

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**“MODELACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DEL
NANOCOMPUESTO DE POLIESTIRENO-MONTMORILLONITA,
MEDIANTE LA TÉCNICA DE NANOINDENTACIÓN”**

TESIS PARA ALCANZAR EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS CON
ESPECIALIDAD EN NANOTECNOLOGÍA

ALUMNOS:

- **JAVIER HERNÁNDEZ RIVERA**
- **SALVADOR FLORES CORTÉZ**
- **FRANCISCO JAVIER ROMERO RAMÍREZ**
- **ALFREDO PALMA FLORES**

ASESOR:

DR. E. ARMANDO ZARAGOZA CONTRERAS Asesor Interno

Índice de contenido

Contenido

Índice de contenido	II
Índice de figuras.	IV
Índice de Tablas	V
Capítulo 1.....	2
Antecedentes	3
1. Marco Teórico	5
1.1. Nanoarcillas.....	8
1.2. Montmorillonita.....	8
1.3. Poliestireno (PS).....	13
1.3.1. Poliestireno cristal (PS)	14
1.3.2. Estructura del PS.....	16
1.4. Materiales compuestos.....	16
1.5. Nanocompuestos.....	17
1.6. Nanoindentación.....	19
1.7. Técnica de Nanoindentación.	22
1.7.1. Indentador Piramidal y Cónico	22
1.7.2. Indentación instrumentada.....	24
1.8. Análisis de la curva de descarga de una gráfica carga-desplazamiento.....	27
1.9. Modelización por Elementos Finitos	30
Capítulo 2.....	32
2. Justificación.....	33
2.1. Hipótesis	34
2.1. Objetivo general.....	34
2.1.1. Objetivos específicos.....	34
Capítulo 3.....	35

3.	Desarrollo experimental.....	36
3.1.	Preparación de las Probetas y del Indentador.....	36
3.1.1.	Modelación de las probetas.....	36
3.1.2.	Modelación del indentador.....	37
3.2.	Preparación para el análisis.....	39
3.2.1.	Mallas.....	39
3.2.2.	Ensamble.....	39
3.3.	Análisis.....	41
3.4.	Datos por CATIA.....	42
3.4.1.	h (desplazamiento).....	42
3.4.2.	Esfuerzo en los nodos.....	42
3.4.3.	Esfuerzo en los elementos.....	43
3.4.4.	Deformación interna.....	43
Capítulo 4.....		44
4.	Resultados y discusión.....	45
4.1.	Desarrollo del modelo del comportamiento mecánico.....	50
4.1.1.	Factor de rigidez S.....	50
4.1.2.	Módulo de Young en función del % de nanoarcilla.....	51
4.1.3.	Desplazamiento h en función de la carga P y % de nanoarcilla.....	52
4.2.	Comportamiento del desplazamiento h con carga constante P.....	54
4.3.	Análisis del % de nanoarcilla y el módulo de Young (E).....	55
4.4.	Obtención de valores a través del modelo.....	55
4.5.	Obtención de valores a través de Catia.....	56
4.6.	Comparación de resultados.....	57
4.1.	Comparación del modelo con otras investigaciones.....	59
CONCLUSIONES.....		69
REFERENCIAS.....		70

Índice de figuras.

Figura 1. Estructura y organización de las arcillas según el tipo de formación [10].	7
Figura 2. El árbol de las esmécticas [27].	8
Figura 3. Estructura de la montmorillonita [19].	9
Figura 4. Hidratación de la montmorillonita sódica [13].	10
Figura 5. Proceso de intercambio de catión inorgánico por catión orgánico [13].	10
Figura 6. Tratamiento de superficie de una montmorillonita hasta obtener la organoarcilla modificada [28].	11
Figura 7. Esquema de la molécula de PS [29].	16
Figura 8. Propiedades mecánicas de la matriz, del refuerzo y del material compuesto obtenido a partir de la combinación de ambos [30].	16
Figura 9. Matriz y refuerzo de un material compuesto [30].	17
Figura 10. Indentador a) Vickers, b) Berkovich [58-60].	23
Figura 11. Esquema indentador cónico [62].	23
Figura 12. (a) Esquema del indentador y la geometría de la superficie de la muestra en carga completa y descarga completa para un indentador cónico. (b) Curva carga-desplazamiento para carga elastoplástica seguida de descarga elástica [1].	25
Figura 13. Geometría de zona plástica para indentadores cónicos axisimétricos de semi-ángulo α [1].	27
Figura 14. Base de la probeta.	36
Figura 15. Probeta extruida.	37
Figura 16. Variables asociadas al indentador.	38
Figura 17. Indentador extruido.	38
Figura 18. Ensamble probeta - indentador.	40
Figura 19. Conexión sin interpenetración.	40
Figura 20. Condiciones de carga y contorno.	41
Figura 21. Restricciones.	41
Figura 22. Desplazamiento a través de vectores.	42
Figura 23. Esfuerzo cortante máximo (nodos).	42
Figura 24. Esfuerzo en elementos.	43
Figura 25. Deformación interna.	43
Figura 26. Carga-desplazamiento de los datos obtenidos por software Catia.	50
Figura 27. Obtención del polinomio módulo de Young en función del porcentaje de nanoarcilla $E=f(\%)$.	52
Figura 28. Gráfica carga-desplazamiento, % (eje x), carga P (eje y) y desplazamiento h (eje z) en la obtenida por el modelo.	53
Figura 29. Obtención de los valores que arroja el modelo para un dato en particular.	53
Figura 30. Variación del desplazamiento h con % de nanoarcilla.	54
Figura 31. Variación del módulo de Young E con % de nanoarcilla.	55
Figura 32. Efecto del contenido de arcilla orgánica en el módulo de tracción de la nanocompuestos preparados por los tres métodos [64].	59

Figura 33. Efecto del contenido de arcilla orgánica en el módulo de tracción de la nanocompuestos preparados por los tres métodos [65].	60
Figura 34. Comportamiento del módulo elástico con el porcentaje de organoarcilla de Özden, realizado por nuestro modelo.	63
Figura 35. Polinomio obtenido por nuestro modelo considerando los datos de Özden.	63
Figura 36. Comportamiento del módulo elástico con la variación del desplazamiento obtenido por el modelo.	64
Figura 37. Datos de módulo de Young para los cuatro polímeros, sometidos a diferentes desplazamientos máximos de contacto (Carga, sostenimiento y descarga) [60].	64
Figura 38. Modelo matemático para determinar propiedades térmicas de nanocompuestos.	65
Figura 39. Comportamiento de la carga y desplazamiento obtenido por nuestro modelo.	66
Figura 40. Nanoindentador curvas de carga - desplazamiento de la fibra, la transición interfase región y de la matriz de material compuesto de fibra de vidrio / éster vinílico.	67
Figura 41. Comportamiento carga-desplazamiento de muscovite y rectorite presentado por Zhang [69].	67
Figura 42. Simulación en 3D de comportamiento carga – desplazamiento obtenido por Kane	68

Índice de Tablas

Tabla 1. Resumen de las propiedades de la montmorillonita.	13
Tabla 2. Propiedades del PS.	15
Tabla 3. Propiedades mecánicas de los materiales de prueba [2].	37
Tabla 4. Propiedades del indentador.	38
Tabla 5. Especificaciones del mallado.	39
Tabla 6. Datos de la probeta de poliestireno (PS).	45
Tabla 7. Datos de la probeta de poliestireno con 5% de nanoarcilla.	46
Tabla 8. Datos de la probeta de poliestireno con 10% de nanoarcilla.	47
Tabla 9. Datos de la probeta de poliestireno con 20% de nanoarcilla.	48
Tabla 10. Datos de la probeta de poliestireno con 30% de nanoarcilla.	49
Tabla 11. Rigidez de las muestras.	51
Tabla 12. Datos tomados para obtener el módulo de Young en función del % de nanoarcilla.	51
Tabla 13. Valores obtenidos del modelo.	56
Tabla 14. Valores obtenidos por Catia.	57
Tabla 15. Porcentaje de error obtenido del modelo.	58
Tabla 16. Distancia entre capas del nanocompuesto en que se desarrolló el modelo [2].	61
Tabla 17. Distancia entre capas de nanocompuesto de comparación [61]	61
Tabla 18. Datos de Özden y modelo por Catia.	62

Resumen

Para este trabajo de investigación se modela el comportamiento mecánico (módulo elástico) de nanocompuesto de poliestireno (PS) y nanoarcilla montmorillonita modificada (OMMT), utilizando el análisis del elemento finito (FEM) a través del software Catia V5R21 y Matlab como una herramienta de apoyo para la obtención del modelo por simulación.

Como herramienta se utilizó la nanoindentación que se ha convertido en una técnica de caracterización de las propiedades mecánicas de nanocompuestos cada vez más popular en la última década. Además de medir el valor de la dureza, los ensayos de profundidad por indentación se han utilizado comúnmente para determinar las propiedades elásticas de los compuestos, conociendo la geometría del indentador y el material.

El uso de software ha ido en aumento como una herramienta más en la evaluación y modelación de propiedades mecánicas de materiales, sumada a la caracterización física a través de materiales y equipos. Como se presenta en el trabajo la utilización de software de Catia y Matlab que permitió la modelación de las pruebas de nanoindentación del nanocompuesto de PS-OMMT por simulación.

Con base a la hipótesis y objetivos presentados para la modelación de las propiedades mecánicas y siguiendo la metodología de Oliver y Pharr, sugerida para pruebas de indentación de la carga (P) y la profundidad (h) y con mezclas cambiando los porcentajes en peso de nanoarcilla 5, 10, 20 y 30% para determinar el comportamiento del nanocompuesto al evaluar las propiedades mecánicas (módulo elástico), se cumplió al hacer la referencia con otros modelos donde obtienen resultados muy aproximados a los realizados por pruebas físicas y simulación a través de modelos matemáticos.

Introducción

Los nanocompuestos de polímero-arcilla son uno de los compuestos más recientes donde los polímeros se utilizan como matriz y los minerales de arcilla actúan como material de refuerzo en estos. Mediante la combinación de estas dos estructuras nuevos materiales pueden ser sintetizados mejorando sus propiedades mecánicas y térmicas.

Hay diferentes maneras de caracterizar a los nanocompuestos, la prueba de nanoindentación es uno de los métodos más eficaces y utilizados ampliamente para caracterizar las propiedades mecánicas de los materiales. El método de Oliver y Pharr [1] ha sido, tradicionalmente, la herramienta standard para el cálculo de la dureza y del módulo de Young mediante nanoindentación. Su importancia deriva en gran parte, que las propiedades mecánicas se pueden determinar directamente de la carga de indentación y de las mediciones de desplazamiento sin necesidad de la impresión de la imagen de la dureza [1].

Para este trabajo de investigación se modela el comportamiento mecánico de nanocompuesto de poliestireno (PS) y nanoarcilla montmorillonita modificada (OMMT), utilizando el análisis del elemento finito (FEM) a través del software Catia V5R21 y Matlab como una herramienta de apoyo para la obtención del modelo de simulación.

En la investigación, se presenta primeramente la teoría general de los componentes del nanocompuesto y el método de Oliver y Pharr, posteriormente se procedió al desarrollo de la simulación del modelo a través de FEM, por lo que fue necesario definir las propiedades mecánicas de los componentes empleados en el nanocompuesto de PS-OMMT [2]. Finalmente se obtuvieron los resultados de carga-desplazamiento donde se fundamenta el modelo desarrollado, donde el objetivo es simular el comportamiento mecánico (módulo elástico) del nanocompuesto de PS-OMMT mediante la técnica de nanoindentación.

La simulación presenta un gran impacto para la caracterización de propiedades mecánicas [3-5], como una alternativa a las pruebas físicas disminuyendo costos.

Capítulo 1

Antecedentes

La nanoindentación se ha convertido en una técnica de caracterización mecánica cada vez más popular en la última década. Además de medir el valor de la dureza, los ensayos de profundidad por indentación se han utilizado comúnmente para determinar las propiedades elásticas de los compuestos, conociendo la geometría del indentador y el material. La nanoindentación fue desarrollada en la década de 1970 (Bulychev et al, 1975; Loubet et al, 1984; Newey et al, 1982; Pethica et al., 1983; Ternovskiy et al., 1974). Los avances tecnológicos han reducido el tamaño de los elementos manufacturados que han mejorado la precisión y la resolución de la profundidad y la medición de la carga de la prueba de indentación, que ha estimulado el desarrollo de la nanoindentación comercial. Su popularidad se debe principalmente al aumento del interés en la caracterización de películas delgadas y las muestras con volúmenes pequeños, esto motivado por las aplicaciones modernas, por ejemplo, en películas delgadas, la microelectrónica, MEMS, biomateriales, entre otros.

Los instrumentos de caracterización de nanocompuestos como el Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) han sido utilizados ampliamente en el desarrollo de pruebas de nanoindentación en diversos materiales (por ejemplo, Bhushan y Koinkar, 1994; Dimitriadis et al, 2002; VanLandingham et al, 2001). Cuando se compara con otros métodos de ensayo mecánico como las de rango de sub-micras, la nanoindentación tiene un proceso relativamente simple en la preparación de las muestras. Además, la nanoindentación deja una pequeña huella percibiéndose como un ensayo no destructivo.

El interés en las investigaciones por pruebas de nanoindentación tiene su auge a mediados del siglo XX. Los investigadores han examinado varias pruebas de nanoindentación tales como plasticidad (Dumas, 1971; Ford y Alexander, 1963; dureza, 1972; Hill, 1950), efectos de fricción (Goodman, 1962; Grünzweig, 1954), viscoelasticidad y elasticidad no lineal en sólidos (Kuznetsov, 1962; Lee and Radok, 1960; Matthews, 1980; Radok, 1957; Yang, 1966) and adhesión (Bradley, 1932; Derjaguin, 1934; Derjaguin et al., 1975; Johnson et al., 1971; Maugis, 1991; Muller et al., 1980; Tabor, 1977). A inicios de los 70's, ensayos de indentación por profundidad

fueron desarrollados (Bulychev et al., 1975; Loubet et al., 1984; Newey et al., 1982; Pethica et al., 1983; Ternovskii et al., 1974).

La prueba de nanoindentación ha permitido caracterizar propiedades mecánicas y térmicas de nanocompuestos de polímero-arcilla.

En los últimos años, los materiales nanocompuesto de polímero-arcilla han atraído gran interés de los investigadores, ya que con frecuencia presentan propiedades mejoradas derivadas de los dos componentes [1-5]. En la mayoría de los casos, las nuevas y mejoradas propiedades se incrementan cuando las dimensiones de arcilla dispersa es inferior a 100 nm y muchas técnicas se han intentado para la dispersión ultrafina de la arcilla en la matriz polimérica. Esto se debe, en gran parte, a los recientes desarrollos de la nueva funcionalización de las arcillas esmécticas, especialmente montmorillonita (Na^+ -MMT) [6-9].

Los nanocompuestos de polimérico-arcilla pueden ser sintetizados con éxito utilizando un monómero fuertemente hidrofóbico y arcilla esméctica mediante una técnica de polimerización en emulsión. Las propiedades térmicas y mecánicas mejoradas se atribuyen a la fijación de las cadenas de polímero en la capa intermedia del MMT y los movimientos segmentarios restringidas cerca de las interfaces orgánicos-inorgánicos. La fuerte fijación del polímero a las superficies inorgánicas se considera que es debido a la formación cooperativa de las fuerzas dipolares de iones inducida (Lee, 2009) [1].

Del trabajo de (Özden, 2009), mezclas de poliestireno (PS)-montmorillonita (MMT) nanocompuestos se prepararon mediante técnicas como intercalación en estado fundido, polimerización in situ y masterbatch con porcentajes de arcilla a 0.73, 1.6, 2.4 y 3,36% en peso, además de la síntesis de poliestireno puro mediante polimerización por radicales libres. Con el análisis SEM llevado a cabo, determino que la propagación de grietas era bastante rectas y lisas para las resinas ordenadas. A bajos contenidos de arcilla, los materiales polimerizados in-situ se distingue claramente de la forma en que las grietas se propagan dentro de la estructura de una manera tortuosa en estos materiales. A partir de los resultados obtenidos, concluye que en el caso de nanocompuestos de polímero / arcilla, alto nivel de adherencia y el bienestar de la dispersión de las plaquetas de arcilla juegan un papel crucial en la promoción de

propiedades térmicas y mecánicas. Del método de polimerización In-situ a bajos contenidos de arcilla parece incrementar las propiedades térmicas y mecánicas.

(Yalcinkaya, 2009) [65], utilizo bentonita para preparar nanocompuestos PS-arcilla a través de polimerización en masa. Se utilizaron tres tipos de MMT organofílica para preparar los compuestos. La preparación del nanocompuesto se realizó con cada una de las arcillas orgánicas, pero los nanocompuestos se obtuvieron únicamente con nanoarcilla modificada con bromuro de cetil amonio de cadena larga (CTAB), debido a la incapacidad de las otras 2 arcillas orgánicas modificadas de cadena corta y de anillo, utilizadas en el estudio para dispersarse en la matriz de estireno. Los Nanocompuestos los caracterizo con XRD, GPC, TEM y análisis TGA. Las mezclas estudiadas fueron nanocompuestos exfoliados con cargas de arcilla de 2%, 4% y 6% en peso. Las propiedades térmicas se mejoraron aumentando el contenido de arcilla. La metodología de superficie de respuesta (RSM), se utilizó para modelar el sistema de polimerización. Para esto, por ciento de arcilla y variables de tiempo de polimerización se eligen como variables independientes. La temperatura de la pérdida de peso al 50% fue elegido como la variable de respuesta. Con una serie de experimentos diseñados especialmente, un modelo fue sugerido y controlado por otro experimento. Las condiciones óptimas fueron 3,8 h y 6% de arcilla, y la temperatura más alta de pérdida de peso del 50% fue 429 °C. Los resultados mostraron que el modelado del sistema se llevó a cabo con éxito

1. Marco Teórico

En recientes años, los nanocompuestos polímero-arcilla han sido material de interés de investigaciones, debido a los cambios significativos en sus propiedades mecánicas, térmicas y de barrera ante los gases y líquidos con respecto al polímero natural. Desde su desarrollo en 1992 por el laboratorio de investigación Toyota, diferentes nanocompuestos han sido sintetizados, empleando casi todos los tipos comunes de polímeros y como base fundamental la nanoarcilla.

La utilización de las nanoarcillas en el campo industrial data de 1950 donde Carter, desarrolló nanoarcillas con varias bases de aniones orgánicos para reforzar elastómeros

basados en látex. En 1963 Nahim y Backlund, también incorporaron nanoarcillas pero en matrices de poliolefinas termoplásticas sin focalizar propiedades potenciales de los compuestos. En 1976 Fujiwara y Sakamoto de Unichika Co., describieron el primer nanocompuesto poliamida/nanoarcilla, para que una década más tarde el equipo investigador de Toyota descubriera el mejoramiento de métodos para producir de nanocompuesto nylon 6/nanoarcilla utilizando una similar polimerización del proceso de Unichika.

Posteriormente, se reportaron varios tipos de nanocompuestos poliméricos con nanoarcillas basados en resinas epóxicas poliestireno, polímero acrílico, caucho y poliamidas. Otro gran grupo de investigadores también han trabajado describiendo nanocompuesto de nanoarcillas basados en una variedad de polímeros incluyendo poliestireno [6]; resina epóxica [7-12], polymethylmetacrilato; policaprolactona; poliolefinas poliuretano [13]; poliamidas; entre otros [14].

Desde el pionero trabajo del equipo de investigación Toyota que preparó la poliamida 6/montmorillonita (MMT), una amplia investigación de trabajo académico y grupos industriales ha seguido investigando. A medida que el rendimiento del material depende del grado de laminación de la arcilla, varias estrategias han sido consideradas para preparar polímeros con nanocompuestos de silicato en capas, caracterizándose por una amplia dispersión de la carga en la matriz del polímero [10].

Como lo describen (Vermogen 2005), (Moncada, 2006) y (Bhiwankar, 2006) existen 3 posibles tipos de formación de polímeros de arcillas, Figura 1.

- Tactoide o floculadas. Cuando las arcillas permanecen sin expandirse dentro del polímero debido a la poca afinidad de la arcilla con el polímero. En este caso el polímero rodea la estructura de la arcilla [16].
- Intercalado. Se obtienen a moderada expansión de la capa intermedia de arcilla. En este caso, los espacios entre las capas se expanden ligeramente a medida que las cadenas de polímero penetran el espaciado basal de la arcilla, pero la forma de la pila en capas permanece. Este es el resultado de una afinidad moderada entre el

polímero y la arcilla. El resultado es un estado altamente ordenado conteniendo las láminas de arcilla y el polímero [17].

- Exfoliada. En el caso de estructuras exfoliadas, los grupos de arcilla pierden su identidad en capas y están bien separados en hojas sueltas dentro de la fase de polímero continua. Esto es debido a una alta afinidad entre el polímero y la arcilla. Es esencial que la arcilla deba ser exfoliada en una sola de las plaquetas de tal forma que se distribuya homogéneamente por toda la matriz de polímero, para aprovechar al máximo su alta área de superficie [18].

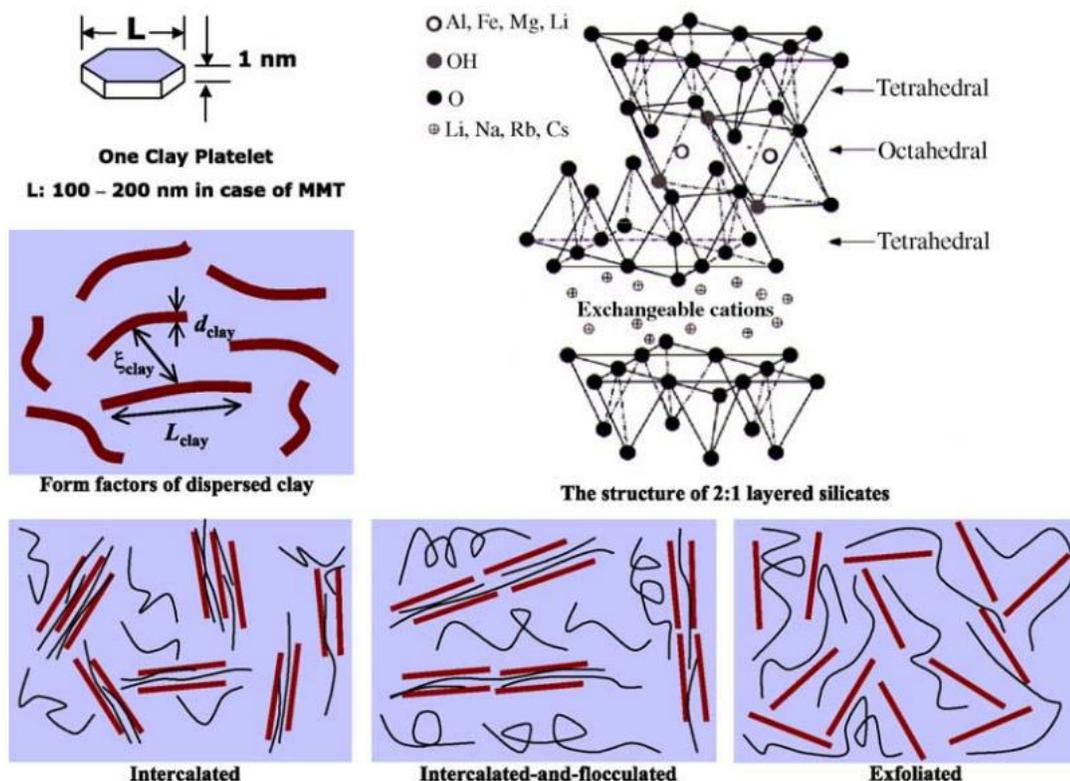


Figura 1. Estructura y organización de las arcillas según el tipo de formación [10].

Diferentes tipos de arcilla están presentes en la naturaleza que se pueden utilizar en la preparación de nanocompuesto polímero-arcilla. En general, un mineral de montmorillonita (MMT), encontrado en la arcilla de bentonita se utiliza en la preparación de nanocompositos.

1.1. Nanoarcillas

Las nanoarcillas tienen como componente principal las arcillas montmorillonitas, por lo tanto, es importante el conocer las características físico químicas del mineral.

En el mercado encontramos el termino arcillas bentoníticas en lugar de montmorillonita, esto debido a que la bentonita es “una arcilla rica en montmorillonita ($Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$), compuesta por partículas inferiores a 2 μm que está formada esencialmente por silicatos aluminicos hidratados de estructura reticular aplanada [26].

La bentonita es el nombre comercial que se da al mineral arcilloso rico en montmorillonita, que se les clasifica como: bentonitas altamente hinchables o sódicas bentonitas poco hinchables o cálcicas y bentonitas moderadamente hinchables o intermedias

1.2. Montmorillonita

La montmorillonita es un filosilicato de estructura 2:1 pertenece al grupo de las esmectitas como se muestra en la Figura 2, el cual tiene la misma estructura cristalina y capas tal como el talco y la mica pero estas últimas tienen carga diferente en las capas.

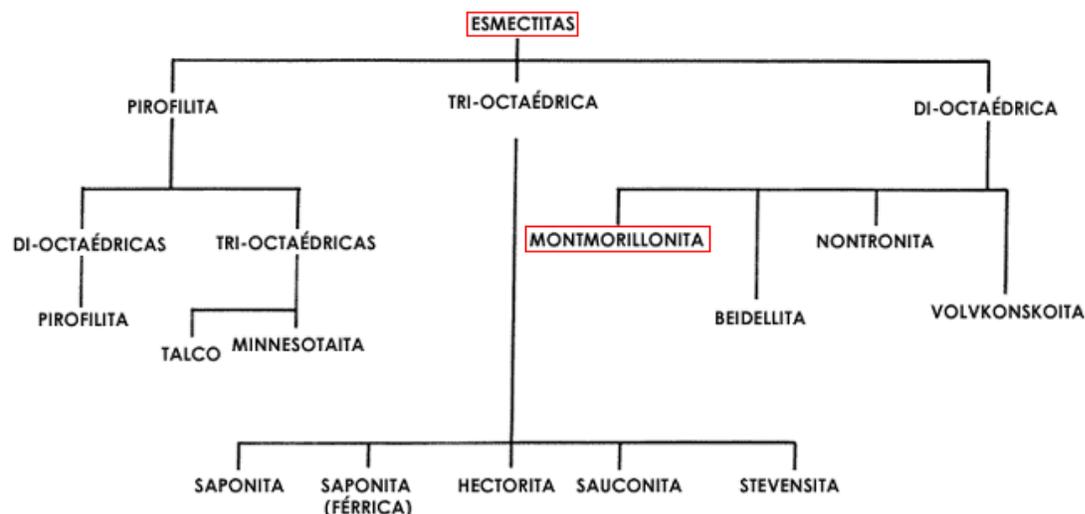


Figura 2. El árbol de las esmectitas [27].

La distancia entre capas tiene aproximadamente 9.5 Å de espesor con una lámina octaédrica central de alumina fusionada entre dos hojas tetraédricas externas de sílice.

La sustitución isomórfica dentro de las capas (ejemplo Al^{+3} remplazado por Mg^{+2} o Fe^{+2}) genera una carga negativa. Estas capas se organizan de estilo paralelo con forma de camada con un Van Der Waals entre ellas, llamadas intercapas o galerías como se indica en la Figura 3.

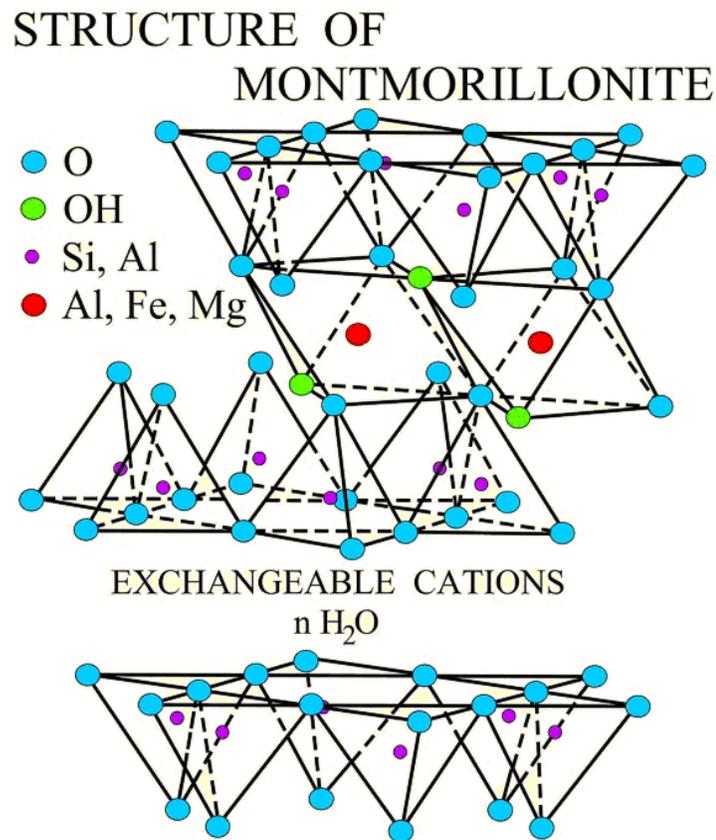


Figura 3. Estructura de la montmorillonita [19].

Originalmente la montmorillonita tiene la propiedad de absorber cationes debido a que la superficie interlaminares tienen excesiva carga negativa la que será balanceada o compensada por esos cationes absorbidos donde los más prominentes son (Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+) [13]. La característica más importante de la montmorillonita es la capacidad de absorber agua (hidratación) en la intercala por medio de sus cationes hidratables,

representado en la Figura 4, que en estado natural es capaz de absorber hasta 7 veces su peso en agua.

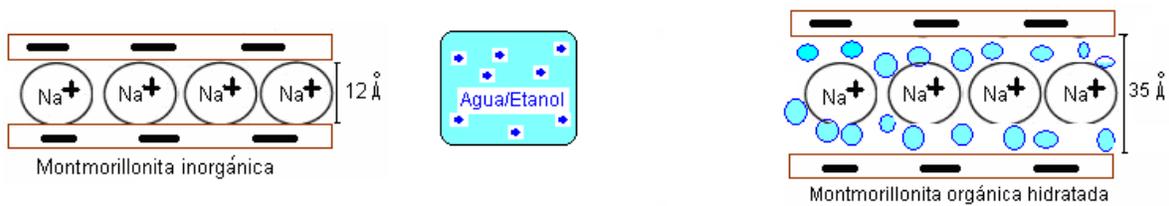


Figura 4. Hidratación de la montmorillonita sódica [13].

Las nanoarcillas modificadas con agentes tensoactivos como modificantes orgánicos, están constituidas por cationes inorgánicos como el Ca^{+2} , Na^+ , K^+ , entre otras que fueron reemplazados por cationes orgánicos por medio de intercambio catiónico, lo que origina un incremento entre las capas de silicato promovido por la penetración de cadenas poliméricas entre estas [13], como se muestra en la Figura 5.

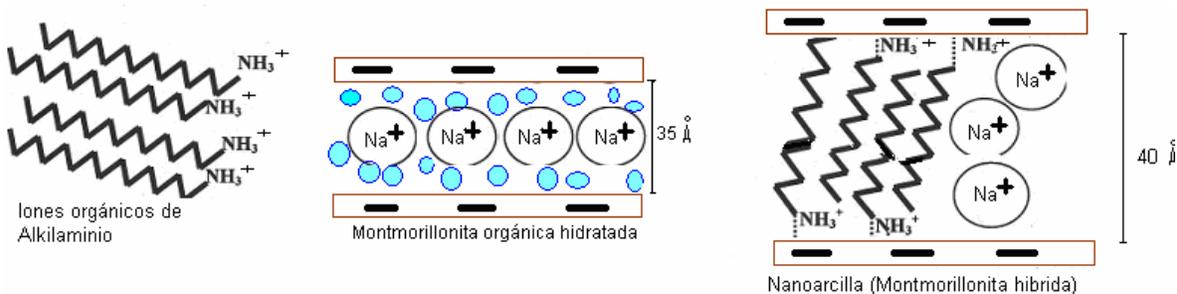


Figura 5. Proceso de intercambio de catión inorgánico por catión orgánico [13].

Las partículas de la montmorillonita están unidas a una distancia aproximada de 9.5Å , el cual por medio de un tratamiento de superficie o también intercambio catiónico se reduce la atracción de partícula-partícula, dando como resultado la expansión de la distancia (galería) entre capas alrededor de 20Å , tal como se indica en la Figura 6.

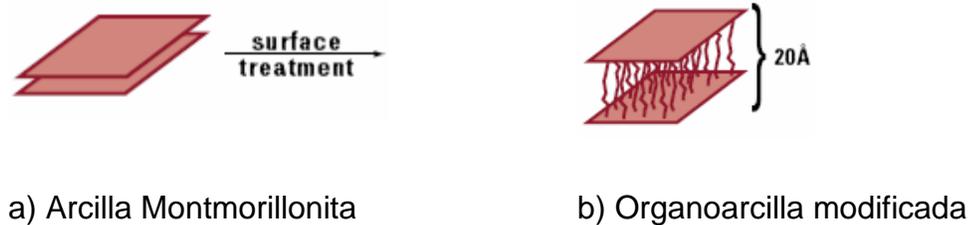


Figura 6. Tratamiento de superficie de una montmorillonita hasta obtener la organoarcilla modificada [28].

La propiedad híbrida de las nanoarcillas las hace compatibles con materiales orgánicos y repulsivas al agua, que puede absorber del 40 al 70 % de su peso en aceites, y bajando la absorción de agua de 700% hasta un 7% de su peso [28].

La distancia de las partículas o capas de las nanoarcillas se pueden separar aún más absorbiendo monómeros dentro de la galería antes de la polimerización o en el caso de polímeros largos empleando fuerza de corte utilizando una extrusora, como se indica en la Figura 7.

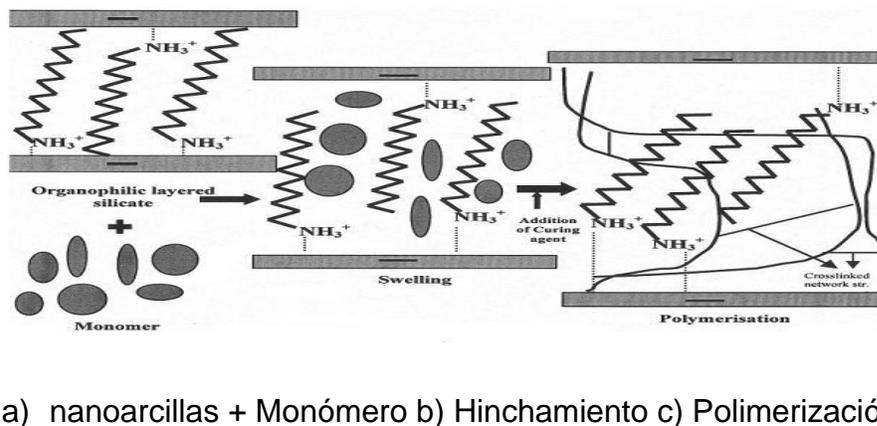


Figura 7. Aumenta de distancia entre capas con la presencia de monómeros [13].

Por lo tanto, con esta técnica de modificación a nanoescala obtenemos características imposibles de desarrollarlas con la tecnología tradicional, Figura 8.

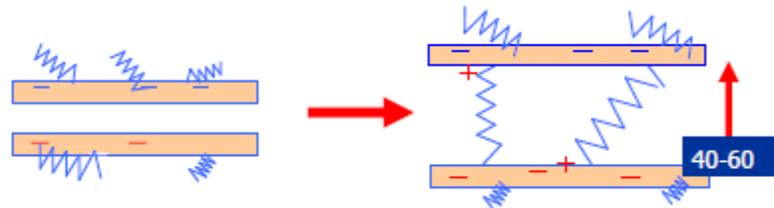


Figura 8. Tecnologías para modificar arcillas [13].

Estos procesos de formación de las arcillas, se deben a su forma natural como en el caso de la MMT, agrupadas en racimos de forma que al tratarlas (exfoliada), se evita la agregación con lo que se consigue aumentar la superficie expuesta al polímero [21]. La propiedad más importante en la síntesis de nanocompuestos de polímero-MMT es la dispersión de las capas de arcilla en la matriz polimérica. Dado que el monómero es orgánico y MMT es inorgánico, una buena dispersión parece imposible sin modificar la MMT. Con el fin de lograr este objetivo, la distancia entre capas de la MMT debe ampliarse por otros medios, lo que aumenta la hidrofobicidad de la arcilla. Este proceso se realiza mediante el intercambio de cationes inorgánicos con cationes orgánicos más grandes en las capas de MMT [19].

A través de una reacción de intercambio de iones de sales de amonio entre los cationes inorgánicos que residen entre las capas de MMT, la mezcla se lleva a cabo. Al final de la reacción organofílica de la MMT se obtiene un mayor grado de hidrofobicidad y una distancia entre capas superior como se muestra en la Figura 7.

Se ha realizado investigación con el fin de preparar estructuras de intercalada o exfoliadas de PS-MMT. Este tipo de preparación de nanocompuestos se realizó principalmente por mezclado en solución, mezclado en fundido y polimerización in situ por fundición [22], con una solución de polimerización que se utiliza para obtener estructuras exfoliadas de nanocompuestos. A diferencia de los trabajos anteriores, (Zhong, 2005) y (Fu, 2001), utilizan reactivos tensoactivos con el fin de preparar arcilla orgánica, mostrando que el uso de reactivos tensoactivos hace la exfoliación más fácil. En todos los trabajos desarrollados con nanocompuestos exfoliados o intercalados mostraron mejores propiedades físicas, térmicas y mecánicas que el PS puro.

En la Tabla 1, se muestra un resumen de las características generales de la nanoarcilla montmorillonita modificada.

Tabla 1. Resumen de las propiedades de la montmorillonita.

Nombre	Montmorillonita
Grupo	Esmectita
Subgrupo	Montmorillonita
Tipo de lamina	2:1
Interlámina	Cationes hidratados intercambiables
Capacidad de intercambio catiónico (CEC) (meq/100g)	80-200
Superficie específica (m ² /g)	80-300
Relación de aspecto media	250
Espacio interlaminar (Å)	≈9.8 (varía en función del catión)

1.3. Poliestireno (PS).

El poliestireno (PS) hoy en día es uno de los polímeros más usados junto con otros tipos de materiales poliméricos como el Polietileno (PE) en sus diferentes estados de cristalinidad, el polipropileno (PP), y el policloruro de vinilo (PVC).

El Poliestireno es un polímero que se obtiene a partir de un monómero llamado estireno, el cual también se conoce con los nombres de vinilbenceno, feniletileno, estírol o estirolo.

Este material ha tenido gran desarrollo en los últimos años y ha formado un grupo de plásticos denominados: familia de polímeros de estireno, en los que se incluyen:

- Poliestireno cristal o de uso general (PS)
- Poliestireno grado impacto (PS-I)
- Poliestireno expansible (EPS)
- Estireno/Acrilonitrilo (SAN)
- Copolímero en bloque de estireno/Butadieno/Estireno (SBS)
- Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)
- Aleaciones

1.3.1. Poliestireno cristal (PS)

- a) Es un material amorfo de alto peso molecular (200,000 a 300,000 (g/gmol), de baja densidad, duro, con buenas propiedades ópticas, mínima absorción de agua, buena estabilidad dimensional y aislamiento eléctrico.
- b) Resiste ácidos orgánicos e inorgánicos concentrados y diluidos (excepto los altamente oxidantes), alcoholes, sales y álcalis. Es atacado por ésteres, cetonas, hidrocarburos aromáticos, clorados y aceites etéreos. Tiene brillo y transparencia.
- c) Es sensible a la luz solar, por lo que para retardar su degradación se deben adicionar absorbedores de luz ultravioleta.
- d) Presenta baja resistencia al impacto y estabilidad térmica. Se obtiene en forma de gránulos parecidos al vidrio.
- e) Se utiliza en la fabricación de envases para productos alimenticios, farmacéuticos y cosméticos como blister, vasos, tapas.

En la Tabla 2, se presenta un resumen de las propiedades del PS.

Tabla 2. Propiedades del PS.

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1.04-1.05
Absorción de agua	<0.1%
Propiedades mecánicas	
Resistencia a tracción, Mpa	35.9 - 51.7
Módulo de Young, GPa	2.28 - 3.28
Límite elástico, MPa	28.7 - 41.4
Alargamiento a la rotura, %	1.2 - 2.5
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, Ωm	10 ¹⁷ - 10 ¹⁹
Constante dieléctrica a 60 Hz	2.4 – 2.6
Rigidez dieléctrica, kV/mm	19.7 – 22.6
Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	90 - 100
Coef., de dilatación lineal, a 20°C, μm/mm°C	90 - 149
Máxima temperatura de servicio, °C	75 - 90
Índice de fluidez (200°C-5kg)	30g/10min

1.3.2. Estructura del PS.

El poliestireno es un termoplástico amorfo, también conocido químicamente como polivinilbenceno, los grupos bencénicos característicos de este polímero quedan distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica, Figura 9 y 10.

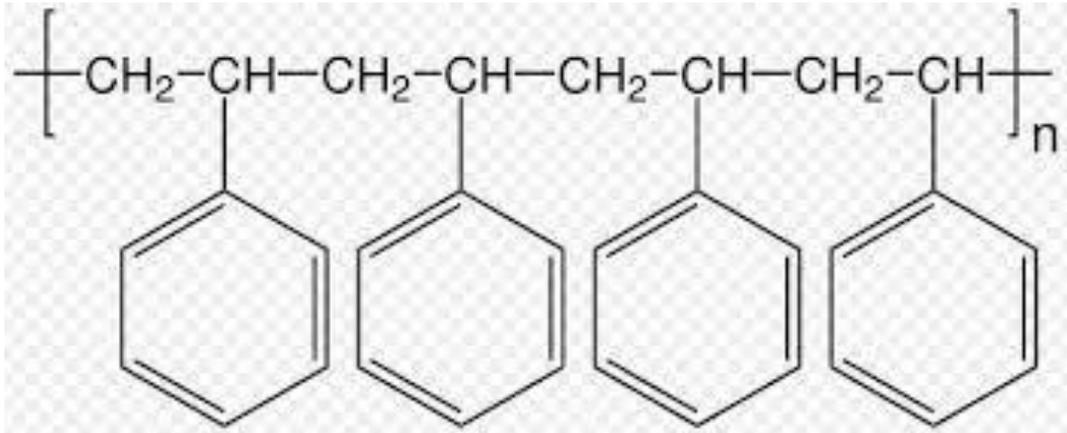


Figura 7. Esquema de la molécula de PS [29].

1.4. Materiales compuestos

Un material compuesto está formado por dos o más componentes y se caracteriza porque las propiedades del material final son superiores a las que tienen los materiales constituyentes por separado, Figura 10.

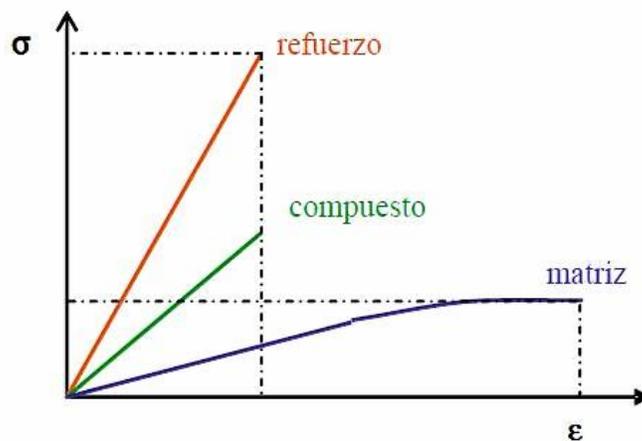


Figura 8. Propiedades mecánicas de la matriz, del refuerzo y del material compuesto obtenido a partir de la combinación de ambos [30]

Los materiales compuestos están formados por dos fases; Figura 11, una continua denominada matriz y otra dispersa denominada refuerzo. El refuerzo proporciona las propiedades mecánicas al material compuesto y la matriz la resistencia térmica y ambiental. Matriz y refuerzo se encuentran separadas por la interface.

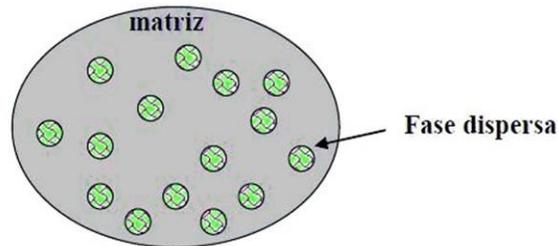


Figura 9. Matriz y refuerzo de un material compuesto [30].

Las propiedades de los materiales compuestos dependen de una serie de factores:

- a) Propiedades de la matriz y del refuerzo
- b) Contenido de refuerzo
- c) Orientación del refuerzo
- d) Método de producción del material compuesto

1.5. Nanocompuestos.

Los nanocompuestos son materiales compuestos por dos o más componentes. El material que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina matriz y al de menor porcentaje carga, los cuales deben estar en tamaño nanométrico.

La matriz y la carga, pueden ser de diversos materiales; es así como se pueden obtener nanocompuestos de matriz metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros) entre otras, y cargas de estos mismos materiales. Esto permite obtener nanocompuestos de matriz-carga, metal-metal, metal-inorgánico o inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, entre otras.

Los nanocompuestos basados en polímeros han mostrado una gran y creciente

atracción en los campos académicos e industrial debido principalmente a las aplicaciones mecánicas. Esto es debido a razones como el gran reforzamiento mecánico de los polímeros cuando partículas de tamaño nanométrico son dispersadas en comparación a cuando las partículas son de tamaño macrométrico.

Típicamente las cargas más adicionadas a matrices poliméricas son: partículas esféricas (silica, metal, y otras partículas orgánicas e inorgánicas), partículas fibrosas (nanofibras y nanotubos) y partículas laminares (carbono grafito, silicatos y aluminosilicatos laminados y otros materiales laminados).

El cambio en el diámetro de la esfera, diámetro de la fibra y espesor de la lámina, del tamaño micrométrico (compositos) al tamaño nanométrico (nanocompuestos) presenta dramáticas modificaciones en el incremento del área interfacial y con esto de las propiedades del material compuesto.

Por tanto, cuando las nanopartículas de carga se dispersan en la matriz polimérica las propiedades de estos materiales se ven altamente afectados no sólo por la extensión sino también por las características de la interface entre los componentes lo cual hace que para algunos sistema polímero-carga, sea necesaria la adición de un tercer componente denominado modificante para obtener efectivas modificaciones en sus propiedades.

Gran parte del interés en las modificaciones generadas por las nanocargas a los polímeros se centran en incrementos de las propiedades mecánicas como módulo elástico y límite elástico [31-32], incremento de la resistencia al calor [33], decrecimiento de la permeabilidad a los gases [34-35], flamabilidad [36-37] y un incremento de la biodegradabilidad de polímeros biodegradables [38].

Uno de los sistemas más utilizados en la formación de nanocompositos y con mayor investigación es la obtención de nanopartículas mediante tratamiento de arcillas y su dispersión en diferentes polímeros. Las arcillas más utilizadas son las del tipo esmectitas como: montmorillonita, hectorita, saponita, vermiculita, entre otras. Estos materiales son

aluminosilicatos con estructura laminar. Las propiedades mecánicas exactas de las láminas no son conocidas con precisión, pero han sido estudiadas mediante la modelación del módulo elástico en la dirección de la lámina, siendo entre 50 a 400 veces mayor que la de los polímeros típicos [39-41]. Estas láminas tienen una alta razón longitud/espesor y cada una es aproximadamente de 1 nm de espesor y en sus otras direcciones puede ser de 30 nm hasta algunos micrones [42].

Cientos y/o miles de láminas se encuentran apiladas unidas por fuerzas de Van Der Waals en cada partícula de arcilla lo que permite, si están completamente dispersadas en el polímero, la presencia de un gran número de nanoláminas reforzando al polímero que las contenga. Es por esto, que en los nanocompositos se pueden conseguir significativas modificaciones a las propiedades del polímero con muy bajos contenidos de carga. En general y dependiendo del tipo de matriz polimérica, se usan entre 1% y 5% de carga.

1.6. Nanoindentación.

El desarrollo de los materiales a escala nanométrica y la miniaturización continua de diversos dispositivos han incrementado la demanda a fin de determinar las propiedades mecánicas a una escala submicrométrica. Sin embargo, los métodos convencionales de ensayos por microindentación no son adecuados para su aplicación a estas escalas pequeñas, ya que el área de la huella residual no puede medirse con exactitud mediante microscopía de luz.

Más recientemente y, en particular a partir de la década de los años noventa, se han desarrollado numerosos métodos a fin de caracterizar las propiedades mecánicas de materiales masivos y recubrimientos gruesos y delgados. Estos métodos tienen como factor común los ensayos de indentación instrumentados en los cuales se registra la evolución de la carga aplicada por un indentador, P , en función de la profundidad de penetración dentro del material, h , tanto en la etapa de carga como de descarga. Una de las grandes ventajas de esta técnica es que no es necesario determinar el área de la huella residual a partir de una imagen, sino que ésta puede derivarse a partir del análisis de los

datos de carga profundidad de penetración del indentador. Además, a partir de estos datos pueden deducirse otras propiedades, tales como el módulo de elasticidad aparente, la resistencia a la fluencia, el exponente de endurecimiento por deformación y la tenacidad de fractura, entre otros, ofreciendo por lo tanto una descripción más completa del comportamiento mecánico del material.

En este orden de ideas, el presente trabajo se ha llevado a cabo con la finalidad de determinar las propiedades mecánicas (módulo elástico y dureza) de nanorecubrimiento de poliestireno (PS) y nanoarcilla montmorillonita utilizando el análisis del elemento finito mediante el software Catia.

Las propiedades mecánicas, en la superficie del recubrimiento, se determinaron a partir evaluaciones de datos a ensayos de nanoindentación instrumentada en bibliografía de trabajos realizados y el análisis de los datos de carga profundidad de penetración del indentador se llevó a cabo siguiendo el método propuesto por Oliver y Pharr [1] y evaluadas mediante técnicas de análisis del elemento finito y simulación por Catia.

La dureza de los materiales ha sido determinada tradicionalmente por la introducción de una carga normal al material por medio de un indentador con una geometría determinada. La respuesta de los sólidos a la indentación provee información de central interés para fenómenos importantes como la erosión, desgaste, el daño mecánico y la fuerza de la fractura [46]. En particular, pequeñas cargas de indentación son usadas para caracterizar propiedades de recubrimientos, capas superficiales y el fenómeno de la deformación a pequeñas escalas [47].

El contacto mecánico tiene una aplicación importante en la llamada indentación instrumentada también conocida como “nanoindentación”. En la cual la indentación se realiza comúnmente a profundidades de penetración en el rango sub-micro. En este tipo de pruebas, se registra simultáneamente la carga aplicada y la profundidad de penetración de un indentador, y el registro de estos parámetros se utiliza para determinar indirectamente el área de contacto y de acuerdo a formulaciones

establecidas es posible estimar la dureza de la muestra. Las ecuaciones de contacto también permiten determinar el módulo de elasticidad de la muestra. Otras propiedades tales como: tenacidad a la fractura, esfuerzo de cedencia y esfuerzo residual también se pueden obtener bajo ciertas condiciones [48-51].

El método de nanoindentación instrumentada se basa en la determinación exacta del contacto inicial del indentador con la superficie de la muestra (para establecer una referencia para el desplazamiento o la medición de la profundidad). Existen correcciones para el cumplimiento del marco de carga, para la salida de la forma ideal del indentador, y para cuestiones relacionadas con los materiales tales como efectos del tamaño de indentación, esfuerzos residuales, entre otros [51-53]. Aunque el método de nanoindentación es ampliamente utilizado sobre capas delgadas a nivel de nanómetros, también es útil para muestras en las cuales se necesita medir sobre escalas de micrómetros. Las pruebas encuentran aplicación en el campo biológico, la industria semiconductora, cerámicos, capas delgadas, capas modificadas superficialmente y polímeros [54-57].

El indentador Berkovich de tres lados es el más utilizado en pruebas de nanoindentación, ya que la punta del indentador es muy aguda y evita la línea de conjunción que usualmente se encuentra en los indentadores Vickers. La mitad del ángulo de la cara de un indentador Berkovich es $65.27^\circ \approx 65.3^\circ$. Esto da la misma área proyectada para la proporción de profundidad que un indentador Vickers de cuatro lados (ángulo de la cara 68°) por lo que se utiliza la misma formulación para estimar la dureza tanto en nanoindentación como en microindentación Vickers [58-60].

Una punta ideal del indentador Berkovich es infinitamente aguda pero esto es imposible de lograr en la práctica. Por lo que usualmente el radio de la punta de un indentador Berkovich es del orden de 50-150 nm.

Simulaciones numéricas y analíticas de pruebas de indentación se han llevado a cabo para investigar los mecanismos de deformación y para calcular la dureza del

material a partir de sus propiedades plásticas. En [61] se aplicó el método “slip-line field” a un indentador Vickers para obtener la dureza del material. Los resultados teóricos mostraron que la dureza o la presión de contacto dependen de la geometría del indentador, la resistencia cortante del material y el coeficiente de fricción.

Sin embargo, las simulaciones numéricas aplicadas al proceso de indentación es reciente y el primer trabajo fue posible debido a (Bhattacharya, 1988). En sus estudios simularon la carga contra la profundidad de penetración en la prueba de nanoindentación utilizando el método del elemento finito. El resultado muestra que la dureza y el módulo de elasticidad se pueden obtener de la curva carga-descarga de la prueba de indentación.

En el trabajo desarrollado por (Pleletier, 2000), se investigó la influencia del modelo de desarrollo de materiales bilineales elastoplásticos, simulando numéricamente pruebas de nanoindentación de varios materiales sólidos; en el cual se emplea un cono rígido axisimétrico con ángulo de 140.6° y volumen igual al indentador piramidal Berkovich para simular la prueba. Los resultados de la simulación numérica de carga contra desplazamiento presentaron buena relación con respecto a resultados experimentales de pruebas de nanoindentación de materiales puros tales como: Fe, Ni y Ti. Por otra parte en [52] se simula la prueba de nanoindentación de películas TiN sobre HSS con un indentador Berkovich usando el programa comercial ABAQUS con un indentador cónico, para este estudio se realizan dos modelos: uno axisimétrico y otro tridimensional, concluyendo que los dos modelos son similares y resulta un buen ajuste de la curva carga-desplazamiento.

1.7. Técnica de Nanoindentación.

1.7.1. Indentador Piramidal y Cónico

El indentador Berkovich generalmente se utiliza en estudios de indentación de pequeña escala (nanómetros), ya que es más fácil hacer que coincidan los tres lados de la pirámide en un solo punto, mientras que en el indentador Vickers de cuatro lados

se forma una línea de conjunción en la intersección de sus lados. El ángulo del vértice del indentador Berkovich es 65.27° y del indentador Vickers es de 68°, ver Figura 12.

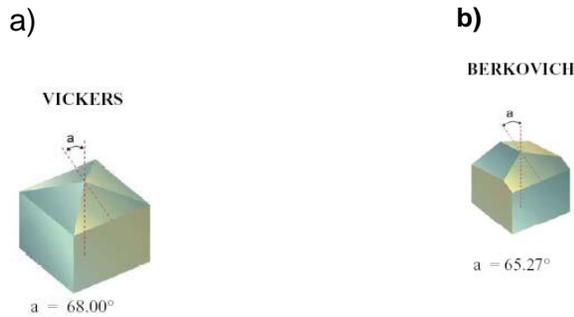


Figura 10. Indentador a) Vickers, b) Berkovich [58-60].

Indentadores cónicos tienen la ventaja de poseer simetría axial, con referencia a la Figura 13 las áreas proyectadas de contacto equivalentes entre indentadores cónicos y piramidales se expresa mediante la Ec. 1:

$$A = \pi h^2 \tan^2 \alpha \dots\dots\dots (1)$$

Dónde:

h es la profundidad de penetración medida del área de contacto. Para indentadores Vickers y Berkovich el área de contacto proyectada es $A = 24.5h^2$, por lo que el ángulo α para un indentador cónico equivalente es 70.3°.

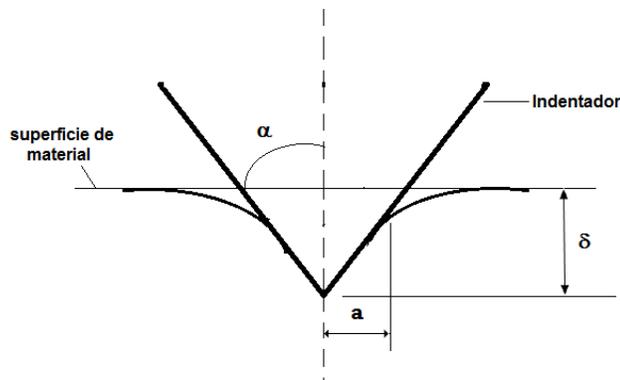


Figura 11. Esquema indentador cónico [62].

1.7.2. Indentación instrumentada.

El elemento esencial de una prueba de indentación instrumentada es la curva carga- desplazamiento. Usualmente, la curva consiste de una parte de carga (que contiene la deformación elástica y plástica) seguida por una parte de descarga (usualmente completamente elástica). La Figura 14(a) muestra el esquema de una sección transversal de la geometría de indentación, mientras que en la Figura 14(b) se observa una típica curva carga-desplazamiento. En la parte inicial de la respuesta de carga, hay una transición del contacto puramente elástico a un contacto plástico aun para un indentador Berkovich.

Para un contacto elástico inicial, la presión de contacto principal aumenta con el incremento de la carga como lo predicen las ecuaciones de contacto de Hertz. En la condición de un desarrollo completo en la zona plástica, el nivel de presión de contacto promedio se mantiene en un valor constante con el incremento de la carga y este valor de la presión de contacto promedio se conoce como dureza. Una vez que la profundidad de penetración llega a ser más grande que el radio de la punta, la forma piramidal del indentador se convierte en la geometría dominante de la indentación. Por lo que el contacto usualmente involucra una apreciable cantidad de deformación plástica dentro de la muestra.

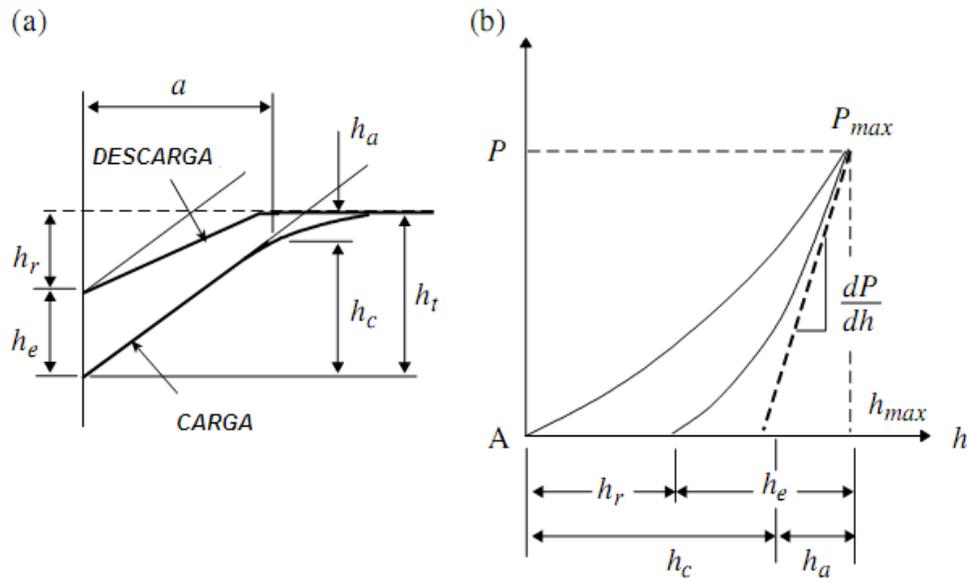


Figura 12. (a) Esquema del indentador y la geometría de la superficie de la muestra en carga completa y descarga completa para un indentador cónico. (b) Curva carga-desplazamiento para carga elastoplástica seguida de descarga elástica [1].

En los esquemas de las curvas de carga desplazamiento mostrados en la Figura 14 a) y b), h_t es la profundidad de la impresión residual, h_{max} es la profundidad de la superficie de la muestra original en la máxima carga P_{max} , h_e es el desplazamiento elástico durante la descarga, y h_a es la distancia del lado del contacto a la superficie de la muestra en la carga máxima. Durante la carga elástica, la punta del indentador se mueve a través de una distancia h_e , y el punto eventual de contacto con la superficie de la muestra se mueve a través de una distancia h_a .

Para mediciones de dureza, normalmente se selecciona la máxima carga para asegurar el desarrollo en la zona plástica sobre la muestra. Sin embargo, se presentan restricciones en el caso de pruebas de nanoindentación sobre películas delgadas, ya que se establece un límite para la profundidad de penetración total, usualmente menores al 10% del espesor de la película (para evitar o reducir la influencia del sustrato). Por esta razón, es importante tener una punta aguda para pruebas de películas delgadas. Frecuentemente, en la carga completa se mantiene un periodo de tiempo la carga, debido a los efectos de fluencia antes de que el indentador se retire.

Después de alcanzar la máxima carga, la carga aplicada es reducida y la profundidad de penetración resultante se registra. El proceso de descarga usualmente se asume completamente elástico. La deformación elástica se presenta durante la descarga y la superficie del material intenta recuperar su forma original, pero la presencia de la zona plástica evita que suceda la completa recuperación elástica.

La incompleta recuperación elástica se puede identificar fácilmente sobre la curva carga- desplazamiento en la Figura 19. El área interceptada entre las curva de carga y descarga representan la energía perdida como calor durante la deformación plástica. La pendiente de la curva de descarga en cualquier punto se conoce como la rigidez de contacto.

Para determinar el área de contacto en la máxima carga se utilizan los datos de la curva de descarga, donde matemáticamente se transforma la geometría piramidal en un cono equivalente para obtener la misma área proyectada. Para un indentador Berkovich con ángulo de la cara θ se tiene presente en la Ec. 2:

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta \quad \dots\dots\dots (2)$$

Para un indentador cónico de ángulo α , el área de contacto es expresada en la Ec. 3:

$$A = \pi h_c^2 \tan^2 \alpha \quad \dots\dots\dots (3)$$

Donde en ambos casos, h_c es la distancia que se mide verticalmente de la punta del indentador como se muestra en la Figura 14. De las ecuaciones 2 y 3 para $\theta = 65.27^\circ$ se obtiene $\alpha = 70.296^\circ \approx 70.3^\circ$. Por lo que usualmente los análisis teóricos de la curva carga desplazamiento y modelos de elemento finito del proceso de indentación se llevan a cabo en términos de un cono de ángulo medio de 70.3° .

1.8. Análisis de la curva de descarga de una gráfica carga-desplazamiento.

La curva elástica de descarga se utiliza con ecuaciones elásticas de contacto para determinar el área de contacto bajo una carga dada. El área de contacto en combinación con la rigidez se puede utilizar para determinar el módulo de elasticidad combinado. Considerando un cono axisimétrico, el contacto entre un indentador cónico rígido y la mitad de un espacio elástico, mediante la Ec. 4:

$$P = \frac{\pi a}{2} E^* a \cot \alpha \dots\dots\dots (4)$$

Donde α es el semi-ángulo efectivo del cono (70.3° para un indentador Berkovich) figura 17. La cantidad $a \cot \alpha$ es la profundidad de penetración h_c medido en el círculo de contacto Figura 15.

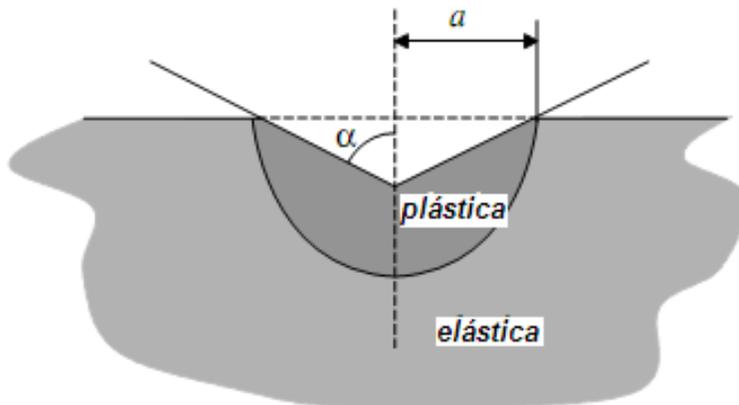


Figura 13. Geometría de zona plástica para indentadores cónicos axisimétricos de semi-ángulo α [1].

La profundidad por debajo de la superficie de la muestra dentro del círculo de contacto de la zona plástica, está dada por la Ec. 5:

$$h = \left(\frac{\pi}{2} - \frac{r}{a}\right) a \cot \alpha \dots\dots\dots (5)$$

Donde $r \leq a$

Considerando $r = 0$ y sustituyendo en la Ec. 5, se obtiene la Ec. 6:

$$P = \frac{2E^*}{\pi} h^2 \tan \alpha \dots\dots\dots (6)$$

De acuerdo a la Ec. 6, la derivada de la carga P con respecto al desplazamiento h (la rigidez de contacto) está dada por la Ec. 7:

$$\frac{dP}{dh} = 2 \frac{2E^* \tan \alpha}{\pi} h \dots\dots\dots (7)$$

Sustituyendo en la Ec. 6, se obtiene la Ec. 8:

$$P = \frac{1}{2} \frac{dP}{dh} h \dots\dots\dots (8)$$

Si la profundidad total de penetración es h_{\max} en la carga P_{\max} , entonces como la carga es removida, el indentador se mueve a través de una distancia h_e como se muestra en la Figura 14.

En $P = P_{\max}$ el desplazamiento $h_{r=0} = h_e$ y $h_{r=a} = h_a$. De la ecuación 5 en $r = a$, la profundidad plástica (o contacto) h_c se encuentra de la Ec. 9:

$$h_c = h_t - \left[\frac{2(\pi - 2)}{\pi} \right] \frac{P_{\max}}{dP/dh} \dots\dots\dots (9)$$

Donde P_{\max} y $\frac{dP}{dh}$ son medidas durante un experimento. El termino dentro del paréntesis en la Ec. 9, se identifica frecuentemente por el símbolo ϵ y se evalúa para 0.72 pero es práctica común utilizar un valor de 0.75 ya que ha mostrado exactitud para no uniformidades en la respuesta del material cuando se remueve la carga.

Una vez que el valor de h_c se determina, el área de contacto se encuentra de la Ec. 3, donde para un indentador Berkovich ($\alpha = 70.3^\circ$), resulta la Ec. 10:

$$A = 24.5 h_c^2 \dots\dots\dots (10)$$

Combinando la Ec. 3 y 7, el módulo de elasticidad reducido, se encuentra mediante la Ec. 11:

$$E^* = \frac{dP}{dh} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \dots\dots\dots (11)$$

Experimentos y análisis de elemento finito muestran que un factor de corrección β es necesario para la Ec. 11. El factor de corrección es aplicado como el factor $\frac{1}{\beta}$ al valor de la medición de $\frac{dP}{dh}$. Por lo que se obtiene la Ec. 12:

$$E^* = \frac{1}{\beta} \frac{dP}{dh} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \dots\dots\dots (12)$$

Y entonces la Ec. 9, se convierte en:

$$h_c = h_i - \beta \frac{P_{\max}}{dP/dh} \dots\dots\dots \text{Ec. 13}$$

Donde $\frac{dP}{dh}$, es la cantidad experimental actual.

La profundidad de contacto h_c se determina de la rigidez de contacto $\frac{dP}{dh}$ en la carga P_{\max} y usualmente se realiza ajustando una ecuación a los datos de descarga, por lo que encontrando la derivada de la ecuación se obtiene la rigidez de contacto dP . La respuesta de descarga tiene un comportamiento lineal, al menos en el inicio de la descarga lo que significa que en lugar de una ecuación polinomial de segundo orden en la ecuación 6, el contacto tiene una dependencia lineal con respecto a la carga como si el indentador fuera de punta cilíndrica. Para algunos materiales los datos de descarga inicial casi es lineal; por lo que un ajuste lineal de la porción superior de los datos de descarga es razonable. Sin embargo para otros materiales, particularmente aquellos con

gran recuperación elástica (bajo valor en la proporción $\frac{E}{h}$), los datos de descarga describen h una forma curvada.

En el mayor número de los casos un ajuste polinomial de segundo grado es un buen ajuste para los datos, pero para mejores resultados un ajuste potencial es apropiado. Para un ajuste potencial, se utiliza la Ec. 14:

$$P = I(h - h_f)^m \dots\dots\dots (14)$$

Donde m es el superíndice de la ecuación, β es una constante, y h_f es la profundidad residual final medida de la superficie original de la muestra libre, todos estos datos son cantidades desconocidas. El ajuste usando esta ecuación se realiza con un procedimiento de iteración con suposiciones iniciales de los valores desconocidos. Cuando se realiza un ajuste potencial se observa que el rango del superíndice m es de 1.1 a 1.8 dependiendo del material de la muestra. Este procedimiento se denomina el “**método de Oliver y Pharr**” [1].

1.9. Modelización por Elementos Finitos

El principio básico de los métodos de modelización por elementos finitos es la creación de un modelo digital constituido por un número finito de elementos. Denominada Análisis por Elementos Finitos (FEA) este método permite resolver problemas mecánicos complejos utilizando la potencia de los ordenadores. Su popularidad se debe a su ventaja principal: sustituir a los prototipos costosos y la posibilidad de simular de forma rutinaria las mismas condiciones de servicio o de ensayo variando de manera sencilla los parámetros de diseño y del material.

En nuestro caso, la FEA será utilizada para estudiar el comportamiento mecánico (modulo elástico y dureza) del nanorecubrimiento de poliestireno (PS) y nanoarcilla montmorillonita mediante la técnica de nanoindentación. Eso permite estudiar cualquier tipo de material simplemente dando sus propiedades y sin realizar varias pruebas.

El análisis FEA más común es el de elasticidad lineal. Se asume que toda la estructura se comporta de manera elástica, que las tensiones son linealmente proporcionales a las deformaciones, y que la aplicación de las cargas no modifica la forma del sólido. Suele ser una buena aproximación del comportamiento real de las estructuras.

Pero, en algunos casos, estas simulaciones no reflejan la realidad de manera exacta. Cuando eso ocurre, el problema se vuelve no-lineal. Eso puede ser debido a ciertas propiedades del material estudiado, o a las condiciones de contorno aplicadas....De manera general, una FEA no-lineal es más costosa en cuanto al tiempo de cálculo.

Existen tres tipos de no-linealidades:

- Geométricas debidas a la existencia de grandes deformaciones.
- De contacto debidas a la existencia en el modelo de superficies que entran en contacto con o sin desplazamientos relativos entre ellas
- Del material, debidas al comportamiento mecánico de materiales que se apartan de la proporcionalidad entre tensiones y deformaciones.

En el problema de indentación coexisten los tres tipos de no-linealidades por lo cual el coste computacional de las simulaciones crece considerablemente.

Capítulo 2

2. Justificación.

El tamaño del mercado mundial de nanocompuestos para 2022, se espera que alcance 143 billones de pesos mexicanos dado en informe por Grand View Research, Inc. Sin embargo, el alto costo de los materiales, la tecnología para su manufactura, su caracterización y su impacto ambiental están frenando su mercado.

Hay diferentes maneras de caracterizar a los nanocompuestos, la prueba de nanoindentación es uno de los métodos más eficaces y utilizados ampliamente para caracterizar las propiedades mecánicas de los materiales. La prueba de nanoindentación genera costes en uso de máquinas de ensayos, consumo de materiales durante el proyecto y personal especializado en el desarrollo de pruebas, por lo que los costes pueden alcanzar promedios de 285 mil pesos mexicanos, estos los podemos amortizar al utilizar un modelo analítico a través del uso del software que actualmente se está desarrollando de manera paralela con grandes resultados que permite caracterizar a los materiales a través del desarrollo de modelos.

Sabiendo la conveniencia de la obtención de nanocompuestos polímero-nanoarcilla, dado que las propiedades de los nanocompuestos obtenidos son mejores que el polímero que se utiliza como matriz y al poliestireno como material utilizado en un sinnúmero de productos, se genera la necesidad de seguir ampliando los estudios referentes a la obtención de nanocompuestos de poliestireno aprovechando las propiedades que tiene, es por ello que el análisis de las propiedades mecánicas por nanoindentación son necesarios.

Con la aplicación de la nanotecnología en recubrimientos protectores se logra que los objetos mejoren su resistencia a los fenómenos ambientales, la capa que se forma disminuye el ataque de la corrosión y mejora las características mecánicas a largo plazo en condiciones agresivas; el procedimiento de aplicación de la nanopelícula es fácil y económico; las empresas han comprendido la importancia de la nanotecnología en recubrimientos y están invirtiendo de manera importante en la investigación y desarrollo de estos productos.

Es donde nuestro trabajo tiene su área de oportunidad ya que se propone una alternativa para evaluar las propiedades mecánicas de nanocompuestos de PS-OMMT a través de la modelación por software de Catia y Matlab, donde permite amortizar los estudios realizados para caracterizar las propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompuestos ya que se puede realizar varias pruebas teniendo el modelo que identifica las propiedades a estudiar.

2.1. Hipótesis

Con la aplicación de un modelo analítico basados en el método de nanoindentación es posible determinar las propiedades mecánicas (módulo elástico) de nanorecubrimientos de poliestireno y nanoarcilla montmorillonita que disminuyen y/ o sustituyen pruebas físicas.

2.1. Objetivo general

Simular el comportamiento mecánico (módulo elástico) del nanorecubrimiento de poliestireno (PS) y nanoarcilla montmorillonita mediante la técnica de nanoindentación.

2.1.1. Objetivos específicos.

- Determinar el modelo analítico de nanoindentación para propiedades mecánicas (módulo elástico) de nanorecubrimiento utilizando software Catia y Matlab.
- Determinar el desplazamiento del nanoindentador de mezclas de PS-OMMT utilizando el método de Oliver y Pharr.
- Comparar los resultados obtenidos con estudios realizados por otros autores.

Capítulo 3

3. Desarrollo experimental.

La primera etapa consistió en preparar y modelar las probetas junto con el indentador en el software CATIA. Se establecieron las condiciones de carga, contorno y unión, para posteriormente aplicar la carga y obtener los valores de desplazamiento (h), carga (p) y esfuerzo máximo ($\sigma_{\text{máx}}$).

Con la tabla de datos y Matlab se generó un polinomio que nos proporciona el valor del módulo elástico (E) en función del porcentaje de nanoarcilla incorporada al poliestireno. Posteriormente se desarrolló otro polinomio que permitiera la obtención del desplazamiento en función de la carga aplicada y del porcentaje de nanoarcilla. Continuando se desarrolló un código fuente para obtener el desplazamiento máximo al introducir la carga y el módulo de elasticidad, cabe mencionar que también se configura la resolución de la gráfica. La gráfica obtenida contiene los datos que se desean conocer, como es el desplazamiento del recubrimiento, la carga y el porcentaje de nanoarcilla.

Los resultados de la gráfica se comparan con los datos obtenidos en el software de CATIA al aplicar la carga en las probetas en las mismas condiciones.

3.1. Preparación de las Probetas y del Indentador.

3.1.1. Modelación de las probetas.

La modelación de las probetas se realizó en el software de diseño CATIA V5R21, en los cuales se fueron dando las especificaciones requeridas. Primero se dimensionó la pieza de muestra con radio y profundidad de $300\ \mu\text{m}$ ver Figura 16 y 17.

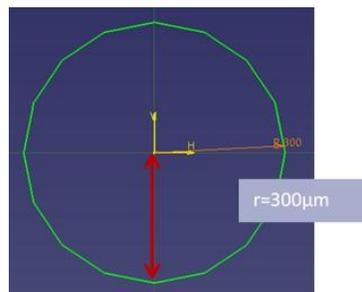


Figura 14. Base de la probeta.

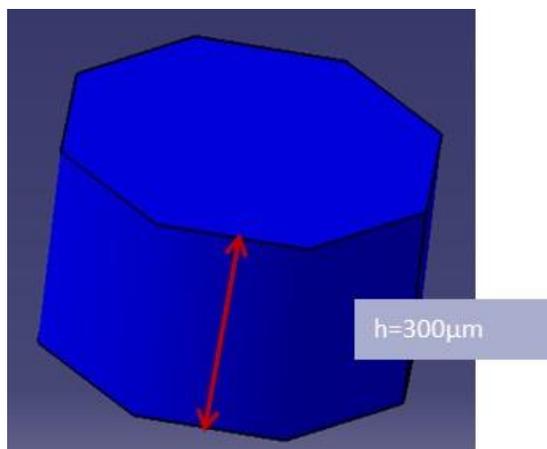


Figura 15. Probeta extruida.

El material de las probetas se muestra en la Tabla 3 junto con sus propiedades mecánicas [2].

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los materiales de prueba [2].

Código	Esfuerzo en tensión máx. (MPa)	Carga de tensión máxima (%)	Módulo de Young (GPa)	Densidad Kg/m ³
Poliestireno puro(PS)	28.7	2.87	1.21	1.05
NPS5	21.7	2.40	1.3	1.05
NPS10	23.4	1.63	1.91	1.05
NPS20	16.6	1.01	2.64	1.05
NPS30	16.0	2.30	1.83	1.05

3.1.2. Modelación del indentador

Al igual que en la modelación de las probetas, el indentador se modela con las siguientes medidas: $H = 50 \mu\text{m}$, $r=100 \mu\text{m}$ y $\theta=70.3^\circ$ ver Figura 18, de tal manera que la forma del indentador es cónico ver Figura 19.

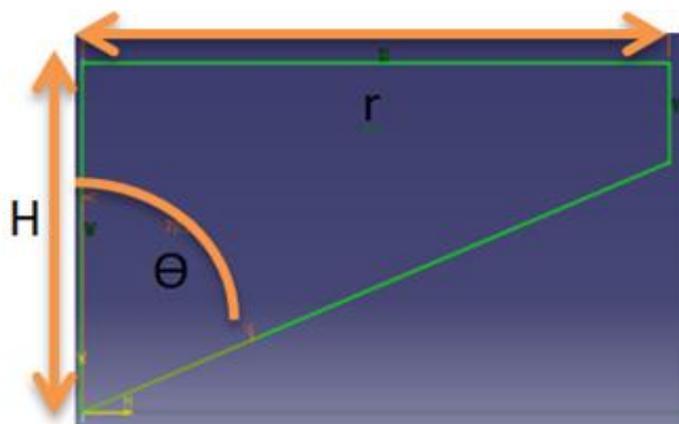


Figura 16. Variables asociadas al indentador.

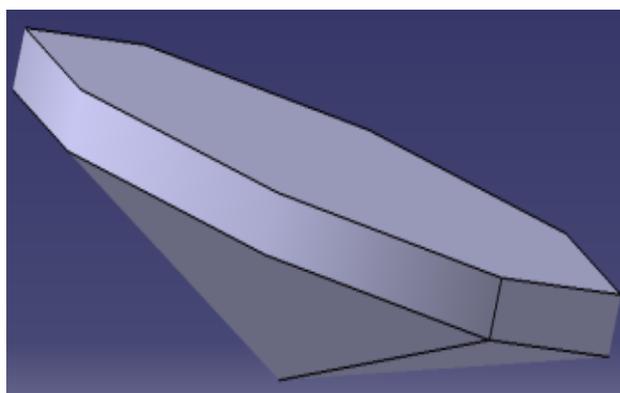


Figura 17. Indentador extruido.

En la Tabla 4 se muestran las propiedades mecánicas y térmicas del indentador.

Tabla 4. Propiedades del indentador.

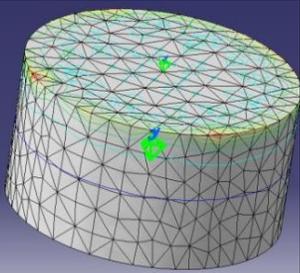
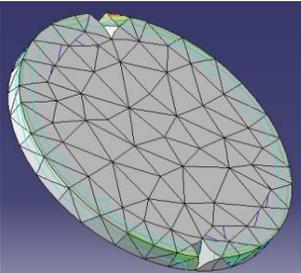
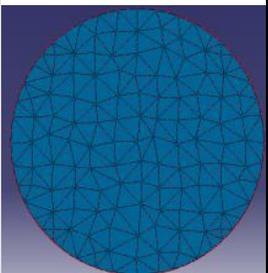
Diamante			
Módulo de Young (10^{11} N/m ²)	Relación de Poisson	Densidad kg/m ³	Expansión térmica (10^{-6} K)
9	0.17	3520	1.18

3.2. Preparación para el análisis

3.2.1. Mallas

La creación de la malla es dada por el mismo software (CATIA), tomando en cuenta el tamaño de los elementos la malla es proporcional a ellos, estos datos se representan en la Tabla 5.

Tabla 5. Especificaciones del mallado.

Especificaciones	Probeta	Indentador	Malla
Tamaños de la malla	50 μm	25 μm	Nodos
Tamaño límite de la malla	100 μm	100 μm	6775
			Elementos
Tipo de elemento	Parabólico	Parabólico	3962
Diseño virtual (posterior a realizar el computo)			

3.2.2. Ensamble.

Para poder realizar el análisis, se ancla la probeta para dejarla fija y se coloca el indentador al centro de la probeta perpendicular a la superficie superior de la misma, ver Figura 20.

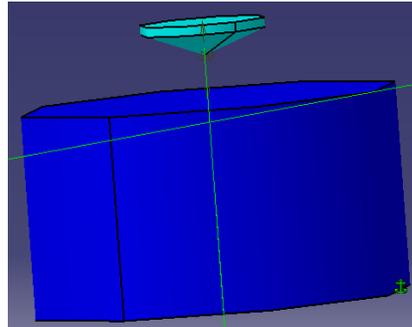


Figura 18. Ensamble probeta - indentador.

Teniendo en cuenta que la conexión está dada entre el vértice inferior del indentador y la cara superior del recubrimiento, en la parte central, como lo muestra la Figura 21, permite al software considerar que no debe existir **interpenetración** del indentador en la probeta.

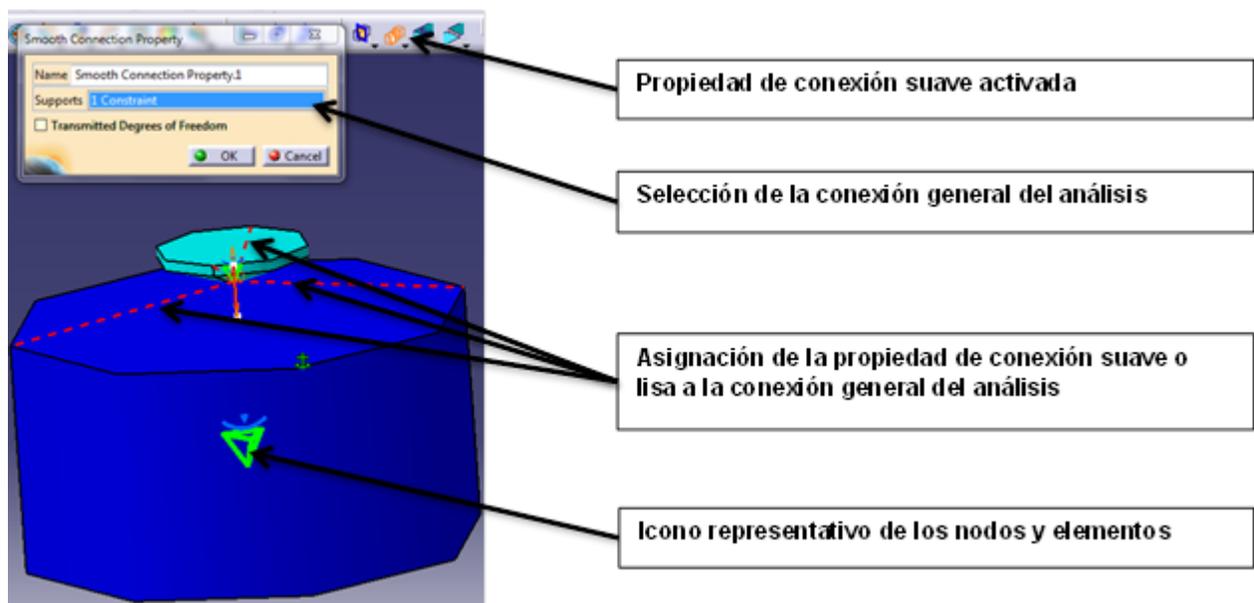


Figura 19. Conexión sin interpenetración.

Las condiciones de carga y contorno deben ser impuestas a los dos elementos en cuestión, el indentador y la probeta. La carga y las restricciones de movimiento serán impuestas al indentador, mientras las pinzas o sujeciones serán implantados a la probeta ver Figura 22.

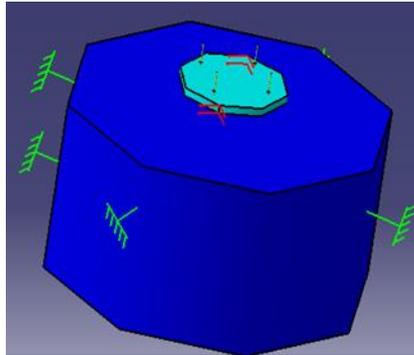


Figura 20. Condiciones de carga y contorno.

Existen restricciones definidas para evitar traslaciones en los ejes “ x ”, y , “ z ” y así reducir el riesgo de que el movimiento no sea completamente vertical con respecto a “ y ” ver Figura 23. Es por ello que al aplicar esta condición aseguramos ese desplazamiento y por lo tanto la deformación será ocasionada en la probeta, lo cual es lo requerido.

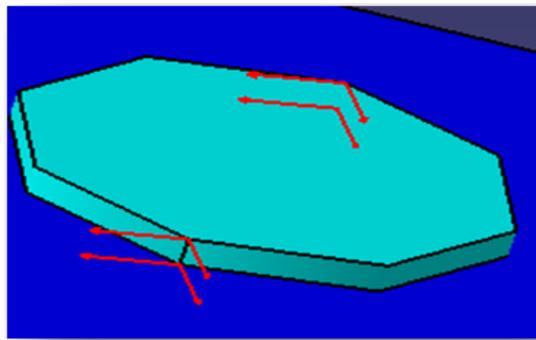


Figura 21. Restricciones.

3.3. Análisis

El proceso de análisis a través del método del elemento finito (FEM) se divide en tres etapas:

- Pre-procesamiento
- Análisis (computo de solución)
- Post-procesamiento (visualización)

Estas tres etapas vienen relacionadas entre ellas ya que al ser un proceso demasiado complejo necesita de las mismas para poder realizar los análisis requeridos de acuerdo a nuestras necesidades.

3.4. Datos por CATIA

3.4.1. h (desplazamiento)

El desplazamiento estará dado en **nanómetros (nm)**, el cual indica la distancia deformada que sufre la probeta al actuar la fuerza. El software lo representa como vector y dependiendo el color es la magnitud deformada ver Figura 24.

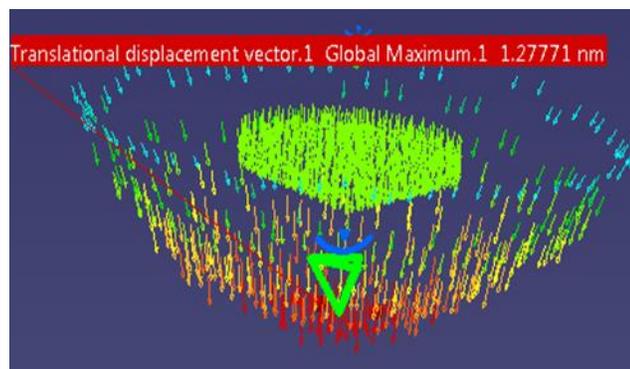


Figura 22. Desplazamiento a través de vectores.

3.4.2. Esfuerzo en los nodos.

En la Figura 25, se observa los esfuerzos en los nodos y dependiendo del color es el valor según la tabla interna que se muestra en la Figura 25.

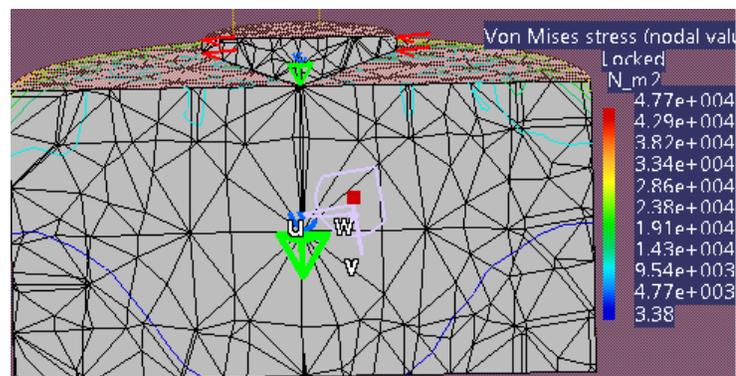


Figura 23. Esfuerzo cortante máximo (nodos).

3.4.3. Esfuerzo en los elementos.

En la Figura 26 se muestran los esfuerzos ubicados en el centro de los elementos, al igual que la anterior, la intensidad se muestra en la tabla interna de la figura.

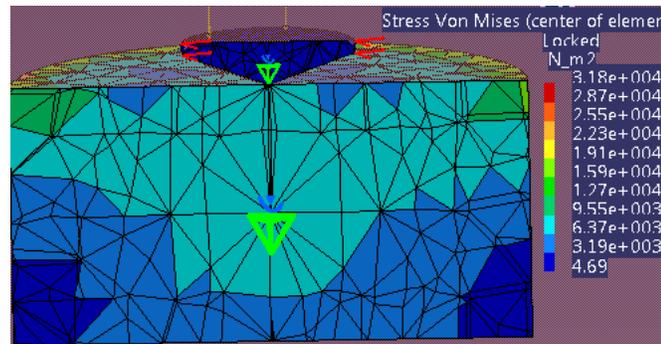


Figura 24. Esfuerzo en elementos.

3.4.4. Deformación interna.

En la Figura 27, se muestra la deformación existente en el interior de los elementos, la malla sufre deformaciones a tensión y compresión. Además permite observar gráficamente la distancia que se deformó.

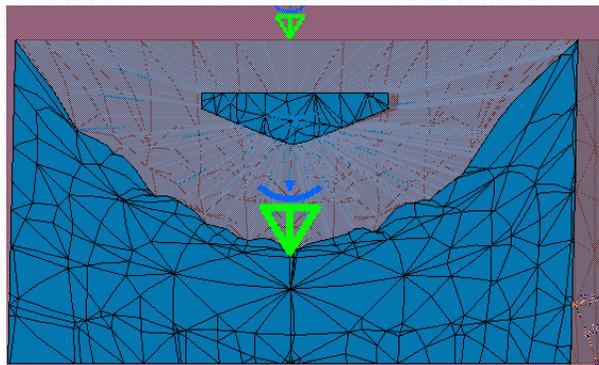


Figura 25. Deformación interna.

Nota: Cabe mencionar que las figuras anteriores son representativas al comportamiento del material **NPS30** con una carga de **3mN**.

Capítulo 4

4. Resultados y discusión.

Se aplicaron 10 cargas a cada muestra (en mN con incremento uniforme, el límite de carga fue determinado por el esfuerzo de tensión máximo, respectivamente. Los datos están representadas en las Tablas del 6 la 13.

En el primer renglón se encuentra el tipo de material, en la primera columna (izquierda a derecha) se representa la carga aplicada, en la segunda el esfuerzo máximo a la tensión y la tercera columna representa el desplazamiento obtenido.

Tabla 6. Datos de la probeta de poliestireno (PS).

PS		
Carga P (mN)	Esfuerzo $\sigma_{\text{máx}}$ (N/m ²)	Desplazamiento h (nm)
0.5	7.95E3	0.322
1	1.59E4	0.644
1.5	2.39E4	0.966
2	3.18E4	1.29
2.5	3.97E4	1.61
3	4.77E4	1.93
3.5	5.56E4	2.25
4	6.36E4	2.58
4.5	7.15E4	2.9
5	7.95E4	3.22

Tabla 7. Datos de la probeta de poliestireno con 5% de nanoarcilla.

NPS 5		
Carga P (mN)	Esfuerzo $\sigma_{\text{máx}}$ (N/m ²)	Desplazamiento h (nm)
0.4	6.36E3	0.24
0.8	1.27E4	0.48
1.2	1.91E4	0.719
1.6	2.54E4	0.959
2	3.18E4	1.2
2.4	3.82E4	1.44
2.8	4.45E4	1.68
3.2	5.09E4	1.92
3.6	5.72E4	2.16
4	6.36E4	2.4

Tabla 8. Datos de la probeta de poliestireno con 10% de nanoarcilla.

NPS 10		
Carga P (mN)	Esfuerzo $\sigma_{\text{máx}}$ (N/m ²)	Desplazamiento h (nm)
0.4	6.36E3	0.163
0.8	1.27E4	0.326
1.2	1.91E4	0.49
1.6	2.54E4	0.653
2	3.18E4	0.816
2.4	3.82E4	0.979
2.8	4.45E4	1.14
3.2	5.09E4	1.31
3.6	5.72E4	1.47
4	6.36E4	1.63

Tabla 9. Datos de la probeta de poliestireno con 20% de nanoarcilla.

NPS 20		
Carga P (mN)	Esfuerzo $\sigma_{\text{máx}}$ (N/m ²)	Desplazamiento h (nm)
0.3	4.77E3	0.0886
0.6	9.54E3	0.177
0.9	1.43E4	0.266
1.2	1.91E4	0.354
1.5	2.38E4	0.443
1.8	2.86E4	0.531
2.1	3.34E4	0.62
2.4	3.82E4	0.709
2.7	4.29E4	0.797
3	4.77E4	0.886

Tabla 10. Datos de la probeta de poliestireno con 30% de nanoarcilla.

NPS 30		
Carga P (mN)	Esfuerzo $\sigma_{\text{máx}}$ (N/m ²)	Desplazamiento h (nm)
0.3	4.77E3	0.128
0.6	9.54E3	0.256
0.9	1.43E4	0.383
1.2	1.91E4	0.511
1.5	2.38E4	0.639
1.8	2.86E4	0.767
2.1	3.34E4	0.894
2.4	3.82E4	1.02
2.7	4.29E4	1.15
3	4.77E4	1.28

Con los datos obtenidos se generan la gráficas carga–desplazamiento correspondiente a cada muestra obtenido a través de la modelación por software Catia, desde PS puro a mezclas con cargas de nanoarcilla de 5, 10, 20 y 30% en peso, mostrado en la Figura 28.

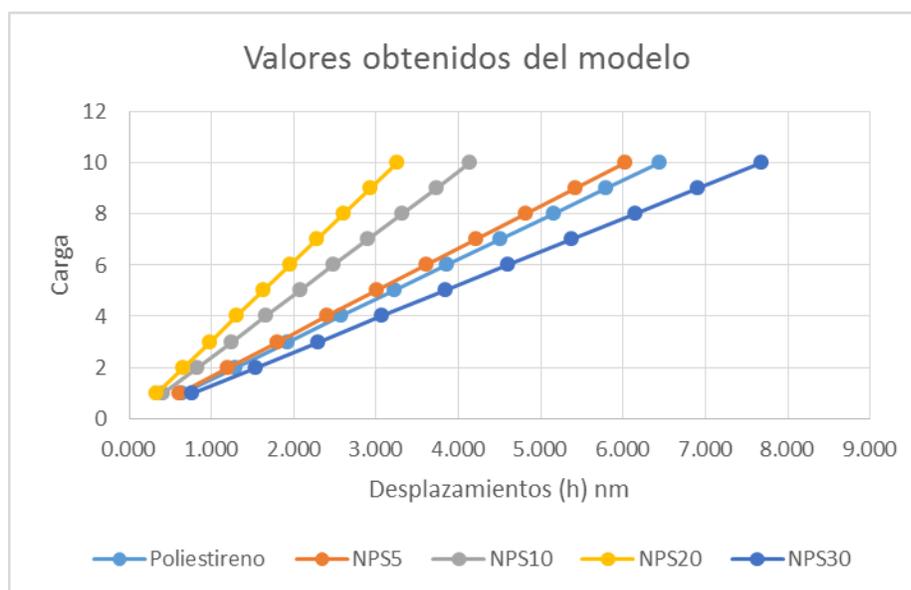


Figura 26. Carga-desplazamiento de los datos obtenidos por software Catia.

De los datos mostrados en la Figura 28, se observa que de acuerdo al modelo de Oliver y Pharr, la relación dP/dh es una relación lineal que describe el mejoramiento de las propiedades mecánicas cuando se adiciona a la matriz de poliestireno un refuerzo como es una arcilla modificada OMMT mejorando sus propiedades mecánicas hasta un cierto límite, como corresponde en nuestro caso de un 5 a un 10% de nanoarcilla, por encima de ello empieza a decaer sus propiedades del nanocompuesto.

4.1. Desarrollo del modelo del comportamiento mecánico

4.1.1. Factor de rigidez S.

Como se observa en las gráficas el comportamiento es lineal al momento de aplicar la carga debido al comportamiento elástico del material, esto conlleva a determinar que el desplazamiento a la carga y a la descarga es el mismo, de tal manera se considera que la rigidez (S) es la pendiente p/h (P =carga y h =desplazamiento) [1]. Por lo anterior, se calculan las pendientes de las gráficas carga – desplazamiento las cuales se observan en la Tabla 11.

Tabla 11. Rigidez de las muestras.

Descripción	Esfuerzo en tensión máx (Mpa)	Módulo de Young (Gpa)	Carga máxima en base al esfuerzo en tensión máximo (N)	Pendiente de la gráfica carga-desplazamiento
PE	28.7	1.21	1.80	1.56
NPS5	21.7	1.3	1.36	1.67
NPS10	23.4	1.91	1.47	2.45
NPS20	16.6	2.64	1.04	3.39
NPS30	16.0	1.83	1.00	2.34

4.1.2. Módulo de Young en función del % de nanoarcilla.

Se toman los valores del porcentaje de nanoarcilla y el módulo elástico correspondiente de cada compuesto. Utilizando el método de interpolación se determina el polinomio que calcula el módulo elástico para cualquier porcentaje de nanoarcilla ver Tabla 12.

Tabla 12. Datos tomados para obtener el módulo de Young en función del % de nanoarcilla.

Compuesto	Cantidad de nanoarcilla (%)	Módulo de Young (E) Gpa
PS	0	1.21
NPS5	5	1.3
NPS10	10	1.91
NPS20	20	2.64
NPS30	30	1.83

Para obtener el polinomio se hace uso del software de Matlab, generando un código de programación basado en la metodología de interpolación de Newton, ver Figura 38.

```

Calculando el módulo elástico
Polinomio

          4              3              2
2489080667012539 x    352425045528220775939 x    1224556360759752055301 x    588220551650413178809 x    121
----- + ----- + ----- + ----- + ---
147573952589676412928    276701161105643274240000    46116860184273879040000    6917529027641081856000    100
ingrese el porcentaje de nanoarcilla ,x=3
el módulo de Young es: 1.16
fx >>

```

Figura 27. Obtención del polinomio módulo de Young en función del porcentaje de nanoarcilla $E=f(\%)$.

En la Figura 29, se muestran el polinomio de cuarto grado, alimentado con los datos proporcionados por Catia, para la relación carga-profundidad en la obtención del módulo de Young, que a partir del modelo matemático se pueden calcular el módulo de Young ante cualquier mezcla en porcentaje de peso de nanoarcilla colocada.

4.1.3. Desplazamiento h en función de la carga P y % de nanoarcilla

Teniendo el polinomio del módulo de Young en función del % de nanoarcilla y la rigidez S, se realiza un algoritmo en Matlab que nos proporcione el desplazamiento que tendría del nanorecubrimiento en función del % de nanoarcilla, la rigidez S y la carga aplicada.

Estos valores los representará en una gráfica, misma que podemos navegar en ella para conocer los valores del desplazamiento con diferentes % de nanoarcilla y diferentes cargas.

El programa solicita como datos la carga máxima a aplicar (P); el porcentaje máximo de nanoarcilla (%); y el número de divisiones en la que se reparte la carga, ver Figura 30.

En la Figura 30, se observa la gráfica completa donde identifican los ejes que representan la carga P, el % de nanoarcilla y el desplazamiento h. En la Figura 31 se observa el cursor que indica los valores correspondientes, de tal manera que podemos desplazar el cursor sobre la gráfica para conocer otros valores de desplazamiento en función de la carga y % de nanoarcilla.

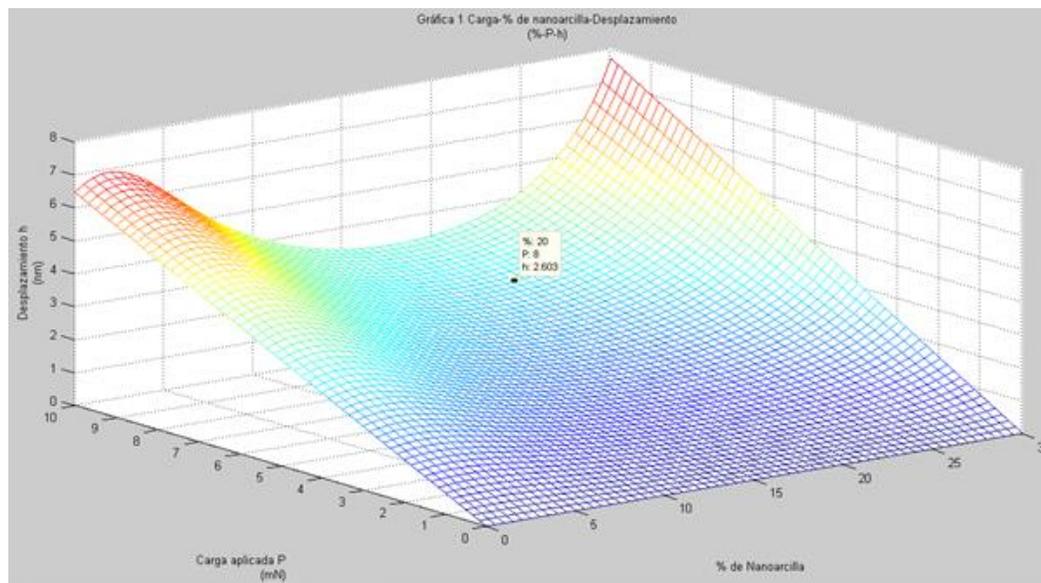


Figura 28. Gráfica carga-desplazamiento, % (eje x), carga P (eje y) y desplazamiento h (eje z) en la obtenida por el modelo.

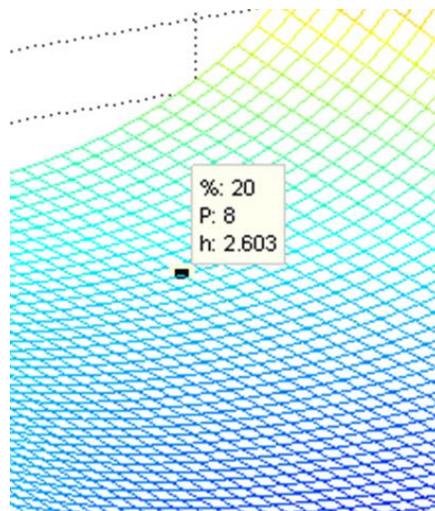


Figura 29. Obtención de los valores que arroja el modelo para un dato en particular.

4.2. Comportamiento del desplazamiento h con carga constante P.

En la Figura 32 se observa la variación del desplazamiento con respecto a la variación de % de nanoarcilla a una carga constante de 2 nm. Como se puede observar de 0 a 20 % el desplazamiento tiende a disminuir lo que deduce que la rigidez aumenta conforma aumenta el %, sin embargo, después del 20% la rigidez tiende a disminuir.

Aunque este análisis se puede deducir desde el módulo de Young de la Tabla 12, con esta figura se puede conocer el desplazamiento a otro porcentaje (%), no contenido en dicha tabla.

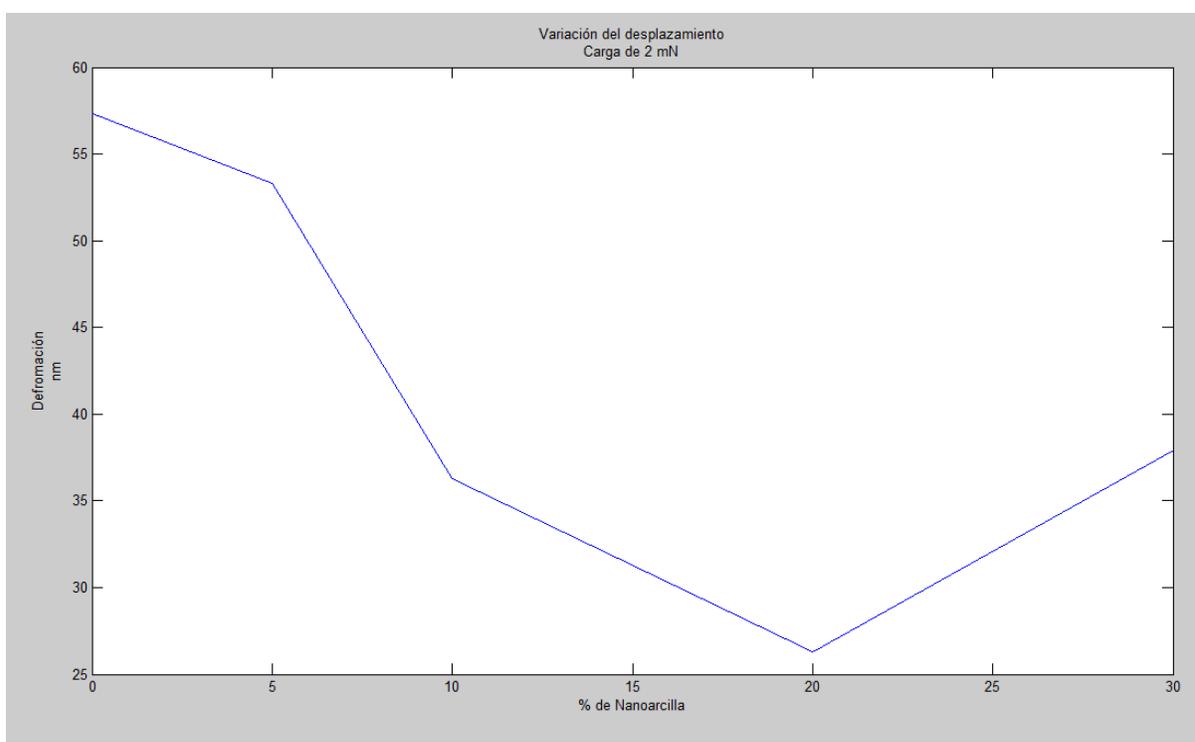


Figura 30. Variación del desplazamiento h con % de nanoarcilla.

El beneficio de la arcilla que actúa como fase de refuerzo incrementa el módulo de rigidez como se muestra en la Figura 32. En la Tabla 12 se muestra la mejora obtenida en el módulo de tracción de los materiales con respecto a la resina pura. Se observa que el módulo de Young se incrementó en todos los contenidos de arcilla en comparación con resina pura. Esta es la respuesta típica de los materiales reforzados con relleno rígido, ya que en un material

compuesto el módulo depende de la relación de los módulos de las dos fases y que es reportado en literatura [63-65].

4.3. Análisis del % de nanoarcilla y el módulo de Young (E).

Con el polinomio obtenido para determinar el módulo de Young (E) con base en el % de nanoarcilla se realiza la Figura 33, en la cual se observa que en el rango $0 < \% > 5$ el módulo está por debajo del valor correspondiente a 0% y 5% lo que puede no ser cierto. Del 5% se nota un crecimiento de E hasta el 20%, pero después de este valor y hasta el 30% E disminuye, esto demuestra que después del 20% el material es menos rígido.

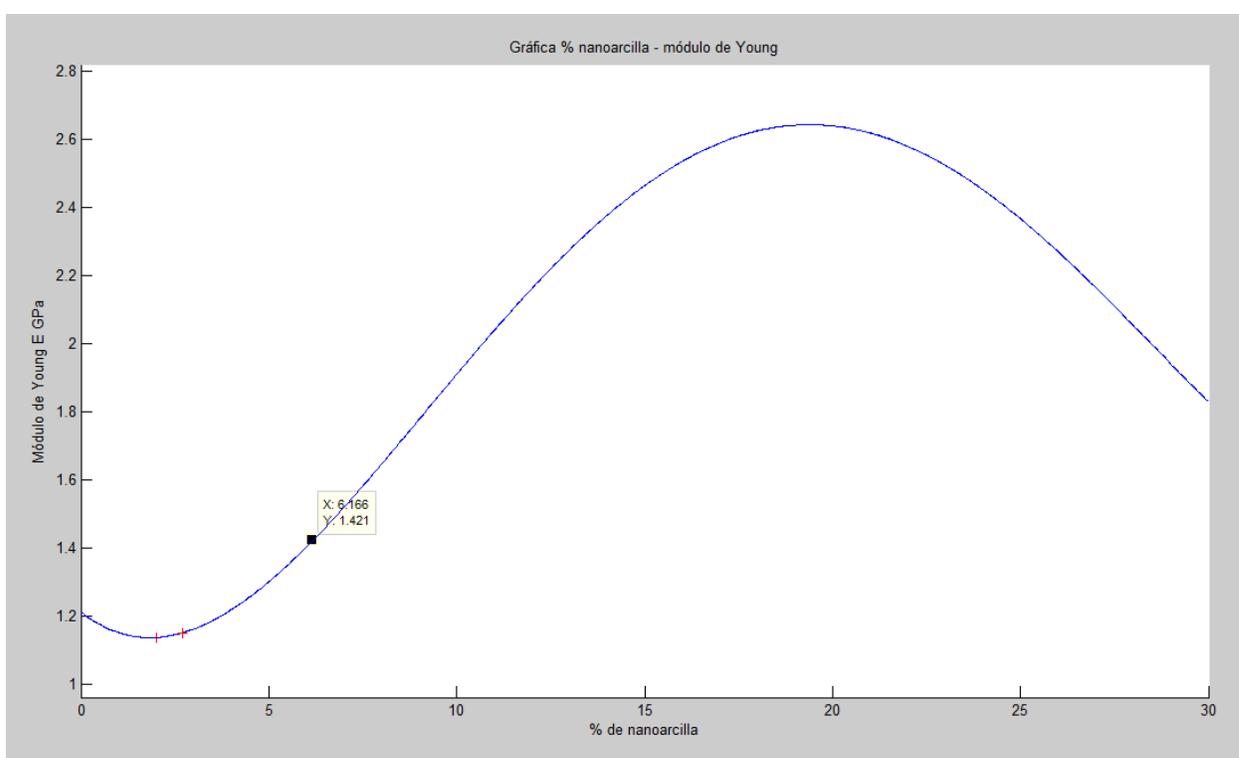


Figura 31. Variación del módulo de Young E con % de nanoarcilla.

4.4. Obtención de valores a través del modelo

Se realiza el corrimiento del modelo estableciendo como parámetros: Carga máxima aplicada de 10 mN; % máximo de nanoarcilla 30%; la distribución del porcentaje y la carga es de 1/60, ver Figura 31. Recorriendo el cursor sobre la gráfica se encuentran los valores mostrados en la Tabla 14.

Tabla 13. Valores obtenidos del modelo.

Material:	Poliestireno	NPS5	NPS10	NPS20	NPS30
Carga	Desplazamientos (h) nm				
1mN	0.644	0.602	0.4144	0.3254	0.7678
2mN	1.288	1.204	0.8288	0.6508	1.536
3mN	1.932	1.806	1.243	0.9762	2.303
4mN	2.576	2.408	1.658	1.302	3.071
5mN	3.22	3.01	2.072	1.627	3.839
6mN	3.864	3.612	2.486	1.952	4.607
7mN	4.508	4.214	2.901	2.278	5.375
8mN	5.152	4.816	3.315	2.603	6.143
9mN	5.796	5.418	3.73	2.929	6.91
10mN	6.44	6.02	4.144	3.254	7.678

4.5. Obtención de valores a través de Catia

Por medio del procedimiento descrito en el Capítulo 3, se realizan pruebas con las probetas a las mismas cargas que se tienen en la Tabla 13, para obtener los desplazamientos mismos que se registraron en la Tabla 14.

Tabla 14. Valores obtenidos por Catia.

Material	Poliestireno	NPS5	NPS10	NPS20	NPS30
Carga	Desplazamientos (h) nm				
1mN	0.644	0.6	0.408	0.295	0.426
2mN	1.29	1.2	0.816	0.59	0.852
3mN	1.93	1.8	1.22	0.886	1.28
4mN	2.58	2.4	1.63	1.18	1.7
5mN	3.22	3	2.04	1.48	2.13
6mN	3.86	3.6	2.45	1.77	2.56
7mN	4.51	4.2	2.86	2.07	2.98
8mN	5.15	4.8	3.26	2.36	3.41
9mN	5.8	5.4	3.67	2.66	3.83
10mN	6.44	6	4.08	2.95	4.26

4.6. Comparación de resultados

Para hacer la comparación se tiene que utilizar un método distinto para conocer la variación y/o error que se tiene, por lo tanto se podrá determinar la exactitud que tiene con este método. En seguida se muestran las formulas con las que se calculó el error absoluto, tanto la general como le especifica en la Ec. 15:

$$Error = \frac{Valorcatia - Valor\ mod\ elo}{Valorcatia} * 100 \dots\dots\dots (15)$$

En la Tabla 17 se muestran los resultados del error absoluto, tomando los valores de las Tablas 15 y 16.

Tabla 15. Porcentaje de error obtenido del modelo.

Carga	% Calculo del error				
	PS	NPS5	NPS10	NPS20	NPS30
1	0.00	0.33	1.57	10.31	80.23
2	0.15	0.33	1.57	10.31	80.28
3	0.10	0.33	1.89	10.18	79.92
4	0.16	0.33	1.72	10.34	80.65
5	0.00	0.33	1.57	9.93	80.23
6	0.10	0.33	1.47	10.28	79.96
7	0.04	0.33	1.43	10.04	80.37
8	0.04	0.33	1.69	10.30	80.15
9	0.07	0.33	1.63	10.11	80.42
10	0.00	0.33	1.57	10.31	80.23
Promedio	0.07	0.33	1.61	10.21	80.24

Como se puede observar para el PE, NPS5 y NPS10 el error es mínimo, pero para NPS20 y NPS30 el error es considerablemente alto. Además entre más aumenta el % de nanoarcilla más aumenta el error.

Hasta cierta carga de arcilla, el módulo de Young aumentó bruscamente con el aumento de contenido de arcilla, sin embargo más allá de este punto, parece que hay una tendencia relativamente plana como lo muestran también los datos de (Özden, 2006). La mejora del módulo se atribuye razonablemente a la alta

resistencia ejercida por la arcilla orgánica contra la deformación plástica, junto con los efectos del estiramiento resistencia de las cadenas de polímero en las galerías [49].

4.1. Comparación del modelo con otras investigaciones.

a) Comparación Özden-modelo generado

De los trabajos realizados por (Özden, 2006), realizó un estudio para la caracterización de nanocompuestos de PS / MMT por diferentes métodos, incluyendo la intercalación por fusión, polimerización In Situ y método de masterbatch. La estructura, las propiedades mecánicas y térmicas fueron determinadas por difracción de rayos X (XRD) y también se determinó la separación de capas, ver Tabla 15.

El beneficio de la nanoarcilla sin duda aumenta el módulo de Young (la rigidez S), esto se visualiza en la Figura 34. La modelación que presentamos tiene un comportamiento similar como se puede observar en la Figura 35.

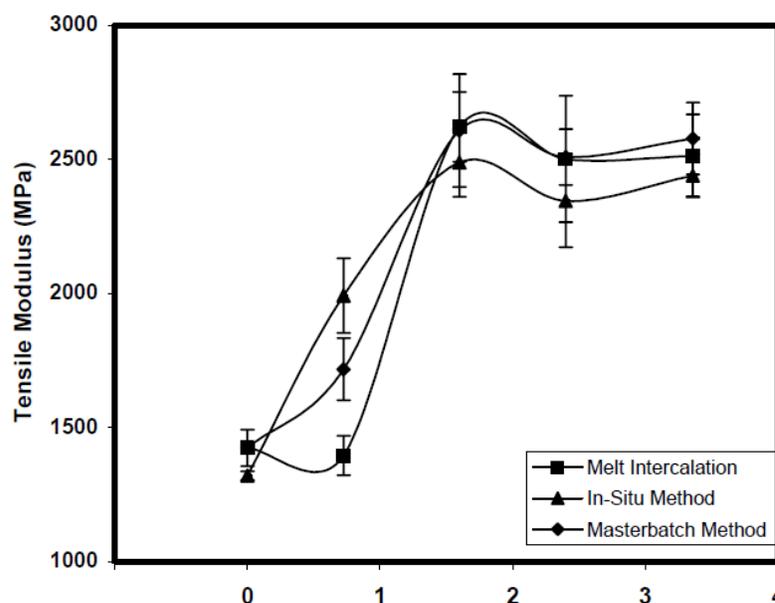


Figura 32. Efecto del contenido de arcilla orgánica en el módulo de tracción de la nanocompuestos preparados por los tres métodos [64].

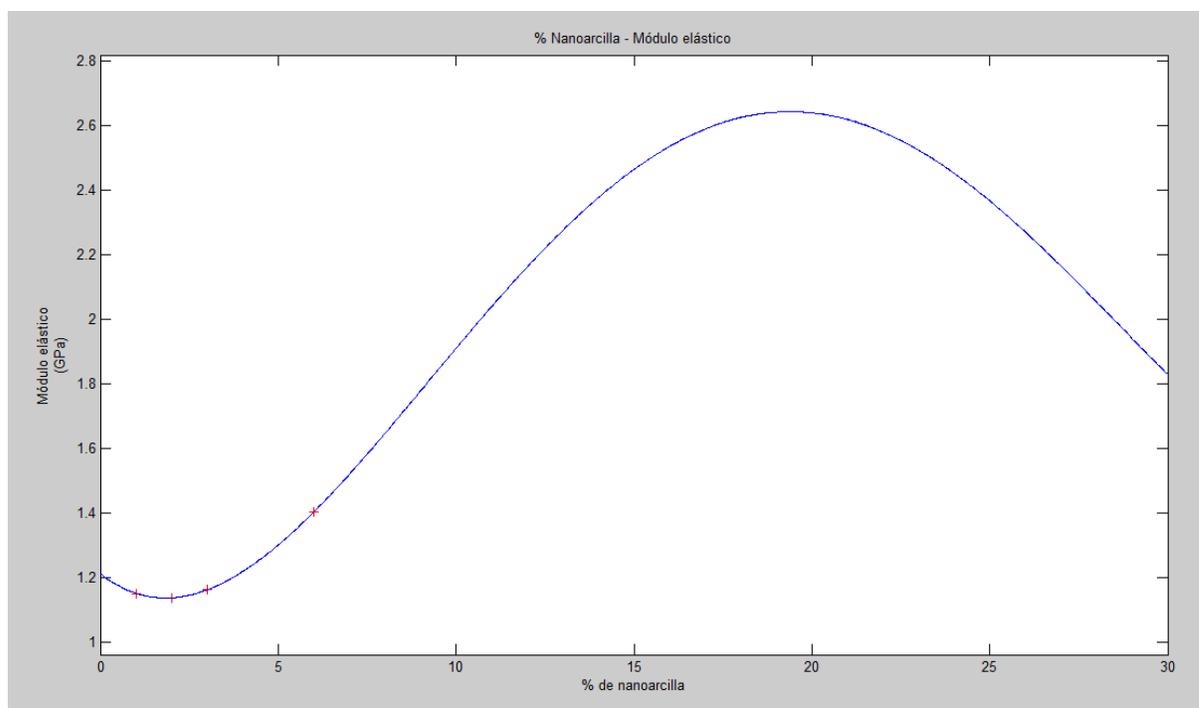


Figura 33. Efecto del contenido de arcilla orgánica en el módulo de tracción de la nanocompuestos preparados por los tres métodos [65].

Es sin embargo relevante hacer notar que las tendencias son bastante similares para los cuatro polímeros. La razón por la que los valores de las Figuras 43 y 44, se puede deber a la separación entre capas, una de las más importantes ver Tablas 17 y 18.

Por lo tanto, si estos errores intrínsecos de las caracterizaciones llevadas a cabo por los autores que difieren en el método de preparación, el modificador y las caracterizaciones de las propiedades mecánicas con diferentes mezclas de PS-OMMT, relativa a los valores del módulo de elasticidad evaluados.

Tabla 16. Distancia entre capas del nanocompuesto en que se desarrolló el modelo [2].

Compuesto	Relación SM/MMT (g/g)	Distancia entre capas (nm)	Módulo de Young (E) Gpa
PS			1.21
NPS5	95/5	1.55	1.3
NPS10	90/10	1.46	1.91
NPS20	80/20	1.38	2.64
NPS30	70/30	1.24	1.83

Tabla 17. Distancia entre capas de nanocompuesto de comparación [61]

	Intercalación de masa fundida	Polimerización In Situ	Masterbath
	Distancia entre capas (°A)		
OMMT (wt %)			
0.73	33.02	36.25	32.51
1.6	33.02	36.78	32.36
2.4	33.16	32.82	33.02
3.36	33.51	33.02	32.82

Tomando los datos de Özden a través de método de Polimerización in situ y de nuestro modelo generado por Catia como se muestra en la Tabla 17 y haciendo la comparación a través del polinomio de cuarto grado generado en Matlab, realizamos la comparación, encontrando que los datos se ajustan para los datos de PS puro y mezclas de 0.73, 1.6, 2.4 y 3.3% en peso de nanoarcilla modificada OMMT, no habiendo una variación apreciable para ambos modelos, por lo que consideramos que nuestro modelo se ajusta en este caso a los encontrados por caracterizaciones hechas por el autor.

Tabla 18. Datos de Özden y modelo por Catia.

Datos obtenidos de Özden		Datos Obtenidos por el modelo		Diferencia
% Organoarcilla	Módulo elástico GPa	Organoarcilla %	Módulo elástico GPa	
0	1.42	0	1.42	0
0.73	1.71	0.73	1.71	0
1.6	2.60	1.6	2.60	0
2.4	2.50	2.4	2.49	0.01
3.36	2.57	3.36	2.57	0

En las Figuras 36 y 37 se muestran el gráfico proporcionado por el polinomio de cuarto grado desarrollado para la simulación de los datos de nanocompuesto de PS-OMMT, donde se realiza la comparación de los datos mostrados en la Tabla 17.

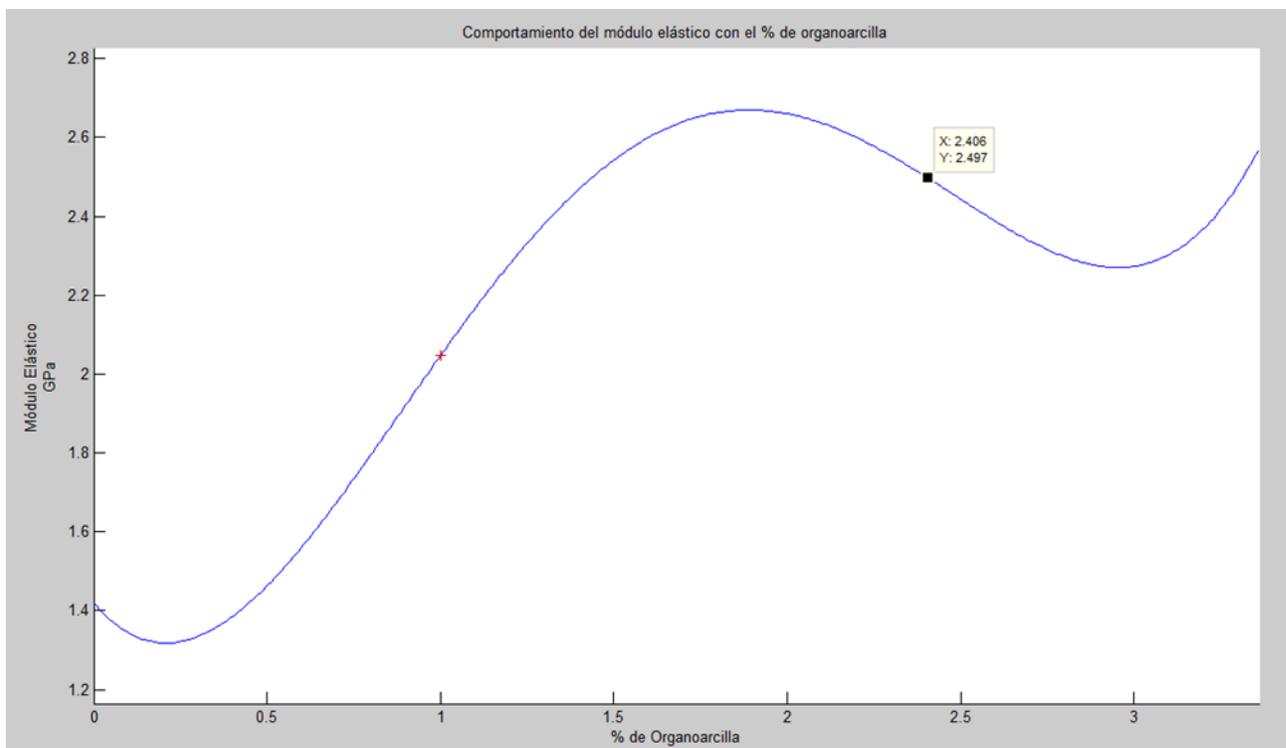


Figura 34. Comportamiento del módulo elástico con el porcentaje de organoarcilla de Özden, realizado por nuestro modelo.

```

          4              3              2
4039877738132725 x   108815320441357265 x   33797788150905213971741 x   7449043253378674153541 x   71
----- + ----- + ----- + ----- +
18014398509481984   72057594037927936   11440944493372008038400   7150590308357505024000   50
ingrese el porcentaje de nanoarcilla ,x=1
el módulo de Young es: 2.05
fx >>

```

Figura 35. Polinomio obtenido por nuestro modelo considerando los datos de Özden.

b) Comparación Briscoe-modelo generado

En la Figura 38 se muestra los resultados de cálculo del módulo de Young para el nanocompuesto PS-MMT calculado por el modelo, en diferente penetración (desplazamiento). Investigaciones realizadas por (Briscoe 2014), donde realizó un estudio donde representaron el módulo elástico para una selección de polímeros orgánicos (un poli (metacrilato de metilo), PMMA, un poli (estireno), PS, un poli (carbonato), PC, y un poli (etileno) de alto peso molecular UHMWPE), se muestra en la

Figura 37. Estas tendencias son similares a los ilustrados en la Figura 36. Muestra una fuerte tendencia al aumento de los valores del módulo de Young con la disminución de la profundidad de penetración.

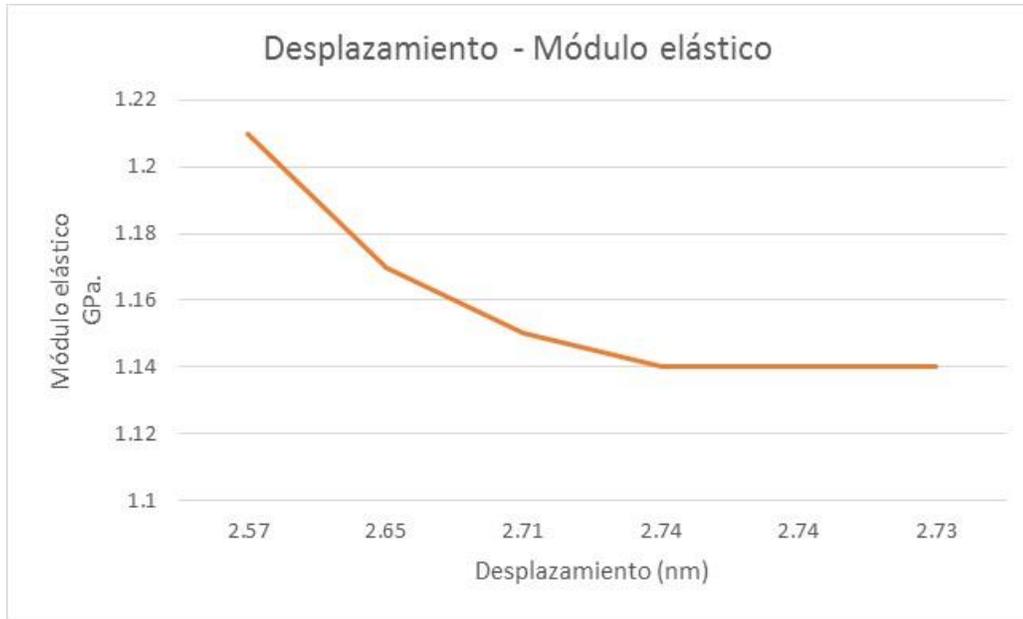


Figura 36. Comportamiento del módulo elástico con la variación del desplazamiento obtenido por el modelo.

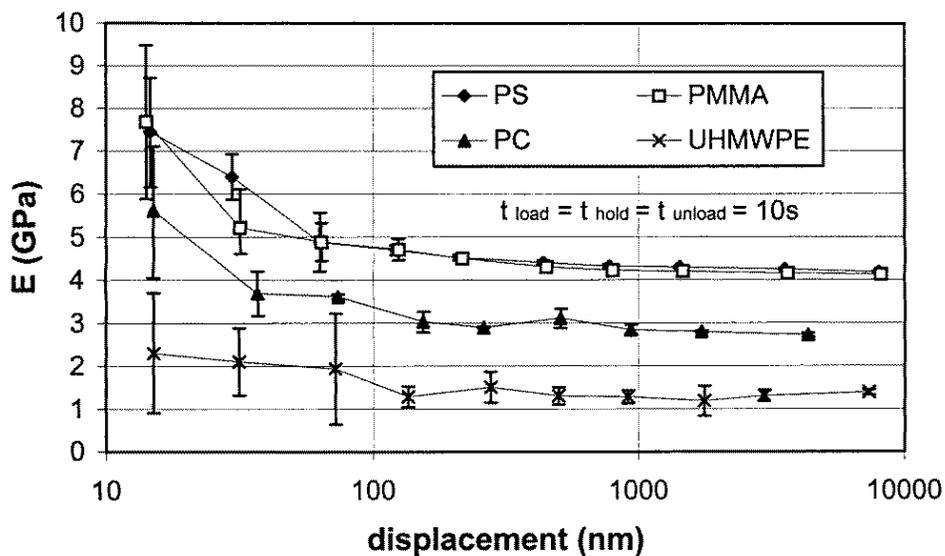


Figura 37. Datos de módulo de Young para los cuatro polímeros, sometidos a diferentes desplazamientos máximos de contacto (Carga, sostenimiento y descarga) [60].

c) Comparación Yalcinkaya-modelo generado

A través de la preparación de tres tipos de OMMT modificada para determinar las mejores propiedades en la preparación de nanocompuestos, finalizo con hacer las pruebas con nanoarcilla modificada con bromuro de cetil amonio de cadena larga (CTAB). Las mezclas estudiadas fueron nanocompuestos exfoliados con cargas de arcilla de 2%, 4% y 6% en peso. Lo que obtuvo a partir del modelo matemático a través de la metodología de superficie de respuesta (RSM) y comparadas con las pruebas físicas realizadas, concluyendo que las propiedades térmicas se mejoraron aumentando el contenido de arcilla como se muestra en la Figura 40. Los resultados tienen una desviación abajo del 0.5% con respecto a los datos obtenidos de manera física.

Concluyendo que la modelación a través de software son elementos de apoyo que pueden ser utilizados actualmente para obtener las propiedades mecánicas o térmicas de nanocompuestos con una muy buena aproximación, considerando tener el software para realizar tales simulaciones.

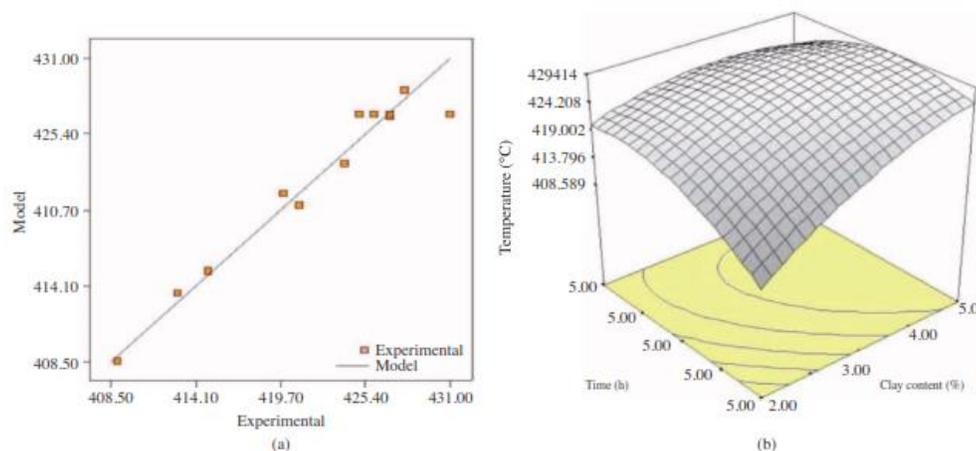


Figura 38. Modelo matemático para determinar propiedades térmicas de nanocompuestos.

En la Figura 39 se muestra el comportamiento de carga-desplazamiento obtenida por nuestro modelo de los 5 nanocompuestos estudiados, se observa un incremento en la rigidez (S) del material a excepción del NPS30 que pesar de que los valores de E y h calculados en este trabajo dan una buena aproximación para el cálculo en rangos de 0%

a 20% de nanoarcilla de contenido en el nanocompuesto, el desplazamiento no muestra un buen comportamiento para NPS30 en la profundidad del indentador, por lo que habrá que trabajar más en el cálculo de las constantes del modelo.

Gibson [68] en la Figura 40 muestra el comportamiento muy similar de carga-desplazamiento en la zona de carga específicamente de tres nanocompuestos diferentes (matriz, compuesto y fibra) al ser sometidos a pruebas de nanoindentación donde se observa una respuesta en incremento en la rigidez del material misma que nosotros representamos con el modelo.

Zhang [69] muestra un incremento de rigidez en dos compuestos (muscovite y rectorite) ver Figura 41, donde muscovite demuestra una respuesta más rígida que rectorite y menos deformación cometidos a la misma carga, nuestro modelo representa la respuesta de deformación para los 5 compuestos.

En la Figura 42, Kane [70] muestra una simulación en 3D del comportamiento carga-desplazamiento de un material isotrópico y anisotrópico donde sus simulaciones proporcionan un medio de extracción de propiedades del compuesto en las mediciones de nanoindentación así como sus capacidades y limitaciones, al igual que nuestro modelo podemos establecer que material ofrece mayor resistencia, rigidez y/o deformación cuando se somete a cargas.

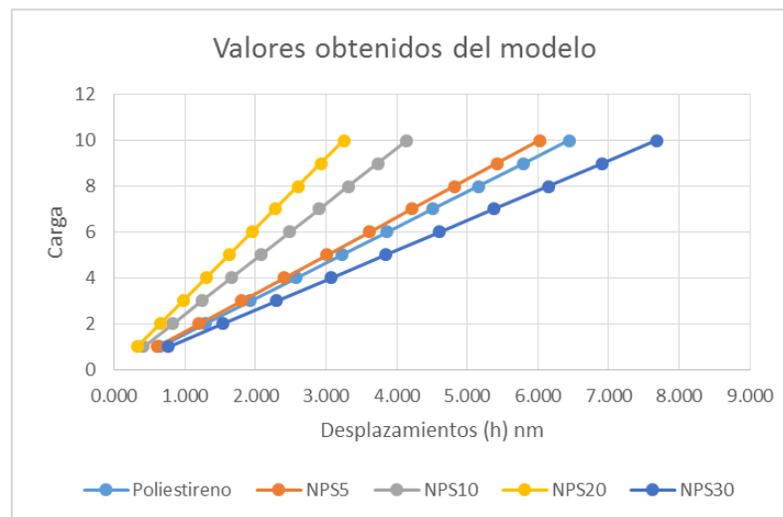


Figura 39. Comportamiento de la carga y desplazamiento obtenido por nuestro modelo.

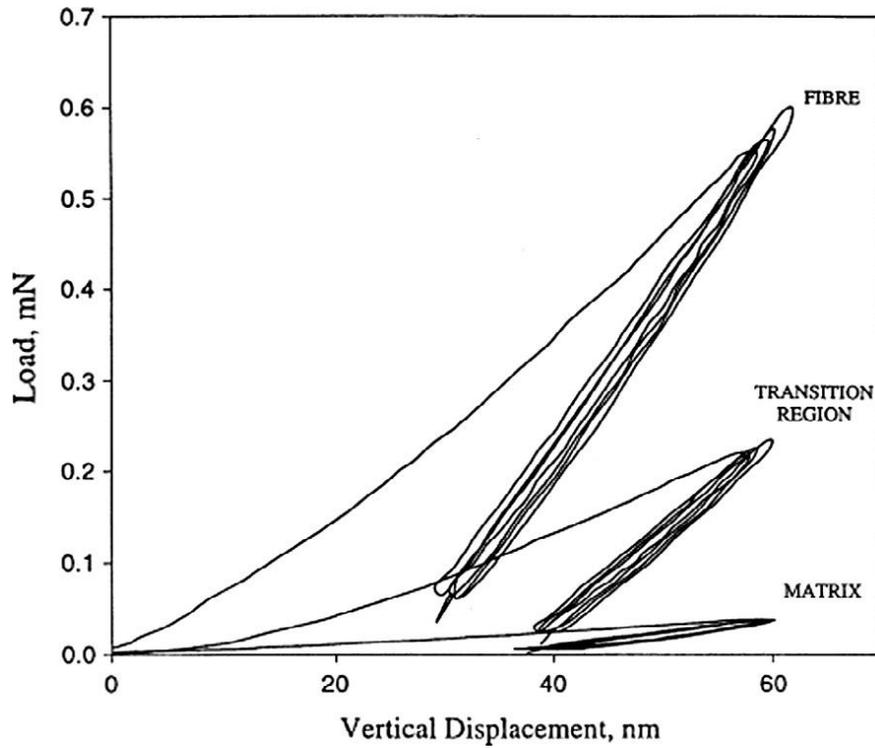


Figura 40. Nanoindentador curvas de carga - desplazamiento de la fibra, la transición interfase región y de la matriz de material compuesto de fibra de vidrio / éster vinílico.

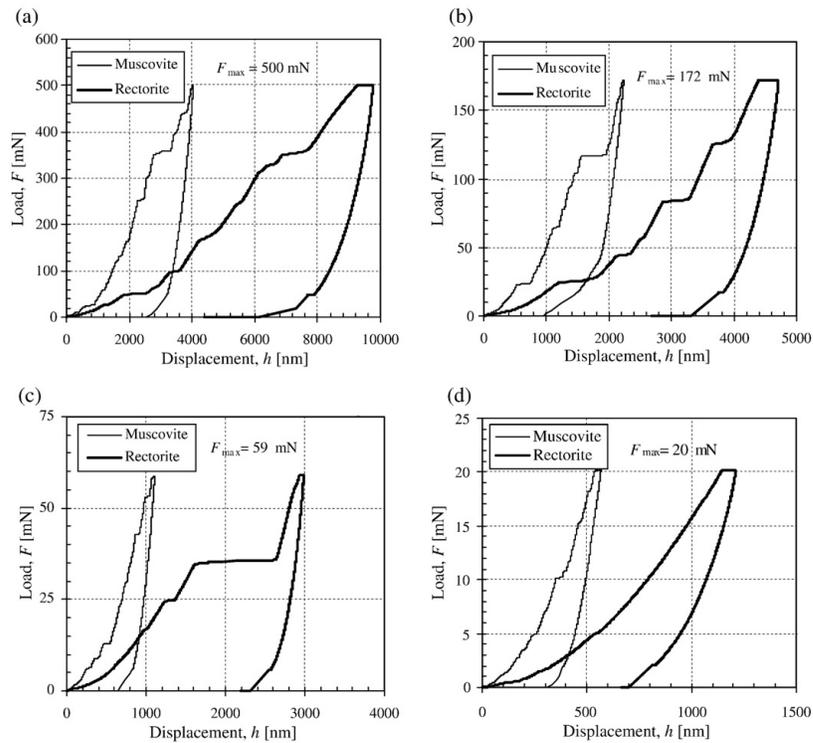


Figura 41. Comportamiento carga-desplazamiento de muscovite y rectorite presentado por Zhang [69].

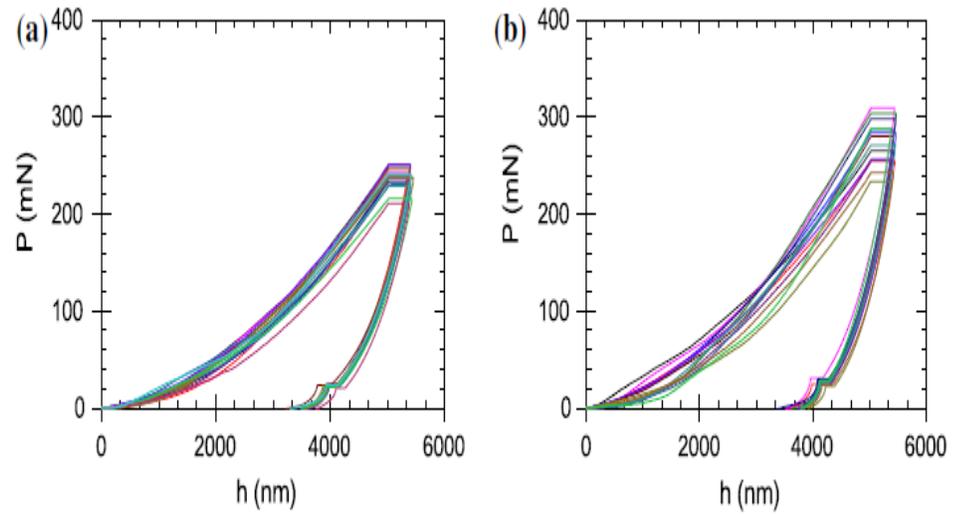


Figura 42. Simulación en 3D de comportamiento carga – desplazamiento obtenido por Kane [70].

CONCLUSIONES

El mercado de nanocompuestos de polímero-arcilla ha ido creciendo en la última década, surgiendo la necesidad de hacer pruebas para caracterizar sus propiedades mecánicas. El uso de software ha ido en aumento como una herramienta más en la caracterización y modelación de propiedades de materiales sumada a la caracterización física a través de materiales y equipos.

Con base a la hipótesis y objetivos presentados concluimos que la modelación con usos de software como fue Catia y Matlab para obtener las propiedades mecánicas (módulo elástico), se cumplió al hacer la referencia con otros modelos donde obtienen resultados muy aproximados a los realizados por pruebas físicas. Una de estas evaluaciones físicas y su modelación matemática llevadas por Özden y comparadas con nuestro modelo matemático de cuarto grado son muy similares como se muestra en las comparaciones llevadas a cabo en el capítulo 4, de este trabajo. Además el modelo nos permite analizar el comportamiento del desplazamiento y rigidez del compuesto a una determinada carga como lo hacen Zhang, Gibson y Kane.

En el desarrollo del proyecto y analizando los datos proporcionados en la literatura encontramos que para futuros trabajos sería necesario para hacer un análisis más completo realizar la caracterización desde el método para producir la organoarcilla OMMT con el uso de modificadores orgánicos que le proporcionan mejores condiciones de enlace con la adición de PS, el método para la producción del PS-OMMT y finalmente la caracterización de las propiedades mecánicas a través del método de nanoindentación.

REFERENCIAS

- 1 Oliver, C y Pharr, M. 2009. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.
- 2 Whan, N., & Cho, D. 1999. Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization.
- 3 Gibson, R. 2014. A review of recent research on nanoindentation of polymer composites and their constituents.
- 4 Kane, B., Lucas, A., Nix, W & Borja, R. 2015. Instrumented nanoindentation and 3D mechanistic modeling of a shale at multiple scales determined by nanoindentation.
- 5 Zhanga, G., Weia, Z., y Ferrell, R. 2009. Elastic modulus and hardness of muscovite and rectorite determined by nanoindentation
- 6 Vaia, R. 1994. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates”.
- 7 Daniel, I., Miyagama, H., y Gdoutos, E. 2003. Processing and Characterization of Epoxy/clay nanocomposite. Society for Experimental Mechanics.
- 8 Chen, C. 2003. Epoxy layered-silicate nanocomposites.
- 9 Isik, I. 2003. Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization.
- 10 Ratna, D. 2002. Clay-reinforced epoxy nanocomposites”. Monash University.
- 11 Hyun, J. 2002. Mechanism of exfoliation of nanoclays particles in epoxy-clay”, University of Akron.
- 12 Vineeta, N. 2004. Epoxy-montmorillonite clay nanocomposites: Synthesis and characterization”. *Journal applied polymer science* 8 (133), 133-1
- 13 Chin, C. 2002. Synthesis and Characterization of Polyurethane/clay”.
- 14 Cho, J. 2000. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding.
- 15 Rhim, J., Hong, S., Park, H., & Perry, K. 2006. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5814–5822. *Food Hydrocolloids* 23 (2009) 1895–1902.
- 16 Vermogen, A., Masenelli, K., & Séguéla R. 2005. Macromolecules. *Journal applied polymer science*, 38. P9661-9669.

- 17 Moncada, E. 2006. Nanotecnología y Nanocompositos. Trabajo de doctorado.
- 18 Bhiwankar, N., & Weiss, R. *Polymer*. 47. P 6684-6691.
- 19 Sinha, R., & Okamoto, M. 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*; 28:1539–641.
- 20 Chamley, H. 1986. Clay Sedimentology. *Springer-Verlag, Berlin*.
- 21 Rhim, J., Hong, S., Park, H., & Perry, K. 2006. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5814–5822. *Food Hydrocolloids* 23 (2009) 1895–1902.
- 22 Xie, W., Hwu, J., Jiang, G., Buthelezi, T., & Pan, W. 2003. *Polymer Engineering Science*. 43, 214-222.
- 23 Zhong, Y., Zhu, Z., & Wang, S. 2005. *Polymer*. 46, 3006-3013.
- 24 Fu, X., Qutubuddin, S. 2001. *Polymer*. 42, 807-813.
- 25 Yacinkaya, et al., 2009. Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites: optimization by response surface methodology (RSM)
- 26 Serena, P., & Correa, A., 2003. Nanotecnología: el motor de la próxima revolución tecnológica.
- 27 Manais, E. 2002. Origins of the Materials Properties enhancements in Polymer/clay nanocomposite.
- 28 Lee, S. 2003. Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays.
- 29 Horta, A., Sánchez, C., Pérez, I., and Fernández, J. 2000. Los Plásticos más Usados. Researchs Reports and Technical Publications. 2004. www.bccresearch.com/plasticos/p234R.html. Consultada el 12 de enero 2016.
- 31 LeBaron, P., Wang, Z., Pinnavaina, T. 1999. *Appli. Clay Sci*, 15 (1999) 11.
- 32 Biswas, S. 2001. *Adv. Polym. Sci*. 155 (2001) 167.
- 33 Giannelis, E. 1998. *Appl Organomet Chem*, 12 (1998) 675.
- 34 Xu, R., Manias, E., Snyder, A., and Runt, J. 2001. *Macromolecules*, 34 (2001) 337.
- 35 Bharadwaj, R. 2001. *Macromolecules*, 34 (2001) 1989.
- 36 Bourbigot, S., LeBras, M., Dabrowski, F., and Kashiwagi, J. 2000. *Fire Mater.*, 24 (2000) 201.
- 37 Gilmar, J., Jackson, L., Morgan, A., and Manias, E. 2000. *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1866.

- 38 Sinha, R., Yamada, K., Okamoto, M., and Ueda, K., 2002. *Nano lett.*, 2 (2002)1093
- 39 Wang, Z. 2001. *Geophysics*, 66(2) (2001) 428
- 40 Brune, D., and J. Bicerano. 2002. *Polymer*, 43(2) (2002) 369
- 41 Manecitch, O., and Rutledge, E. 2004. *J. Phys. Chem. B*, 108(4)(2004) 1428
- 42 Ray, S., and Okamoto, M. *Progress Polym Sci*, 28(11) (2003) 1539
- 43 Guzmán, M. 2006. Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites Modified with Natural Organic Cations. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 215
- 44 Nigam V. 2004. Epoxy-montmorillonita clay nanocomposite: Synthesis and Characterization. *Wiley Interscience*.
- 45 Sam J. 2005. Developments in Nanocomposites for Barrier Applications. *I Prime Workshop, UM, March 10, 2005*.
- 46 Álvarez, G. 2006. Síntesis y obtención de un recubrimiento híbrido sobre polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). *Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Celaya*.
- 47 Spiegler, R., Schmauder, S., & Lorenz S. 2006. Fracture Toughness.
- 48 Sheikh, S. 2014. Evaluation of WC-Co Alloys by Indentation Testing. *Journal of Hard Materials, Vol. 1, NO.3 1990, pp 147-158*.
- 49 Luo, J., & Lin, J. 2007. A study on the determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using two sharp indenters. *International Journals of Solids and Structures*, 44, 2007, pp. 5803-5817.
- 50 Kwadwo, K., and Rowcliffe, D. 2009. Nanoindentation Method for Measuring Residual Stress in Brittle Materials: Parte II. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 2003, pp 811-816.
- 51 Bolshakov A, Oliver, W., WC, and Pharr, G. 1996. Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part II. Finite element simulation. *J. Mater Res*, 1996; 11 (3): 760-8.
- 52 Rashid K., Al-Rub, A. 2007. Prediction of micro and nanoindentation size effect from conical or pyramidal indentation. *Mechanics of materials*, 2007, 39, pp. 787-802.
- 53 Rowcliffe, J. 2003. Nanoindentation method for measuring residual stress in brittle material. *J. Am. Ceram. Soc*, 2003, 86, pp. 811-816.
- 54 Warner, D., and Molinari, J. 2006. Micromechanical finite element modeling of compressive fracture in confined alumina ceramic. *Acta Materialia*, 2006, 54, pp.

5135-5145.

- 55 Sanghoon, S., Jang, J. and Pharr, G. 2008. Extraction of flow properties of single-crystal silicon carbide by nanoindentation and finite-element simulation. *Acta Materialia*, 2008, 56, pp. 3824-3832.
- 56 Nayebe, A., R. El Abdi, R., Bartier, O., Mauvoisin, G., and Buisson, M. 2003. Experimental and numerical analyses of instrumented and continuous indentation of treated steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 141, pp. 276-283.
- 57 Tunvisut, K., O'Dowd, N., and Busso, E. 2003. Use of scaling functions to determine mechanical properties of thin coatings from microindentation tests. 38, pp. 335-351.
- 58 Dao, M., Chollacoop, N., Van Vliet, K., Venkatesh, T., and Suresh, S. 2001. Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation. *Acta Mater.* 2001, 49 (19), 3899-3918.
- 59 Shi, Z., Feng, X., Huang, Y., Xiao, J., & Hwang, K. 2009. The equivalent axisymmetric model for berkovich indenters in power-law hardening materials. *Int. J. of Plasticity*, 2009,10.1016
- 60 Sakharova, N., Fernandes, J., Antunes, J., and Oliveira, M. 2009. Comparison between Berkovich, Vickers and conical indentation tests: A three-dimensional numerical simulation study. *International Journal of Solids and Structures*, 2009, 46, pp. 1095-1104.
- 61 Hill, R., Lee, E., Tupper, J. 2000. Theory of wedge-indentation of ductile metals. *Proc. Roy. Soc., London A* 188 (2000) 273-289.
- 62 Bhattacharya, A., and Nix, W. *Int. J. Solid Struct.* 24 (1988) 881.
- 63 Pelletier, H., Krier, J., Cornet, A., and Mille, P. 2000. Limits of using bilinear stress-strain curve for finite element modeling of nanoindentation response on bulk materials. *Thin Solid Films* 379 (2000) 147.
- 64 Lichinchi, M., Lenardi, C., and Haupt, J. 1998. Simulation of Berkovich nanoindentation experiment on thin films using the finite element method. *Thin Solid Films* 312 (1998) 240-248.
- 65 Análisis/ Compuesto mercado (2015). Recuperado el 11 de febrero de 2016 de <http://www.grandviewresearch.com/industry- Análisis /nanocompuestos> .
- Özden, G. 2013. Synthesis And Characterization Of Polystyrene Clay

- 66 Nanocomposites. *International Journal of Solids and Structures*, 2013, 46, pp. 1095-1104.
- Briscoey, B., Fiori, L., and Pelillo, E. 2014. Nano-indentación of polymeric surfaces, 47. 67 P 6684-6691.
- 68 Gibson, R. 2009. A review of recent research on nanoindentation of polymer composites and their constituents.
- Zhang, G. and Wei Z. 2014. Elastic modulus and hardness of muscovite and rectorite 69 determined by nanoindentation.
- 70 Kane, C., Lucas, B., Nix, W. and Borja R. 2009. Instrumented nanoindentation and 3D mechanistic modeling of a shale at multiple scales