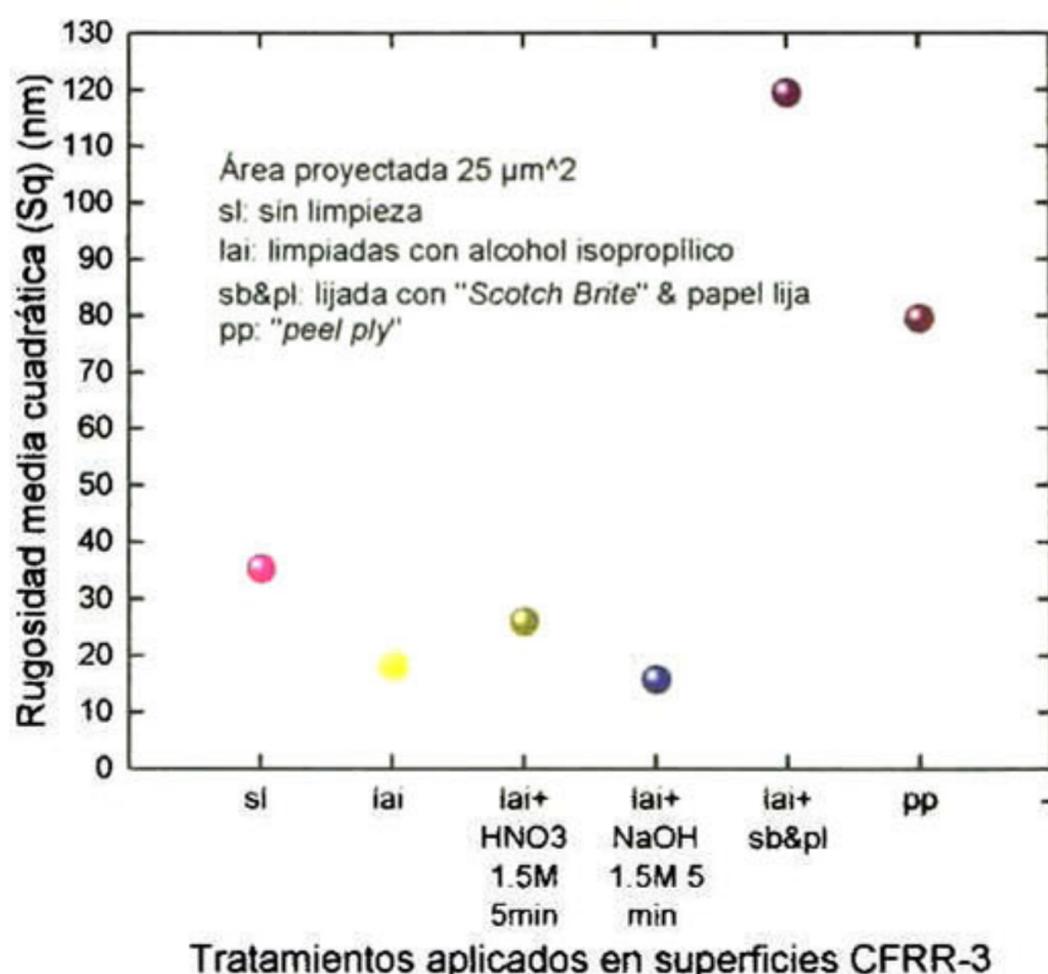
4.3.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Tabla 16 Micrografías de AFM para muestras CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, limpiadas + HNO₃ a 1.5 M por 5 min, limpiadas + NaOH a 1.5 M por 5 min, limpiadas+lijado y de muestras de *peel ply*

Topografía 2D	Topografía 3D	Sq (μm) <i>a. s.</i> : Área de superficie <i>a. p.</i> : Área proyectada
<p>limpiada con alcohol isopropílico</p> 		<p>Sq : 18.4 nm <i>a. s.</i> : 25.38 μm^2 <i>a. p.</i> : 25 μm^2</p>
<p>limpiada con alcohol isopropílico + HNO₃ a 1.5 M por 5 min</p> 		<p>Sq: 26 nm <i>a. s.</i> : 25.26 μm^2 <i>a. p.</i> : 25 μm^2</p>
<p>limpiada con alcohol isopropílico + NaOH a 1.5 M por 5 min</p> 		<p>Sq: 15.18 nm <i>a. s.</i> : 25.28 μm^2 <i>a. p.</i> : 25 μm^2</p>
<p>limpiada con alcohol isopropílico + lijado</p> 		<p>Sq: 119.5 nm <i>a. s.</i> : 26.88 μm^2 <i>a. p.</i> : 25 μm^2</p>
<p><i>peel ply</i></p> 		<p>Sq: 79.5 nm <i>a. s.</i> : 26.23 μm^2 <i>a. p.</i> : 25 μm^2</p>

Resultados de rugosidad media cuadrática (Sq), obtenidos por la técnica de AFM se presentan en la tabla 16. La rugosidad representada es de un área proyectada de $25 \mu m^2$, las muestras de CFRR-3 que son comparadas en la tabla como sigue: limpiadas con alcohol isopropílico, limpiadas + HNO_3 a 1.5 M por 5min, limpiadas + NaOH a 1.5 M 5 min, limpiadas + lijado y muestras de *peel ply*.

En la gráfica 38 se comparan los tratamientos aplicados a superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico por inmersión química: con HNO_3 a 1.5 M por 5 min, NaOH a 1.5 M por 5 min; abrasión manual con "Scotch Brite®" & muestras de *peel ply*, comparadas respecto a la muestra sin tratar. Los resultados revelan que existe mayor rugosidad en la muestra sin tratar que en muestras tratadas químicamente limpiadas con el solvente, tratadas con el ácido y base seleccionados de etapas anteriores. Mayores valores de rugosidad presentan las muestras tratadas con abrasión mecánica y con *peel ply*.

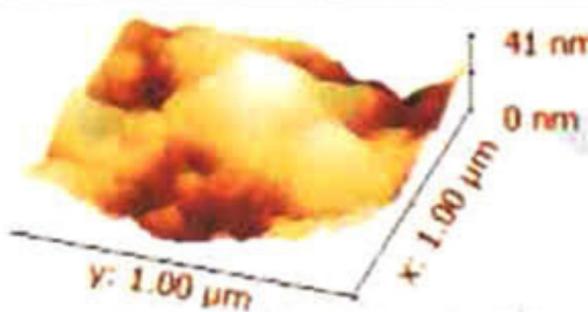
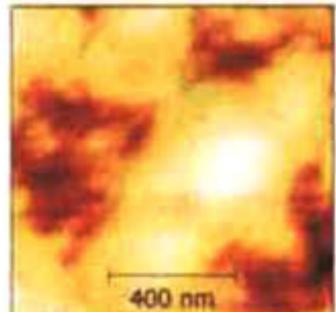
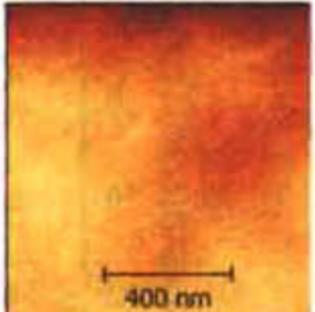
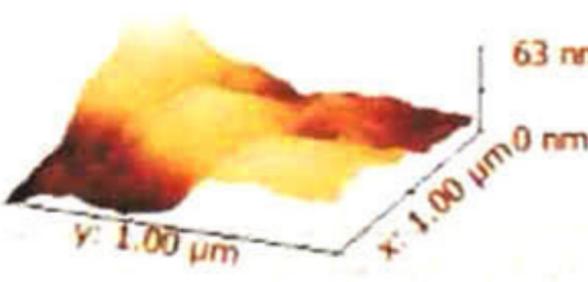
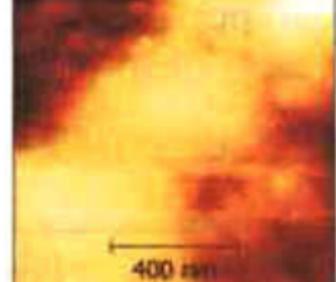
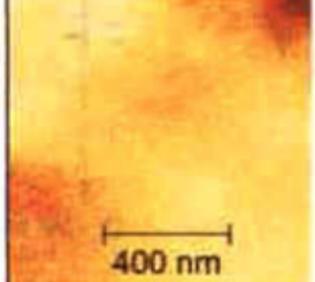
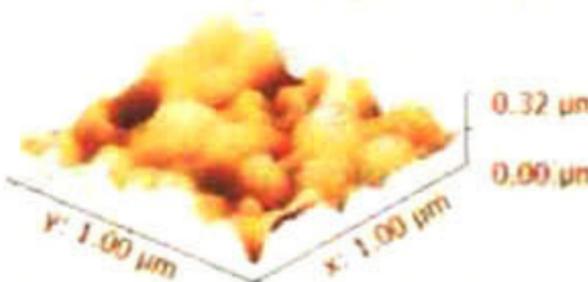
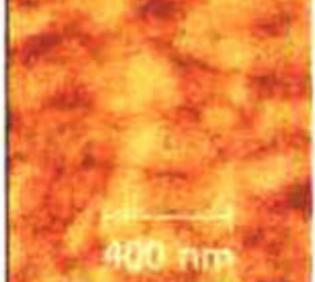
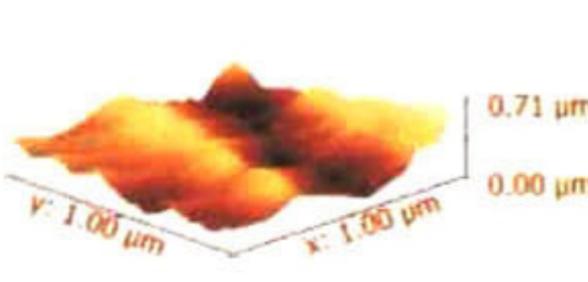


Gráfica 38 Rugosidad media cuadrática superficial de muestras CFRR-3 por AFM, de muestras sin limpieza, muestras que fueron limpiadas con alcohol isopropílico y tratadas con HNO_3 a 1.5 M por 5 min, NaOH a 1.5 M por 5 min, lijadas con "Scotch Brite®" & papel lija y de muestras de *peel ply*.

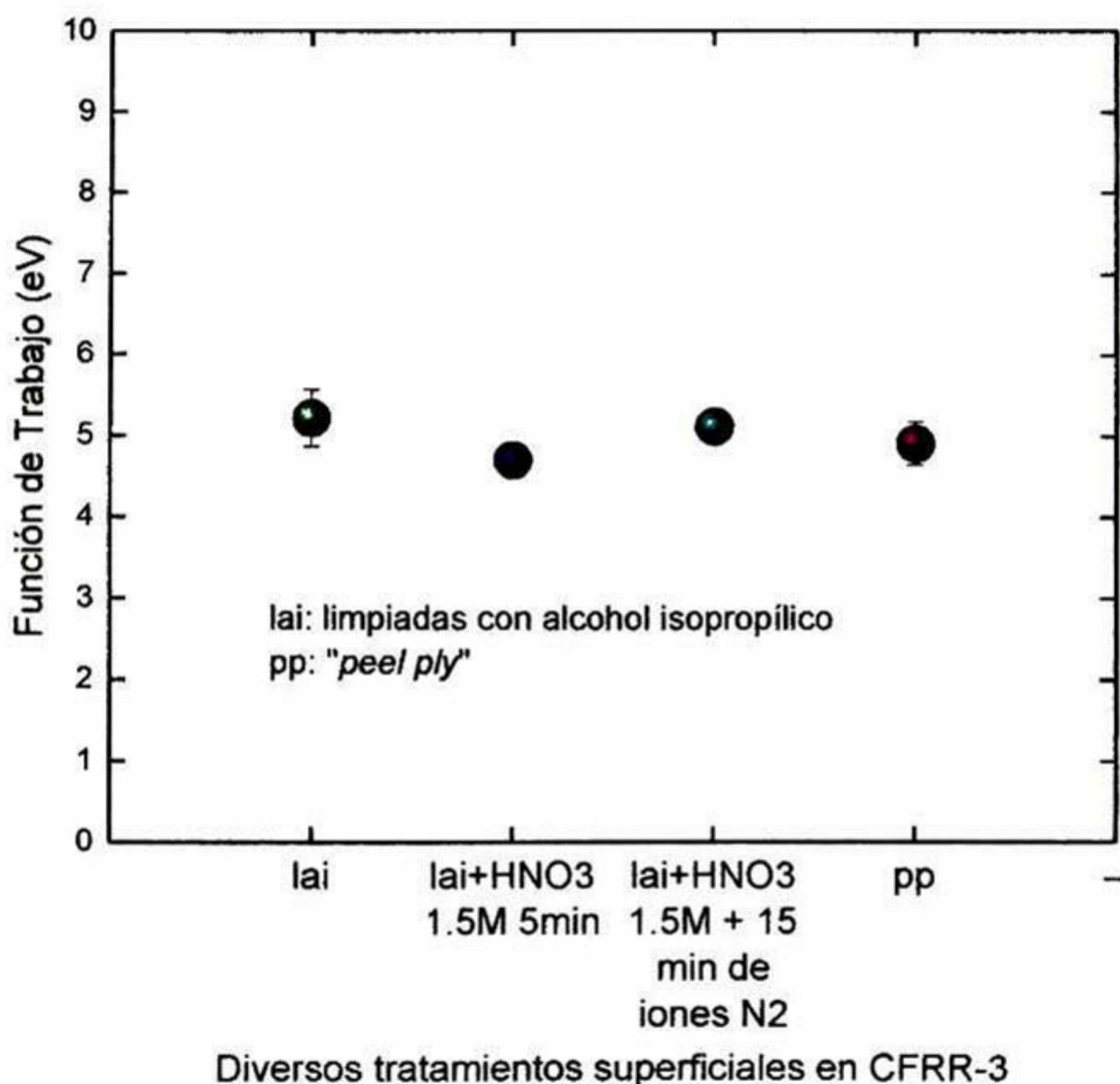
4.3.2.4 Microscopía de Fuerza por Sonda Kelvin (KPFM)

El cálculo fue logrado al conocer la función de trabajo de una muestra de referencia, oro en este caso, y la diferencia de voltaje de la referencia y la muestra. Los datos son obtenidos experimentalmente como el promedio de 3 mediciones, para cada tratamiento. En la tabla 17 se muestran los resultados obtenidos por esta técnica, las topografías en 3D y 2D están en el lado izquierdo y el diferencial de potencial de contacto entre la punta y el material, en el lado derecho de la tabla.

Tabla 17 Topografía y potencial eléctrico de superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico, lai+HNO₃ a 1.5 M durante 5 min (lai+a), lai+10 min de iones N₂ (lai+10min N₂) y muestras de *peel ply*. Donde *Sq* es rugosidad media cuadrática, a.s.: área superficial, a.p.: área proyectada.

	3D	2D	Potencial
lai <i>Sq</i> : 6.74 nm a.s.: 1.02 μm^2 a.p.: 1 μm^2			
lai+a <i>Sq</i> : 11.13 nm a.s.: 1.033 μm^2 a.p.: 1 μm^2			
lai+10min N ₂ <i>Sq</i> : 49.8 nm a.s.: 1.78 μm^2 a.p.: 1 μm^2			
pp <i>Sq</i> : 99 nm a.s.: 2.12 μm^2 a.p.: 1 μm^2			

La función de trabajo, en muestras que presentaron mayor carácter hidrófilo, fueron en muestras limpiadas con alcohol isopropílico, tratadas con HNO_3 a 1.5 M durante 5 min, y en combinación con tratamiento físico con iones N_2 , además de muestras de *peel ply*. La función de trabajo en eV de las muestras CFRR-3 de la tabla 17 es representado en la gráfica 39.



Gráfica 39 Función de trabajo (eV) de tratamiento superficial en muestras CFRR-3

4.3.3 Estudio composicional

4.3.3.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

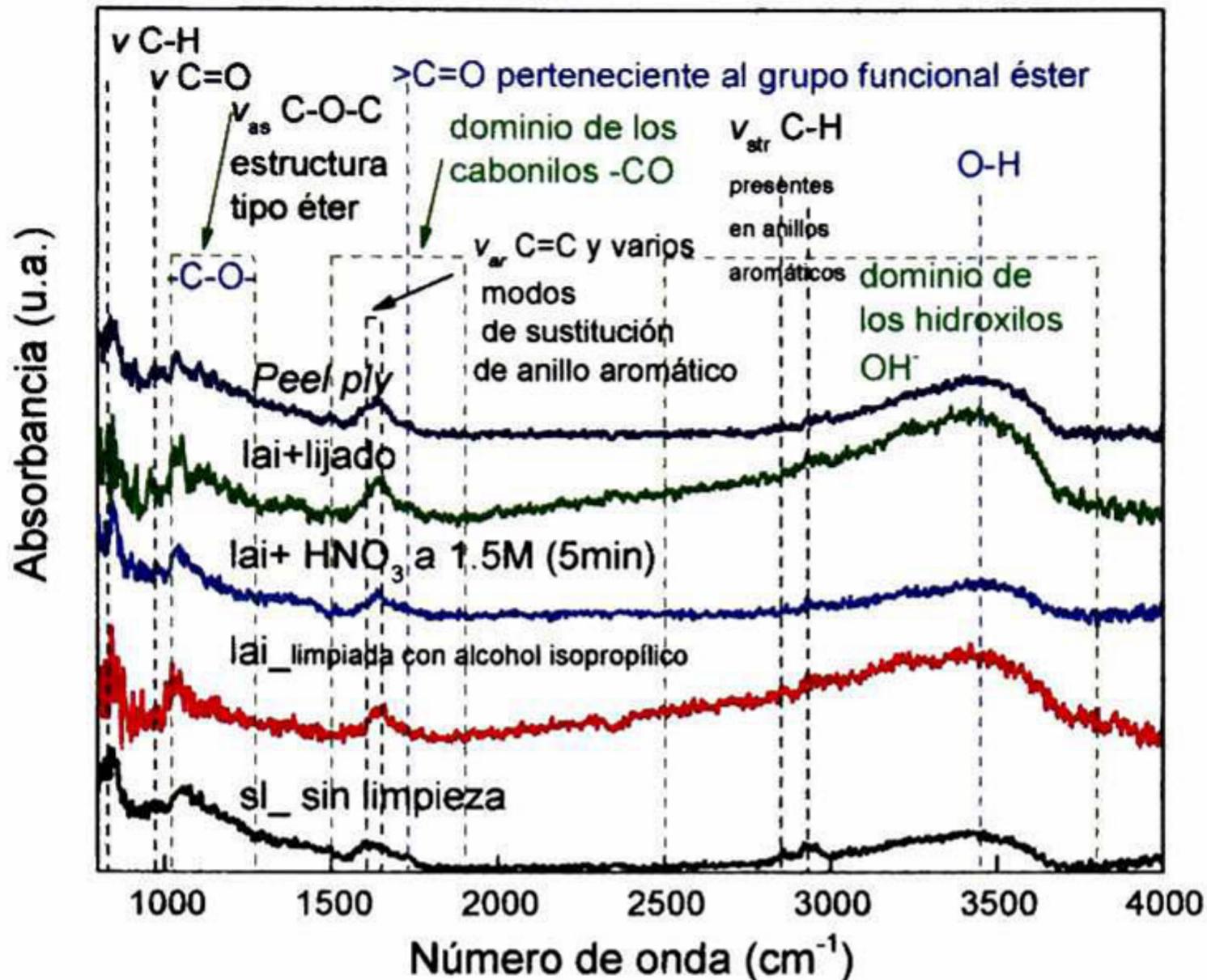
En el orden de determinar las posibles modificaciones producidas por los pretratamientos aplicados (sl, lai, lipa+a, lipa+b, lipa+l, pp & sb+pl, en combinación con tratamiento de plasma de oxígeno a diferentes tiempos), ahora se estudia la estructura química de CFRR-3 a una profundidad aproximada entre 5 a 10 μm de la superficie. Se obtuvieron datos por espectroscopia FTIR, con el equipo "THERMO ANALYSER", equipado con el accesorio de reflexión total atenuada (ATR), utilizándose cristal germanio como elemento de única reflexión. La profundidad de penetración (dp) del haz infrarrojo, está dada a partir de la fórmula $dp = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{(n_1^2 \text{sen}^2 \sigma - n_2^2)}}$, que en la práctica es convenido de 3 dp

[5], con un índice de reflexión $n=4$, a un ángulo de radiación incidente de 65° , el equipo usa un detector DTGS-Kbr para colectar espectros en cambios de absorción como una función de onda que oscila en el infrarrojo medio (MIR) 4000 a 800 cm^{-1} . La medición se realiza con una exactitud de grabación 0.4747 cm^{-1}/s . Las frecuencias de absorbancia FTIR-ATR se registran con un promedio de 150 escaneos y con una resolución de 4 cm^{-1} . Es aplicada una presión uniforme, para asegurar el contacto reproducible entre la cara del cristal y el material CFRR-3. Un espectro de aire es colectado antes de los de cada muestra. Auxiliándonos del software OMINC, se realiza una operación matemática de resta, entre el espectro del aire y de la muestra, como éstos tienen pobre resolución debido al ruido, fue necesario utilizar una operación de suavizado.

Espectroscopia por FTIR-ATR, para los diferentes tratamientos aplicados, se comparan en la gráfica 40. Las señales características de resina epoxi se identifican en las bandas siguientes: C-H deformación aromática fuera del plano en 845 cm^{-1} , C=O a 971 cm^{-1} . Alta intensidad en la vibración -C-O- en la zona ν_{as} C-O-C ($1300\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$) [2] [6]. En la región asignada a bandas aromáticas C=O y varios modos de sustitución de anillos aromáticos [14], se observa un estiramiento de C=C en 1647 cm^{-1} correspondiente al dominio de los grupos carbonilos ($1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) y estiramiento C-H en 2850 cm^{-1} .

En superficies tratadas, mostraron pequeñas diferencias en aumento de intensidad en la banda $>\text{C}=\text{O}$, del grupo de los ésteres, localizada a 1728 cm^{-1} , y un ligero estiramiento de C=C en 1647 cm^{-1} , intensidades correspondientes al dominio de los carbonilos ($\sim 1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$), que se relacionan a la oxidación superficial [2] [14] [5], por lo que se puede concluir que la superficie del material compuesto cambió, y se formaron compuestos más polares [14].

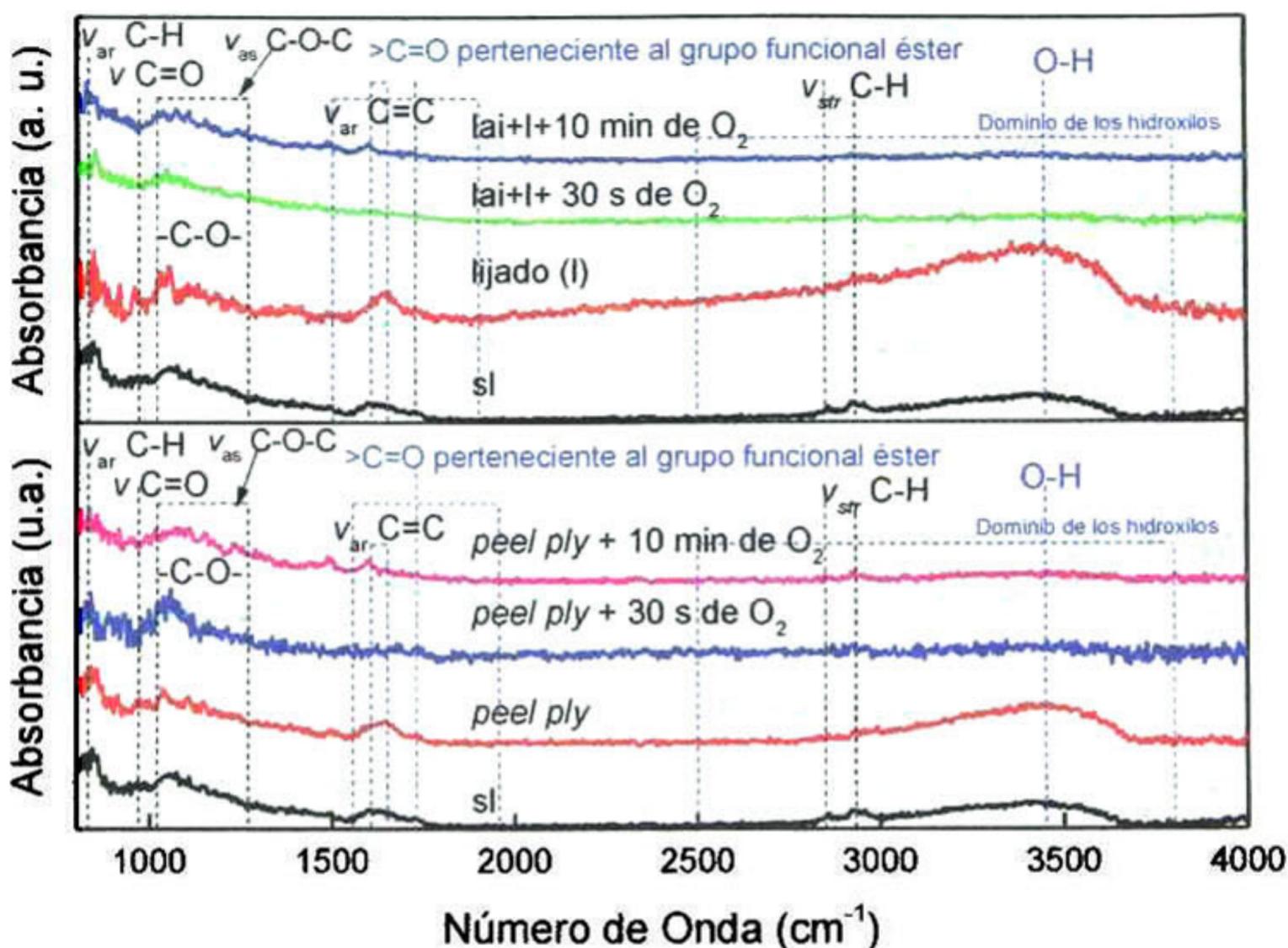
La intensidad de los grupos hidroxilos (OH^-) decrece notablemente en muestras tratadas con HNO_3 a 1.5 M durante 5 min, baja absorbancia alrededor de 3450 cm^{-1} , puede corresponder a la deshidratación de $\nu_{\text{O-H}}$ en la superficie de la muestra [5]. Pero un notable incremento fue visto en tratamientos con alcohol isopropílico, lijado y en muestras de *peel ply*.



Gráfica 40 Espectros de FTIR-ATR de CFRR-3 limpiadas en alcohol isopropílico, tratamiento químico con HNO₃, NaOH a 1.5 M (5 min) y tratamiento mecánico con "Scotch Brite®" & papel lija No. 180 y en muestras de *peel ply*.

Después de tratar la superficie con oxígeno, se seleccionaron los mejores resultados en el comportamiento hidrófilo obtenidos por la técnica de ángulo de contacto, siendo las superficies expuestas al plasma ionizado durante 30 s y 10 min. Absorbancia por FTIR-ATR, muestran en la gráfica 41, la localización de las bandas de los sustituyentes sensibles de los anillos aromáticos en el dominio de 1300-1030 cm^{-1} [5] mostrando una clara vibración asimétrica del enlace -C-O-, que se asume a la oxidación superficial en la formación de compuestos más polares [2] [14]. Vibración de las bandas >C=O, del grupo de los ésteres (1728 cm^{-1}) y de C=C (1647 cm^{-1}) en el dominio de los carbonilos (~1900-1500 cm^{-1}), presentan pobre resolución debido al ruido. Se observa una notable disminución en la intensidad de los grupos hidroxilos (OH⁻),

alrededor de 3450 cm^{-1} , pudiendo corresponder a la deshidratación de $\nu_{\text{O-H}}$ en la superficie de la muestra [5].



Gráfica 41 Espectros de FTIR-ATR de superficies CFRR-3 sin limpieza, lijadas con "Scotch Brite®" & papel lija y muestras de peel ply en combinación con plasma de oxígeno durante 30 s y 10 min.

4.3.3.2 Espectroscopía de fotones emitidos por rayos X (XPS)

Según los resultados obtenidos por ángulo de contacto y FTIR-ATR se puede concluir cierta oxidación y una pequeña activación de los grupos funcionales C=O y C-O en la superficie del material compuesto, que fue atribuida a la oxidación en la superficie, lograda después de los tratamientos

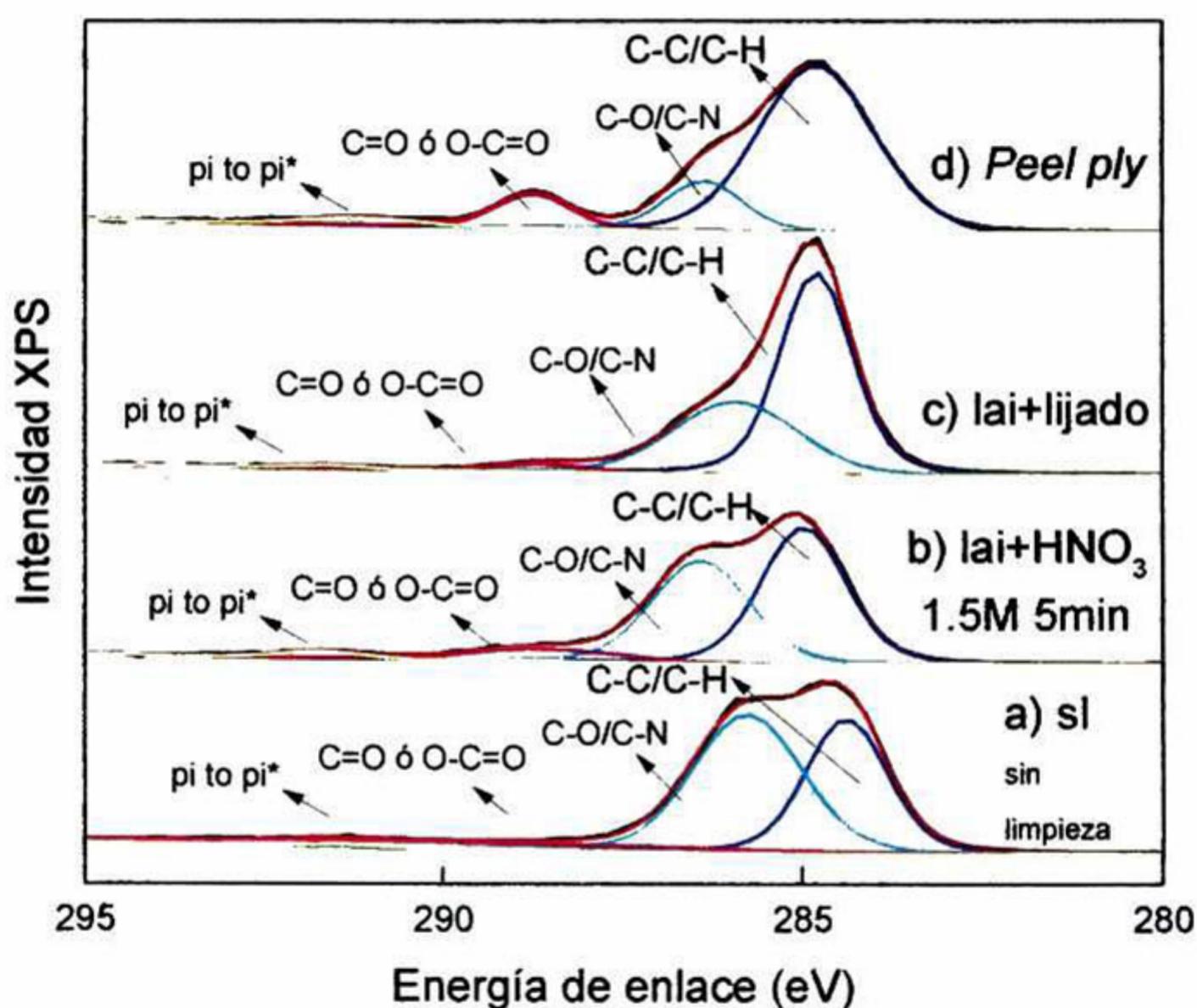
químicos y mecánicos, mostrados en la gráfica 40, estos grupos funcionales incrementan la energía total superficial y su polaridad, y por lo tanto han mejorado el comportamiento hidrófilo. Con un mayor mojado, se puede aumentar la resistencia de la unión adhesiva mediante el aumento del trabajo termodinámico de adhesión o mediante la reducción del número de defectos interfaciales [14]. Sin embargo, es necesario un análisis cuantitativo por medio de XPS para soportar la mejora lograda en el aumento de la energía superficial alcanzada [2].

El estudio de las modificaciones en las capas más externas es llevada a cabo con "*Scanning XPS Microprobe, PHI 5000 VeraProbe II*", espectrómetro de fotoelectrones (ϕ ULVAC-PHI, INC.) equipado con una fuente de rayos X monocromática de Al-K $_{\alpha}$, la fuente de rayos X opera a 1486.6 eV y 42 W. El ángulo entre el haz de rayos X, y ángulo entre la superficie y el analizador fue de 45°. El volumen analizado fue dado por el diámetro del haz de fotones en la superficie de la muestra de 200 micras, y la profundidad del análisis, alrededor de 10 nm [6]. La presión base es de 3.9×10^{-8} Pas, sin embargo, en la práctica, la operación de trabajo fue de 3.9×10^{-6} Pas, ya que se puso en funcionamiento el neutralizador, evitando que la superficie del material se cargara.

Espectros de XPS estuvieron en el rango de energía de enlace de 250-280 eV, a fin de identificar la presencia de los elementos en la superficie, y posteriormente llevar a cabo el análisis cuantitativo.

El espectro de XPS, muestra al carbono C-C en 284.9 eV y oxígeno en 531.5 eV, representando a los constituyentes principales de la superficie del material compuesto de esta investigación. Relativamente los picos más débiles de otros elementos, como el de nitrógeno también es observado. No se detectan otros elementos importantes en el espectro de la superficie CFRR.

Espectros de C 1s, en la gráfica 42, muestran bandas de energía de C-C en 284.9 eV, y al carbono en estructuras -C-O- en 286.4 eV [14], estos fueron designados a grupos hidroxilo y éter [6]. Adicionalmente los enlaces C=O ó O-C=O en 288.6 eV, a la energía de bandas de carbono en grupos carbonilos [6] [14]. El pequeño pico ancho en 291.1 eV es denominado "pi to pi*" ó "shakeup satellite" que se produce como resultado del anillo aromático en la estructura [28].



Gráfica 42 Espectros de XPS de C 1s de superficies CFRR-3 a) sin limpieza b) limpiadas en alcohol isopropílico + HNO₃ a 1.5 M (5 min) c) limpiada con alcohol isopropílico + lijado con "Scotch Brite®" & papel lija 180 y muestras de peel ply.

Las concentraciones de elementos de superficie resultantes de las muestras de fibra de carbono tratadas química y mecánicamente, se enumeran en la Tabla 18. Se encuentra que la concentración de carbono en la superficie como se recibió es de 60.97% y del oxígeno de 26.97%. Las muestras

modifican la superficie para la cl+a (limpiada con alcohol isopropílico + HNO₃ a 1.5 M por 5 min) principalmente, por que la concentración de carbono disminuyó respecto a la de referencia (60.97-51.73%) y en cuanto al oxígeno incremento la concentración respecto a la de sin tratar (26.69-37.95%). Para la tratada con limpieza y lijado, la concentración de carbono disminuyó de un 60.97-60.54% y también incrementó la concentración de oxígeno de un 26.69-31.14%. Para la muestra de *peel ply* se observa una disminución en la concentración de carbono de un 60.97-53.58%, y en cuanto a la concentración de oxígeno se observó un incremento de 26.69-39.12%. La relación O/C observada en las superficies CFRR tratadas con HNO₃ a 1.5 M por 5 min incrementó con respecto a las no tratadas, además existe cierta aparición del nitrógeno, las muestras son una consecuencia de las reacciones químicas inducidas en especies excitadas presentes en el CFRR provocando escisiones en uniones C-C/C-H [2].

Tabla 18 Resultados de la composición atómica por XPS de superficies CFRR-3 en muestras sin tratar y en tratadas químicamente con HNO₃ a 1.5 M (5 min). Mecánicamente lijado con "Scotch Brite®" & papel lija 180 y *peel ply*.

Estado	C 1s (at%)	O 1s (at%)	N 1s (at%)	S 2p (at%)	O/C relación
sl	60.97	26.69	9.14	3.20	0.437
lai+a	51.73	37.95	7.96	2.34	0.733
lai+l	60.54	31.14	5.07	3.23	0.514
pp	53.58	39.12	5.30	1.98	0.730

CAPITULO V DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Energía superficial y mojabilidad

En este trabajo la efectividad de tratamiento químico, mecánico y físico sobre CFRR, ha sido probado.

En la tabla 19 se muestran los mejores resultados, clasificados según el tipo de tratamiento aplicado (químico, mecánico, y en combinación con tratamiento físico), seleccionados de la parte experimental, exceptuando al NaOH, ya que por micrografías resultó en acumulación de impurezas en la superficie.

Tabla 19 Mejores resultados en el comportamiento hidrófilo, logrados experimentalmente después de tratar la superficie del material compuesto, en diferentes maneras.

Tipos de tratamientos aplicados	A.C. (°)	T.S. (mJ/m ²)	Gráfica de referencia
sl	80-95	30-38.5	11
lbu	75-80	38.5-45	3, 4, 5, 5, 6, 8
lai	60-80	38.5-50	9, 10, 14, 17
lai+HNO ₃ 1.5M 5 min	50-75	45-50	5, 10, 14, 17, 19, 22
pp	60-65	45-50	14
lai+l	60-80	38.5-50	14
lai+15min de iones N ₂	~55	55	11
lai+HNO ₃ 1.5 M 5 min+10min de iones N ₂	60	50	22
pp+15 min de iones N ₂	30	60	19
lai+l+30 s de iones O ₂	32	58	35
lai+l+10 min de iones O ₂	28	68	35
pp+30 s de iones O ₂	18	72	35
pp+10 min de iones O ₂	0	90	35

En muestras sin limpieza el ángulo se cuantificó entre 80°-95° y la tensión superficial (γ) entre 30-38.5 mJ/m². La mojabilidad de las superficies CFRR, limpiadas en baño ultrasónico fue de 75°-80°, y su tensión superficial correspondiente, entre 38.5-45 mJ/m². Para muestras limpiadas sólo con paño húmedo de alcohol isopropílico, el ángulo fue de 60°-80°, y valores de tensión superficial entre 38.5-50 mJ/m². Como se observa, para los diferentes tipos de limpieza utilizados, las diferencias en mojabilidad no fueron significativas.

En tratamiento químico, los mejores resultados se lograron con HNO₃ a 1.5 M durante 5 min, resultando en ángulos de contacto entre 50°-75° y su tensión superficial correspondiente entre 45-50 mJ/m², a causa de la oxidación con HNO₃, había más grupos activos (-O-C- -C=O -O-C=O) en la superficie epóxica, que aumentaron los grupos activos o sitios activos de enlaces de hidrógeno, mismos que pueden mejorar la adherencia interfacial [14] [10]. En relación a las muestras de *peel ply*, se obtuvieron valores de 60°-65°, y de tensión superficial de 45-50 mJ/m², sin embargo en tratamientos de abrasión mecánica, se registraron ángulos de 60°-80°, con tensión superficial de 38.5-50 mJ/m², esto debido a la heterogeneidad en el proceso de lijado. Los mejores resultados por tratamiento con nitrógeno durante 15 min, con un ángulo de 55° y 55 mJ/m² de tensión superficial, fueron en combinación con, limpieza con alcohol isopropílico. Es de notar que el tratamiento con nitrógeno durante 10 min, proporcionó mejores resultados de mojabilidad (θ_s 60°, γ 50 mJ/m²) en relación a tiempos de exposición de 5 y 15 min. Por otra parte, el tratamiento con iones nitrógeno en muestras de *peel ply*, cuantifico menor ángulo de contacto en 30°, siendo su valor de tensión superficial de 60 mJ/m². En superficies lijadas, combinadas con tratamiento de oxígeno durante 30 s, los ángulos fueron de 32°, con tensión superficial de 58 mJ/m², con una ligera variación en exposición al plasma ionizado de 10 min con θ_s 28° y γ 68 mJ/m². Sin embargo, en tratamiento de plasma de oxígeno, en combinación con *peel ply*, los valores en ángulo de contacto fueron logrados en un rango de 0°-18°.

con tensión superficial de 45-90 mJ/m². En general para muestras tratadas con iones oxígeno, mejoró la mojabilidad como consecuencia de la división de C-C/C-H. Las superficies activadas sufrieron reacciones de oxidación que indujeron en la funcionalización con los grupos >C=O [2].

Para obtener el ángulo que la gota forma con la superficie, se consideró el tiempo en que una vez colocada, ésta llega al equilibrio, siendo en el intervalo de 45-75 segundos. Antes de los 45 segundos, la gota aún presenta movimiento, y después de los 75 segundos la gota comienza a distribuirse en mayor área superficial.

La parte experimental dividida en etapas, fue para la selección de las soluciones que indujeran mejor comportamiento hidrófilo, seleccionando al HNO₃ para su aplicación en muestras CFRR-3 conformadas de tejido unidireccional de fibras de carbono.

El rango en que oscilo el ángulo de contacto con los volúmenes usados de 0.5, 1, 1.5 y 5 μ l, en muestras limpias con alcohol isopropílico, fue de 75°-80° (γ 39-40 mJ/m²); En superficies limpias con alcohol isopropílico + HNO₃ a 1.5 M por 5 min de 60°-70° (γ 42.5-45 mJ/m²); resultados que indicaron fluctuaciones ligeras, concluyendo la existencia de cierta independencia en el uso del volumen deseado, y que en el presente trabajo experimental, los diferentes volúmenes utilizados, no alteraron los valores de energía superficial cuantificados.

5.2 Química de la superficie

Por absorbanza FTIR-ATR, se identificaron las señales características de la resina epoxi: deformación aromática fuera del plano C-H (845 cm^{-1}), C=O (971 cm^{-1}), -C-O- ($1300\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$), [2] [6] estiramiento de C=C (1647 cm^{-1}), estiramiento C-H (2850 cm^{-1}), C-N ($1390\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$) [14]. Las superficies tratadas, mostraron pequeñas diferencias en aumento de intensidad en la banda >C=O, del grupo de los ésteres, localizada a 1728 cm^{-1} , y un ligero estiramiento de C=C en 1647 cm^{-1} , intensidades correspondientes al dominio de los carbonilos ($\sim 1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$), que se relacionan a la oxidación superficial [2] [14] [5], por lo que se puede concluir que la superficie del material compuesto cambió, y se formaron compuestos más polares [14]. La intensidad de los grupos hidroxilos (OH⁻) decreció en muestras tratadas con HNO₃ a 1.5 M durante 5 min, baja absorbanza alrededor de 3450 cm^{-1} , correspondió a la deshidratación de ν_{O-H} de la superficie de la muestra [5].

Por XPS, las energías de enlace referidas al C 1s, mostraron bandas de energía de C-C/C-H a 284.9 eV [2] [14], y al carbono en estructuras -C-O- en 286.4 eV [14]. Adicionalmente bandas de carbono en 288.6 eV correspondiente a los grupos carbonilos (C=O ó O-C=O) [6] [14]. Se mostró un claro incremento en el área bajo la curva C=O ó -C-O=C, para las superficies del material compuesto tratadas. La presencia de estos grupos justificó el incremento en el carácter polar y enlaces de hidrógeno donantes de las superficies tratadas [2].

5.3 Topografía de la superficie

En micrografías de SEM para superficies CFRR sin limpiar, mostraron pequeños cráteres debido a la heterogeneidad en el proceso de curado de la matriz epóxica, en adición de elementos por contaminación superficial. Es de notar que para muestras CFRR-1 y CFRR-2 tal como es recibida se observa que sobresalen las fibras de carbono de la inmersión en la resina epóxica, esto atribuido al proceso de manufactura. Las muestras con limpieza en baño ultrasónico o sólo con alcohol isopropílico, además de ser tratadas con soluciones de ácidos y bases mostraron una topografía más lisa. Micrografías de SEM para CFRR-3, muestran irregularidades en la superficie epóxica, y se ven en menor grado a las fibras de carbono, sobresaliendo en la superficie. En muestras tratadas de manera química con HNO_3 muestran una superficie más limpia. En muestras tratadas con NaOH , se observa que la morfología de picaduras está controlada por la intensidad del ataque ya que NaOH produce corrosión en la superficie [10]. En superficies tratadas con abrasión manual, se observan marcas propias del lijado. En cualquiera de las muestras con tratamiento con haz de iones nitrógeno se puede ver que la resina epóxica está en menor área, y las fibras de carbono se observan con más claridad sobresaliendo de la superficie. Del tratamiento con plasma de oxígeno, en muestras solo limpiadas con alcohol isopropílico, lijado y muestras de *peel ply*, pueden verse superficies limpias, en micrografías tratadas con oxígeno durante 10 min, el rayado es mayor por el ataque prolongado.

El efecto de rugosidad antes y después del tratamiento se estudió, debido a su influencia crítica en el mecanismo de adhesión, ya que permite la formación mecánica de sitios radicales e incrementar el número de sitios de unión. Por lo tanto una cierta rugosidad se infirió a nanoescala [2]. Los datos de rugosidad media cuadrática (Sq) se obtuvieron por AFM enlistados en la tabla

20, de un área proyectada de $25 \mu m^2$, las superficies que fueron solo limpiadas, presentaron rugosidad baja en comparación con las de referencia, la mayor rugosidad en las muestras sucias, podría deberse a la contaminación existente, por tal que mediante pruebas mecánicas deba corroborarse el óptimo desempeño de su unión adhesiva. Dos formas de limpieza fueron aplicadas en CFRR-3: En superficies que fueron limpiadas en baño ultrasónico, presentaron mayor rugosidad, en comparación con las que fueron limpiadas solo con paño húmedo de alcohol isopropílico. En muestras tratadas de manera química, altos valores de rugosidad, estuvieron presentes en superficies inmersas en HNO_3 a 1.5 M por 5 min, seguidas de las que fueron solo limpiadas y limpiadas + NaOH a 1.5 M (5 min). En cuanto a tratamiento mecánico, presentaron mayor rugosidad las muestras que fueron lijadas con "Scotch Brite®" & papel lija, seguidas de muestras de *peel ply*. Mayor rugosidad en la superficie del material compuesto, se debió al patrón que quedó del lijado y de remover el *peel ply* [9].

Tabla 20 Rugosidad S_q , por AFM de un área proyectada de $25 \mu m^2$, para superficies CFRR-3, después de tratamiento químico y mecánico, comparadas con el tipo de limpieza aplicado.

Tratamientos en CFRR-3	S_q (nm)	Tratamientos en CFRR-3	S_q (nm)
sl	35.4		
lbu	22.3	lai	18.40
lbu+ HNO_3 a 1.5M (5min)	36.0	lai+ HNO_3 a 1.5M (5min)	26.00
lbu+NaOH a 1.5M (5 min)	18.8	lai+NaOH a 1.5M (5 min)	15.18
		lai+l	119.00
		pp	79.50

En la creación de una superficie más susceptible a generar adhesión mecánica [2]. En las superficies del compuesto tratadas de manera química, comparadas con las que fueron solo limpiadas, lograron un incremento de rugosidad media cuadrática (S_q) visto por AFM, entre 8-14 nm.

Resultados de rugosidad Sq en μm , de un área proyectada de $1 mm^2$, son obtenidos por interferometría, en la tabla 21 se resumen para muestras CFRR-2. Las que fueron sólo limpiadas en baño ultrasónico, presentaron menor rugosidad en comparación con las que fueron tratadas de modo químico. Mayor rugosidad fue dada en superficies tratadas con HNO_3 a 1.5 M por 5 min.

Tabla 21 Rugosidad media cuadrática (Sq) por interferometria en (μm), de un área superficial proyectada de $1 mm^2$ de CFRR-2, tratadas por inmersión química.

Tratamientos superficiales en CFRR-2	Sq (μm)
ibu	12.11
ibu+ HNO_3 a 1.5 M (5 min)	16.00
ibu+ HNO_3 a 7.9 M (5 min)	15.95
ibu+NaOH a 1.5 M (5 min)	15.62

En la tabla 22, se enlistan los resultados de rugosidad por interferometría en μm de un área proyectada de $75 \times 10^{-9} m^2$ de superficies CFRR-3 que fueron limpiadas con alcohol isopropílico, y tratadas de forma química y mecánica. En muestras sin limpieza, presentaron mayor rugosidad en comparación con las que fueron tratadas con soluciones químicas, datos de rugosidad seguidos de superficies limpiadas + NaOH a 1.5 M por 5 min y limpiadas + HNO_3 a 1.5 M (5 min). Sin embargo valores de rugosidad altos, fueron logrados con tratamientos mecánicos, mediante abrasión manual y la remoción de la capa desprendible de las superficies compuestas.

En la tabla 23 se comparan datos de rugosidad obtenidos para las muestras solo con proceso de limpiado, limpiadas & lijadas y en muestras de *peel ply* en combinación con tratamiento de plasma ionizado de oxígeno. En muestras solo con proceso de limpiado y en las limpiadas & lijadas en combinación con 30 s de tratamiento con oxígeno, presentaron mayor rugosidad en comparación de las muestras tratadas con plasma ionizado durante 10 min. Esto debido al hecho de que en tiempos prolongados de ataque

con plasma, la erosión permitió la formación de una superficie físicamente homogénea [2]. Sin embargo, en superficies expuestas de la remoción de la capa desprendible con tratamiento de plasma de oxígeno durante 30 s y 10 min, presentaron mayores valores de rugosidad.

Tabla 22 Rugosidad (Sq) por interferometría en (μm), de un área proyectada de $75 \times 10^{-9} m^2$, de superficies CFRR-3 limpiadas con alcohol isopropílico

CFRR-3	(μm)
sl	4.32
lai+HNO ₃ a 1.5 M (5 min)	3.18
lai+NaOH a 1.5 M (5 min)	3.64
lai+l	4.66
pp	8.32

Tabla 23 Rugosidad (Sq) por interferometría en (μm), de un área proyectada de $75 \times 10^{-9} m^2$, para CFRR-3, tratadas con plasma de oxígeno

CFRR-3	(μm)
sl	3.86
lai	2.95
lai+30 s de iones O ₂	4.49
lai+10 min de iones O ₂	5.27
lai+l+30 s de iones O ₂	3.95
lai+l+10 min de iones O ₂	2.18
pp+30 s de iones O ₂	8.28
pp+10 min de iones O ₂	10.29

Como se mostraron en las tablas 20, 21, 22 y 23, se confirma que la rugosidad superficial del CFRR-1, 2 y 3, es directamente relacionada con las técnicas de preparación en la superficie [9].

CAPITULO VI CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.4 Conclusiones

Se logró modificar la energía superficial del CFRR, aplicando diferentes tratamientos.

La técnica de ángulo de contacto se estableció y permitió determinar la energía superficial en las pruebas realizadas.

Al tratar la superficie del material compuesto en diferentes maneras, se observó una relación directa, que a mayor rugosidad superficial le correspondió una mayor cuantificación en la energía libre por la técnica de ángulo de contacto.

La existencia de los grupos funcionales como $-O-C-$, $-C=O$, sobre la superficie del CFRR, mostraron la funcionalización superficial que puede explicar la energía libre en cada caso, absorbancias de FTIR-ATR revelan la evidencia de los grupos carbonilos ($>C=O$) en 1728 cm^{-1} y vibraciones de C-O en $1300-1030\text{ cm}^{-1}$ [15], datos que fueron corroborados por XPS en el que correspondieron incrementos en las energías de enlace en 286.4 eV (hidroxilos o éteres) [13] y en 288.6 eV (grupos carbonilos) [13] [10].

Conclusiones y perspectivas

La función de trabajo (Φ) por KPFM, aumenta en superficies de mayor carácter hidrófilo [9], disminuyendo en el orden para las muestras limpias con alcohol isopropílico, HNO_3+N_2 , *pp*, y HNO_3 .

El equilibrio de la gota una vez depositada sobre la superficie, osciló entre 45-75 segundos.

En el presente trabajo experimental, los diferentes volúmenes utilizados, no alteraron los valores de energía superficial cuantificados.

6.5 Perspectivas

Entre las perspectivas futuras se considera usar 2 y 3 líquidos, para las gotas que formarán el ángulo en contacto con la superficie, a fin de conocer las componentes polares, de dispersión, y las relacionadas a la interacción ácido-base, en aras de una mejor comprensión de la energía superficial que actúa en la interfaz del material compuesto, aplicando el modelo correspondiente.

Realizar experimentos utilizando el método de gota sécil dinámico, que comprende el cálculo de ángulos de avance y retroceso a fin de comparar, la energía cuantificada, con los resultados obtenidos en esta investigación, en la que se usó el método de gota sécil estático.

Complementar el estudio de la presente tesis, realizando pruebas mecánicas de adhesión, a fin de corroborar el incremento de energía, para superficies tratadas con alcohol isopropílico, HNO_3 , lijado y en muestras de *peel ply*.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. G. Associates, Ed., *Marine Composites*, Second. Eric Greene Associates, 1999.
- [2] N. Encinas, M. Lavat-Gil, R. G. Dillingham, J. Abenojar, and M. a. Martínez, "Cold plasma effect on short glass fibre reinforced composites adhesion properties," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 48, pp. 85–91, 2014.
- [3] G. De Vigilancia, "Armonización de las Actividades en Materiales Compuestos para Aeronáutica y Espacio en España Grupo de Vigilancia Índice." 2010.
- [4] T. Kruse, M. Geistbeck, and T. A. S. Fuertes, "BONDING OF CFRP PRIMARY AEROSPACE STRUCTURES DISCUSSION OF THE CERTIFICATION BOUNDARY CONDITIONS AND RELATED TECHNOLOGY FIELDS ADDRESSING THE NEEDS FOR DEVELOPMENT," no. June, pp. 22–26, 2014.
- [5] B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, M. Ouahioune, and J. L. Gardette, "Study of the degradation of an epoxy/amine resin, 1 photo- and thermo-chemical mechanisms," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 206, no. 5, pp. 575–584, 2005.
- [6] M. Lehocký, H. Drnovská, B. Lapčíková, a. Barros-Timmons, T. Trindade, M. Zembala, and L. Lapčík, "Plasma surface modification of polyethylene," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 222, no. 1–3, pp. 125–131, 2003.
- [7] A. Rev, "S.Amarica," 2013.
- [8] C. Rev, P. S. Engage, D. T. Circonstances, and À. G. C. Les, "BOMBARDIER AEROSPACE PROCESS SPECIFICATION R , Hartner," 2010.
- [9] M. A. Belcher, "Laser surface preparation for bonding of aerospace composites," vol. 164, pp. 133–138, 2011.

Bibliografía

- [10] N. Encinas, M. Pantoja, M. Torres-Remiro, and M. a. Martínez, "Approaches to Poly(Tetrafluoroethylene) Adhesive Bonding," *J. Adhes.*, vol. 87, no. 7–8, pp. 709–719, 2011.
- [11] M. Sharma, S. Gao, E. Mäder, H. Sharma, L. Y. Wei, and J. Bijwe, "Carbon fiber surfaces and composite interphases," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 102, pp. 35–50, 2014.
- [12] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, and P. J. Pigram, "Adhesion of polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 9, pp. 948–968, 2009.
- [13] A. C. Tracey, B. D. Flinn, and R. Hall, "Infrared Spectroscopy: A Potential in Process Quality Assurance Method for Composite Bonding Surface Preparation," *Proc. SAMPE TECH. Charleston, SC Oct. 22-25. Soc. Adv. Mater. Process Eng.*, 2012.
- [14] X. R. Zhang, X. Q. Pei, and Q. H. Wang, "The effect of fiber oxidation on the friction and wear behaviors of short-cut carbon fiber/polyimide composites," *Express Polym. Lett.*, vol. 1, no. 5, pp. 318–325, 2007
- [15] B. Domenech, K. K. Ziegler, F. Carrillo, M. Munoz, D. N. Muraviev, and J. Macanas, "Development of novel catalytically active polymer-metal-nanocomposites based on activated foams and textile fibers," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 238, 2013.
- [16] S. Park and J. Oh, "Effect of Atmospheric Plasma Treatment of Carbon Fibers on Crack Resistance of Carbon Fibers-reinforced Epoxy Composites," vol. 6, no. 2, pp. 106–110, 2005.
- [17] C. A. Harper, *Handbook of Plastics Technologies*, 1 st. United States: Mc Graw Hill, 2006.
- [18] J. K. Kim, H. S. Kim, and D. G. Lee, "Investigation of optimal surface treatments for carbon / epoxy composite adhesive joints," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 3, pp. 329–352, 2003.
- [19] M. Riekerink, "Structural and Chemical Modification of Polymer Surfaces By Gas Plasma Etching," p. Many, 1972.
- [20] L. H. Sperling, *INTRODUCTION TO PHYSICAL POLYMER.* .
- [21] J. Frensley, "Reactive Ion Etching Tool and Wafer Etching THE UNIVERSITY OF TEXAS AT DALLAS," *Thin Film.*, pp. 1–9, 2003.

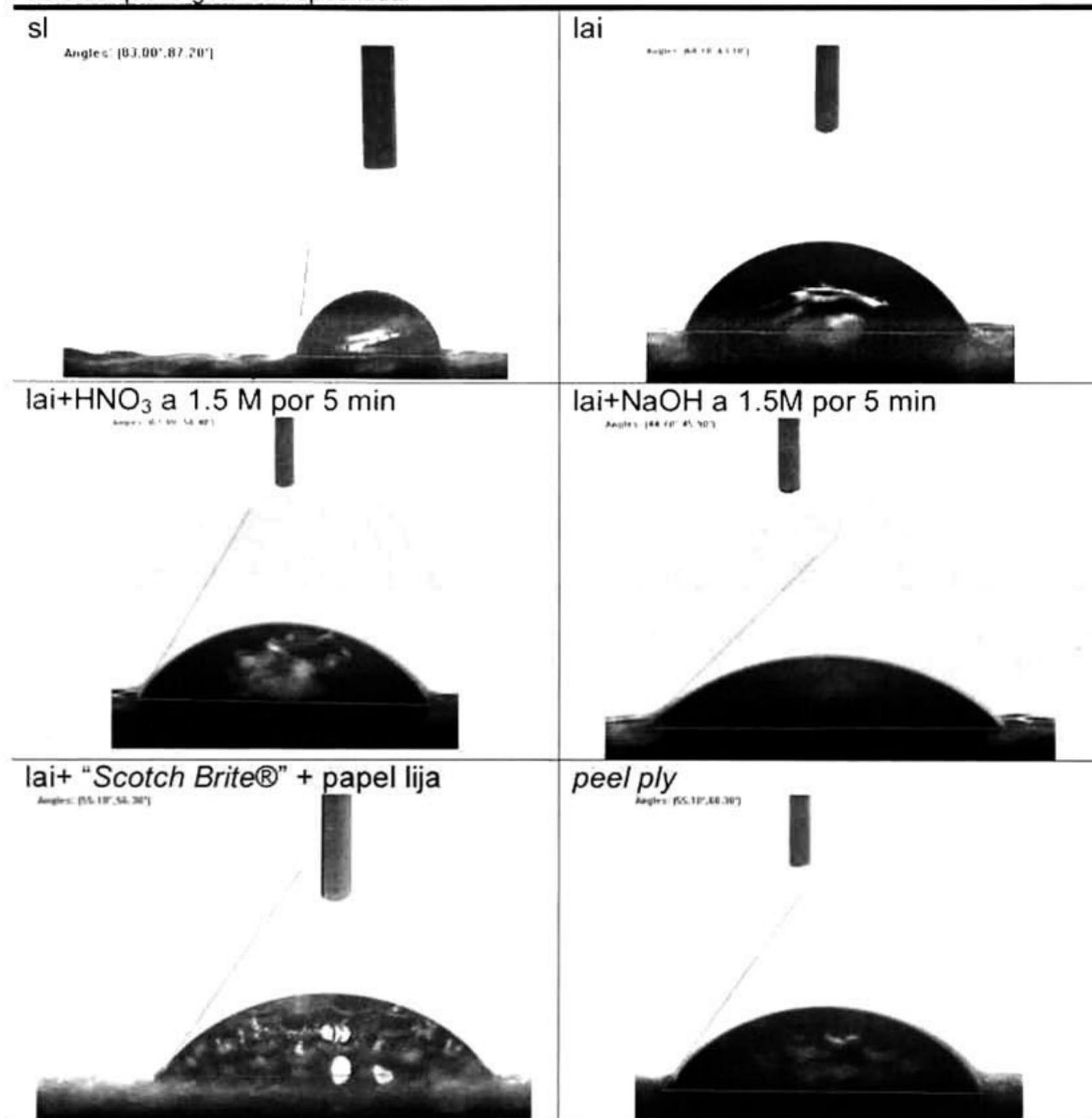
- [22] D. P. Subedi, "Contact Angle Measurement for The Surface Characterization of Solids," no. 1, pp. 1–4.
- [23] D. Y. Kwok and A. W. U. Neumann, *Contact angle measurement and contact angle interpretation*. 1999.
- [24] E. L. Decker, B. Frank, Y. Suo, and S. Garoff, "Physics of contact angle measurement," vol. 156, pp. 177–189, 1999.
- [25] A. Krishnan, Y.-H. Liu, P. Cha, R. Woodward, D. Allara, and E. a Vogler, "An evaluation of methods for contact angle measurement.," *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, vol. 43, no. 2, pp. 95–98, 2005.
- [26] M. M. Marzec, K. Awsiuk, A. Bernasik, J. Rysz, J. Haberko, W. Ł., and A. Budkowski, "Buried polymer / metal interfaces examined with Kelvin Probe Force Microscopy," vol. 531, pp. 271–276, 2013.
- [27] T. Correlation, W. Chemical, and T. Numerical, *PROPERTIES OF POLYMERS*, Fourth. Elsevier, 2009.
- [28] B. Stuart, *POLYMER ANALYSIS*, 1st ed. England: Willey, 2003.
- [29] A. Joint, "Definition of Adhesion and Adhesive Joint," vol. 1, pp. 218–256.
- [30] T. Young, "Philosophical Transactions of the Royal Society of London," vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [31] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, and P J. Pigram, "Progress in Polymer Science Adhesion of polymers," vol. 34, pp. 948–968, 2009.
- [32] J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2000.
- [33] G. Bracco and B. Holst, *Surface science techniques*, vol. 51, no. 1. 2013.
- [34] S. F Chini and a. Amirfazli, "A method for measuring contact angle of asymmetric and symmetric drops," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 388, no. 1–3, pp. 29–37, 2011.
- [35] I. R. Jankov, I. D. Goldman, and R. N. Szente, "Principles of the Kelvin Probe Force Microscopy," *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 22, 2000.

Bibliografia

- [36] W. Urbaniak-domagala, "The Use of the Spectrometric Technique FTIR-ATR to Examine the Polymers Surface," *Adv. Apects Spectrosc.*, pp. 86–104, 2012.
- [37] B. Rev and T. Vo, "T. Vo T A. Kathula," 2014.
- [38] C. Rev and C. Andrews, "REQUIREMENTS FOR A CONTROLLED ENVIRONMENT FACILITY FOR STRUCTURAL ADHESIVE BONDING AND," 2012.
- [39] H. Hillborg and G. J. Vancso, "Hydrophobic recovery of UV / ozone treated poly (dimethylsiloxane): adhesion studies by contact mechanics and mechanism of surface modification," vol. 239, pp. 410–423, 2005.

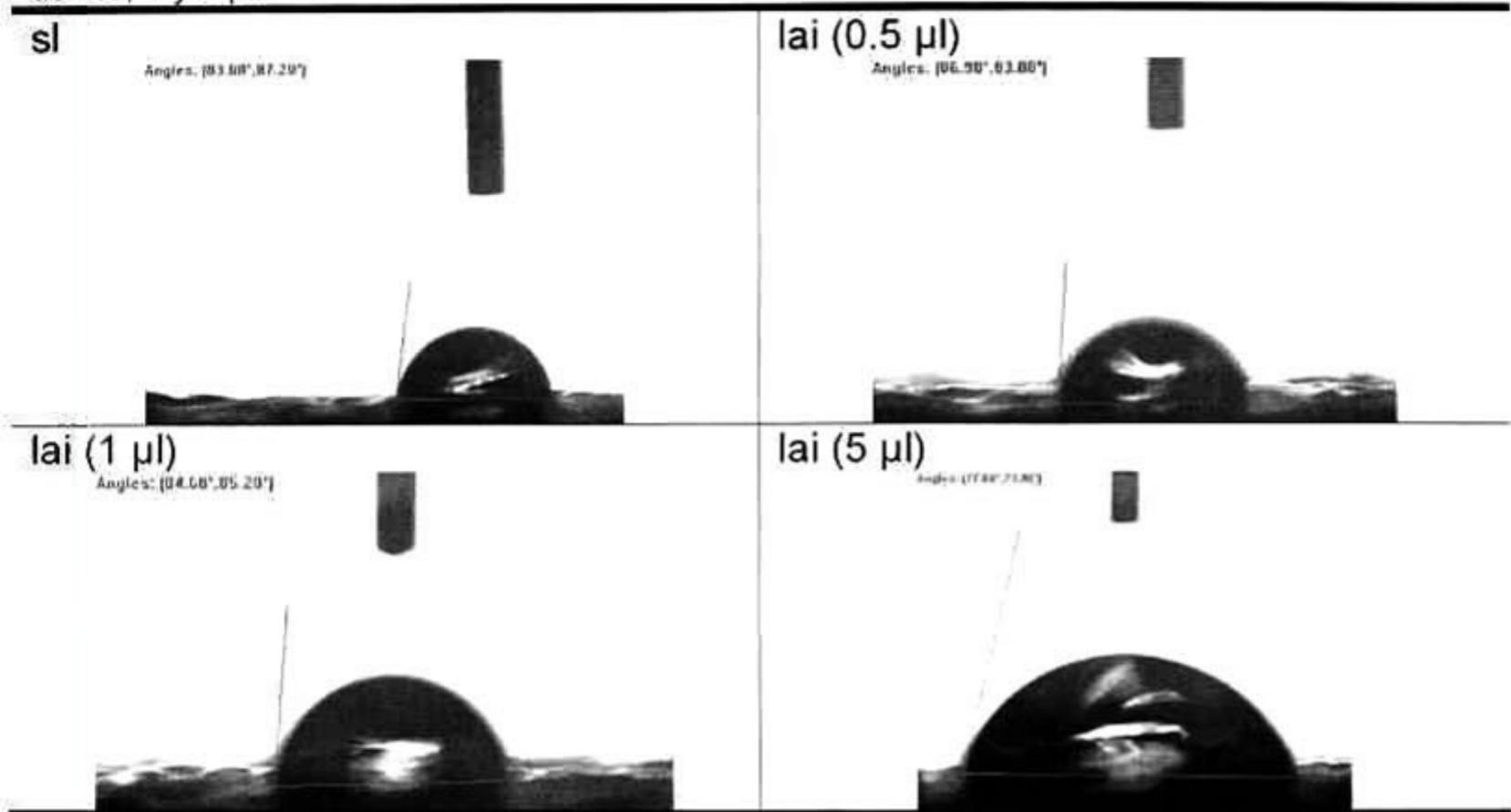
ANEXOS

A 1 Imágenes de los ángulos que forman las gotas de agua depositadas sobre las superficies de referencia, limpiadas con alcohol isopropílico + HNO₃ a 1.5 M por 5 min, NaOH a 1.5M por 5 min, lijado con "Scotch Brite®" y en muestras de *peel ply*. Todas las imágenes obtenidas a los 75 s de que la gota es depositada.

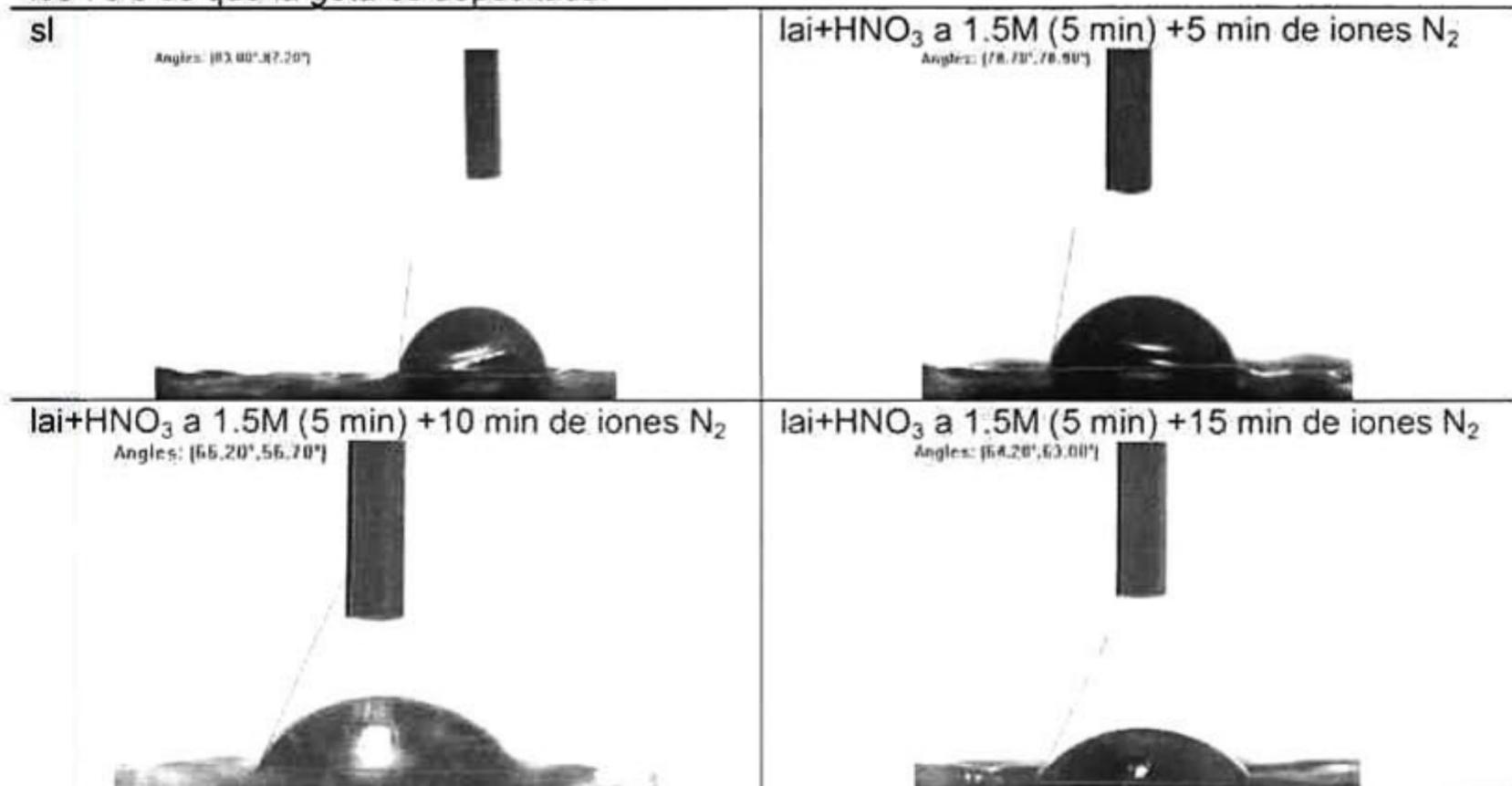


Anexos

A 2 Imágenes de los ángulos que forman las gotas de agua con diferentes volúmenes depositados sobre las superficies de referencia, y limpiadas con alcohol isopropílico. Todas las imágenes obtenidas a los 75 s de que la gota es depositada. Los volúmenes de las gotas fueron de 0.5, 1 y 5 μl .



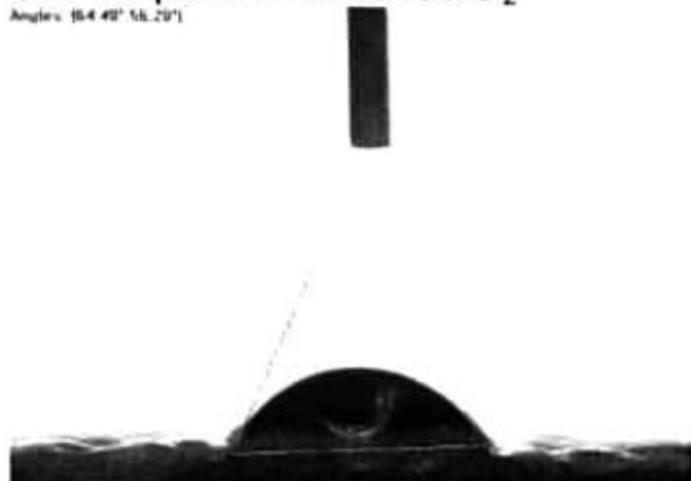
A 3 Imágenes de los ángulos que forman las gotas de agua depositadas sobre las superficies de referencia, limpiadas con alcohol isopropílico + HNO_3 a 1.5 M por 5 min, en combinación con tratamiento de haz de iones N_2 en tiempos de 5, 10 y 15 min. Todas las imágenes obtenidas a los 75 s de que la gota es depositada.



A 4 Imágenes de los ángulos que forman las gotas de agua depositadas sobre las superficies de referencia, limpiadas con alcohol isopropílico, lijado con "Scotch Brite®" y muestras de *peel ply*. En combinación con plasma de oxígeno en tiempos de 30 s y 10 min. Todas las imágenes obtenidas a los 75 s de que la gota es depositada.

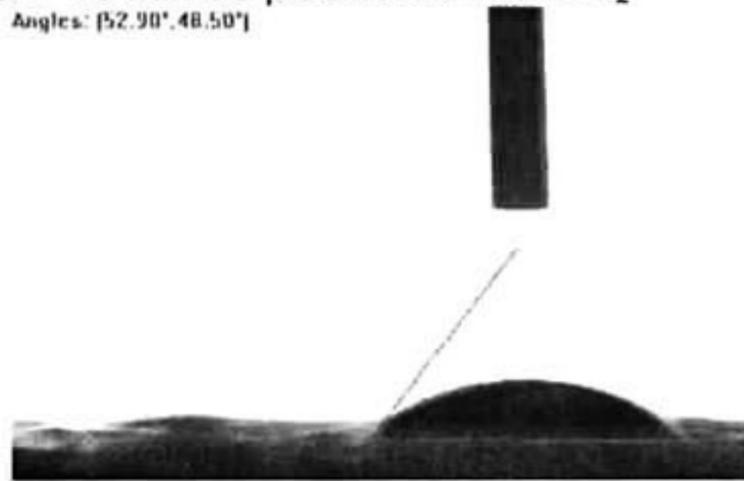
sl+30 s de plasma de iones O_2

Angles: [54.49°, 56.29°]



sl + 10 min de plasma de iones O_2

Angles: [52.90°, 48.50°]



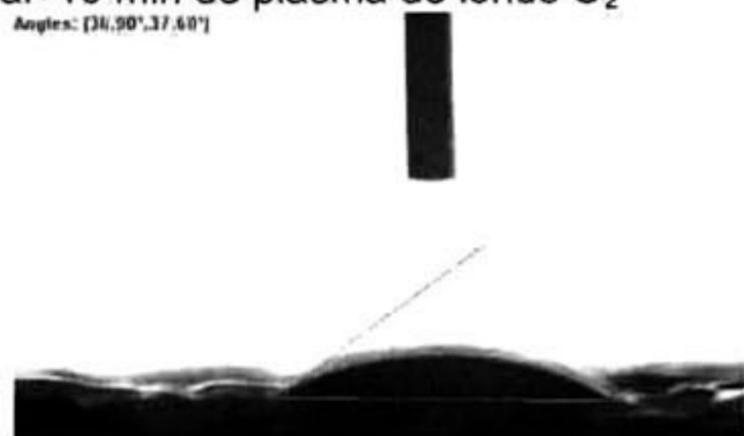
lai+30 s de plasma de iones O_2

Angles: [36.18°, 33.60°]



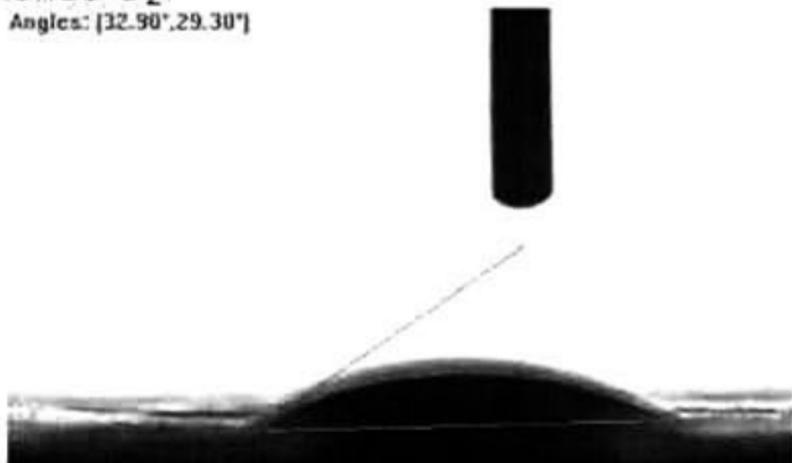
lai+10 min de plasma de iones O_2

Angles: [30.90°, 37.60°]



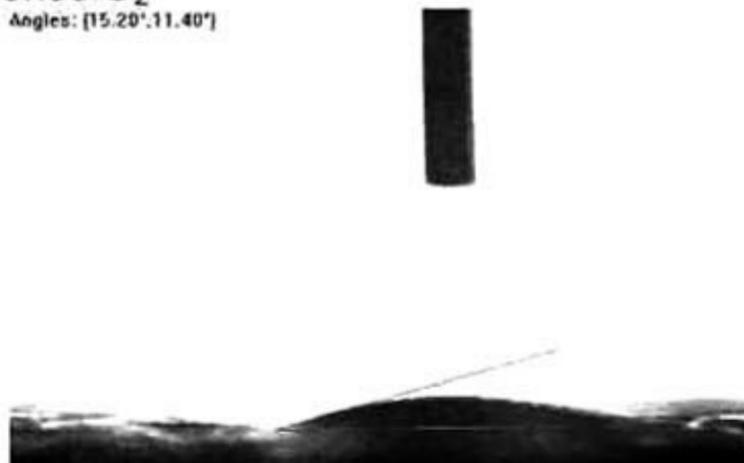
lai+"Scotch Brite®"+papel lija+30 s de iones O_2

Angles: [32.90°, 29.30°]



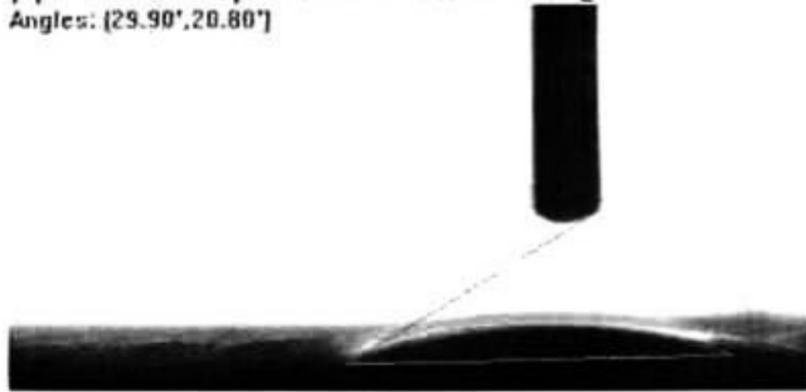
lai+"Scotch Brite®"+papel lija+10 min de iones O_2

Angles: [15.20°, 11.40°]



pp+30 s de plasma de iones O_2

Angles: [29.90°, 20.80°]



pp+10 min de plasma de iones O_2

Angles: [14.20°, 11.10°]



EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DE LA C. SANDRA YESENIA VARGAS ISLAS TITULADA: "ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS DE CARBONO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS NUEVE DÍAS DE DICIEMBRE DE 2015.

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON

DR. JOSÉ MARTÍN YÁÑEZ LIMÓN

DR. JORGE HERRERA ORDOÑEZ



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0013576