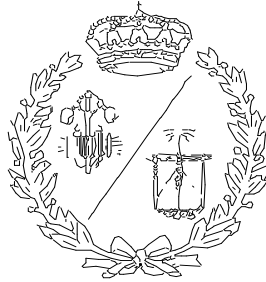


**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Grado

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO EN
FRACTURA EN PRESENCIA DE DEFECTOS
TIPO ENTALLA DE EPOXI REFORZADA CON
ÓXIDO DE GRAFENO
FRACTURE BEHAVIOUR STUDY OF GRAPHENE
OXIDE REINFORCED EPOXY CONTAINING
NOTCH DEFECTS**

Para acceder al Título de

GRADUADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

Autor: Javier Bustamante Arce

Febrero – 2022

RESUMEN

Dentro de los diferentes tipos de fallos que puede sufrir cualquier componente, la fractura destaca como uno de los más peligrosos por su inmediatez e irremediables consecuencias. En un afán por explorar nuevas alternativas a los materiales convencionalmente utilizados en aplicaciones ingenieriles, se presenta un análisis del comportamiento en fractura del compuesto formado por resina epoxi y óxido de grafeno en presencia de defectos de tipo entalla. Esta optimización supondría la implementación de este compuesto en aplicaciones sustituyendo a materiales convencionales, posibilitando ahorro económico, energético y nuevas perspectivas.

De ello se deriva el objetivo de este trabajo, que es el estudio del comportamiento en condiciones de fractura de una serie de probetas fabricadas a partir de una matriz de resina epoxi reforzada con distintas proporciones de óxido de grafeno (GO), desde el 0,05% al 1%.

Se ha estudiado tanto la tenacidad a fractura de las diversas concentraciones como la influencia que tiene en su tenacidad la presencia de defectos tipo entalla de diferente radio, partiendo de un radio nulo (fisura) hasta uno de 2 mm en probetas tipo SENB. Así mismo, se ha realizado un análisis microestructural de los mecanismos de fractura que complementa los demás ensayos.

Los resultados obtenidos en dichos ensayos han sido analizados mediante la Teoría de las Distancias Críticas (TDC) para tratar de contrastar la influencia de la adición de óxido de grafeno.

Se ha observado cómo la Teoría de las Distancias Críticas es capaz de producir buenas predicciones del comportamiento a fractura del material entallado una vez se ha calibrado la distancia crítica del material analizado. Sin embargo, los resultados muestran cómo el refuerzo de GO empeora casi todas las propiedades mecánicas del material, lo que descartaría este material para ciertas aplicaciones.

ABSTRACT

Among all the different types of failures any component can suffer, fracture stands out as one of the most dangerous ones due to its immediacy and its irremediable consequences. In an effort to find new alternatives to conventional materials used in engineering applications, the fracture behaviour of the composite formed by epoxy resin and graphene oxide is analysed in the presence of notch-type defects.

From this it is derived the main objective of this work, which is the study of the fracture behaviour on a series of specimens made by an epoxy resin matrix reinforced with different proportions of graphene oxide (GO), from 0.05% to 1 %.

Both the fracture toughness of the various concentrations and the influence that the presence of notch-type defects of different radii has on their toughness, starting from a zero radius (crack) to one of 2mm in SENB-type specimens, have been studied. Likewise, a microstructural analysis of the fracture mechanisms has been carried out that complements the other tests.

The results obtained in these tests have been analysed using the Theory of the Critical Distances (TCD) in order to contrast the influence of graphene oxide reinforcement.

It has been observed how the Theory of Critical Distances is able to make good predictions about the fracture behaviour of the notched material once the critical distance of the analysed material has been calibrated. However, the results obtained show us the GO reinforcement worsens almost all the mechanical properties of the material, which will discard it for certain applications.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
2	ESTADO DEL ARTE	3
2.1	MECÁNICA DE LA FRACTURA ELÁSTICA LINEAL	3
2.1.1	Introducción	3
2.1.2	Concentración de tensiones en el fondo de un defecto	3
2.1.3	Criterio energético de rotura	5
2.1.4	Modos de fractura	5
2.1.5	Estado tensional en el frente de un defecto	6
2.1.6	Factor intensidad de tensiones	7
2.1.7	Condiciones críticas de rotura	8
2.2	MECÁNICA DE LA FRACTURA ELASTOPLÁSTICA	10
2.2.1	Introducción	10
2.2.2	Plasticidad en el frente del defecto	10
2.2.3	CTOD: Crack Tip Opening Displacement	12
2.2.4	Integral de contorno J	12
2.3	ANÁLISIS DE DEFECTOS TIPO ENTALLA	13
2.3.1	Introducción	13
2.3.2	Distribución de tensiones en el fondo de entalla	14
2.3.3	Factor intensidad de tensiones de entalla	14
2.3.4	Criterios de fractura frágil en componentes entallados	15
2.4	TEORÍA DE LAS DISTANCIAS CRÍTICAS	18
2.4.1	Análisis y parámetros característicos del material según la TDC	19
2.4.2	Métodos de la Teoría de las Distancias Críticas	19
2.4.3	Método del punto	20
2.4.4	Método de la línea	21
3	MATERIALES	22
3.1	INTRODUCCIÓN	22
3.1.1	Resina epoxi	22
3.1.2	Óxido de grafeno (GO)	23
3.1.3	Epoxi + Óxido de grafeno	25
3.1.4	Fabricación epoxi + GO	25
4	PROGRAMA EXPERIMENTAL	27
4.1	INTRODUCCIÓN	27

4.2	ENSAYOS DE TRACCIÓN	28
4.3	ENSAYOS DE FRACTURA	29
4.4	ESTUDIO SEM DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA	33
5	RESULTADOS Y ANÁLISIS	34
5.1	RESULTADOS DE ENSAYOS DE TRACCIÓN	34
5.2	RESULTADOS DE ENSAYOS DE FRACTURA	38
5.3	ANÁLISIS DE LA TENACIDAD A FRACTURA DEL COMPUESTO	47
5.4	RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA TDC	51
5.5	RESULTADOS DEL ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	56
6	CONCLUSIONES	61
7	BIBLIOGRAFÍA	62

1 INTRODUCCIÓN

La fractura súbita e impredecible en componentes estructurales es una problemática que lleva siendo estudiada desde hace largo tiempo. En este aspecto, gran cantidad de estudios e investigaciones se han dedicado a tratar de prevenir este tipo de fallo estructural y a buscar materiales y compuestos alternativos que la contrarresten.

La disciplina encargada del estudio y prevención de fracturas causadas por presencia de defectos se denomina Mecánica de la Fractura. Dentro de ella podemos realizar una diferenciación clara entre los defectos de tipo afilado, denominados fisuras, y aquellos que presenten cierto grado de enromamiento, conocidos como entallas.

Habitualmente, a la hora de estudiar los defectos de tipo entalla, se les estudia del mismo modo que a las fisuras, lo que deriva en cálculos conservadores. Esto va en contra del denominado efecto entalla, que demuestra que un material entallado tendrá una mayor capacidad resistente a fractura que cuando se encuentra fisurado.

A raíz de dicho efecto, se han ido desarrollado todo tipo de estudios, teorías y metodologías que han tratado de analizar y predecir el comportamiento en fractura de componentes entallados, teniendo como premisa que existe una diferencia de comportamiento respecto a los componentes fisurados. Una de las metodologías más relevantes y por ende más utilizadas en la actualidad, que engloba diferentes métodos, es la denominada Teoría de las Distancias Críticas (TDC).

La historia de la TDC tiene su origen en los años treinta, con los trabajos de Neuber y Peterson, que trataban de predecir el fallo por fatiga en elementos metálicos con defectos de tipo entalla. En décadas posteriores diversos autores han seguido desarrollando dichos trabajos y especialmente en los últimos años ha aumentado su aplicación para el análisis de diferentes materiales y mecanismos de fallo.

Dentro de esta metodología destacan dos métodos principales, el método del punto (PM, "Point Method") y el método de la línea (LM, "Line Method"). Ambos tienen en común el uso de un parámetro de longitud característico del material, la distancia crítica L , que requiere de una calibración cuando el comportamiento de este no es completamente lineal.

Teniendo en cuenta todos los aspectos previamente enunciados, en el presente trabajo se pretende estudiar el comportamiento en fractura de un compuesto formado por una matriz de resina epoxi reforzada con diferentes proporciones de óxido de grafeno (GO).

Mediante diferentes métodos de análisis de comportamiento en fractura de probetas tipo SENB con entallas en U de diferentes radios, se tratará de caracterizar dicho material.

Para ello, el capítulo 2 proporciona el marco teórico del trabajo, incluyendo tanto aspectos teóricos propios de la mecánica de la fractura, incluido al análisis del efecto entalla, como una descripción de la metodología de la TDC utilizada. En el capítulo 3 se explican los materiales empleados en este trabajo, y el capítulo 4 describe el programa experimental. En el capítulo 5 se presentan los resultados experimentales obtenidos en los diferentes ensayos y se analizan. Así mismo, mediante el uso de la metodología TDC, se predicen las capacidades de carga estimadas junto a un análisis de estas. Para finalizar, el capítulo 6 resume las principales conclusiones obtenidas de este trabajo.

Este trabajo ha sido desarrollado bajo la tutorización de D. Sergio Cicero González y D. Borja Arroyo Martínez, pertenecientes al grupo de investigación del Dpto. de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales, utilizando los recursos técnicos disponibles en el Laboratorio De Ciencia e Ingeniería De Materiales (LADICIM) de la Universidad de Cantabria. Mención especial merece mi compañero de titulación D. Marcos Sánchez Matías, por su desinteresado apoyo durante la realización de este proyecto y su inestimable amistad.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 MECÁNICA DE LA FRACTURA ELÁSTICA LINEAL

2.1.1 Introducción

La mecánica de la fractura es una vertiente del estudio del comportamiento mecánico de los materiales de reciente investigación y desarrollo si lo comparamos con otro tipo de criterios de fallo. Tiene como objetivo la determinación de los criterios de rotura o sollicitación última asociados a un determinado material, cuando podemos hallar en él discontinuidades o defectos que se propagan e inducen a la rotura o fallo de éste.

Dichos defectos, pueden estar presentes en el material de forma previa, bien por un defecto de fabricación, por un diseño a propósito o, por el contrario, aparecer durante el ciclo de vida del componente a estudio debido a las sollicitaciones a las que es sometido. A partir de estos defectos y el estado tensional local, se podrán determinar las condiciones críticas a partir de las cuales se produzca el fallo o rotura.

Debido a necesidades históricas, durante el siglo XX se comenzó a estudiar el comportamiento en fractura en materiales metálicos, pero con el paso de los años, este estudio se ha ido extendiendo a todo tipo de materiales. En los citados inicios se comenzó estudiando materiales frágiles, como pueden ser cerámicos, vidrios y algunos metales que no desarrollan una excesiva plasticidad previa a la rotura. Todos estos materiales se engloban dentro del comportamiento elástico lineal y su estudio a fractura se recoge en la Mecánica de la Fractura Elástico Lineal (MFEL).

Aquellos materiales que por el contrario poseen elevada ductilidad, siguen las normas de la Mecánica de la Fractura Elastoplástica (MFEP). Este es el caso de una parte de los materiales metálicos y de los polímeros, grupo dentro del cual se encuentran las resinas epoxi, que se estudian en este trabajo.

2.1.2 Concentración de tensiones en el fondo de un defecto

A comienzos del siglo XX, Inglis estudió que, en presencia de defectos, las tensiones se concentran en el fondo de éstos, generando una situación crítica cuando el material es incapaz de soportar esa situación local [1].

Analizó una placa plana infinita con un agujero pasante elíptico, de longitud $2a$ y de ancho $2b$, a la que se le aplica una tensión remota perpendicular al eje mayor de la elipse, como se ve en la Fig. 2.1.

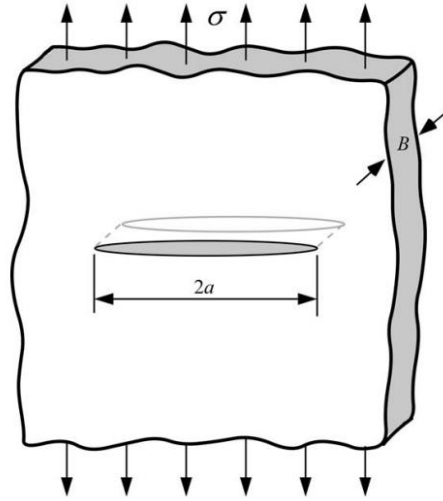


Fig. 2.1 Placa plana infinita de espesor B, con agujero pasante elíptico [1].

Dado que el defecto es muy pequeño en comparación con las dimensiones de la placa, las condiciones de contorno de ésta no le afectan, y por tanto la tensión en un punto A es (2.1):

$$\sigma_A = \sigma \left(1 + \frac{2a}{b} \right) \quad (2.1)$$

Siendo la relación entre el radio de entalla (ρ) y las dimensiones de la elipse (2.2):

$$\rho = \frac{b^2}{a} \quad (2.2)$$

Y resultando la tensión en el punto A mencionado (2.3):

$$\sigma_A = \sigma \left(1 + 2 \sqrt{\frac{a}{\rho}} \right) \quad (2.3)$$

Si analizamos esta geometría, las tensiones externas no se redistribuyen de forma uniforme, sino que alcanzan un valor máximo en el fondo del defecto que va disminuyendo a medida que nos alejamos hacia los extremos de la placa. Dicha concentración de tensiones en el fondo del defecto puede hacer que el material llegue a colapsar.

En caso de que nos encontráramos ante una fisura, en la que $\rho = 0$, según la teoría de Inglis $\sigma_A \rightarrow \infty$, algo que desde un punto de vista físico sería imposible. Este resultado animó a Griffith a desarrollar una teoría basada en la energía en vez de en la concentración de tensiones.

2.1.3 Criterio energético de rotura

Este enfoque, desarrollado por Griffith en 1920, propuso un criterio de fractura basado en consideraciones energéticas, según el principio de conservación de energía[2]. Tiene su base en los estudios que realizó sobre fractura de vidrio, que se encuentran dentro del comportamiento elástico lineal.

Se determina que una grieta crece cuando la energía que libera al propagarse (U) iguala o supera la energía consumida en el crecimiento de esta (W), conduciendo al sistema a una situación de mínima energía. Por lo tanto, en un estado de equilibrio energético, se puede plantear la siguiente ecuación (2.4):

$$\frac{dU}{da} = \frac{dW}{da} \quad (2.4)$$

Si se expresan los términos de la ecuación anterior en función del área de fisura creada, se obtiene la ecuación (2.5), donde G es la tasa de liberación de energía o fuerza motriz y R la energía necesaria para generar dicha área de grieta, la cual es una característica propia del material. Por tanto, el criterio energético de rotura se puede expresar como:

$$G = R = G_c \quad (2.5)$$

G_c será el valor crítico, que, asociado al material, defina su resistencia a rotura.

2.1.4 Modos de fractura

En la mecánica de la fractura podemos encontrar 3 modos de carga fundamentales en función de las direcciones de los esfuerzos respecto al plano y al frente de fisura, que favorecen la propagación de los defectos. Podemos visualizarlos en la Fig. 2.2:

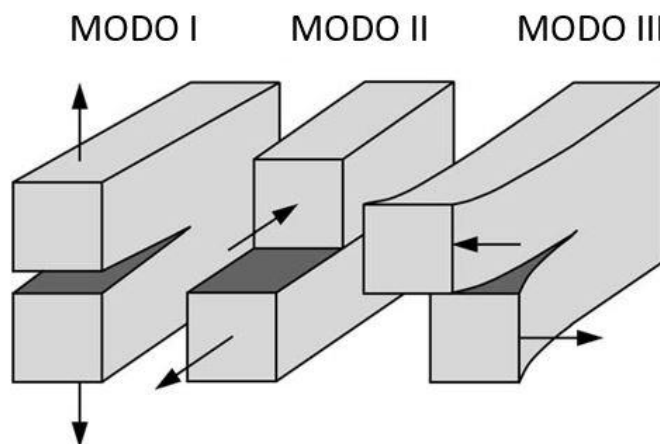


Fig. 2.2 Diferentes modos de fractura. [1]

- Modo I: De apertura o tracción, los esfuerzos son perpendiculares al plano de fisura.
- Modo II: De deslizamiento o cortante, los esfuerzos son paralelos al plano de fisura y perpendiculares al frente de fisura.
- Modo III: De desgarramiento o torsión, los esfuerzos cortantes son paralelos tanto al plano de fisura como al frente de fisura.

Un elemento podría estar sometido a uno o más modos tensionales a la vez, pero dado que el modo I es el que se puede encontrar con mayor frecuencia, y además es el más peligroso, será el modo que se estudiará durante este trabajo.

2.1.5 Estado tensional en el frente de un defecto

En 1957, Irwin consiguió expresar mediante fórmulas dependientes de tensiones y desplazamientos la propagación de defectos[3]. Se supuso un material elástico-lineal y con una composición que tuviera las mismas propiedades en todas las direcciones del material.

Utilizando coordenadas polares con origen en el fondo del defecto, según la Fig. 2.3 podemos observar un esquema de las tensiones que afectan a un elemento próximo al frente de un defecto. Debemos tener en cuenta las coordenadas del punto de estudio (r, θ), el tamaño de la fisura (a) y la tensión remota aplicada (σ).

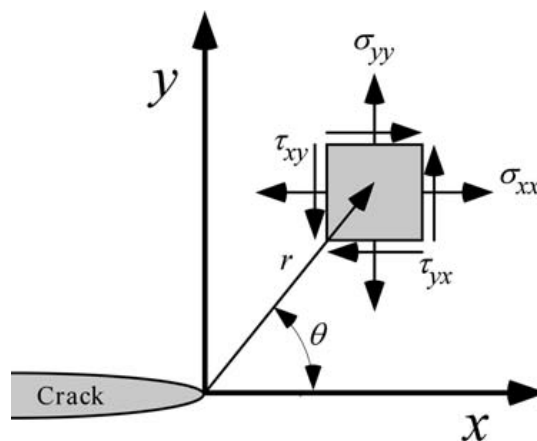


Fig. 2.3 Distribución de tensiones en un punto próximo al fondo de entalla. [1]

Basándonos en las series de Williams[4], y tomando el primer término de sus desarrollos para una placa plana infinita con una fisura pasante de longitud $2a$, podemos determinar que las tensiones en un elemento sometido a un modo I de carga, pueden expresarse de la siguiente forma:

$$\sigma_{xx} = \sigma \sqrt{\frac{a}{2r}} \left[\cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2} \right) \right] \quad (2.6)$$

$$\sigma_{yy} = \sigma \sqrt{\frac{a}{2r}} \left[\cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2} \right) \right] \quad (2.7)$$

$$\tau_{xy} = \sigma \sqrt{\frac{a}{2r}} \left[\cos \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2} \right] \quad (2.8)$$

Si trabajamos con placas delgadas, nos encontraremos en condiciones de tensión plana, donde:

$$\sigma_{zz} = 0 \quad (2.9)$$

En caso de trabajar con placas gruesas, tendremos condiciones de deformación plana:

$$\sigma_{zz} = \nu (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad (2.10)$$

2.1.6 Factor intensidad de tensiones

Las fórmulas anteriores se pueden expresar en función de un nuevo término que aparece y gracias al cual podemos relacionar la geometría del elemento, las dimensiones del defecto y las solicitaciones que actúan sobre dicho elemento. Esta nueva variable recibe el nombre de factor de intensidad de tensiones (K) con unidades en el SI $[\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}]$ y viene definida por la expresión (2.11):

$$K = M\sigma\sqrt{\pi a} \quad (2.11)$$

Siendo σ la tensión externa aplicada, a la longitud de la fisura y M un factor adimensional dependiente de las condiciones geométricas del elemento de estudio, tabulado para las probetas normalizadas. Para el caso concreto de una placa plana infinita con una fisura de doble frente de longitud $2a$, M toma valor 1, resultando (2.12):

$$K = \sigma\sqrt{\pi a} \quad (2.12)$$

Esta variable resulta de gran valor, debido a que define por completo el estado tensional y de deformaciones en la zona cercana al frente de un defecto. Por lo tanto, podemos expresar las tensiones en dicha zona según la siguiente ecuación (2.13):

$$\sigma_{ij}(r, \theta) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^I(\theta) \quad (2.13)$$

El término de la expresión anterior $f_{ij}^I(\theta)$ representa la función que define la orientación en el modo I. Su valor puede obtenerse comparando con las ecuaciones (2.6), (2.7) y (2.8), o bien si

trabajamos con probetas normalizadas, las fórmulas que lo desarrollan aparecen recogidas en tablas[5][6][7].

Si nos paramos a analizar las ecuaciones anteriores, podemos afirmar que el estado tensional en la zona del defecto decrece a medida que nos alejamos y depende linealmente de la tensión remota aplicada (σ), así como del término $\sqrt{a}$ dependiente de las dimensiones de la grieta.

Algunos investigadores ya han determinado el valor del factor de intensidad de tensiones para diversos componentes con geometrías sencillas y comúnmente utilizadas, pero para que K se considere una variable relevante, deberíamos de ser capaces de determinarlo en cualquier condición. La determinación del factor de intensidad de tensiones puede llevarse a cabo mediante métodos analíticos o experimentales. Los primeros deducen el valor de K_I tras haber determinado el estado tensional o de deformaciones a través de la teoría de la Elasticidad, o bien mediante el apoyo en programación de elementos finitos en geometrías más complejas. Por el contrario, los métodos experimentales, se apoyan en las mediciones realizadas en diversos ensayos para deducir K_I .

2.1.7 Condiciones críticas de rotura

Como ya se ha explicado, al estar trabajando con materiales fisurados, o bien que desarrollan propagación de grietas o defectos durante su ciclo de vida, encontramos una concentración de tensiones en el entorno de estos defectos. Estas tensiones, relacionadas con la sollicitación exterior, irán aumentando hasta alcanzar un punto límite estudiado mediante el factor de intensidad de tensiones crítico, K_{IC} . Cuando el componente fisurado de estudio alcanza dichas condiciones macroestructurales límites, se produce la rotura del material (2.14).

$$K_I = K_{IC} \quad (2.14)$$

Por lo tanto, si nos encontramos ante un material que desarrolla fractura elástico-lineal, determinaremos que una fisura propagará de forma brusca cuando el factor de intensidad de tensiones alcance el valor crítico K_{IC} . Hay una serie de factores que afectan al valor crítico del factor de intensidad de tensiones, como pueden ser la temperatura, la velocidad de carga y el espesor del elemento.

La influencia del espesor en el valor K_{IC} está relacionado con el tamaño de la zona plástica desarrollada en la fisura, como representa la Fig. 2.4. Esto nos plantea dos tipos de situaciones, los estados de tensión plana y de deformación plana:

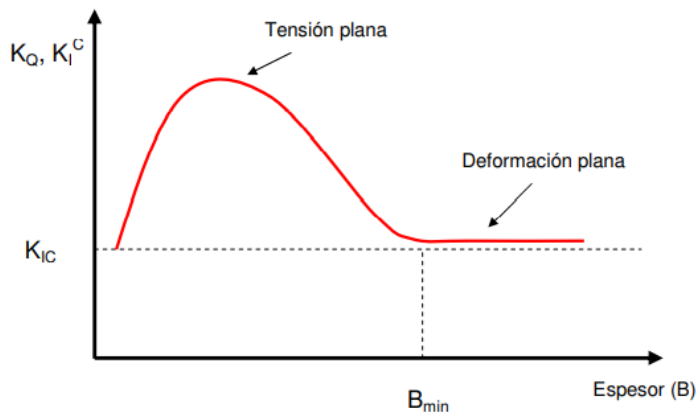


Fig. 2.4 Diferente estados tensionales en función del espesor [67].

- Tensión plana: Se produce cuando la zona plástica es grande en comparación con el espesor.
- Deformación plana: Se produce cuando la zona plástica es pequeña o bien el espesor es considerablemente grande.

Según podemos observar en la Fig. 2.4, los valores máximos del factor de intensidad de tensiones se producen en condiciones de tensión plana, mientras que el valor mínimo permanece estable a partir de un cierto espesor B_{min} en condiciones de deformación plana. En base a esto, se consideran más restrictivas las condiciones de deformación plana, con un valor de K_{IC} crítico, con valor mínimo. Esto nos lleva a buscar espesores, suficientemente grandes como para asegurar las condiciones de deformación plana (2.15):

$$e > B_{min} \quad (2.15)$$

Si tenemos en cuenta la temperatura como factor que repercute en el valor de la tenacidad a fractura, podemos determinar que generalmente, la tenacidad a fractura aumenta a mayor temperatura de ensayo. Así mismo, si aumentamos la velocidad de ensayo y, por tanto, pasamos de régimen estático a régimen dinámico, comprobamos que se produce una disminución del valor del factor de intensidad de tensiones.

Además, ya que el criterio energético y el criterio tensional nos deben conducir a la misma solución, ambos se comparan, obteniendo la siguiente ecuación (2.16), que relaciona la tasa de liberación de energía G_c y la tenacidad a fractura K_{IC} de la siguiente forma:

$$G_c = \frac{K_{IC}^2}{E'} \quad (2.16)$$

Diferenciando el módulo de elasticidad del material (E) del término de la ecuación (E'), siendo su valor para condiciones de tensión plana (2.16):

$$E' = E \quad (2.17)$$

Y para condiciones de deformación plana (2.17):

$$E' = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (2.18)$$

Siendo ν el coeficiente de Poisson del material.

2.2 MECÁNICA DE LA FRACTURA ELASTOPLÁSTICA

2.2.1 Introducción

Mediante la mecánica de la fractura elástica lineal (MFEL) somos capaces de predecir correctamente el comportamiento en fractura de materiales frágiles. Pese a ello, en las zonas del fondo del defecto esta teoría proporciona valores que tienden a infinito, algo imposible en la realidad. Esta anomalía es debida a que en el fondo de la grieta los materiales desarrollan cierto grado de plasticidad. Aun así, con ciertas correcciones, la MFEL sigue siendo útil para estos casos de mínima plasticidad.

Sin embargo, cuando nos encontramos ante un grado elevado de plasticidad del material previo a la fractura, en el entorno del defecto, debemos recurrir a la mecánica de la fractura elastoplástica (MFEP).

2.2.2 Plasticidad en el frente del defecto

Como ya se ha comentado, los materiales no pueden resistir tensiones infinitas en el fondo del defecto, por lo que debe existir un cierto radio en la punta de la grieta, que haga el valor de tensión finito. Esto nos lleva a deducir que en esta zona se produce una deformación plástica que provoca un enromamiento de la punta de la grieta y evita que la tensión local alcance los valores tendientes a infinito comentados en apartados previos.

Como se ha visto antes, podemos definir el estado tensional en la zona cercana al frente de un defecto según la siguiente ecuación (2.19):

$$\sigma_{ij}(r, \theta) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^I(\theta) \quad (2.19)$$

Si se analiza en el plano de propagación de una fisura ($\theta=0$), podemos obtener una primera aproximación de la longitud de la zona plastificada r_p^* , que, en condiciones de tensión plana se alcanza cuando la tensión coincide con el valor del límite elástico del material (σ_y), y sería (2.20):

$$r_p^* = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \quad (2.20)$$

Con el tiempo, experimentalmente se confirmó que la zona plástica era mayor que la calculada en la aproximación anterior. Irwin propuso una corrección, asumiendo que al haber una mayor zona plástica habría también un crecimiento de grieta, con lo que se tomó una longitud de zona plastificada $r_p = 2r_p^*$ [3]. De manera que resulta la ecuación (2.21):

$$r_p = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \quad (2.21)$$

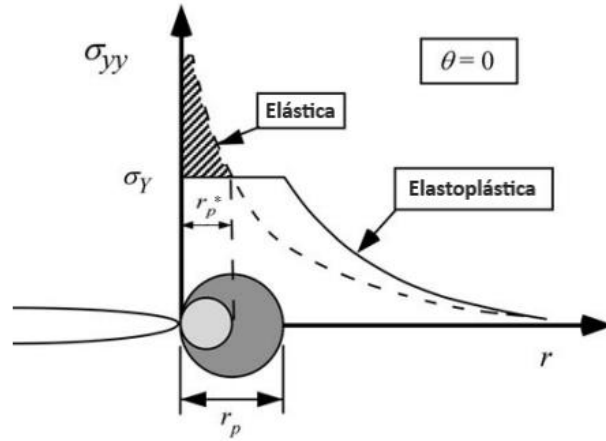


Fig. 2.5 Distribución de tensiones en el fondo de un defecto, y tamaño de la zona plástica [68].

En la Fig. 2.5 puede resumirse de forma gráfica tanto el estado tensional en el fondo del defecto, como los diferentes tamaños de zona plástica enunciados.

Cabe reseñar que posteriormente Dugdale y Barenblatt desarrollaron una corrección distinta a la de Irwin [7][8]. Su análisis se basaba en la distribución continua de dislocaciones, pero hallaron resultados similares a los obtenidos por Irwin.

Habiendo comprobado la relevancia de la zona plástica, podemos afirmar que para poder aplicar de forma válida la MFEL, debemos asegurar que ($r_p \ll a$). En los casos que no se cumpla esta premisa, y encontremos zonas plásticas considerables, nos veremos obligados a aplicar otras teorías para determinar el campo tensional y de deformaciones en fractura. Los dos parámetros más extendidos en la MFEP son: CTOD (apertura del frente inicial de fisura) y la integral J.

2.2.3 CTOD: Crack Tip Opening Displacement

Esta teoría surge al observar que al ensayar a fractura materiales elastoplásticos fisurados, se genera en el frente de grieta un enromamiento elevado, que aumentaba con la tenacidad del material.

Se define al CTOD como la apertura existente entre las caras de una fisura en el frente original de dicha fisura, como se puede apreciar en la Fig. 2.6. Si el material fisurado alcanza un determinado valor crítico $CTOD_c$, rompe, siendo este valor característico del material, y pudiendo ser determinado mediante ensayos.

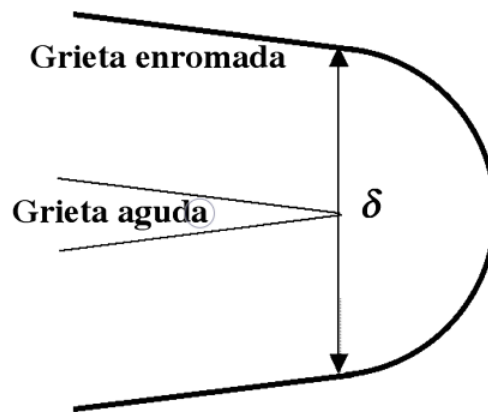


Fig. 2.6 Diferencias entre una grieta aguda y una enromada, con detalle de CTOD, expresado como δ [68].

2.2.4 Integral de contorno J

La integral J, propuesta por Rice en 1968 [10], es una extensión del criterio energético de rotura, basado en la tasa de liberación de energía propuesta por Griffith, pero en vez de aplicado en la MFEL, ampliada a la MFEP.

Se trata de una integral curvilínea, cerrada en torno al frente de grieta y que no depende del camino de integración, que define el cambio de energía potencial del sistema en un diferencial de fisura, esquema en Fig. 2.7. Se expresa según la ecuación (2.22):

$$J = \int_{\Gamma} \left(w dy - T \frac{\partial u_i}{\partial x} ds \right) \quad (2.22)$$

Siendo w la densidad de energía de deformación, T el vector de tracción, u_i las componentes del vector desplazamiento y ds un elemento diferencial del arco (Γ). Tal como se puede apreciar en la Fig. 2.7.

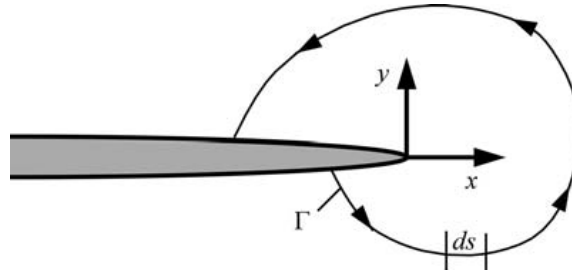


Fig. 2.7 Camino de integración arbitrario alrededor del fondo de grieta.[1]

Mediante la integral J se puede caracterizar el estado tensional y deformacional en el entorno del frente de grieta de materiales elastoplásticos. Por lo tanto, se puede utilizar este parámetro para caracterizar la fractura y como criterio de rotura, de manera que un determinado componente comenzará su proceso de fractura al sobrepasar un valor crítico J_C . Este valor es una constante característica propia del material, que se obtiene por medio de ensayos.

2.3 ANÁLISIS DE DEFECTOS TIPO ENTALLA

2.3.1 Introducción

En las páginas previas se ha explicado la mecánica de la fractura en componentes fisurados, con grietas y defectos afilados, definidos por el factor de intensidad de tensiones K_I . Pero, en muchas ocasiones, los defectos no son completamente afilados y presentan un determinado radio o enromamiento, por lo que, si aplicásemos los mismos cálculos, obtendríamos resultados excesivamente conservadores [11].

La MFEL plantea para materiales frágiles que al despejar la ecuación (2.11), el producto de la tensión crítica aplicada por la raíz cuadrada del tamaño de fisura es igual a una constante que asegura una situación crítica (2.23).

$$\sigma_g^c \sqrt{a} = cte_I \quad (2.23)$$

Por otro lado, las entallas provocan en los materiales situaciones menos solicitantes, que modifican la ecuación (2.23) de la siguiente manera (2.24):

$$\sigma_c a^\alpha = cte_{II} \quad (2.24)$$

Siendo α una constante relacionada con el radio de entalla.

Por tanto, hablando en términos de capacidad resistiva, podemos comprobar que las fisuras tipo entalla posicionan al material en un punto intermedio entre los elementos sin presencia de defectos y aquellos en los que el material se encuentra fisurado.

2.3.2 Distribución de tensiones en el fondo de entalla

Un razonable número de autores ha estudiado la distribución de tensiones en el frente de entalla según su plano medio (σ_{yy}), dando lugar a diversas expresiones más o menos complejas [11–18].

Según explicó Pluvinage [20], en la imagen inferior Fig. 2.8, se puede apreciar para una probeta flexionada en tres puntos, la distribución de tensiones en el plano medio de una entalla. Se trata de una gráfica adimensionalizada, que relaciona la tensión local en el fondo de grieta σ_{yy} dividida entre la tensión neta σ_N , frente a la distancia dividida entre la longitud del defecto a .

Los datos se obtuvieron mediante métodos de elementos finitos para diferentes radios de entalla ρ , adimensionalizados también al dividirlos entre la longitud de la grieta a .

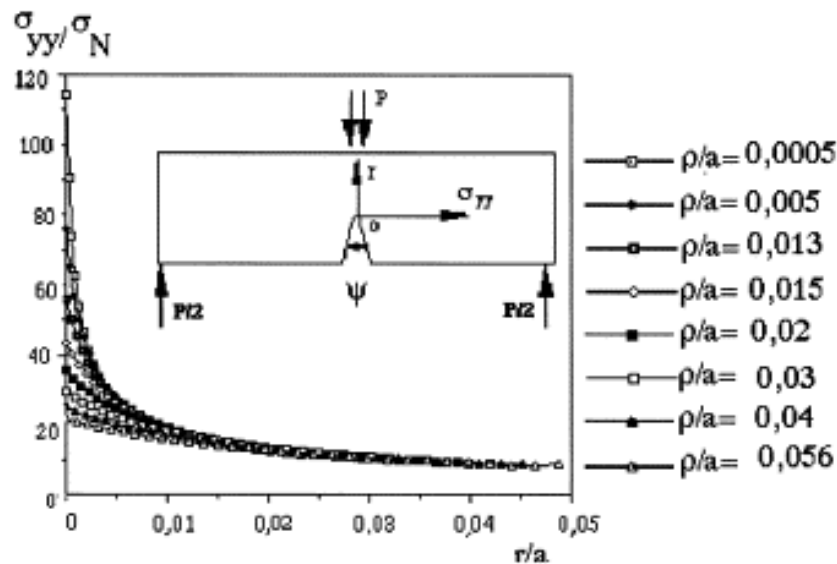


Fig. 2.8 Curva de tensión adimensionalizada frente a distancia al fondo de entalla adimensionalizada. Influencia del radio de entalla [23].

En la Fig. 2.8 podemos observar cómo en contraposición a las fisuras afiladas, donde el valor resultaba infinito, el valor de la tensión en el frente de la entalla adquiere un valor máximo finito. Además, podemos concluir que, a mayor radio de entalla, menor pendiente adquiere la curva, y, por tanto, menores valores de tensión resultan. Estudios recientes han determinado que la expresión desarrollada por Usami (1985) [14] es la que más se ajusta a los resultados obtenidos mediante métodos de elementos finitos.

2.3.3 Factor intensidad de tensiones de entalla

La distribución de tensiones en el frente de entalla que relaciona la tensión local en el fondo de grieta σ_{yy} dividida entre la tensión neta σ_N , frente a la distancia r dividida por la anchura de la

probeta B, representada en la Fig. 2.9 A), puede ser mostrada también de forma bilogarítmica (Fig. 2.9 B)).

En esta última gráfica se pueden diferenciar tres zonas bien definidas [21]:

- Zona I: Zona más próxima al frente de entalla. La tensión máxima es prácticamente constante, su valor es igual a $K_t \sigma$, donde tenemos K_t como factor de concentración elástica de tensiones y σ como la tensión del componente si no existiese la entalla.
- Zona II: Zona de transición entre las zonas I y II.
- Zona III: Zona con pendiente constante que, para valores de distancia r tendientes a cero, nos permite expresar la distribución de tensiones en el frente de entalla según el plano medio de la misma, σ_{yy} , según la ecuación (2.25):

$$\sigma_{yy} = \frac{K_p}{(2\pi r)^\alpha} \quad (2.25)$$

Siendo K_p el factor de intensidad de tensiones de entalla, conocido como NSIF (Notch Stress Intensity Factor), y α una constante que depende del radio de entalla [22]. Gracias a este factor, es posible definir el campo de tensiones y deformaciones en la zona próxima a una entalla. Así mismo, dicho factor nos permite obtener la tenacidad a fractura aparente del material, representada como K_{IN} o K_{mat}^N .

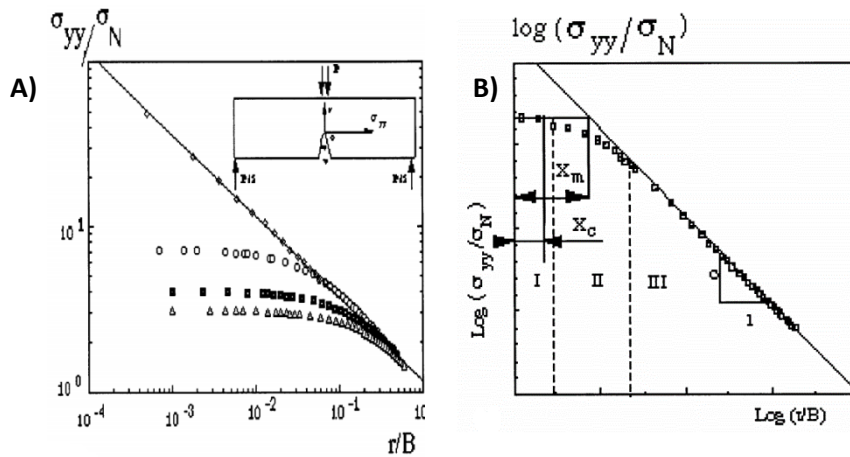


Fig. 2.9 A) Distribución de tensiones adimensionalizada en el fondo de entalla en función del propio radio de entalla. B) Distribución de tensiones en escala logarítmica. [23]

2.3.4 Criterios de fractura frágil en componentes entallados

A raíz de la distribución de tensiones en el frente de una entalla, podemos diferenciar dos criterios de fractura: el criterio global [23] y los criterios locales [24].

Criterio de fractura global

El criterio de fractura global propone que el fallo ocurre cuando el factor intensidad de tensiones de entalla (NSIF) alcanza un valor crítico K_p^c , dependiente del radio de entalla y del material, como se ve en la expresión (2.26):

$$K_p = K_p^c \quad (2.26)$$

El término K_p^c es una medida de tenacidad a fractura expresada en $\text{MPa} \cdot \text{m}^\alpha$ y relacionado con las cargas externas aplicadas.

Criterios de fractura locales

Los criterios de fractura locales están basados en el campo tensional y deformacional en el frente de entalla y son más prácticos que los criterios de fractura globales. Los criterios de fractura tratan de predecir el fallo en componentes fisurados y entallados, mediante el estudio tensional en el fondo del defecto. [25]–[34].

Se han desarrollado diversos criterios locales, entre los que se puede reseñar el de la tensión media crítica, que considera que una entalla propaga cuando la tensión media a la distancia efectiva X_{ef} supera la resistencia del material σ_f , expresado como (2.27):

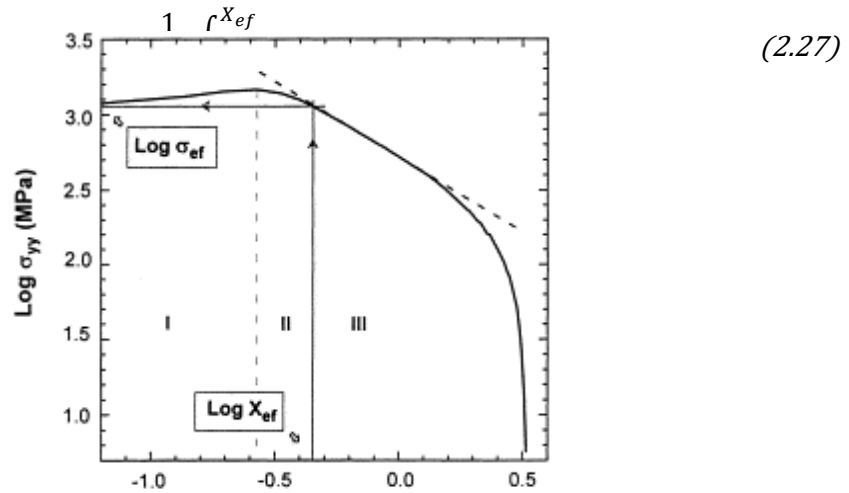


Fig. 2.10 Distribución tensional bilogarítmica que defina la zona de daño local [69].

Esta distancia efectiva X_{ef} se entiende como la distancia desde el frente de entalla hasta el punto de intersección entre las zonas I y II, de la Fig. 2.10, que es el punto de menor gradiente de tensiones de la curva.

Posteriormente Kim et al. [35] demostraron que la distancia efectiva X_{ef} depende del radio de entalla ρ , de manera lineal, a partir del ensayo de dos metales mediante ensayos de flexión en

tres puntos. Así mismo, a través del modelo de las tensiones medias críticas, expresaron la relación entre la tenacidad a fractura del material K_{IC} y la tenacidad a fractura aparente K_{IN} , de la siguiente manera (2.28):

$$\frac{K_{IN}}{K_{IC}} = \sqrt{1 + \frac{\rho}{2X_{ef}}} \quad (2.28)$$

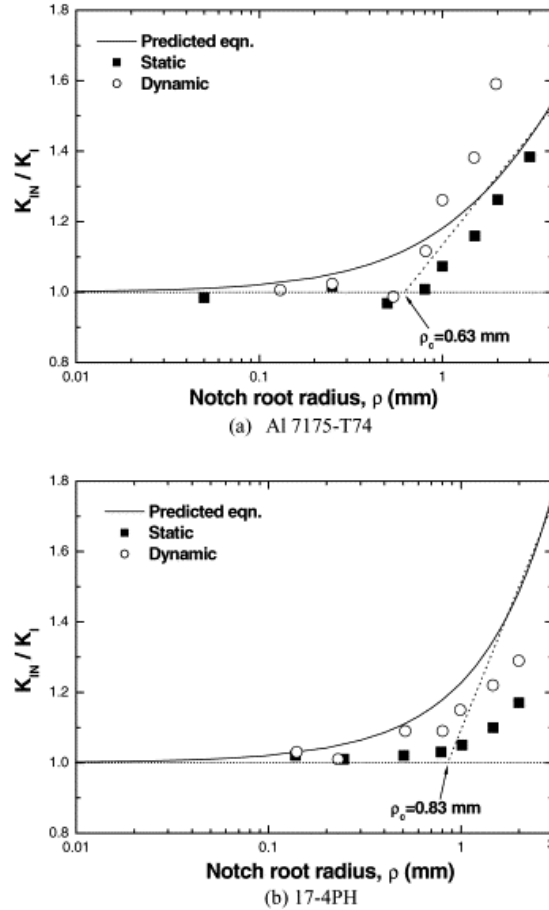


Fig. 2.11 Evolución de la tenacidad aparente en función del radio de entalla para dos materiales diferentes [35].

También mostraron como la tenacidad aparente a fractura K_{IN} va aumentando de la mano del radio de entalla ρ , cuando este supera un determinado punto, Fig. 2.11.

Hasta ahora hemos comentado criterios muy teóricos de fractura, pero en la práctica se demanda otro tipo de metodología que permita analizar los componentes de manera acorde a toda la teoría explicada, pero de forma sencilla. En este punto surge la Teoría de las Distancias Críticas, que será utilizada en profundidad más adelante, y desarrollada en el siguiente apartado.

La aplicación de la teoría de las distancias críticas (TDC) ha sido ampliamente validada en la literatura para gran cantidad de materiales, como polímeros [35][36], metales [37][38],

composites [40] o cerámicos [40][41]. Además, la TDC ha sido validada para analizar fenómenos como la fatiga [43] o la degradación ambiental [44], y ha sido aplicada en varias escalas dimensionales [42][44][45].

2.4 TEORÍA DE LAS DISTANCIAS CRÍTICAS

Se conoce como Teoría de las Distancias Críticas (TDC) a un grupo de diversos métodos que se utilizan para predecir el efecto de las entallas en los componentes de estudio. Todas ellas tienen en común el uso de un parámetro de longitud característico del material, la distancia crítica L .

En comparación con la MFEL, donde es necesario un solo parámetro resistente característico, la tenacidad a fractura K_{IC} , en la TDC son necesarios dos, tenacidad a fractura K_{IC} y la ya mencionada distancia crítica L [47].

La historia de la TDC tiene su origen en los años treinta, con los trabajos de Neuber [48] y Peterson [49], que trataban de predecir el fallo por fatiga en elementos metálicos con defectos de tipo entalla. Dichos trabajos fueron desarrollados posteriormente en la década de los años 50 [50][51]. Utilizaron los siguientes gráficos para explicar sus teorías desarrolladas, Fig. 2.12:

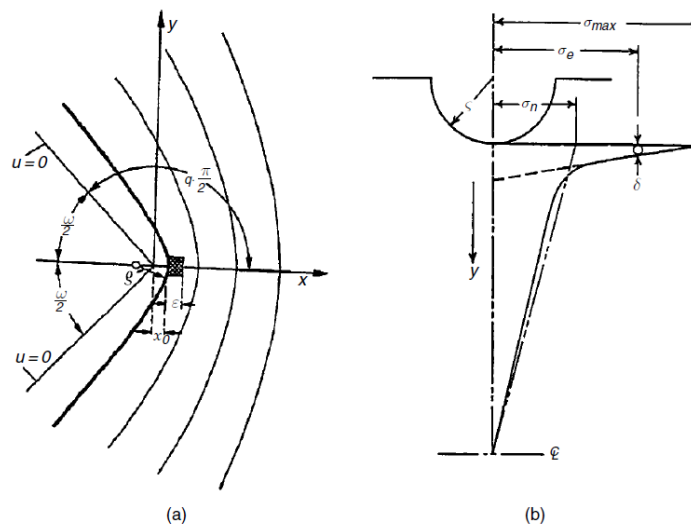


Fig. 2.12 Primeros diagramas que mostraron la distancia crítica: (a) Método de la Línea de Neuber, siendo ϵ la distancia crítica y (b) Método del Punto de Peterson, tomando δ como la distancia crítica [47].

Neuber centró su trabajo en lo que llamó el Método de la Línea (LM), que se basaba en promediar el valor de la tensión elástica a lo largo de una cierta distancia crítica $2L$ desde el fondo de entalla.

Por otro lado, Peterson desarrolló un método propio que denominó Método del Punto (PM), en el cual medía la tensión en un punto a una determinada distancia crítica $L/2$.

Ambos, se encontraron con dos problemas fundamentales. El primero de ellos fue establecer qué valor se debía asociar a la distancia crítica. Peterson inicialmente trató de relacionar este valor con el tamaño de grano, pero debido a dificultades de medida, al igual que Neuber, lo determinó de forma empírica, ajustando las predicciones de fatiga con valores obtenidos en ensayos. La segunda problemática residía en calcular con precisión las tensiones en componentes reales entallados. Para eludir esta problemática se tuvo en cuenta que la tensión local se puede determinar conociendo el radio de entalla y el factor de concentración de tensiones. De este modo, se puede obtener un análisis de las tensiones lo suficientemente aproximado como para poder aplicar con certeza el PM y LM [47].

2.4.1 Análisis y parámetros característicos del material según la TDC

Como se ha comentado, la TDC no recoge una sola metodología, sino que son varios los métodos que se utilizan para predecir la tenacidad a fractura de materiales con defectos con un determinado radio, y que comparten el uso de la longitud característica L . Con objeto de predecir dicha capacidad resistente del material, se lleva a cabo un análisis tensional en el mismo, centrando el estudio en la zona en torno a la entalla. Mediante un análisis elástico, se calculan tensiones y deformaciones elásticas en el elemento, que no producen plastificaciones o daños permanentes. En muchas ocasiones, los materiales con entallas no se ajustan a comportamientos lineales, pero, aun así, la TDC es capaz de realizar predicciones bastante acertadas utilizando únicamente el análisis elástico lineal. El parámetro característico L se puede expresar para un estudio a fractura como (2.29):

$$L = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_{mat}^N}{\sigma_0} \right)^2 \quad (2.29)$$

Siendo σ_0 el otro parámetro característico de la TDC, llamado tensión inherente. Cuando el material se comporta de forma totalmente lineal, la tensión inherente coincide con la tensión de rotura σ_u . Si el comportamiento no fuera lineal, se debería calibrar la σ_0 de forma experimental. Mediante esta ecuación (2.29) se establece una relación entre la tenacidad a fractura del material K_{mat}^N y las dos constantes propias de la TDC, L y σ_0 .

2.4.2 Métodos de la Teoría de las Distancias Críticas

Como se ha enunciado en el apartado anterior, son varios los métodos englobados dentro de la TDC. Encontramos cuatro aproximaciones que emplean el parámetro característico L junto con un análisis elástico lineal: el Método del Punto (PM), el método de la línea (LM), el Método de

la Fisura Imaginaria (ICM) y el Método de la Fractura Finita (FFM). Los dos primeros se basan en el campo tensional en las inmediaciones del defecto, mientras que los otros dos se centran en el estudio del factor de intensidad de tensiones K. En principio, las cuatro metodologías arrojan resultados bastante parejos, pero en este trabajo se utilizan únicamente los dos primeros, el Método del Punto y el Método de la Línea.

2.4.3 Método del punto

El método del punto utiliza como criterio de fallo la condición de que la tensión a una distancia $L/2$ del fondo del defecto sea igual a la tensión inherente. Expresado de la siguiente forma (2.30):

$$\sigma\left(\frac{L}{2}\right) = \sigma_0 \quad (2.30)$$

El método del punto se puede utilizar para calibrar las constantes L y σ_0 de un determinado material. Para ello se deben ensayar a fractura dos probetas de distintos radios de entalla, pudiendo así determinar la carga de rotura correspondiente. Si en una gráfica representamos la distribución de tensiones frente a la distancia al frente de la entalla de ambas probetas, el punto donde ambas se corten nos determinará los parámetros $L/2$ y σ_0 , según nos indica la Fig. 2.13:

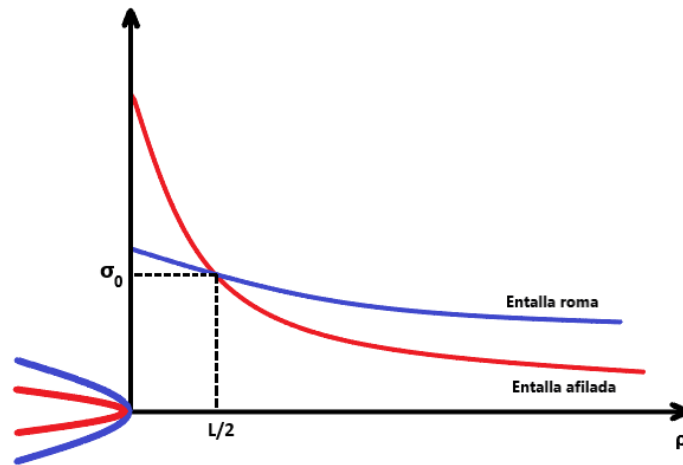


Fig. 2.13 Obtención de los parámetros $L/2$ y σ_0 utilizando el Método del Punto.

Como se ha explicado previamente, la capacidad resistente de un determinado material con presencia de entallas es mayor que en el mismo material con presencia de fisuras. Se parte de las teorías expuestas por Creager y Paris [52], que comparan el campo tensional en el fondo de una entalla con el existente en el fondo de una fisura, pero con un desplazamiento en el plano de propagación de la grieta, igual a la mitad del radio de entalla. De manera que resulta (2.31):

$$\sigma(r) = \frac{K \sqrt{2(r + \rho)}}{\sqrt{\pi}(2r + \rho)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.31)$$

Donde ρ es el radio de entalla, r la distancia al fondo de entalla y K el factor de intensidad de tensiones para una fisura de igual longitud que la entalla.

Mediante este método se consigue predecir un valor de tenacidad a fractura del material en función del radio de entalla, conocido como tenacidad aparente a fractura K_{mat}^N . Esto es posible gracias a combinar las ecuaciones anteriores (2.30) y (2.31), en la situación de rotura ($K = K_{mat}^N$).

$$K_{mat}^N = K_{mat} \frac{\left(1 + \frac{\rho}{L}\right)^{\frac{3}{2}}}{\left(1 + \frac{2\rho}{L}\right)} \quad (2.32)$$

2.4.4 Método de la línea

El método de la línea enuncia como criterio de fallo que la tensión elástica media a lo largo de una longitud $2L$ sea igual al valor de la tensión inherente. Expresada analíticamente como (2.33) y de forma gráfica como vemos en la Fig. 2.14:

$$\frac{1}{2L} \int_0^{2L} \sigma(r) dr = \sigma_0 \quad (2.33)$$

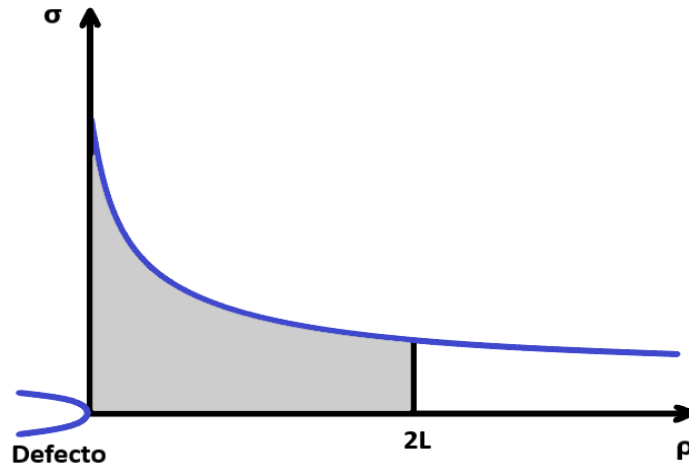


Fig. 2.14 Representación de los parámetros L y σ_0 según el criterio del Método de la Línea.

Al igual que hemos visto en el método del punto, para poder predecir los valores de K_{mat}^N , se intercalan las expresiones del campo tensional de Creager-Paris (2.31) y la ecuación (2.33) que expresa las condiciones de rotura para este método. Resultando la expresión (2.34):

$$K_{mat}^N = K_{mat} \sqrt{1 + \frac{\rho}{4L}} \quad (2.34)$$

3 MATERIALES

3.1 INTRODUCCIÓN

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento en tracción y fractura de un total de 155 probetas con base de resina epoxi, aditivadas con diferentes concentraciones de óxido de grafeno (GO).

La mezcla y dispersión de las diferentes concentraciones de óxido de grafeno en la resina epoxi ha sido realizada por la empresa ApplyNano España, mientras que el mecanizado de las diferentes probetas y radios de entalla ha sido llevado a cabo por el Instituto de Física de Cantabria (IFCA).

Por lo tanto, podemos diferenciar, aparte de las probetas de epoxi puro, cinco concentraciones diferentes, 0,05 %, 0,1 %, 0,25%, 0,5% y 1% de contenido de GO en la base de epoxi. Se han mecanizado tanto probetas normalizadas de tracción, como probetas tipo SENB para la caracterización a fractura.

3.1.1 Resina epoxi

Las resinas epoxi, conocidas también como poliepóxidos, son un tipo de polímeros y prepolímeros reactivos, que contienen grupos epóxidos, Fig. 3.1. Se utiliza el concepto epoxi para referirse tanto al producto final curado de las resinas epoxi, como al grupo funcional epóxido en conjunto. Los primeros intentos de comercialización tuvieron lugar en 1927, pero las primeras patentes registradas no aparecen hasta 1938 [53].

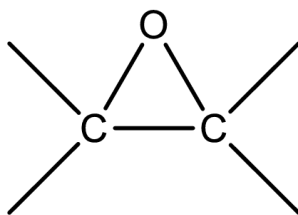


Fig. 3.1 Grupo epóxido.

Las resinas epoxi se encuentran entre los mejores materiales de matriz para muchos compuestos de fibras debido a diversos motivos [54]. Se adhieren fácilmente a una amplia variedad de rellenos, agentes de refuerzo y sustratos. La amplia variedad de resinas epoxi y agentes de curado disponibles se pueden formular para brindar una amplia gama de propiedades después del curado y para cumplir con un gran rango de requisitos de procesamiento. La reacción

química entre las resinas epoxi y un agente de curado no libera volátiles ni agua. Por lo tanto, la contracción después del curado suele ser más baja que el de las resinas fenólicas o de poliéster.

Las aplicaciones de este material son muy diversas, desde su uso en pinturas y acabados, en adhesivos, en el campo de la aeronáutica, como recubrimiento de sistemas eléctricos y electrónicos, así como en materiales compuestos para diversos usos industriales. En general, los epoxis son más caros que otros tipos de resinas, pero su desempeño superior a menudo los hace más económicos a largo plazo.

3.1.2 Óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafeno (GO) es una forma oxidada del grafeno, que se sintetiza a partir de la oxidación y exfoliación del grafito. El óxido de grafeno posee la misma estructura que el grafeno, pero contiene grupos funcionales intercalados que contienen oxígeno. Las propiedades y aplicaciones posibles del óxido de grafeno dependen del grado de oxidación.

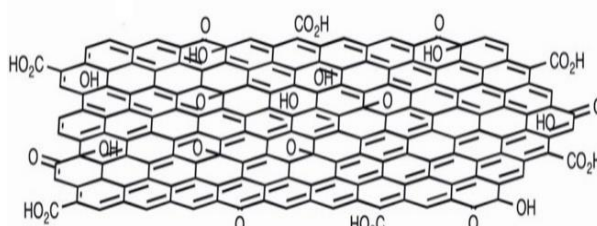


Fig. 3.2 Estructura molecular del óxido de Grafeno (GO) [70].

El óxido de grafeno fue reportado por primera vez en 1840 por Schafhaeutl, y en 1859 por Brodie. Desde entonces se han sucedido diversos métodos de síntesis y la estructura química del GO se ha revisado continuamente. En la actualidad, podemos destacar varios métodos de síntesis interesantes, aunque el más utilizado es el propuesto por Hummers y Offeman en 1958. En la siguiente tabla se pueden apreciar las diferencias entre los métodos de Brodie, Staudenmaier y Hummers y Offeman [55]:

Tabla 3.1 Diferentes métodos de obtención de GO [55].

Método	Oxidantes	Solvente	Tiempo de Oxidación	C/O Ratio	Ventajas	Inconvenientes
Brodie	KClO ₃	HNO ₃	3-4 días	2.16	Muy estable, poco contaminante, poca distancia entre capas	Lento
Staudenmaier	KClO ₃	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	4 días	2.6	No reportado	No reportado
Hummers	NaNO ₃ , KMnO ₄	H ₂ SO ₄	1 h	2.25	Rápida reacción, pocos efectos	Muy contaminante y alta degradación

En la actualidad, para producir grandes cantidades de grafeno u óxido de grafeno (GO) de manera económica se recurre a los métodos *top-down*, que obtienen el grafeno a partir de otro material que lo contiene, como puede ser el grafito. Esta metodología es útil para aplicaciones como el desarrollo de nanocompuestos poliméricos estructurales, dispositivos de almacenamiento de energía o nuevas baterías, ya que todas ellas requieren grandes cantidades del material.

El método *top-down* más común para obtener óxido de grafeno es el de Hummers y Offeman, que como podemos apreciar en la Tabla 3.1, parte de un material grafitico y en el que intervienen permanganato potásico y nitrato sódico en ácido sulfúrico concentrado. Estos reactivos se intercalan entre las capas de carbono del grafito, incrementando el espacio entre ellas y dando lugar a lo que se denomina óxido de grafeno. Este producto de la reacción se somete a una exfoliación por ultrasonidos de forma que se separan las capas y se obtiene finalmente el óxido de grafeno. En la imagen inferior, Fig. 3.3, pueden apreciarse las fases de dicho proceso.

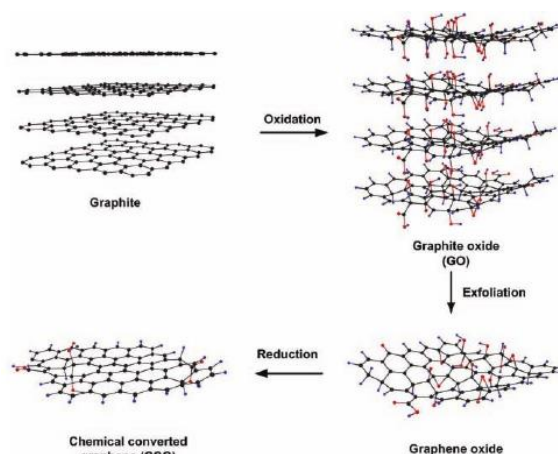


Fig. 3.3 Proceso de oxidación de grafito, para posterior exfoliación y obtención de GO [55].

El óxido de grafeno es un compuesto no estequiométrico que consiste en una red de átomos de carbono sp^2 , similar a la del grafeno, pero que incluye grupos funcionales intercalados que contienen oxígeno [56]. Estos grupos oxigenados se incorporan a la estructura en los planos y en los bordes de las capas, como se puede apreciar en la Fig. 3.2. El óxido de grafeno (GO) puede considerarse un precursor de grafeno (que consiste en una red de átomos de carbono sp^2 exclusivamente), y supone el camino más viable para obtener grafeno monocapa en cantidades considerables.

Por su estructura, tanto el grafeno como el óxido de grafeno poseen muchas propiedades en común, como por ejemplo la transparencia, pero también tienen otras diferencias importantes como la movilidad electrónica, es decir, la conductividad. Dependiendo de la aplicación del

material, puede necesitarse un proceso de reducción para transformar el GO en óxido de grafeno reducido (rGO), lo cual será indispensable en casos en que se requiera conductividad.

Podemos comprobar que, a diferencia del grafeno, el GO se dispersa fácilmente en agua y otros solventes orgánicos. Además, destaca por ser muy adecuado para ser usado en compuestos, ya que puede ser mezclado fácilmente con polímeros y otros materiales.

3.1.3 Epoxi + Óxido de grafeno

El abanico de posibilidades que muestra el grafeno es realmente amplio, con lo que se están continuamente realizando más descubrimientos y mediciones, tratando de traducir sus propiedades microestructurales a la macro escala. La introducción de láminas de grafeno en matrices poliméricas se ha propuesto como una alternativa o un complemento al refuerzo más tradicional de nanotubos de carbono (CNT) [57].

En la actualidad existe un debate sobre qué estructura de grafeno es más adecuada utilizar en composites poliméricos, si óxido de grafeno (GO) o una forma reducida (rGO), con menos grupos de oxígeno presentes. Aunque varios grupos de investigadores han publicado resultados prometedores trabajando con formas reducidas de grafeno en matrices epoxi [58][57], parece que la literatura más reciente se encamina hacia el estudio de formas oxidadas de epoxi, con más ventajas en términos de síntesis y desarrollo futuro [59].

En este aspecto varios autores han seguido esta línea de investigación, como Prusty [60] que observó mejoras en las propiedades del material atribuidas a la buena unión entre la matriz de epoxi y el GO. Del mismo modo, se reportaron estudios con mejoras de las propiedades del material para diferentes concentraciones de refuerzo [61] y se estudiaron las diferencias al utilizar diferentes tamaños de óxido de grafeno [62].

3.1.4 Fabricación epoxi + GO

Como ya se ha enunciado previamente, la mezcla y dispersión de las diferentes concentraciones de óxido de grafeno en la resina Epoxi ha sido realizada por la empresa ApplyNano España. Se siguieron los métodos empleados en estudios previos [59].

La matriz de Epoxi utilizada en este trabajo está formada por una resina comercial convencional de baja viscosidad mezclada con un agente de curado. La densidad de la mezcla es de 1,12 g/ml, la viscosidad de 250 Mpa·s a 25° C y temperatura de transición vítrea de 111°C.

La resina fue añadida a una mezcla de óxido de grafeno y acetona y fue calentada a 60°C durante 12 horas para permitir la evaporación lenta del solvente. Un calentamiento durante 12 horas extra bajo condiciones de vacío permitió la completa eliminación de acetona. La mezcla resultante se introdujo en un molino de calandra de tres rodillos con separación de 5 μm y velocidades de 30, 60 y 180 rpm. La disolución con resina pura dio lugar a nanocompuestos finales con concentraciones de 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 y 1 % de contenido en refuerzo, además de la resina pura analizada en el trabajo. El endurecedor de diamina se añadió a las dispersiones en una proporción de 100:17 y se mezcló con un mezclador de laboratorio a 5000 rpm durante 5 minutos.

Las mezclas resultantes se vertieron en un molde de silicona y se desgasificaron a una presión de 1 bar durante 30 minutos. Los especímenes resultantes fueron extraídos de sus moldes después de 12h a 40°C. Posteriormente se llevaría a cabo un proceso de curado durante 15h a 60°C y de postcurado a 110°C durante 6 horas en un horno programable de laboratorio. Finalmente, con objeto de eliminar defectos superficiales concentradores de tensiones, se alisaron las muestras con papel de carburo de silicona de grano 600 antes de su mecanizado y caracterización.

4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

4.1 INTRODUCCIÓN

El programa experimental llevado a cabo para desarrollar este trabajo de caracterización a fractura del compuesto formado por resina epoxi y óxido de grafeno (GO) en presencia de entallas, engloba varios pasos, desde la preparación de muestras, la definición de los ensayos a realizar y la obtención de todos los parámetros necesarios.

Durante todo el proyecto se ha trabajado con diferentes concentraciones de óxido de grafeno presentes en la mezcla Epoxi + GO, véase la Tabla 4.1, para analizar la influencia que tiene la adición de este material en el compuesto. Así mismo, se han realizado ensayos con Epoxi pura.

Tabla 4.1 Diferentes concentraciones de GO analizadas durante el trabajo.

Concentraciones de GO en matriz de resina Epoxi					
0 %	0,05 %	0,1%	0,25%	0,5%	1%

En primer lugar, se han realizado ensayos de tracción para las diferentes concentraciones, con objeto de poder determinar las principales propiedades mecánicas del material y estudiar si presenta un comportamiento frágil o dúctil.

El siguiente paso en el programa experimental fue la realización de una batería de ensayos de fractura con diferentes radios de entalla. De este modo se pudo estudiar el efecto del contenido de GO en la resistencia a fractura del material y, además, analizar el efecto que las entallas provocan en el mismo.

El último apartado del programa experimental consistió en el análisis microestructural mediante el SEM de las superficies de fractura de las probetas ensayadas. Con el objetivo de ligar los resultados experimentales obtenidos previamente con los cambios microestructurales observados en el material.

4.2 ENSAYOS DE TRACCIÓN

Los ensayos de tracción se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D638 [63], buscando determinar las propiedades mecánicas de cada concentración. Obteniendo valores del Módulo de Young (E), el límite elástico proporcional al 0.2% ($\sigma_{y0,2\%}$), la tensión de rotura (σ_u) y la deformación bajo carga máxima (ϵ_{CM}). Se ensayaron un total de 19 probetas, con las dimensiones especificadas en la Fig. 4.1.

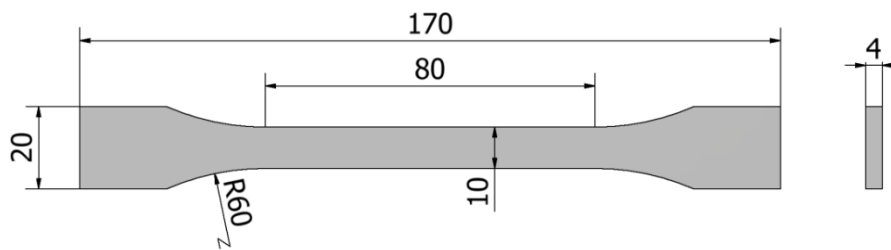


Fig. 4.1 Dimensiones en mm de las probetas de tracción ensayadas [71].

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en una máquina servohidráulica universal Instron 8501 dotada de una célula de carga de ± 100 kN de capacidad. La velocidad de desplazamiento fue de 5 mm/min en todos los ensayos y se tomó un registro continuo tanto de la carga aplicada como del alargamiento, el cual fue medido con un extensómetro cuya base de medida era de 12.5 mm. El montaje experimental que se preparó se muestra en la Fig. 4.2.



Fig. 4.2 Máquina servohidráulica universal Instron utilizada y detalle del montaje experimental.

4.3 ENSAYOS DE FRACTURA

El siguiente paso en el programa experimental fue la caracterización del comportamiento en fractura mediante ensayos de flexión en tres puntos utilizando probetas tipo SENB (del inglés, “Single-Edge Notch Bending”), mostradas en la Fig. 4.3.

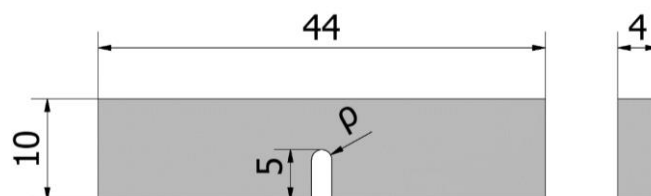


Fig. 4.3 Dimensiones en mm de las probetas de fractura tipo SENB ensayadas [71].

Para poder caracterizar el material a fractura, se prepararon un total de 136 probetas tipo SENB. Se encontraban divididas en cinco radios de entalla diferentes: 0 mm (defecto tipo fisura), 0,25 mm, 0,5 mm, 1 mm y 2 mm. Todas las entallas fueron realizadas mediante mecanizado por control numérico, salvo las de $\rho = 0$ mm, que fueron generadas manualmente con una cuchilla afilada, tal como describen las normas ASTM D5045 [64] o ASTM 6068 [65]. En la Fig. 4.4 se muestran imágenes de su preparación.

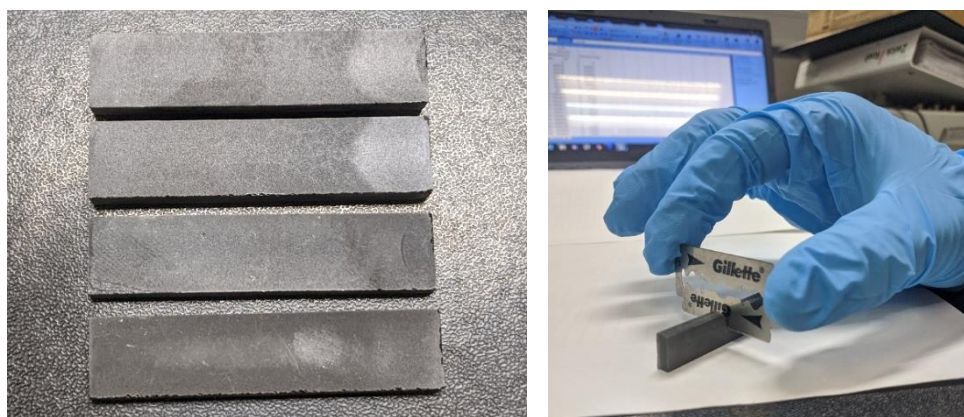


Fig. 4.4 Preparación de entallas de $\rho = 0$ mm mediante cuchilla afilada.

Esta preparación, denominada en inglés “tapping”, consiste en colocar una cuchilla afilada en la prefisura y, mediante leves golpes perpendiculares a la probeta, introducirla en ella, generando una fisura lo más fina posible.

Tras haber preparado todas las fisuras, se introdujeron en un horno a 60°C, durante dos horas todas las probetas a ensayar, para así poder eliminar la posible humedad remanente, y que no influyese en el comportamiento de las muestras en los ensayos.

Los ensayos de fractura se llevaron a cabo en una estancia a temperatura ambiente, aplicando una carga continua de 1 mm/min, según nos indica la norma ASTM D6068.

Para poder llevar a cabo los ensayos de flexión en 3 puntos que indica la norma se ha utilizado una máquina universal electromecánica de ensayos Zwick Roell Z 2.5, con capacidad de carga de $\pm 2,5$ kN y rango de desplazamiento de ± 450 mm. Se adjuntan imágenes pertenecientes al montaje experimental de fractura en la Fig. 4.5.

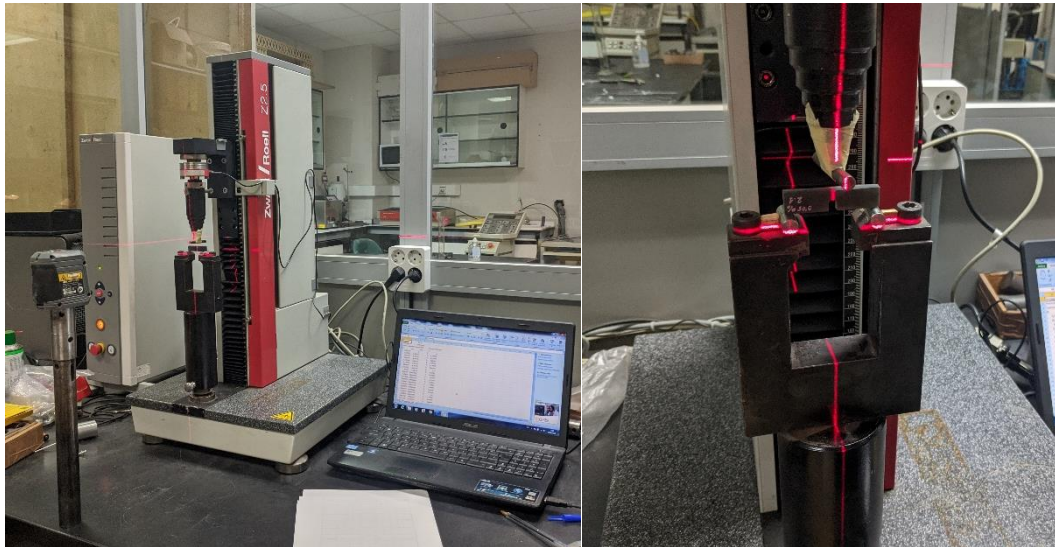


Fig. 4.5 Máquina universal electromecánica de ensayos Zwick Roell Z 2.5 y detalle de montaje experimental.

Una vez iniciado el ensayo, se toma registro continuo de datos de carga y desplazamiento. Con dichos datos se procede a representar una curva fuerza-desplazamiento para cada ensayo realizado y extraer de ella los datos más significativos para el análisis a fractura del compuesto.

Inicialmente se aplicó la norma ASTM D5045, que posee un enfoque elástico lineal. Para poder ser utilizada, se debe cumplir una condición de linealidad tal que en el ensayo realizado no se exceda una proporción entre la carga condicional, P_Q , y la carga máxima del ensayo, P_{max} , tal como indica (4.1):

$$P_{max} < 1.1 P_Q \quad (4.1)$$

En la citada norma aparecen dos criterios adicionales. En primer lugar, que la relación entre la longitud del defecto (a) y la anchura de la probeta (W), debe cumplir la expresión (4.2):

$$0.45 < \frac{a}{W} < 0.55 \quad (4.2)$$

En segundo lugar, se deben cumplir tamaños mínimos de grieta (a) y espesor de probeta (B) para asegurar condiciones de deformación plana, así como que el ligamento remanente ($W-a$) sea

suficiente como para evitar una excesiva plasticidad en las muestras, tal como indica la ecuación (4.3):

$$B, a, (W - a) > 2.5(K_Q/\sigma_y)^2 \quad (4.3)$$

Siendo K_Q el factor de intensidad de tensiones condicional.

Si se cumplen las condiciones (4.2) y (4.3), que aseguran una situación de deformación plana y de alto confinamiento tensional, podemos asegurar que los resultados obtenidos de K_Q son propiedad del material, determinándose por tanto la tenacidad a fractura del material K_{IC} , resultando la ecuación (4.4):

$$K_Q = K_{IC} \quad (4.4)$$

En caso de no cumplirse las condiciones (4.2) y (4.3), tendríamos unos resultados característicos del material sólo para las mismas condiciones del ensayo, es decir, sólo valdría para este espesor y tamaño de grieta concretos.

Si se ha cumplido la condición de linealidad necesaria (4.1), se procede a calcular la tenacidad a fractura del material del siguiente modo. En primer lugar, se obtienen a través de las gráficas el valor de carga máxima P_{max} y el valor de P_Q , que se obtiene de la intersección de una pendiente al 95% con la curva. Posteriormente, hallamos el factor de intensidad de tensiones condicional, K_Q de la siguiente forma (4.5):

$$K_Q = \left(\frac{P_Q S}{BW^{3/2}} \right) f\left(\frac{a}{w}\right) \quad (4.5)$$

Siendo $S = 40$ mm la distancia entre los dos apoyos inferiores sobre los que asienta la probeta y el factor geométrico $f\left(\frac{a}{w}\right)$ para las probetas SENB utilizadas en este trabajo, tal que (4.6):

$$f\left(\frac{a}{w}\right) = 3\left(\frac{a}{w}\right)^{1/2} \frac{\left[1.99 - \left(\frac{a}{w}\right)\left(1 - \frac{a}{w}\right)\left(2.15 - 3.93\left(\frac{a}{w}\right) + 2.7\left(\frac{a}{w}\right)^2\right)\right]}{2\left(1 + 2\left(\frac{a}{w}\right)\right)\left(1 - \frac{a}{w}\right)^{3/2}} \quad (4.6)$$

En caso de que no se cumpla la condición de linealidad para poder aplicar la norma ASTM D5045, ecuación (4.1), y nos encontremos en el régimen elastoplástico, se utilizará la norma ASTM D6068. En ella podemos encontrar el procedimiento para calcular la tenacidad a fractura K_{mat} de un modo diferente, a través de la denominada integral J .

En primer lugar, debemos apoyarnos en las gráficas carga desplazamiento que hemos obtenido en los ensayos y, con ellas calcular la energía necesaria para ampliar la grieta, U , según vemos

en la Fig. 4.6. Este paso se llevará a cabo mediante una integral que encierre el área bajo la curva Carga–Desplazamiento hasta el punto de carga máxima, expresada en unidades de energía.

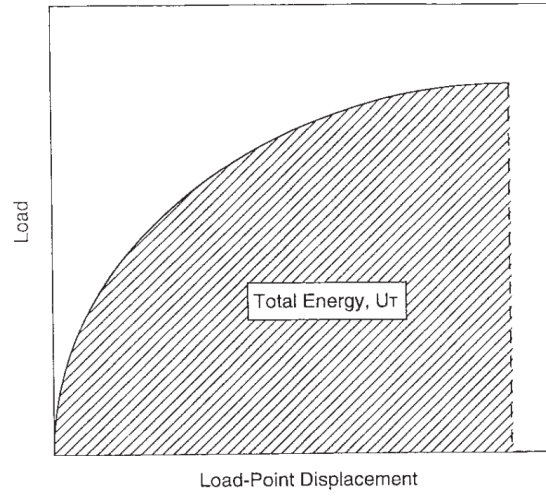


Fig. 4.6 Área bajo curva carga-desplazamiento, energía necesaria para ampliar la grieta, U [72].

En ese momento podremos calcular el valor de J , una expresión matemática que nos permite caracterizar el campo tensional-deformacional alrededor del fondo del defecto. Dicha expresión se desarrolla como (4.7):

$$J = \frac{\eta U}{B(w - a_0)} \quad (4.7)$$

Sabiendo que para las probetas tipo SENB utilizadas, η toma valor igual a 2 y se considera a_0 como la longitud inicial de la fisura.

Para poder expresar el valor de J en términos de K , recurriremos a la expresión (4.8):

$$K_{mat} = \sqrt{\frac{E J}{(1 - \nu^2)}} \quad (4.8)$$

Siendo ν el coeficiente de Poisson, el cual no fue obtenido experimentalmente y que en la literatura toma un valor de aproximadamente 0,35 [66].

Cuando nos refiramos a resistencia a fractura de probetas fisuradas, la tenacidad a fractura del material pasará a ser K_{mat} , mientras que cuando hablemos de probetas entalladas (“Notch” en inglés) pasará a ser K_{mat}^N .

4.4 ESTUDIO SEM DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA

Con objeto de completar el estudio del compuesto Epoxi-GO sobre el que versa este trabajo y, de igual manera corroborar los resultados experimentales, se ha decidido realizar un estudio microscópico de las superficies de fractura del material. De esta manera podremos confirmar si los resultados macroestructurales concuerdan con la microestructura del compuesto.

Para ello, se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido, en inglés SEM “Scanning Electron Microscope”, de la marca ZEIS, modelo EVO MA 15, mostrado en la Fig. 4.77. El principio básico de este tipo de microscopios, y que los diferencia de los convencionales, radica en que se aplica un haz de electrones sobre la superficie de estudio, en vez de un haz de luz, para formar la imagen.



Fig. 4.7 Microscopio electrónico de barrido (SEM) del LADICIM (UC).

Debido a este motivo, y ya que estamos trabajando con un material no conductor, es necesaria una preparación de las muestras, metalizando las superficies de fractura. En nuestro caso se ha aplicado una película de oro, que nos permite visualizar tanto los puntos de iniciación de las fracturas, como otros puntos de interés en sus superficies, como puede ver en la Fig. 4.8. En los apartados posteriores de resultados y conclusiones se podrán visualizar ejemplos de las imágenes en alta resolución obtenidas con este equipo microscópico.

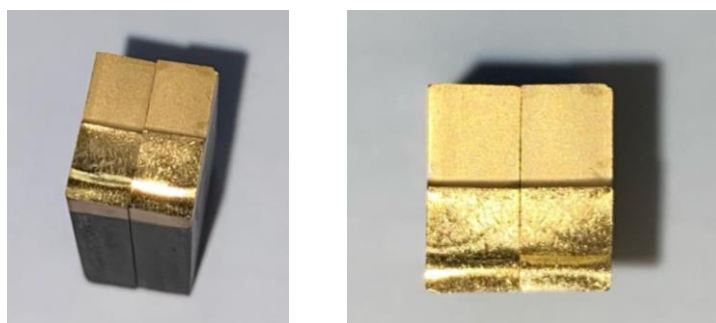


Fig. 4.8 Probetas SENB metalizadas con polvo de oro para su estudio en el SEM.

5 RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos realizados y se tratarán de interpretar dichos resultados.

5.1 RESULTADOS DE ENSAYOS DE TRACCIÓN

A continuación, se pueden visualizar en la Tabla 5.1 los resultados obtenidos en los ensayos de tracción realizados. Se han agrupado las probetas por concentraciones de GO presente en el compuesto y se han obtenido valores como el Módulo Elástico (E), el límite elástico proporcional al 0,2 % ($\sigma_{y0,2\%}$), la tensión de rotura (σ_u) y la deformación bajo carga máxima (ϵ_{CM}). Del mismo modo, se recogen los valores medios de estas características del material junto a la desviación estándar para cada concentración.

Tabla 5.1 Propiedades mecánicas de las probetas ensayadas a tracción.

	Probeta	E [MPa]	$\sigma_{y0,2\%}$ [MPa]	σ_u [MPa]	ϵ_{CM} (%)
0%	0-1	3077,99	58,45	73,51	3,46%
	0-2	2671,00	50,01	75,37	4,93%
	0-3	2885,50	47,36	78,08	6,89%
	0-4	2907,32	48,92	78,81	4,93%
	Media	2885,45 ± 166,87	51,18 ± 4,96	76,44 ± 2,45	5,06 ± 1,41
0,05%	0,05-1	3791,38	37,07	37,07	0,99%
	0,05-2	4577,50	42,63	42,63	0,95%
	0,05-3	2790,09	32,23	32,23	1,12%
	Media	3719,66 ± 895,86	37,31 ± 5,21	37,31 ± 5,21	1,02 ± 0,09
0,1%	0,1-1	3567,34	34,39	36,73	1,20%
	0,1-2	3256,52	31,68	31,68	1,03%
	Media	3411,93 ± 219,79	33,03 ± 1,92	34,20 ± 3,57	1,12 ± 0,12
0,25%	0,25-1	3246,36	51,44	51,44	1,75%
	0,25-2	2693,65	49,93	56,23	2,82%
	0,25-3	2906,96	49,75	49,75	1,91%
	Media	2948,99 ± 278,74	50,37 ± 0,93	52,47 ± 3,36	2,16 ± 0,58
0,5%	0,5-1	3743,31	38,84	38,84	1,21%
	0,5-2	2598,67	20,47	20,47	0,68%
	0,5-3	2975,03	26,41	26,41	0,88%
	Media	3105,67 ± 583,39	28,57 ± 9,38	28,57 ± 9,38	0,92 ± 0,27
1,0%	1,0-1	2879,09	47,94	47,94	1,78%
	1,0-2	3056,62	46,67	46,67	1,65%
	1,0-3	2502,68	37,15	37,15	1,48%
	Media	2812,80 ± 282,86	43,92 ± 5,90	43,92 ± 5,90	1,64 ± 0,15

Si nos detenemos a analizar los resultados de la Tabla 5.1 podemos apreciar varios detalles interesantes.

En primer lugar, nos centraremos en los valores medios de Módulo Elástico. Si comparamos con la resina Epoxi pura, vemos como 4 de las 5 composiciones analizadas superan al material base. Concretamente las muestras de 0,05 % GO alcanzan un valor medio de 3719,66 MPa, lo que supone un incremento del 28,91 % en dicha propiedad respecto al epoxi puro. Cabe reseñar que para dicha proporción de GO, nos encontramos también frente a la desviación estándar más elevada, con $\pm 895,96$ MPa.

Al analizar el límite elástico proporcional observamos como el mayor valor obtenido, 51,18 MPa, corresponde al epoxi puro. Todas las demás proporciones muestran valores inferiores, aunque si bien es cierto, para 0,25 % GO obtenemos valores cercanos, tan solo un 1,6% inferiores al material puro. En el punto opuesto se encuentra la mezcla de 0,5 % GO, que obtiene una $\sigma_{y0,2\%}$ un 44,2 % por debajo del valor de las muestras puras.

A la hora de estudiar los resultados de tensión de rotura percibimos claramente una diferencia de comportamiento entre el epoxi puro y las probetas con adición de GO. En la batería de probetas puras, observamos una diferencia notable entre $\sigma_{y0,2\%}$ y σ_u , siendo esta última un 49,3 % mayor. Sin embargo, en el resto de las concentraciones, los valores de estos dos términos son idénticos o muy similares, lo que nos indica un comportamiento propio de materiales elástico-lineales, con únicamente variaciones del 3,5 % y 4,2 % para el 0,1 y 0,25 % de material reforzado.

Esta similitud de valores concuerda también con los resultados de deformación bajo carga máxima obtenidos, que muestran valores máximos del 5,06 % para el material sin refuerzo y resultados claramente inferiores para las muestras con contenido en GO. El valor más próximo aparece para la mezcla de 0,25 % GO, con una deformación del 2,16 %.

A continuación, en las Fig. 5.1 y Fig. 5.2 se muestran las curvas tensión – deformación de todas las probetas recogidas en la Tabla 5.1, agrupadas por concentraciones de refuerzo.

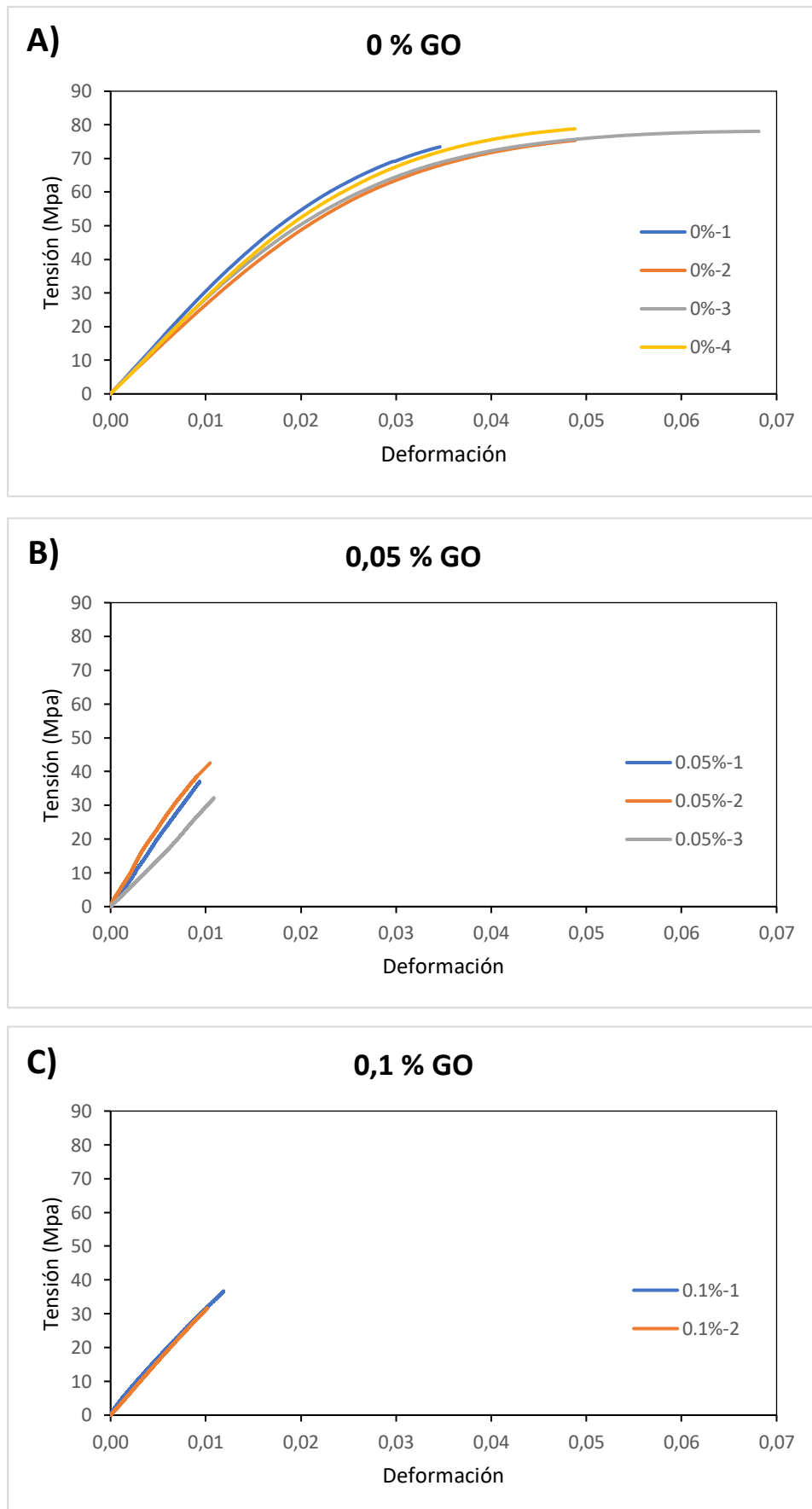


Fig. 5.1 Curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos de tracción para las concentraciones: A) Epoxi puro, B) 0,05 % GO y C) 0,1 % GO

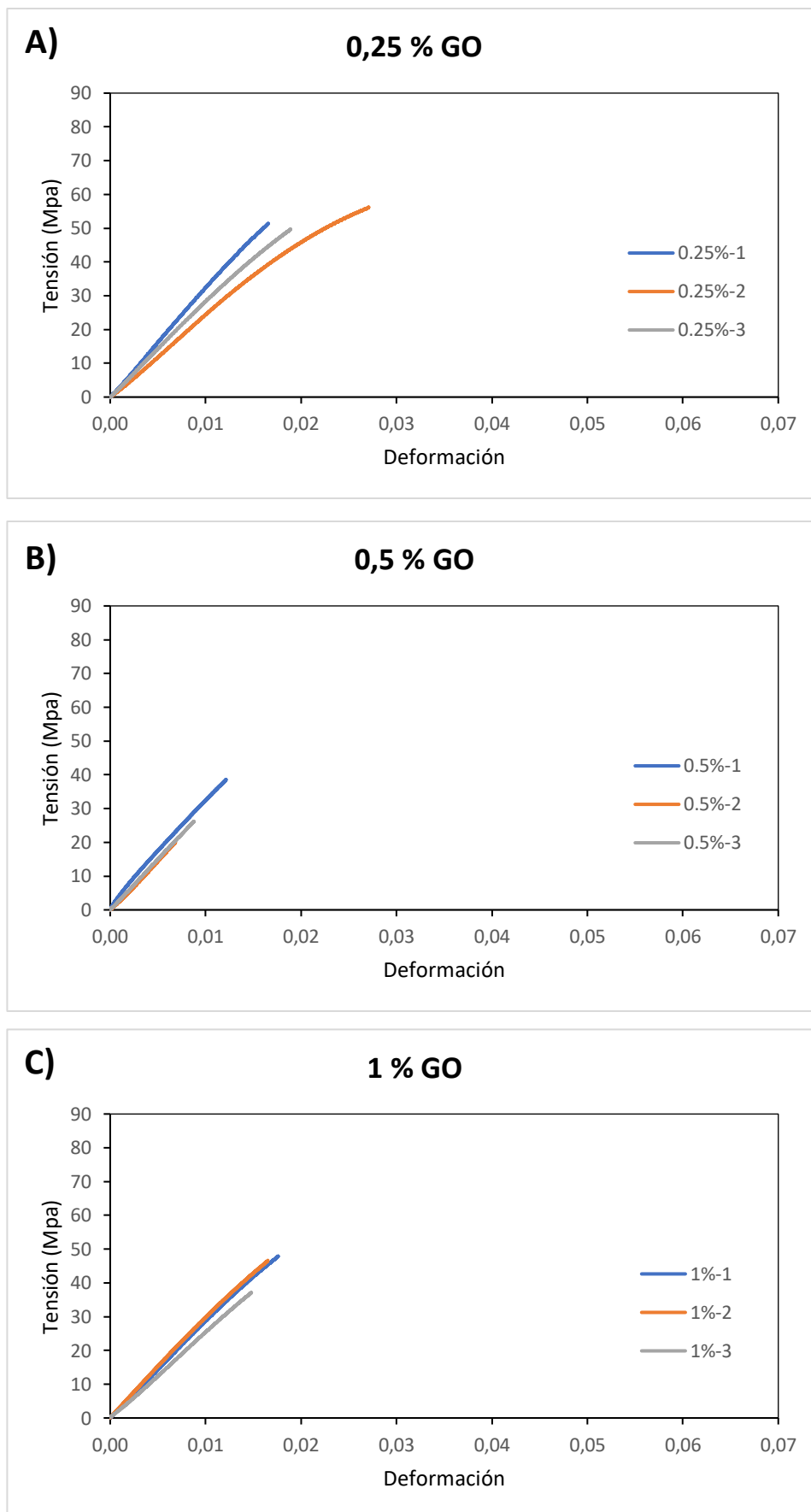


Fig. 5.2 Curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos de tracción para las concentraciones:
A) 0,25 % GO, B) 0,5 % GO y C) 1 % GO

Al analizar las Fig. 5.1 y Fig. 5.2 podemos ver una clara diferencia de comportamiento entre el epoxi puro y el resto de las concentraciones. En términos deformacionales, observamos como en las probetas aditivadas los valores medios de ε_{CM} se encuentran entre el 1 y 2 % mientras que para el epoxi puro el valor medio se sitúa en el 5,06%. Lo que se plasma en las gráficas con un avance mucho menor en el eje de abscisas.

Apreciamos también como las probetas con contenido en refuerzo se comportan de forma más elástico lineal, ya que, a diferencia del epoxi puro, las pendientes prácticamente no decaen de forma previa a la rotura. No se aprecia en prácticamente ninguna muestra comportamiento plástico y por tanto parece que la adición de GO fragiliza el material.

En resumen, tanto mediante la Tabla 5.1 como mediante las Fig. 5.1 y Fig. 5.2, podemos percibir como el compuesto disminuye casi todas sus propiedades mecánicas al añadir GO. Se obtienen valores menores de límite elástico proporcional al 0,2 % ($\sigma_{y0,2\%}$), tensión de rotura (σ_u) y deformación máxima (ε_{CM}). Por el contrario, sí que se pueden apreciar valores mayores del Módulo de Young (E).

Si nos ceñimos a los resultados obtenidos en este trabajo, podemos señalar que la adición de GO nos conduce a una rigidización del material, que iría de la mano de la fragilización previamente comentada.

5.2 RESULTADOS DE ENSAYOS DE FRACTURA

Los principales resultados obtenidos del ensayo de fractura se recogen en la Tabla 5.2. Se indican para cada ensayo, el radio de entalla (ρ), su longitud inicial de fisura (a), la relación entre la longitud inicial de fisura y la anchura de la probeta (a/w), la carga máxima registrada ($P_{m\acute{a}x}$), la relación entre la carga máxima registrada y la carga condicional (P_{max}/P_Q) y el valor calculado de tenacidad a fractura (K^N_{mat}).

Tomaremos los datos medios obtenidos en los ensayos de tracción para complementar los datos obtenidos en los ensayos de flexión en 3 puntos realizados en el laboratorio.

Debido a que durante la preparación y ensayo de las probetas se encontraron muestras defectuosas y, otras arrojaron resultados excesivamente desviados, debido a defectos en la mezcla del compuesto o del mecanizado, finalmente se han tenido en cuenta los resultados de 123 probetas ensayadas correctamente.

Las probetas se han designado según la nomenclatura “GO-0-0-1”. Los números que componen esta designación indican de izquierda a derecha: el contenido de refuerzo, el radio de entalla y el número identificativo de muestra.

Tabla 5.2 Dimensiones relevantes y resultados obtenidos en ensayos de fractura.

N.º Espécimen	ρ (mm)	a (mm)	a/w	$P_{\max}$ (N)	$P_{\max}/P_Q$	K_{mat}^N (MPa · m ^{0,5})
GO-0-0-1	0,00	5,49	0,55	43,85	1,00	1,34
GO-0-0-3	0,00	5,05	0,51	45,81	1,00	1,21
GO-0-0-4	0,00	5,25	0,52	55,54	1,00	1,57
GO-0-0-5	0,00	5,64	0,55	42,37	1,00	1,32
GO-0-0,25-1	0,25	4,60	0,45	184,28	1,00	4,08
GO-0-0,25-2	0,25	4,80	0,47	153,24	1,00	3,60
GO-0-0,25-3	0,25	5,05	0,50	141,57	1,00	3,63
GO-0-0,25-4	0,25	4,63	0,46	208,14	1,00	4,84
GO-0-0,25-6	0,25	4,92	0,49	197,71	1,00	4,96
GO-0-0,5-1	0,50	5,00	0,50	200,70	1,00	5,17
GO-0-0,5-2	0,50	5,37	0,52	185,01	1,00	5,07
GO-0-0,5-3	0,50	4,97	0,49	180,51	1,00	4,56
GO-0-0,5-4	0,50	4,79	0,47	231,63	1,00	5,37
GO-0-0,5-6	0,50	4,84	0,48	192,36	1,00	4,61
GO-0-1-1	1,00	4,90	0,49	296,58	1,23	9,95
GO-0-1-2	1,00	5,37	0,52	261,43	1,20	8,65
GO-0-1-3	1,00	4,97	0,49	244,50	1,07	8,20
GO-0-1-5	1,00	4,86	0,48	262,05	1,06	8,35
GO-0-1-6	1,00	5,05	0,50	251,47	1,17	8,12
GO-0-2-1	2,00	4,86	0,48	281,20	1,19	9,65
GO-0-2-2	2,00	4,96	0,49	267,76	1,24	9,77
GO-0-2-4	2,00	5,08	0,50	274,35	1,28	10,34
GO-0-2-5	2,00	4,81	0,48	285,50	1,28	10,27
GO-0-2-6	2,00	4,73	0,47	287,32	1,17	9,66
GO-0,05-0-1	0,00	5,16	0,51	53,48	1,00	1,44
GO-0,05-0-3	0,00	5,54	0,55	54,74	1,00	1,69
GO-0,05-0,25-1	0,25	4,83	0,47	79,40	1,00	1,90
GO-0,05-0,25-2	0,25	4,53	0,45	127,87	1,00	3,31
GO-0,05-0,25-3	0,25	4,89	0,49	119,08	1,00	3,14
GO-0,05-0,5-1	0,50	4,91	0,48	176,84	1,00	4,31
GO-0,05-0,5-2	0,50	5,19	0,51	117,99	1,00	3,39
GO-0,05-0,5-3	0,50	5,04	0,50	137,01	1,00	4,00
GO-0,05-0,5-4	0,50	5,08	0,50	158,64	1,00	4,20

N.º Espécimen	ρ (mm)	a (mm)	a/w	P _{max} (N)	P _{max} /P _Q	K^N_{mat} (MPa · m ^{0,5})
GO-0,05-1-1	1,00	5,22	0,51	169,09	1,00	6,61
GO-0,05-1-2	1,00	5,24	0,51	201,29	1,11	8,15
GO-0,05-1-3	1,00	5,38	0,53	179,13	1,11	7,91
GO-0,05-1-4	1,00	5,25	0,51	143,18	1,00	5,40
GO-0,05-2-1	2,00	5,47	0,53	212,84	1,19	10,00
GO-0,05-2-2	2,00	5,18	0,51	189,90	1,10	7,89
GO-0,05-2-3	2,00	5,21	0,51	201,54	1,21	9,94
GO-0,1-0-1	0,00	5,45	0,53	37,06	1,00	1,05
GO-0,1-0-3	0,00	4,74	0,47	41,02	1,00	1,14
GO-0,1-0-4	0,00	5,10	0,50	49,00	1,00	1,31
GO-0,1-0-5	0,00	4,79	0,49	40,23	1,00	1,03
GO-0,1-0,25-1	0,25	5,01	0,50	108,79	1,00	3,24
GO-0,1-0,25-3	0,25	4,55	0,45	134,98	1,00	3,02
GO-0,1-0,25-4	0,25	4,72	0,47	118,54	1,00	2,76
GO-0,1-0,5-1	0,50	5,18	0,51	133,60	1,00	4,09
GO-0,1-0,5-2	0,50	4,87	0,48	135,98	1,00	3,47
GO-0,1-0,5-3	0,50	5,25	0,52	153,02	1,00	4,31
GO-0,1-0,5-4	0,50	4,92	0,49	149,99	1,00	3,72
GO-0,1-0,5-5	0,50	5,05	0,50	93,45	1,00	2,89
GO-0,1-1-1	1,00	5,17	0,51	203,90	1,11	7,45
GO-0,1-1-2	1,00	5,07	0,50	162,55	1,12	7,06
GO-0,1-1-3	1,00	5,22	0,51	130,92	1,00	4,75
GO-0,1-2-1	2,00	4,98	0,49	166,95	1,11	7,36
GO-0,1-2-2	2,00	5,27	0,52	148,25	1,05	6,52
GO-0,1-2-3	2,00	4,67	0,45	166,80	1,11	7,28
GO-0,1-2-4	2,00	5,00	0,49	194,38	1,22	9,20
GO-0,25-0-1	0,00	4,82	0,48	52,64	1,00	1,28
GO-0,25-0-2	0,00	4,94	0,49	50,51	1,00	1,27
GO-0,25-0-3	0,00	5,03	0,50	27,77	1,00	0,82
GO-0,25-0-4	0,00	5,58	0,54	43,41	1,00	1,25
GO-0,25-0,25-1	0,25	5,01	0,49	117,06	1,00	3,35
GO-0,25-0,25-2	0,25	4,94	0,48	96,07	1,00	2,63
GO-0,25-0,25-3	0,25	4,85	0,48	104,69	1,00	2,85
GO-0,25-0,25-4	0,25	4,84	0,47	109,57	1,00	3,01
GO-0,25-0,5-1	0,50	4,99	0,49	102,94	1,00	2,95
GO-0,25-0,5-2	0,50	4,92	0,48	93,70	1,00	2,63
GO-0,25-0,5-3	0,50	5,43	0,53	77,77	1,00	2,58
GO-0,25-0,5-4	0,50	5,31	0,52	127,13	1,00	3,95
GO-0,25-1-1	1,00	5,01	0,49	122,69	1,00	3,11
GO-0,25-1-2	1,00	5,09	0,50	146,69	1,00	3,83
GO-0,25-1-3	1,00	4,98	0,49	132,16	1,00	3,83

N.º Espécimen	ρ (mm)	a (mm)	a/w	$P_{\max}$ (N)	$P_{\max}/P_Q$	K_{mat}^N (MPa · m ^{0,5})
GO-0,25-1-4	1,00	5,21	0,51	162,95	1,10	4,54
GO-0,25-1-5	1,00	4,93	0,49	175,57	1,00	4,33
GO-0,25-2-2	2,00	5,27	0,51	171,57	1,10	6,96
GO-0,25-2-3	2,00	5,46	0,54	174,03	1,14	7,33
GO-0,25-2-4	2,00	5,14	0,51	150,29	1,00	5,90
GO-0,5-0-1	0,00	4,98	0,50	45,14	1,00	1,15
GO-0,5-0-3	0,00	4,56	0,45	66,89	1,00	1,50
GO-0,5-0-5	0,00	4,67	0,46	43,68	1,00	1,16
GO-0,5-0,25-1	0,25	4,84	0,48	107,88	1,00	2,99
GO-0,5-0,25-2	0,25	4,79	0,47	54,40	1,00	1,32
GO-0,5-0,25-3	0,25	4,60	0,45	102,64	1,00	2,65
GO-0,5-0,25-4	0,25	5,05	0,50	101,79	1,00	3,01
GO-0,5-0,25-5	0,25	4,72	0,47	93,80	1,00	2,18
GO-0,5-0,5-1	0,50	5,08	0,50	100,15	1,00	2,70
GO-0,5-0,5-2	0,50	5,32	0,52	143,27	1,00	3,98
GO-0,5-0,5-3	0,50	5,23	0,52	129,64	1,00	4,07
GO-0,5-0,5-4	0,50	5,12	0,50	123,63	1,00	3,58
GO-0,5-1-1	1,00	4,84	0,48	116,71	1,00	3,26
GO-0,5-1-2	1,00	4,96	0,49	133,07	1,00	3,42
GO-0,5-1-3	1,00	5,28	0,51	121,22	1,00	3,72
GO-0,5-1-4	1,00	5,01	0,48	160,50	1,00	3,88
GO-0,5-1-5	1,00	5,20	0,51	101,20	1,05	3,08
GO-0,5-2-1	2,00	5,23	0,51	123,78	1,00	5,08
GO-0,5-2-2	2,00	5,09	0,51	200,77	1,00	6,95
GO-0,5-2-3	2,00	5,11	0,50	149,50	1,00	6,02
GO-0,5-2-4	2,00	5,03	0,50	198,59	1,20	8,13
GO-1-0-1	0,00	5,03	0,49	53,22	1,00	1,35
GO-1-0-3	0,00	5,28	0,52	33,64	1,00	1,09
GO-1-0-4	0,00	4,86	0,48	55,22	1,00	1,35
GO-1-0-5	0,00	4,93	0,49	43,47	1,00	1,08
GO-1-0,25-1	0,25	4,80	0,47	82,11	1,00	2,00
GO-1-0,25-2	0,25	5,01	0,49	90,80	1,00	2,30
GO-1-0,25-3	0,25	4,87	0,48	86,11	1,00	2,38
GO-1-0,25-4	0,25	4,91	0,48	76,16	1,00	2,09
GO-1-0,25-5	0,25	5,02	0,49	73,24	1,00	2,07
GO-1-0,5-1	0,50	5,06	0,50	102,62	1,00	2,68
GO-1-0,5-2	0,50	5,26	0,52	86,87	1,00	2,67
GO-1-0,5-3	0,50	5,29	0,52	61,83	1,00	1,96
GO-1-0,5-4	0,50	5,16	0,51	106,49	1,00	2,81
GO-1-0,5-5	0,50	5,06	0,50	82,77	1,00	2,47

N.º Espécimen	ρ (mm)	a (mm)	a/w	$P_{\max}$ (N)	$P_{\max}/P_Q$	K_{mat}^N (MPa · m ^{0,5})
GO-1-1-1	1,00	5,06	0,50	133,28	1,00	3,55
GO-1-1-2	1,00	5,13	0,50	117,58	1,00	3,50
GO-1-1-3	1,00	5,56	0,53	131,09	1,00	3,77
GO-1-1-4	1,00	5,08	0,50	112,75	1,00	3,08
GO-1-1-5	1,00	5,20	0,52	134,35	1,00	4,20
GO-1-2-1	2,00	5,17	0,50	160,24	1,04	4,00
GO-1-2-2	2,00	4,86	0,48	150,04	1,00	4,18
GO-1-2-3	2,00	5,04	0,50	116,12	1,00	3,37
GO-1-2-4	2,00	5,18	0,51	160,69	1,00	4,39

Como ya se explicó anteriormente, tratamos de aplicar la norma ASTM D5045, pero en aquellos casos en que no se cumplió el requisito de linealidad (4.1), hubo que aplicar la norma ASTM D6068. Para seguir un mismo criterio, y no aplicar distinta normativa en un grupo de ensayos de la misma concentración y radio de entalla, cuando alguna probeta del grupo no cumplió la condición necesaria, se aplicó la norma ASTM D6068 a todas ellas. En la Tabla 5.2, los valores en negrita de la columna K_{mat}^N corresponden a estos casos.

Como se explicó en el capítulo 4, en todos los ensayos anteriores se ha tomado registro continuo de carga y desplazamiento. A partir de estos datos, se compusieron gráficas fuerza-desplazamiento para cada ensayo y se realizaron los cálculos pertinentes.

En las Fig. 5.3 a **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se han agrupado los ensayos de fractura por concentraciones y se han representado curvas fuerza-desplazamiento. Debido al volumen de ensayos, y para facilitar la comprensión de los lectores, en dichas figuras tan sólo se ha representado el ensayo más significativo para cada radio de entalla estudiado.

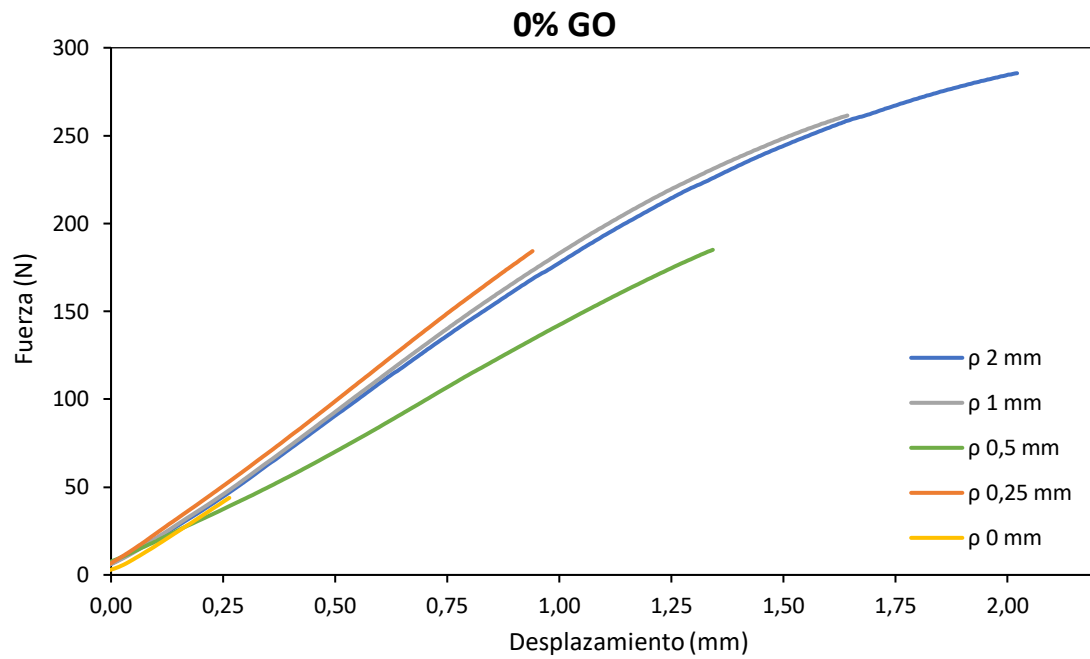


Fig. 5.3 Curvas fuerza-desplazamiento para la concentración 0% GO.

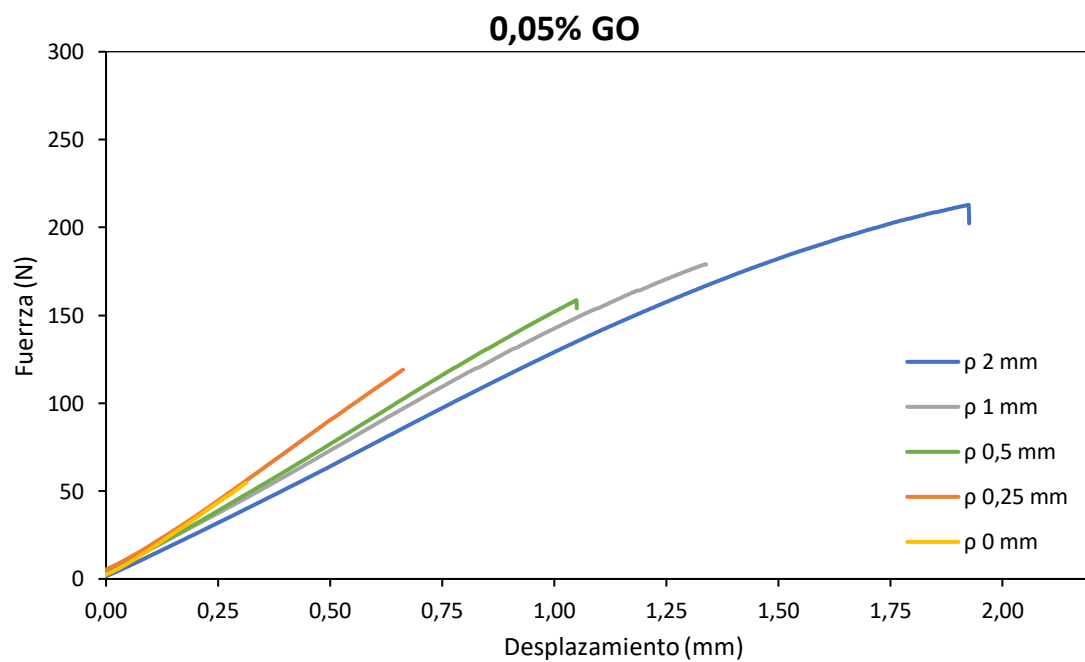


Fig. 5.4 Curvas fuerza-desplazamiento para la concentración 0,05% GO.

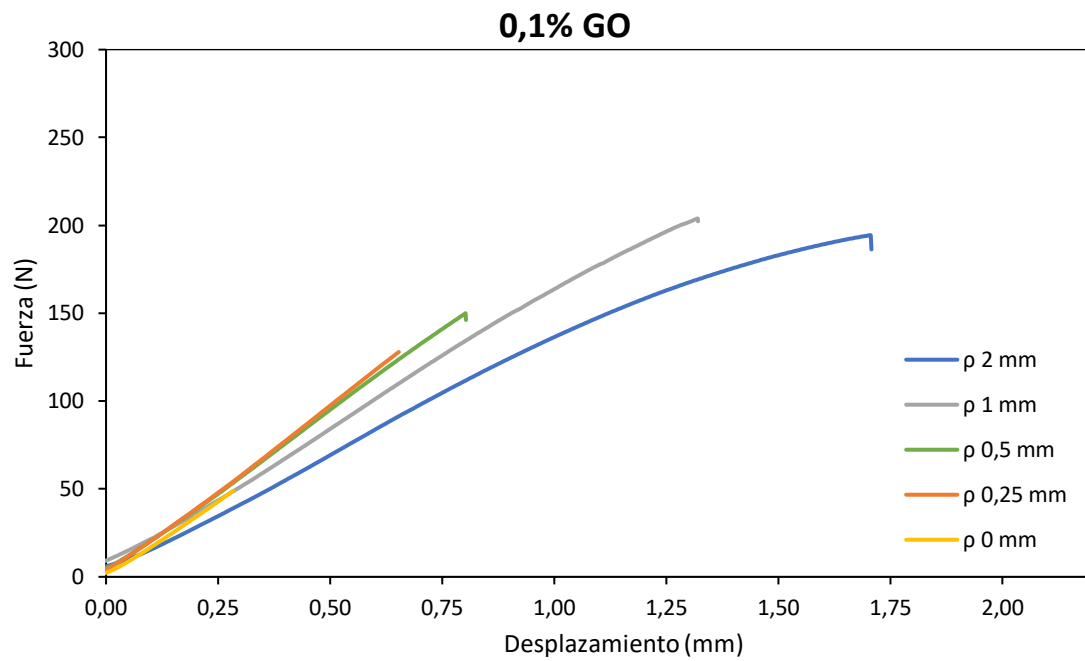


Fig. 5.5 Curvas fuerza-desplazamiento para la concentración 0,1% GO.

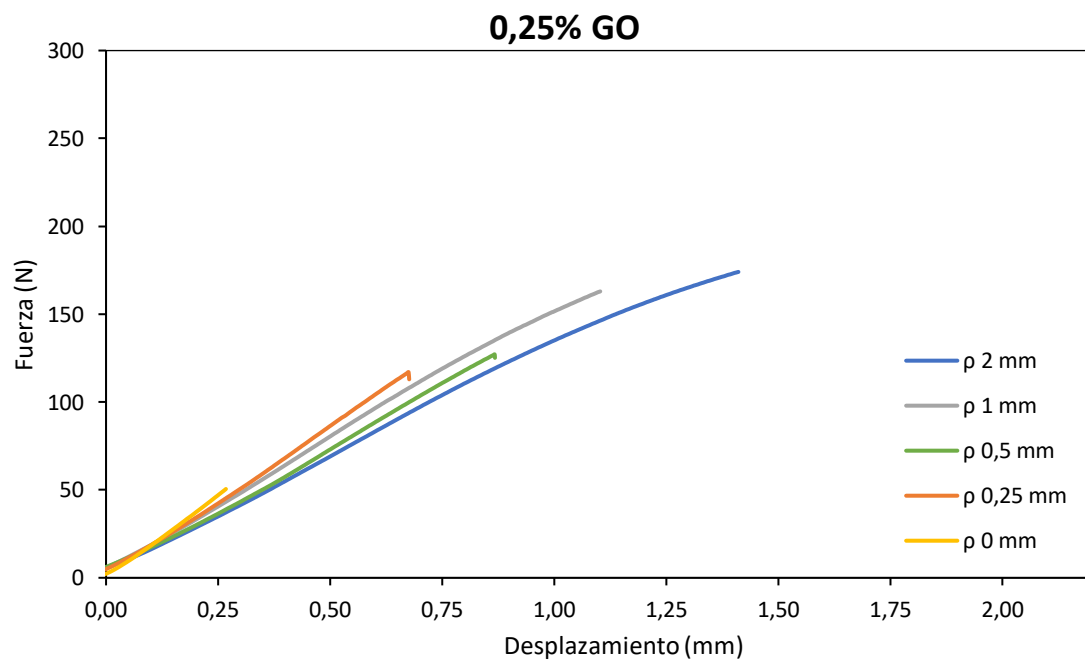


Fig. 5.6 Curvas fuerza-desplazamiento para la concentración 0,25% GO.

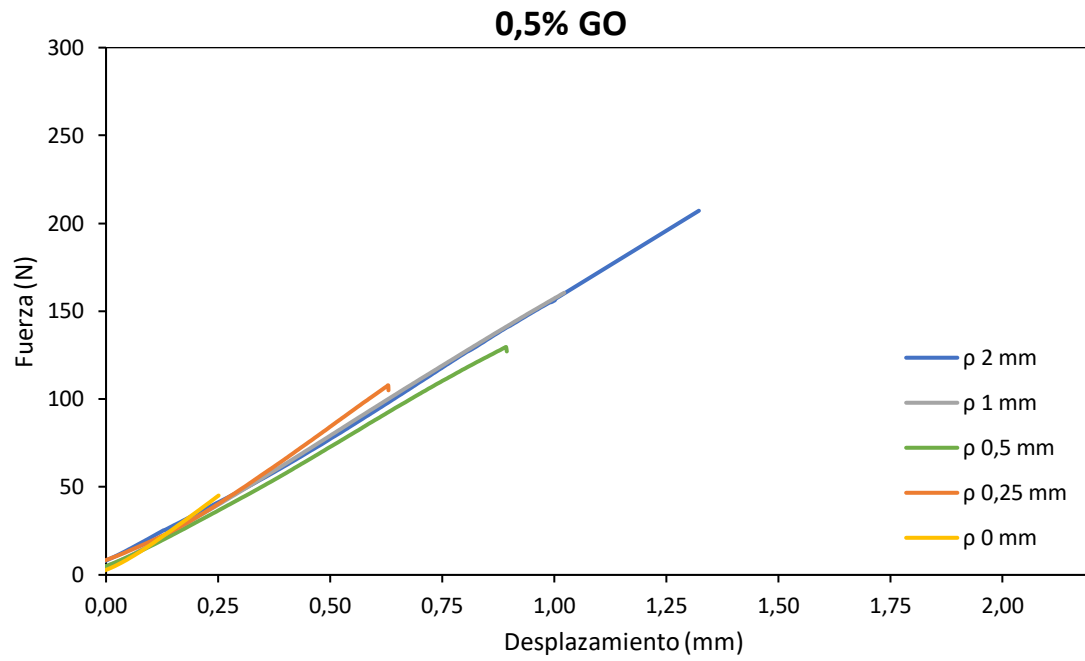


Fig. 5.7 Curvas fuerza-desplazamiento para la concentración 0,5% GO.

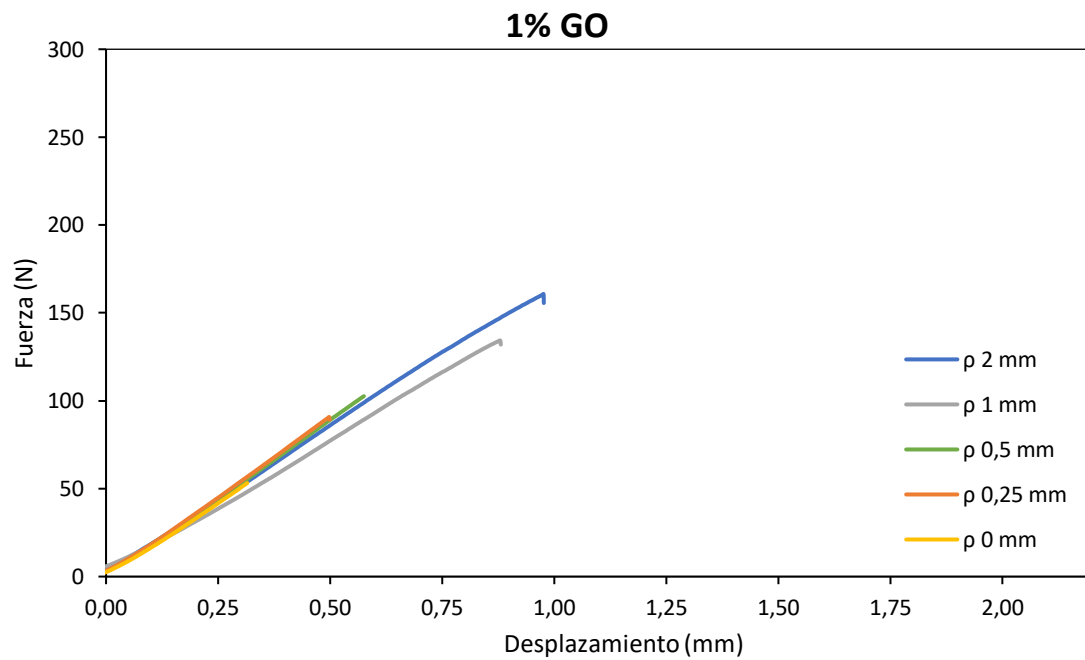


Fig. 5.8 Curvas fuerza-desplazamiento para la concentración 1% GO.

Si analizamos las figuras anteriores podemos observar varios hechos a tener en cuenta.

Comenzamos estudiando la Fig. 5.3, correspondiente al epoxi puro. Podemos observar como a medida que aumenta el radio de entalla también lo hacen los valores de carga y desplazamiento. Se puede apreciar como los ensayos de $\rho = 0,5$ y $\rho = 0,25$ toman valores prácticamente iguales de carga, aunque el radio mayor obtiene un desplazamiento un 43 % mayor. También cabe reseñar una diferencia de comportamiento entre las probetas de $\rho = 1$ y $\rho = 2$ y las de menor radio, teniendo estas últimas un comportamiento elástico lineal claro.

Al analizar la Fig. 5.4, relativa al 0,05 % GO, también vemos como a medida que aumentamos el radio de entalla ρ , se obtienen valores superiores tanto de carga como de deformación. Si comparamos las probetas fisuradas, $\rho = 0$, con las de mayor radio de entalla, $\rho = 2$, observamos una mejora del 374 % en cuanto a capacidad de carga y del 621 % en cuanto a desplazamiento registrado. Así mismo podemos observar como a medida que aumenta ρ , las pendientes de las curvas van disminuyendo.

En el caso de la concentración de 0,1% GO, Fig. 5.5, vemos como se repite el mismo patrón, en que a medida que aumentamos ρ , se mejoran tanto la carga como el desplazamiento registrado. Para los radios de entalla $\rho = 0,25$ y $\rho = 0,5$, las curvas prácticamente se superponen, obteniendo en el momento de rotura valores de carga un 15 % mayores, y un 23 % mayor desplazamiento el radio $\rho = 0,5$.

Centrándonos en las muestras de 0,25 % GO, Fig. 5.6, observamos como los resultados obtenidos de carga y desplazamiento disminuyen respecto a los ensayos de 0,1 % GO. En el caso de las probetas con $\rho = 2$, observamos una disminución de los valores de carga del 6,58 % y de desplazamiento del 17,3 %.

Al analizar la composición de 0,5% GO, Fig. 5.7, percibimos unas pendientes en las gráficas de los diferentes ρ mucho más similares entre sí que en otras composiciones. Los valores de carga y desplazamiento siguen mejorando a medida que se aumenta el radio de entalla, pero de manera mucho más lineal.

En las muestras con mayor cantidad de GO, 1 % Fig. 5.8, se observan claramente los peores resultados. Si comparamos con los ensayos realizados en la muestra de menor refuerzo, la del 0,05 %, notamos que, para $\rho = 2$, se empeoran un 27 % los valores de carga y un 49,2 % los de desplazamiento.

De forma general podemos concluir que a medida que aumentamos el radio de entalla ρ , para cada concentración, los valores tanto de carga como de desplazamiento aumentan, lo que demuestra que se produce el efecto entalla.

Así mismo, si nos centramos en la proporción de GO añadida, vemos como los valores de carga, y sobremanera desplazamiento, se reducen a medida que aumentamos la proporción de óxido presente en el compuesto.

5.3 ANÁLISIS DE LA TENACIDAD A FRACTURA DEL COMPUESTO

Para poder caracterizar correctamente el compuesto en términos de tenacidad a fractura, se han agrupado los ensayos por concentraciones de GO. En las siguientes gráficas, Fig. 5.9 y Fig. 5.10, se comparan los valores obtenidos de K^N_{mat} frente a $\sqrt{\rho}$, siendo ρ el radio de entalla.

Se han representado para cada concentración los valores de K^N_{mat} obtenidos en cada ensayo y en un tono más oscuro la K^N_{mat} promedio para cada radio de entalla.

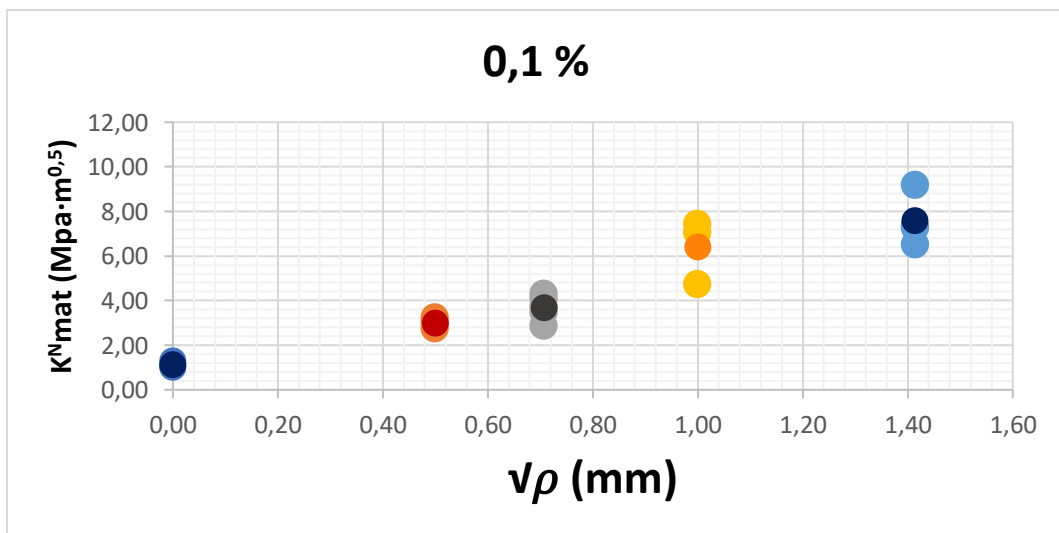
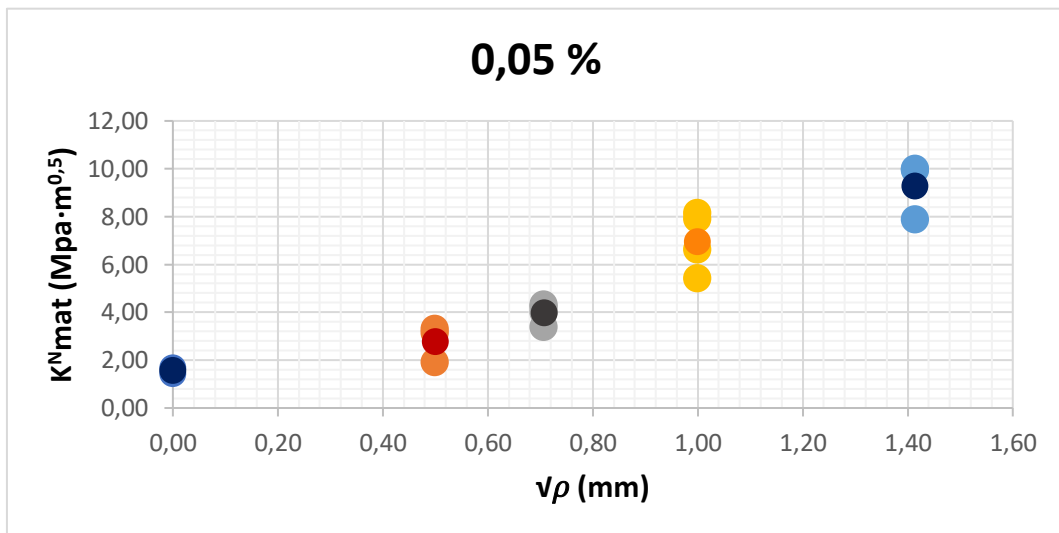
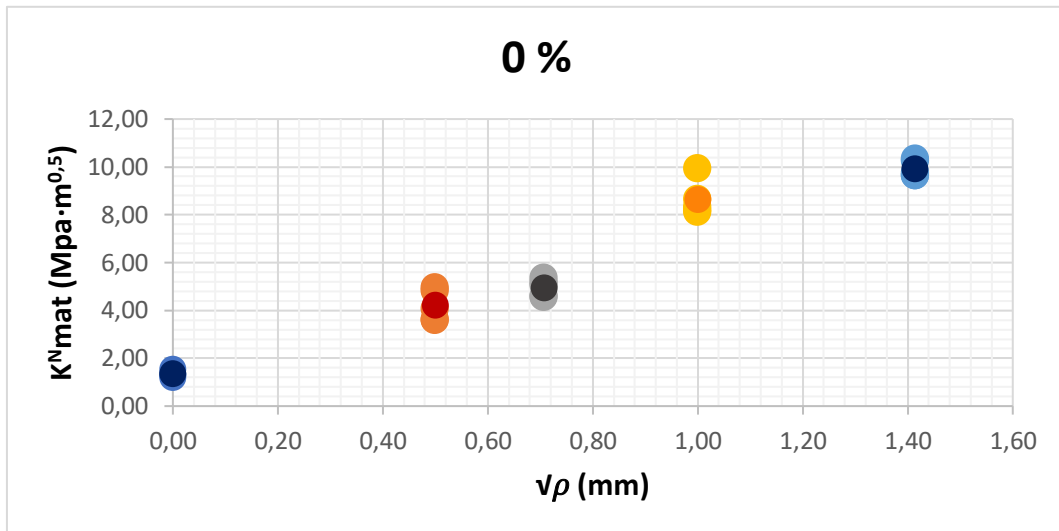


Fig. 5.9 Valores de K_{mat} frente a $\sqrt{\rho}$ para las concentraciones de 0% GO, 0,05% GO y 0,1% GO.

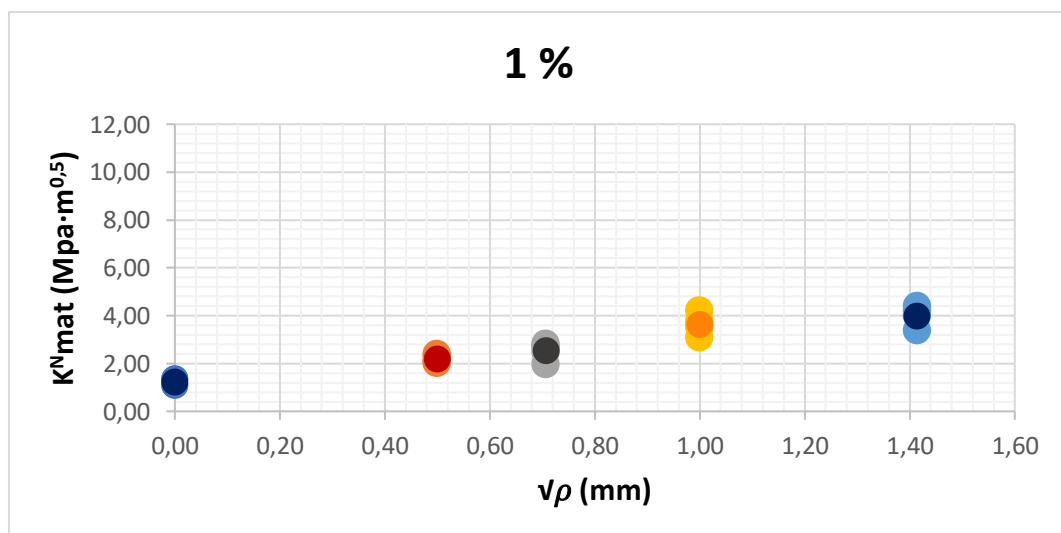
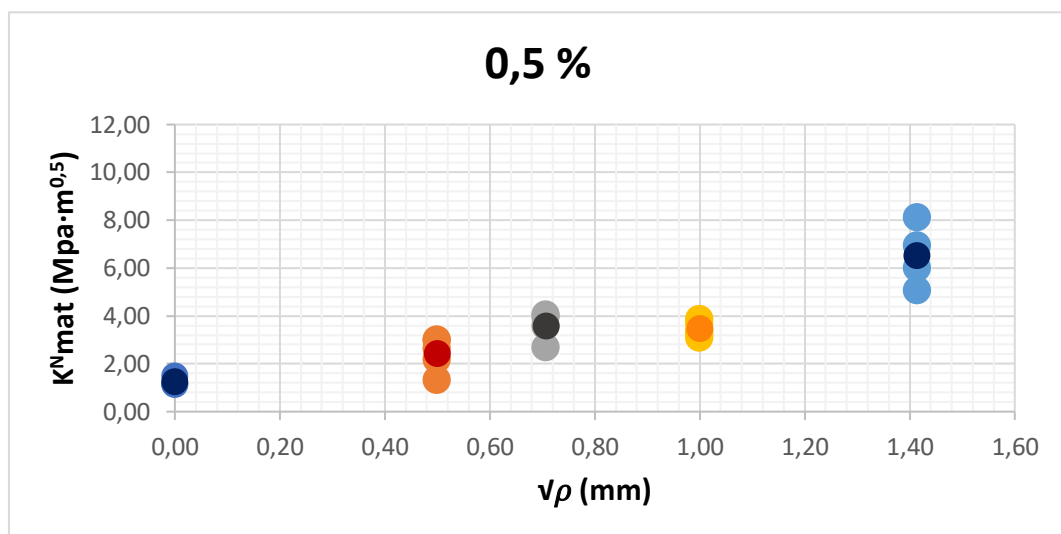
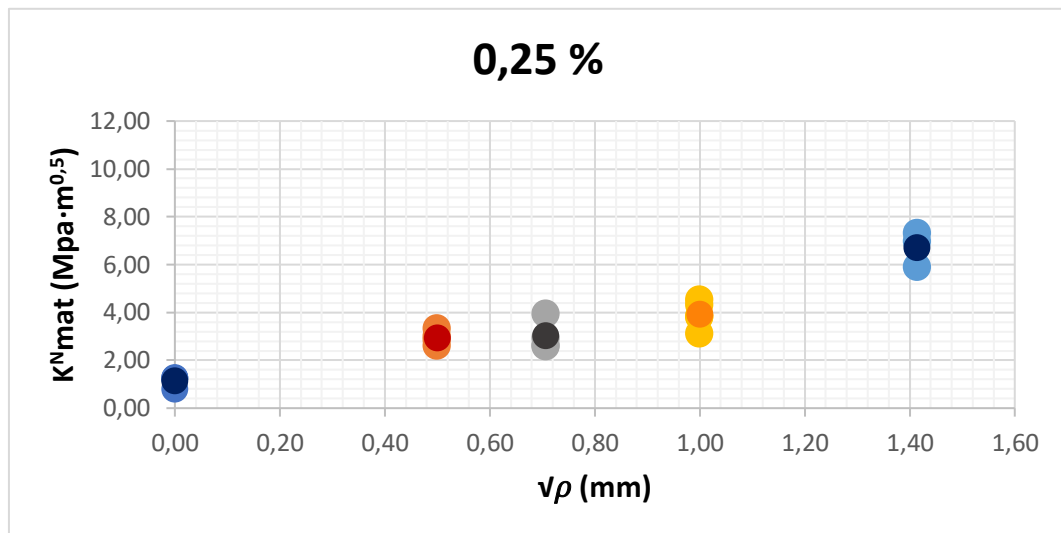


Fig. 5.10 Valores de K^N_{mat} frente a $\sqrt{\rho}$ para las concentraciones de 0,25 % GO, 0,5 % GO y 1 % GO.

A medida que se aumenta el radio de entalla podemos observar una dispersión de resultados algo mayor, aunque por norma general los resultados obtenidos no difieren demasiado entre sí.

Para un análisis más sencillo, en la Fig. 5.11 se han agrupado los valores medios de tenacidad aparente K^N_{mat} para cada composición y radio de entalla en una misma figura, que utilizaremos para realizar el análisis de resultados.

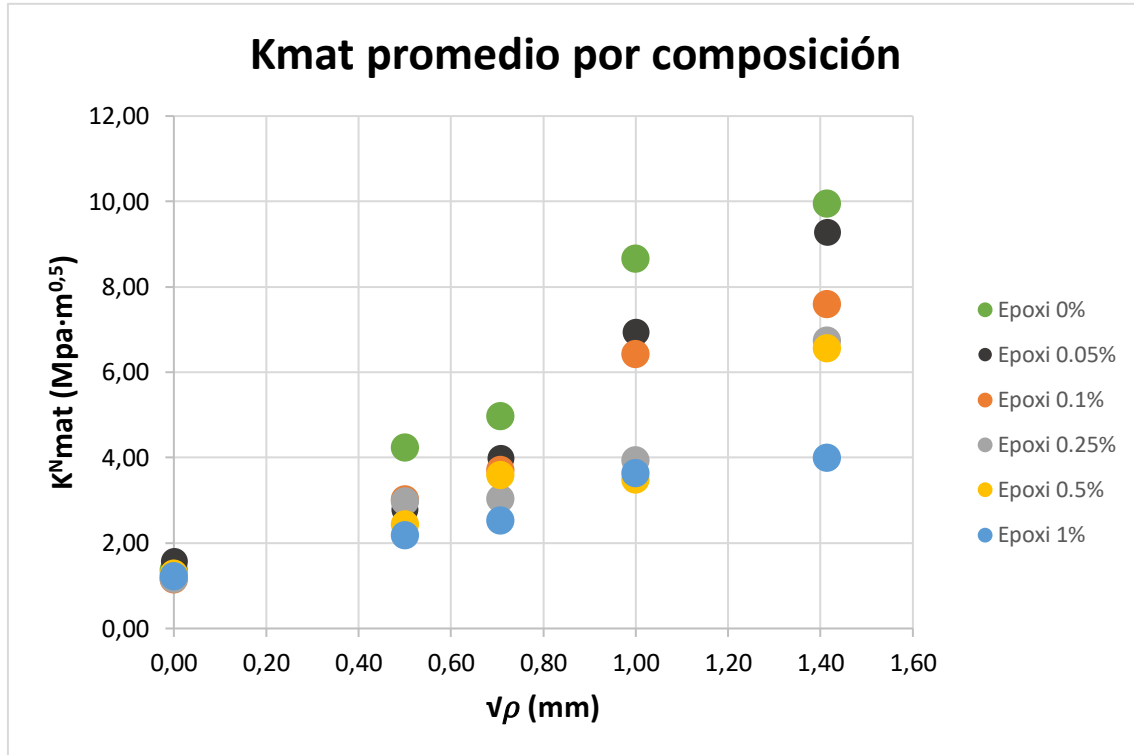


Fig. 5.11 Valores medios de K^N_{mat} frente a $\sqrt{\rho}$ para cada concentración y radio de entalla.

Si analizamos la anterior gráfica, Fig. 5.11, podemos extraer varias conclusiones. Se observa cómo casi por norma general en todas las concentraciones el valor de K^N_{mat} aumenta en función del radio de entalla. Así mismo, se aprecia que a medida que se aumenta el porcentaje de GO presente en el compuesto, los valores de K^N_{mat} disminuyen progresivamente, con lo que no solo no mejoran las capacidades resistivas del compuesto a fractura, sino que se empeoran.

El epoxi puro vuelve a obtener los valores más altos, al igual que ocurre en el resto de los ensayos. En términos de resistencia a fractura, si comparamos la K^N_{mat} promedio para $\rho = 2$, el epoxi puro supera en un 7,11 % los resultados de la concentración 0,05 % GO, la siguiente más resistente. Si lo comparamos con la menos resistente, la de mayor índice de refuerzo, resultan valores 2,5 veces mayores.

Podemos apreciar también como en las probetas fisuradas los valores de K^N_{mat} son muy próximos entre las diversas composiciones, mientras que a medida que aumentamos el radio de entalla, las diferencias de K^N_{mat} entre unas composiciones y otras se hacen más visibles.

Resulta interesante ver como en todos los radios de entalla se sigue una misma tendencia, es decir, al aumentar la proporción de refuerzo, disminuyen los valores de tenacidad. Algún caso concreto se sale de esta tendencia, en las concentraciones de 0,25 % y 0,5 %, para el radio de entalla $\rho = 1$ se obtienen valores muy bajos de K^N_{mat} que igualan e incluso caen por debajo de los valores obtenidos para el contenido de refuerzo 1 % GO. Algo similar ocurre con $\rho = 0,25$, ya que la concentración 0,05 % GO obtiene valores menores que las mezclas 0,1 % y 0,25 % GO.

Con todo esto, podemos ver que en nuestro trabajo se aprecia el efecto entalla, al aumentar claramente los resultados de tenacidad aparente a fractura a medida que aumenta el radio de entalla en las probetas. También percibimos un empeoramiento de la capacidad resistiva del compuesto a medida que se aumenta la cantidad de refuerzo presente.

5.4 RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA TDC

Una parte importante del trabajo en que nos encontramos es la aplicación de la ya explicada TDC, para poder comparar las predicciones que resultan con los datos experimentales obtenidos.

En primer lugar, utilizando los resultados de tenacidad aparente obtenidos experimentalmente para cada radio de entalla, se calculó la distancia crítica (L) para cada concentración. Esto se llevó a cabo aplicando tanto el método del punto (PM) como el método de la línea (LM), según las ecuaciones mostradas en el capítulo 2. Utilizando los valores de K^N_{mat} obtenidos experimentalmente se realizó un ajuste de mínimos cuadrados en función de L, obteniendo los valores que recoge la Tabla 5.3 para cada concentración de refuerzo.

Tabla 5.3 Valores obtenidos de L para cada concentración mediante LM y PM

	% GO					
	0 %	0,05 %	0,1 %	0,25 %	0,5 %	1 %
LM	0,008	0,015	0,011	0,015	0,023	0,041
PM	0,008	0,015	0,010	0,015	0,022	0,038

Se aprecian mínimas diferencias entre las predicciones de L que nos aportan ambos métodos, tan solo podemos ver una cierta variación en las predicciones de la concentración de 1 % de GO.

Por otro lado, en la Tabla 5.3 podemos observar como la distancia crítica (L) va aumentando de forma lineal a medida que añadimos mayor cantidad de GO. Tan solo percibimos un cambio de tendencia en las muestras de 0,05 % GO, que presentan valores superiores a lo esperado, e iguales a las probetas de 0,25 % GO. En la Fig. 5.12 se representa el resumen de la Tabla 5.3 de manera visual:

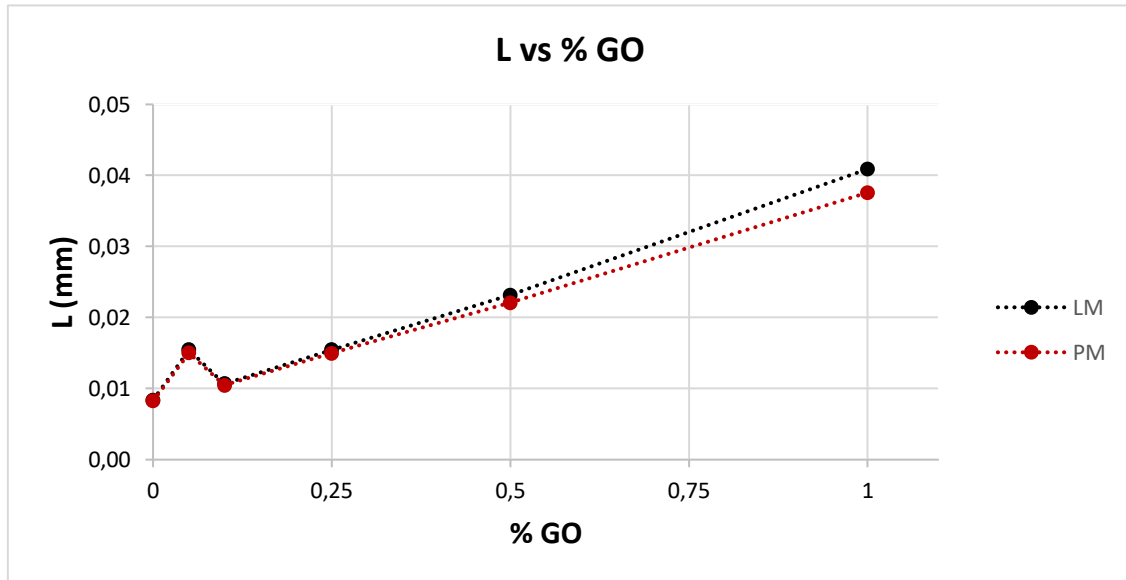


Fig. 5.12 Relación entre la distancia crítica L y el porcentaje refuerzo.

A continuación, se muestran una serie de figuras que reflejan para cada concentración las diferencias entre las predicciones de la TDC y los valores de tenacidad a fractura obtenidos experimentalmente.

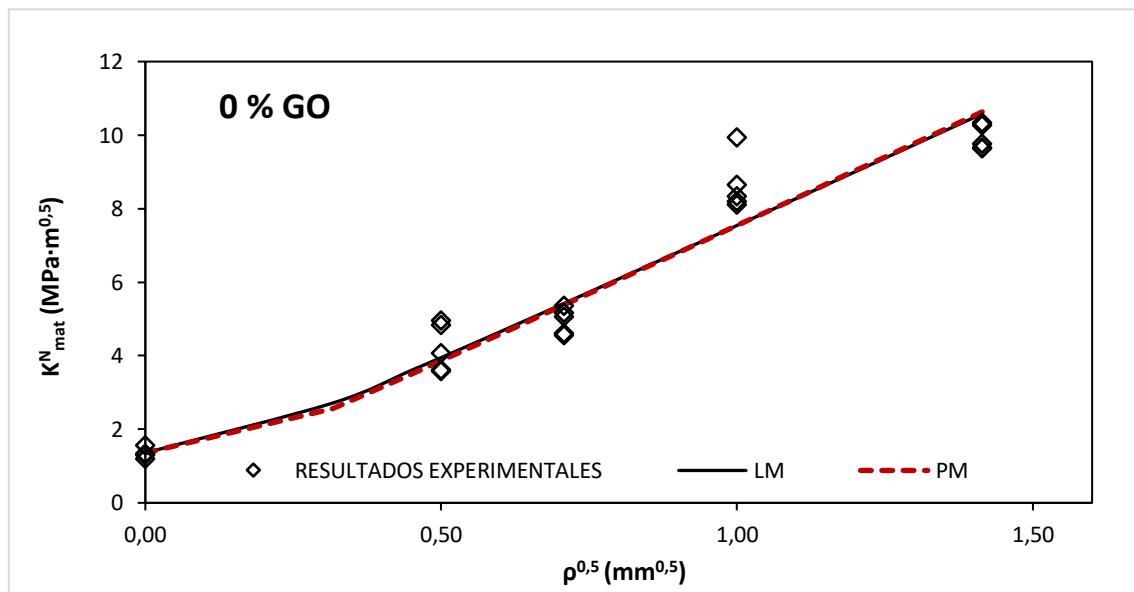


Fig. 5.13 Resultados experimentales de tenacidad aparente de la concentración 0 % GO frente a las predicciones del PM y LM.

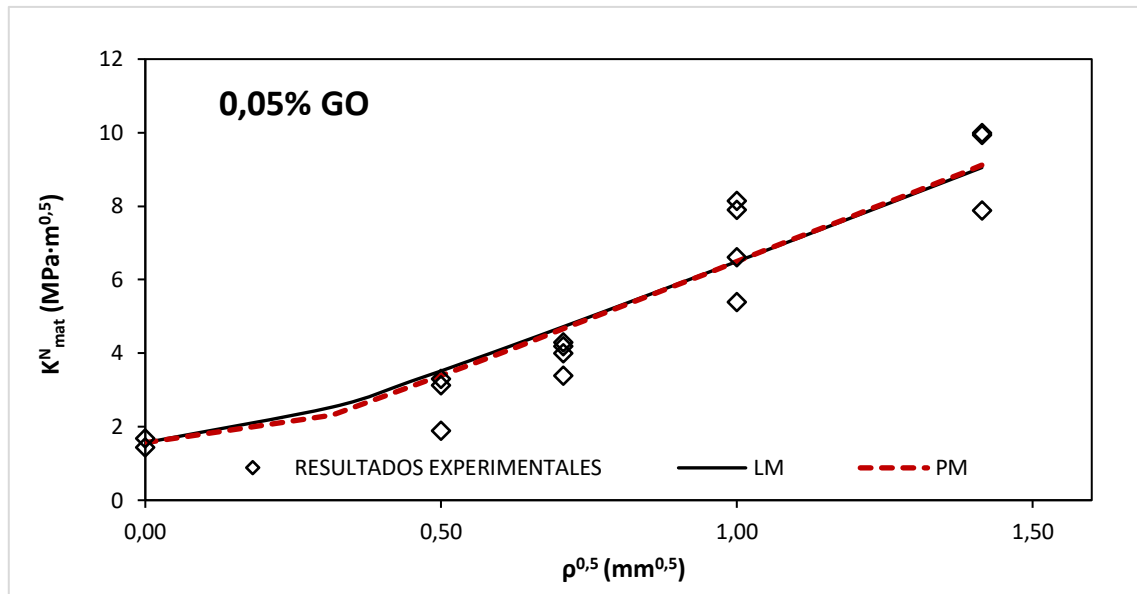


Fig. 5.14 Resultados experimentales de tenacidad aparente de la concentración 0,05 % GO frente a las predicciones del PM y LM.

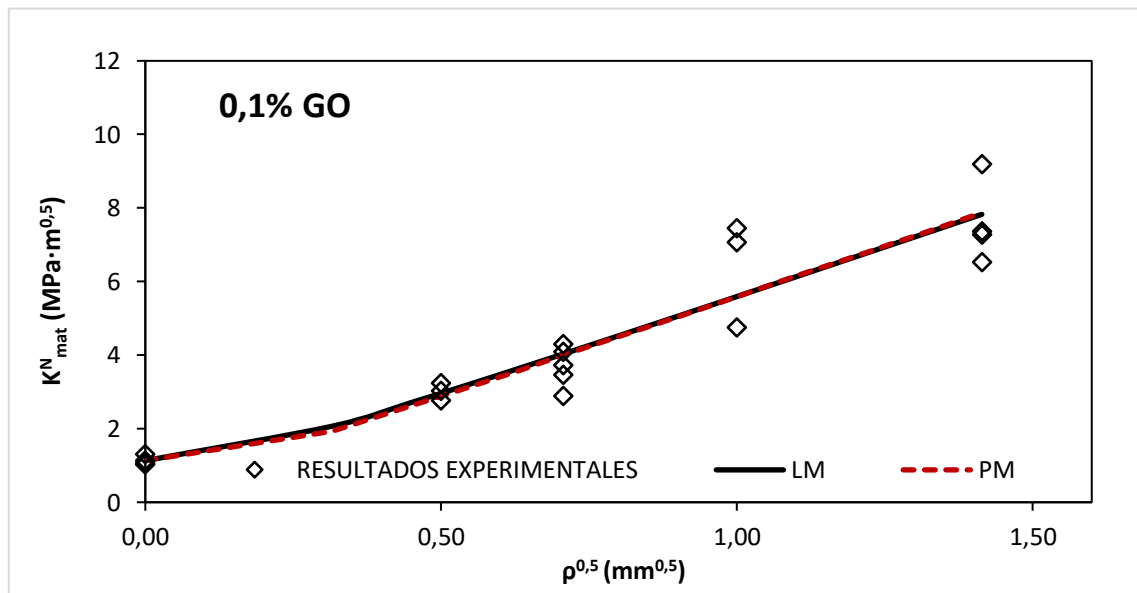


Fig. 5.15 Resultados experimentales de tenacidad aparente de la concentración 0,1 % GO frente a las predicciones del PM y LM.

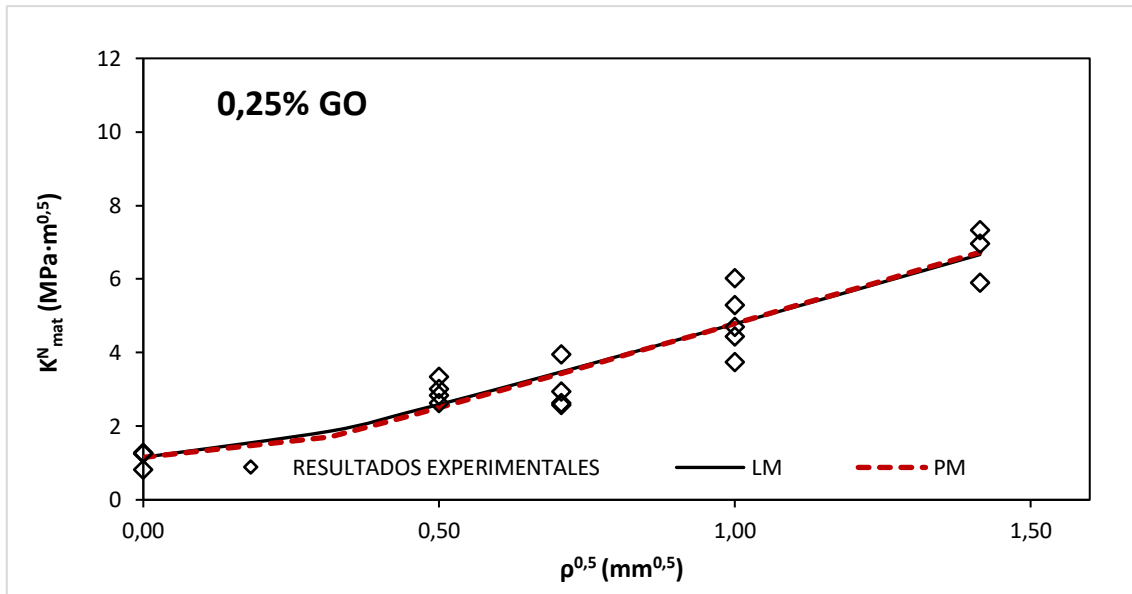


Fig. 5.16 Resultados experimentales de tenacidad aparente de la concentración 0,25 % GO frente a las predicciones del PM y LM.

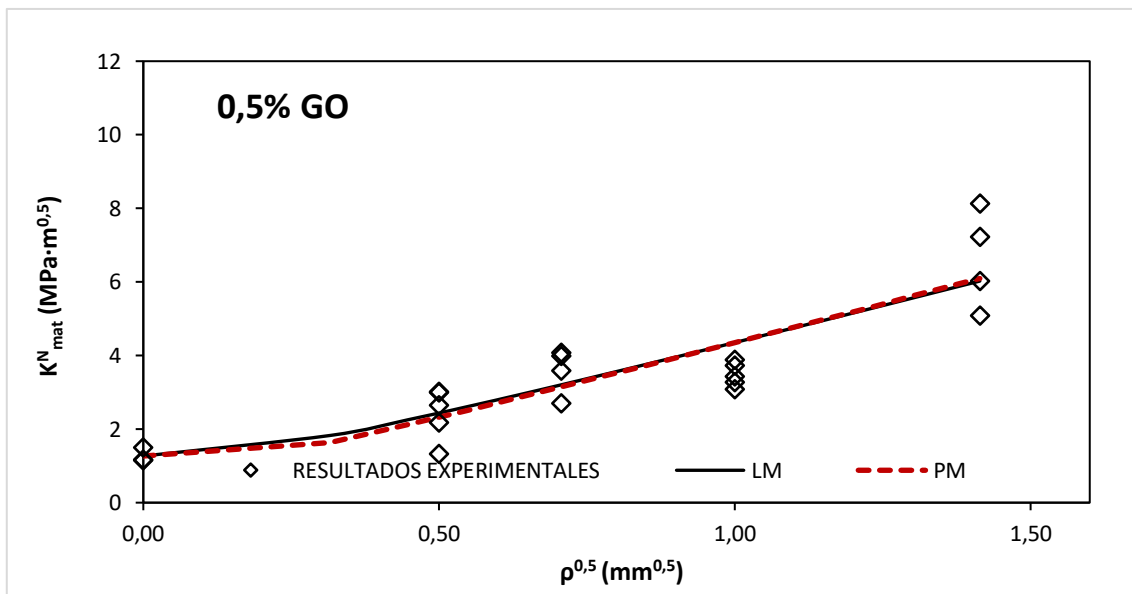


Fig. 5.17 Resultados experimentales de tenacidad aparente de la concentración 0,5 % GO frente a las predicciones del PM y LM.

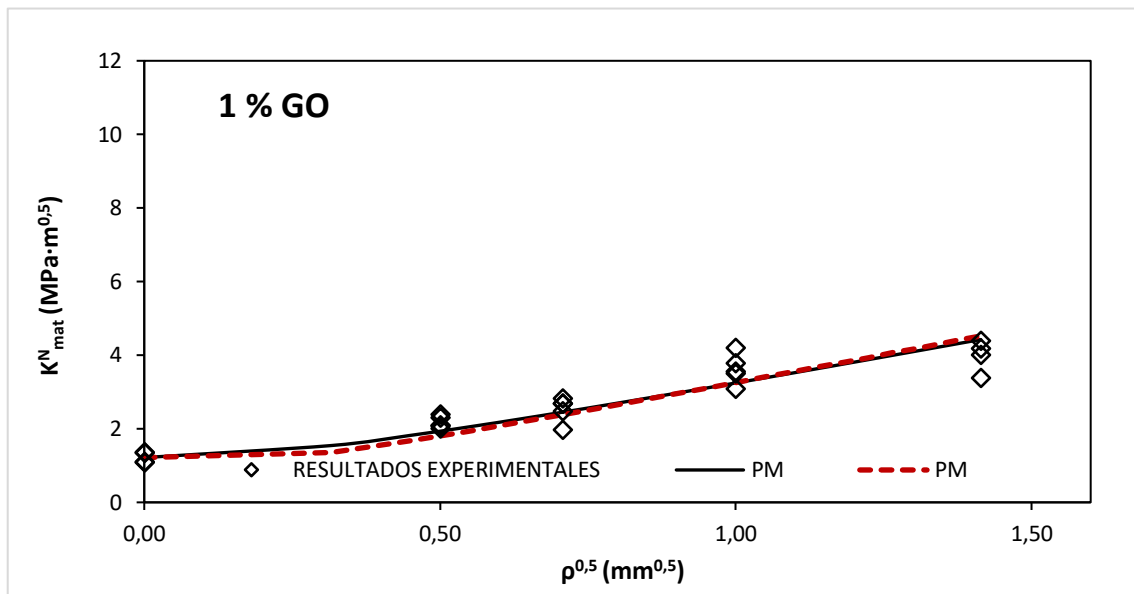


Fig. 5.18 Resultados experimentales de tenacidad aparente de la concentración 0,5 % GO frente a las predicciones del PM y LM.

Podemos observar de forma clara como las predicciones de PM y LM son prácticamente idénticas en todas las concentraciones. También se puede apreciar como por norma general las predicciones se ajustan bastante a los datos experimentales obtenidos para cada concentración y radio de entalla. Si vamos analizando cada concentración por separado podemos encontrar puntos interesantes a comentar.

Si nos centramos en la gráfica de epoxi puro, Fig. 5.13 apreciamos como ambas predicciones prácticamente se superponen. Además, podemos observar cómo dichas predicciones coinciden con los valores medios de los resultados experimentales, salvo en el caso radios de entalla elevados. Para $\rho = 1$, todos los ensayos obtuvieron valores de tenacidad razonablemente superiores a los pronósticos, pero, por el contrario, con $\rho = 2$ los valores de los ensayos fueron ligeramente inferiores a la predicción.

Al observar la gráfica de 0,05 % GO, Fig. 5.14, vemos como las predicciones sobreestiman ligeramente la tenacidad a fractura para radios de entalla pequeños, $\rho = 0,25$ y $\rho = 0,5$, mientras que para los radios de entalla superiores $\rho = 1$ y $\rho = 2$, se sitúan en puntos intermedios entre los diversos ensayos.

En el compuesto de 0,1 % GO, Fig. 5.15, apreciamos como para los radios de entalla menores, $\rho = 0,25$ y $\rho = 0,5$ las predicciones concuerdan con los ensayos realizados. En $\rho = 1$ vemos una gran dispersión de los resultados, siendo los pronósticos inferiores por norma general. Sin embargo,

en el caso de $\rho = 2$, las predicciones se encuentran por encima de la mayoría de los resultados experimentales.

Centrándonos en la figura de 0,25 % GO, Fig. 5.16, observamos como las predicciones cortan para todos los radios de entalla por un punto intermedio a los ensayos. En el caso de $\rho = 0,25$ la TDC se muestra algo inferior a los resultados de tenacidad, coincidiendo con el ensayo más desfavorable para ese radio de entalla.

Al visualizar la figura relativa al compuesto 0,5 % GO, Fig. 5.17, podemos encontrar una predicción muy cercana a los valores obtenidos empíricamente, salvo en el caso de las probetas con $\rho = 1$, en que todas y cada una de ellas se encuentran por debajo de las líneas que marcan tanto el PM como el LM.

En la composición con mayor índice de GO, 1 %, Fig. 5.18, notamos como las predicciones son inferiores a todos los resultados obtenidos para $\rho = 0,25$. En el caso de las muestras con $\rho = 0,5$ y $\rho = 1$, los pronósticos se encuentran en puntos intermedios a sus correspondientes ensayos. Para un radio de entalla máximo, $\rho = 2$, ambos métodos sobreestiman las prestaciones del material, encontrándose ligeramente por encima del ensayo más resistente.

Como podemos comprobar a través de las Fig. 5.13 a Fig. 5.18, menor cantidad de refuerzo, o lo que es lo mismo, menores valores de L se ven reflejados en una mayor sensibilidad al efecto entalla, lo que conlleva una mayor tenacidad a fractura del material.

5.5 RESULTADOS DEL ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

En este apartado se tratarán de analizar los resultados obtenidos en el análisis microestructural de las superficies de fractura de las diferentes probetas ensayadas. Mediante la comparación de las diferentes imágenes obtenidas en el SEM, tratamos de corroborar los fenómenos observados en dichas instantáneas, con los resultados obtenidos en el resto de los ensayos. De este modo, se podrán interpretar las diferencias entre las diversas concentraciones y radios de entalla.

En primer lugar, se comparan probetas con el mismo contenido en refuerzo y diferente radio de entalla, para después ir variando la concentración de GO.

En esta primera figura, Fig. 5.19, podemos observar imágenes de tres radios de entalla diferentes para probetas de epoxi puro. Comprobamos como a medida que se aumenta el radio de entalla, la superficie pasa de ser lisa a rugosa. Esto nos muestra como a mayor ρ , el comportamiento pasa a ser más dúctil, observando al mismo tiempo un aumento de K^N_{mat} , debido a una bajada del confinamiento tensional. Se observa en las imágenes de probetas entalladas como aparece un punto de iniciación en la zona central y cerca del frente de entalla, a partir del cual desencadena toda la fractura.

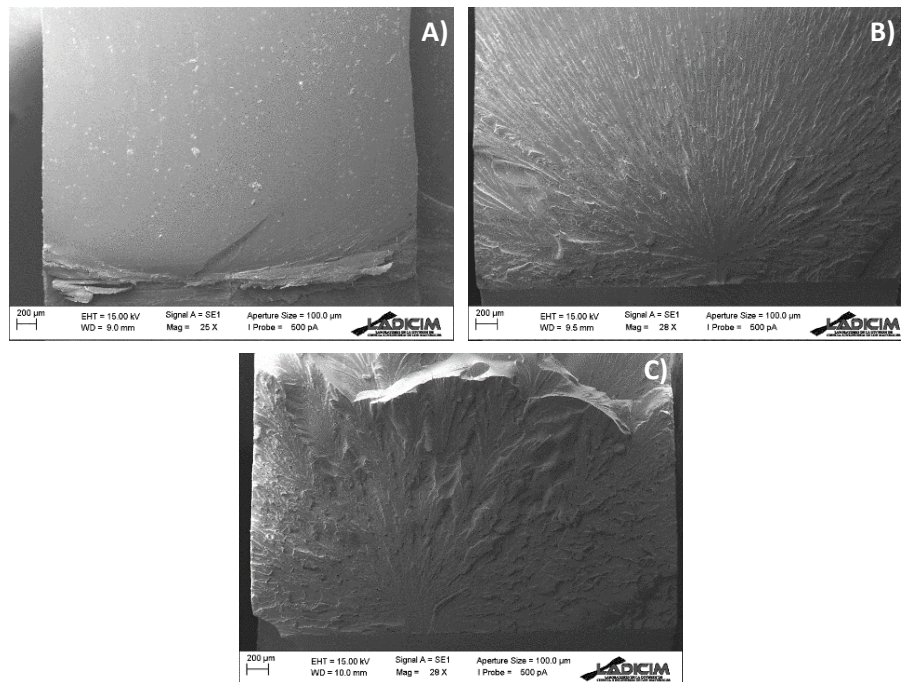


Fig. 5.19 Fractografía de probetas 100% epoxi. A) $\rho = 0$, B) $\rho = 0,5$, C) $\rho = 2$

Este comportamiento nos demuestra la existencia del efecto entalla, ya que el cambio en el comportamiento microestructural y el aumento de los valores de tenacidad aparente a fractura se ven influenciados por el aumento del radio de entalla.

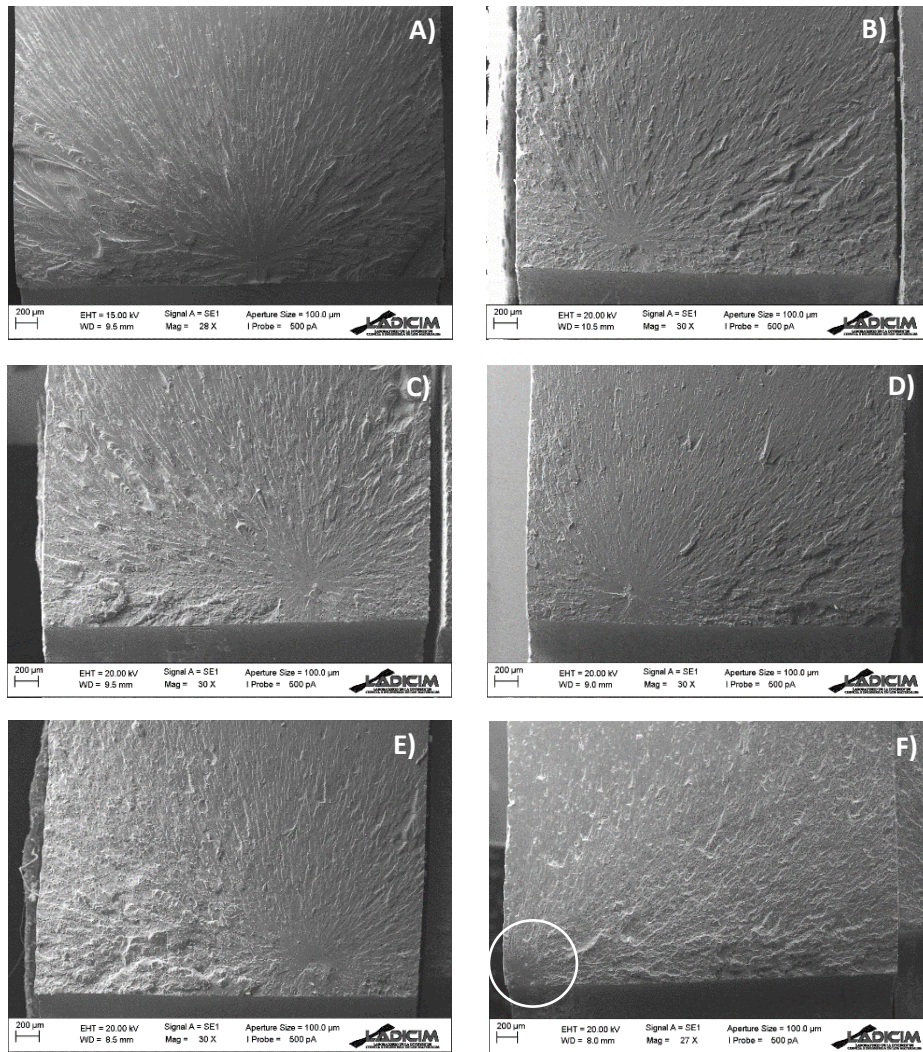


Fig. 5.20 Fractografía de probetas con $\rho = 0,5$ y concentraciones de A) 0% GO, B) 0,05 % GO, C) 0,1 % GO y D) 0,25% GO, E) 0,5% GO y F) 1% GO.

Así mismo, apreciamos en la Fig. 5.20 cómo se han comparado varias muestras con el mismo radio de entalla, $\rho = 0,5$, pero con diferente concentración. Podemos observar como todas, salvo el caso de 1 % GO, tienen un punto de iniciación más o menos centrado y próximo al fondo de entalla, que comienza propagando de un modo similar a pesar de presentar concentraciones sustancialmente diferentes. Desde el punto de iniciación observamos una propagación en forma de explosión hacia el resto del plano de fisura, como se aprecia en la Fig. 5.21.

Esta similitud de forma en el plano de fractura para diferentes contenidos en refuerzo nos confirma que una adición de GO no repercute en un cambio en la microestructura del material. De este modo se corroboran los resultados experimentales que nos mostraban que a mayor cantidad de GO añadido, las propiedades mecánicas del material no mejoraban, sino que incluso empeoraban.

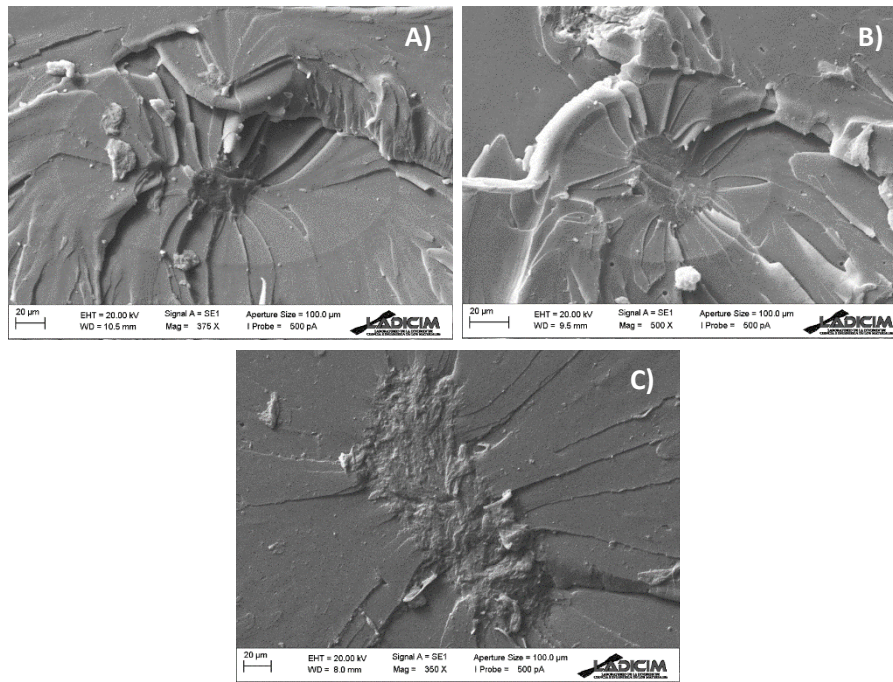


Fig. 5.21 Detalle de puntos de iniciación de diversas probetas. A) 0,05 % $\rho = 0,5$, B) 0,1 % $\rho = 0,5$, C) 0,25 % $\rho = 2$

Una vez vamos aumentando el contenido de refuerzo, podemos comprobar como el material comienza a ser cada vez más denso, lo cual provoca que tiendan a aparecer mayor número de defectos en las superficies de fractura. Si nos centramos en las Fig. 5.22 y Fig. 5.23, podemos apreciar una gran cantidad de zonas no homogéneas de material, así como poros y cavidades.

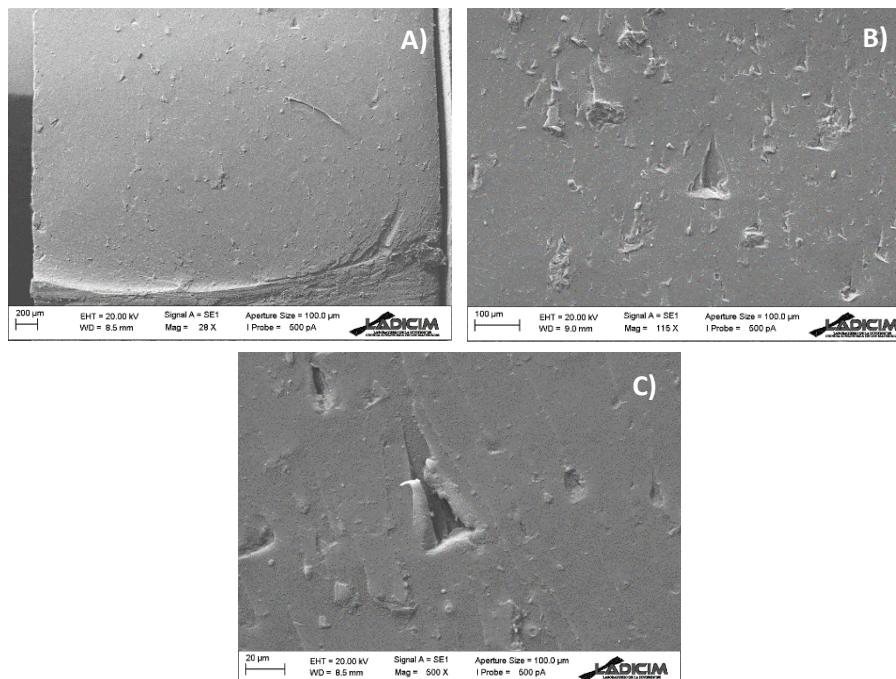


Fig. 5.22 Fractografía de probetas con $\rho = 0$ y proporción de 1 % GO para con diferentes aumentos.

En este sentido podemos ver como la no homogeneidad del compuesto puede haber sido contraproducente, actuando más como defecto que como refuerzo de la matriz base. Esto explicaría que a medida que se aumenta la proporción de GO se disminuyan tanto los valores de tenacidad a fractura del material.

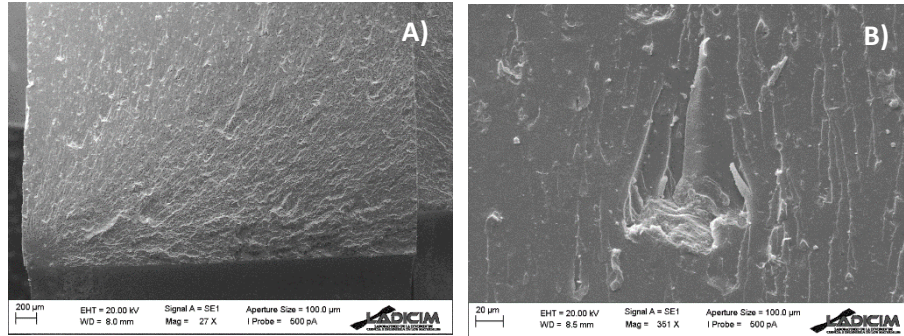


Fig. 5.23 Fractografía de probeta con $\rho = 0,5$ y proporción de 1 % GO.

El análisis microestructural, apoyado por los resultados experimentales, podría resumirse en que podemos apreciar claramente el efecto entalla en todas las composiciones del material, ya que se mejoran los resultados al aumentar el radio de entalla y se refleja en las imágenes del SEM, pero por contra, en mismas condiciones de confinamiento tensional, las concentraciones con menor porcentaje de GO son las que mejores resultados de resistencia a fractura muestran, mostrando un comportamiento más dúctil microestructuralmente.

6 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha tratado de caracterizar el comportamiento en fractura en presencia de defectos tipo entalla de epoxi reforzada con óxido de grafeno. Este estudio se ha apoyado en la Teoría de las Distancias Críticas para resolver las limitaciones que plantea el uso de la Mecánica de la Fractura al analizar el comportamiento a fractura en presencia de entallas.

Se han estudiado muestras puras de resina epoxi, así como resina con contenido en refuerzo del 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 y 1% de GO, para radios de entalla de 0, 0,25, 0,5, 1 y 2 mm, con el objetivo de analizar el grado de influencia de ambos factores en los resultados tenacidad aparente a fractura del material.

A través del trabajo de análisis realizado, podemos extraer las siguientes conclusiones:

- El refuerzo de la matriz de epoxi con óxido de grafeno empeora tanto las propiedades mecánicas a tracción como la tenacidad a fractura del material, salvo el módulo elástico, que mejora ligeramente.
- A mayor cantidad de refuerzo presente en el compuesto, se obtienen unas peores propiedades mecánicas del material.
- Se observa cómo con la adición de óxido de grafeno se produce una clara fragilización del material.
- Todos los resultados obtenidos experimentalmente en los diferentes ensayos concuerdan con lo observado en el estudio microestructural de las superficies de rotura. Una mayor proporción de refuerzo de GO no repercute en cambios en los micromecanismos de fractura.
- Se ha observado como la Teoría de las Distancias Críticas es capaz de producir buenas predicciones del comportamiento a fractura del material entallado una vez se ha calibrado la distancia crítica del material analizado.

Aunque este trabajo no ha obtenido resultados satisfactorios en términos de mejora de las propiedades mecánicas del material, abre la puerta al estudio de las causas que han podido provocarlo y anima a proseguir la búsqueda e investigación de las condiciones y los nanocompuestos idóneos que nos permitan seguir avanzando en el desarrollo de la mecánica de la fractura.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] "T. Anderson-Fracture Mechanics - Fundamentals and Applns.-CRC (2005)".
- [2] "Griffith AA. The phenomena of rapture and flow in solids. Philos Trans R Soc London 1920".
- [3] G. R. Irwin, "Analysis of Stresses and Strains Near the End of a Crack Traversing a Plate," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 24, no. 3, pp. 361–364, Jun. 1957, doi: 10.1115/1.4011547.
- [4] M. L. Williams, "The Bending Stress Distribution at the Base of a Stationary Crack," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 28, no. 1, pp. 78–82, Mar. 1961, doi: 10.1115/1.3640470.
- [5] H. Tada, P. C. Paris, and G. R. Irwin, *The Stress Analysis of Cracks Handbook, Third Edition*. ASME Press, 2000. doi: 10.1115/1.801535.
- [6] Y. Murakami, *Stress Intensity Factors Handbook*. 1987.
- [7] D. P. Rooke and D. J. Cartwright, "Compendium of Stress Intensity Factors," *Her Majesty's Stationary Office, London*. 1976.
- [8] G. I. Barenblatt, "The Mathematical Theory of Equilibrium Cracks in Brittle Fracture," 1962, pp. 55–129. doi: 10.1016/S0065-2156(08)70121-2.
- [9] D. S. Dugdale, "Yielding of steel sheets containing slits," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 8, no. 2, 1960, doi: 10.1016/0022-5096(60)90013-2.
- [10] J. R. Rice, "A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 35, no. 2, pp. 379–386, Jun. 1968, doi: 10.1115/1.3601206.
- [11] E. Smith, "A comparison of Mode I and Mode III results for the elastic stress distribution in the immediate vicinity of a blunt notch," *International Journal of Engineering Science - INT J ENG SCI*, vol. 42, pp. 473–481, Feb. 2004, doi: 10.1016/j.ijengsci.2003.08.007.
- [12] "Bhattacharya, S., Kumar, A.N., 'Rotational Factor Using Bending Moment Approach Under Elasto-plastic Situation in 3PB Notch Geometry', Engineering Fracture Mechanics, 50, pp. 495-505 (1995).".
- [13] "Kujawski, D., 'Estimation of Stress Intensity Factors for Small Cracks at Notches', Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures, 14, pp. 953-965 (1991).".
- [14] "Glinka, G., Newport, A., International Journal of Fatigue, 9, pp. 143-150 (1987).".
- [15] "Usami, S.I., Tanaka, Jono, M., Komai, k., 'Current Research on Fatigue Cracks', The Society of Materials Science, Kyoto, Japan, 119 (1985).".
- [16] "Chen, C.C., Pan, H.I., 'Collection of Papers on Fracture of Metals', Metallurgy Industry Press, Beijing, pp. 197-219 (1978).".
- [17] "Neuber, N., Weiss, V., ASME paper, 62-WA-270 (1962).".

- [18] S. Timoshenko and J. N. Goodier, *Theory of Elasticity*. New York, 1951.
- [19] M. Creager and P. C. Paris, "Elastic field equations for blunt cracks with reference to stress corrosion cracking," *International Journal of Fracture Mechanics*, vol. 3, no. 4, pp. 247–252, 1967, doi: 10.1007/BF00182890.
- [20] G. Pluvinaige, "Fatigue and fracture emanating from notch; the use of the notch stress intensity factor," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 185, no. 2–3, pp. 173–184, Oct. 1998, doi: 10.1016/S0029-5493(98)00183-6.
- [21] L. S. Nui, C. Chehimi, and G. Pluvinaige, "Stress field near a large blunted tip V-notch and application of the concept of the critical notch stress intensity factor (NSIF) to the fracture toughness of very brittle materials," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 49, no. 3, pp. 325–335, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-7944\(94\)90262-3](https://doi.org/10.1016/0013-7944(94)90262-3).
- [22] G. Pluvinaige, Z. Azari, N. Kadi, I. Dlouhý, and V. Kozák, "Effect of ferritic microstructure on local damage zone distance associated with fracture near notch," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 31, pp. 149–156, 1999.
- [23] G. Pluvinaige, "Fatigue and fracture emanating from notch; the use of the notch stress intensity factor," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 185, no. 2, pp. 173–184, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(98\)00183-6](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(98)00183-6).
- [24] Y. W. Bao and Z. Jin, "SIZE EFFECTS AND A MEAnSTRENGTH CRITERION FOR CERAMICS," *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, vol. 16, pp. 829–835, 1993.
- [25] "Pluvinaige G. Fatigue and fracture emanating from notch; the use of the notch stress intensity factor. Nucl Eng Des 1998;185:173–84."
- [26] "Nui LS, Chehimi C, Pluvinaige G. Stress field near a large blunted tip V-notch and application of the concept of the critical notch stress intensity factor (NSIF) to the fracture toughness of very brittle materials. Eng Fract Mech 1994;49:325–35."
- [27] "Berto F, Lazzarin P. Recent developments in brittle and quasi-brittle failure assessment of engineering materials by means of local approaches. Mater Sci Eng R Reports 2014;75:1–48."
- [28] "Carpinteri A. Stress-singularity and generalized fracture toughness at the vertex of re-entrant corners. Eng Fract Mech 1987;26:143–55."
- [29] "Fett T. Failure of brittle materials near stress singularities. Eng Fract Mech 1996;53:511–8."
- [30] "Dunn ML, Suwito W, Cunningham S. Fracture initiation at sharp notches: correlation using critical stress intensities. Int J Solids Struct 1997;34:3873–83."
- [31] "Lazzarin P, Andreazza R. Stress distribution in L-shaped butt joint: welded or bonded. Theor Appl Fract Mech 1989;12:189–93."
- [32] "Livieri P. A new path independent integral applied to notched components under mode I loadings. Int J Fract 2003;123:107–25."
- [33] "Gómez FJ, Elices M. A fracture criterion for sharp V-notched samples. Int J Fract 2003;123:163–75."

- [34] "Sih GC. Strain-energy-density factor applied to mixed mode crack problems. *Int J Fract* 1974;10:305–21."
- [35] J. H. Kim, D. H. Kim, and S. il Moon, "Evaluation of static and dynamic fracture toughness using apparent fracture toughness of notched specimen," *Materials Science and Engineering A*, vol. 387–389, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 381–384, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2004.01.134.
- [36] "Cicero, S.; Madrazo, V.; Carrascal, I.A. Analysis of notch effect in PMMA using the Theory of Critical Distances. *Eng. Fract. Mech.* 2012, 86, 56–72."
- [37] "Taylor, D.; Merlo, M.; Pegley, R.; Cavatorta, M.P. The effect of stress concentrations on the fracture strength of polymethylmethacrylate. *Mater. Sci. Eng. A* 2004, 382, 288–294."
- [38] "Taylor, D. The theory of critical distances applied to the prediction of brittle fracture in metallic materials. *Struct. Durab. Health Monit.* 2005, 1, 145."
- [39] "Madrazo, V.; Cicero, S.; Carrascal, I.A. On the Point Method and the Line Method notch effect predictions in Al7075-T651. *Eng. Fract. Mech.* 2012, 79, 363–379."
- [40] "Ibáñez-Gutiérrez, F.T.; Cicero, S. Fracture assessment of notched short glass fibre reinforced polyamide 6: An approach from failure assessment diagrams and the theory of critical distances. *Compos. Part B Eng.* 2017, 111, 124–133."
- [41] "Cicero, S.; García, T.; Castro, J.; Madrazo, V.; Andrés, D. Analysis of notch effect on the fracture behaviour of granite and limestone: An approach from the Theory of Critical Distances. *Eng. Geol.* 2014, 177, 1–9."
- [42] "Castro, J.; Cicero, S.; Sagaseta, C. A Criterion for Brittle Failure of Rocks Using the Theory of Critical Distances. *Rock Mech. Rock Eng.* 2015, 49, 63–77."
- [43] "Taylor, D. *The Theory of Critical Distances: A New Perspective in Fracture Mechanics*; Elsevier: London, UK, 2007."
- [44] "Gutiérrez, P.; Cicero, S.; Martínez, B.; Álvarez, J.A. A Theory of Critical Distances based methodology for the analysis of environmentally assisted cracking in steels. *Eng. Fract. Mech.* 2019, 214, 134–148."
- [45] "Gallo, P.; Yan, Y.; Sumigawa, T.; Kitamura, T. Fracture Behavior of Nanoscale Notched Silicon Beams Investigated by the Theory of Critical Distances. *Adv. Theory Simul.* 2017, 1, 1700006."
- [46] "Gallo, P.; Sapora, A. Brittle Failure of Nanoscale Notched Silicon Cantilevers: A Finite Fracture Mechanics Approach. *Appl. Sci.* 2020, 10, 1640."
- [47] D. Taylor, *The theory of critical distances A New Perspective in Fracture Mechanics*, vol. 53, no. 9. 2016.
- [48] H. Neuber, "Theorie der technischen Formzahl," *Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens*, vol. 7, no. 6, pp. 271–274, Nov. 1936, doi: 10.1007/BF02584908.
- [49] R. E. Peterson, "Methods of correlating data from fatigue test of stress concentration specimens," *Stephen Timoshenko Anniversary Volume*, New York, 1938.

- [50] Neuber H., "Theory of notch stresses: principles for exact calculation of strength with reference to structural form and material.," *Springer Verlag*, Berlin, Germany, 1958.
- [51] R.E. Peterson, "Notch sensitivity, Metal Fatigue.," 1959.
- [52] M. Creager and P. C. Paris, "Elastic field equations for blunt cracks with reference to stress corrosion cracking," *International Journal of Fracture Mechanics*, vol. 3, no. 4, pp. 247–252, 1967, doi: 10.1007/BF00182890.
- [53] P. Schlack and B.-T. Germany, "UNITED STATES PATENT OFFICE MANUFACTURE OF AMINES OF HIGH MOLECULAR WEIGHT, WICH ARE RICH ON NITROGEN," Nov. 1938.
- [54] L. S. Penn and T. T. Chiao, "Epoxy Resins," in *Handbook of Composites*, Boston, MA: Springer US, 1982, pp. 57–88. doi: 10.1007/978-1-4615-7139-1_5.
- [55] L. Fariás *et al.*, "Grafeno, el material del futuro Síntesis y propiedades," *CienciAcierta*, vol. 50, 2017.
- [56] X. Colom, J. Cañavate, M. J. Lis, G. Sanjuan, and I. Gil, "Análisis estructural de Óxidos de Grafeno (GO) y Óxidos de Grafeno reducidos (rGO)," *Afinidad*, vol. 77, no. 591, Dec. 2020, [Online]. Available: <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/377162>
- [57] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, and N. Koratkar, "Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content.," *ACS nano*, vol. 3, no. 12, pp. 3884–3890, Dec. 2009, [Online]. Available: https://neuro.unboundmedicine.com/medline/citation/19957928/Enhanced_mechanical_properties_of_nanocomposites_at_low_graphene_content_
- [58] M. A. Rafiee *et al.*, "Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites," *Small*, vol. 6, no. 2, pp. 179–183, Jan. 2010, doi: 10.1002/smll.200901480.
- [59] D. R. Bortz, E. G. Heras, and I. Martin-Gullon, "Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites," *Macromolecules*, vol. 45, no. 1, pp. 238–245, 2012, doi: 10.1021/ma201563k.
- [60] R. K. Prusty, D. K. Rathore, S. Sahoo, V. Parida, and B. C. Ray, "Mechanical behaviour of graphene oxide embedded epoxy nanocomposite at sub- and above- zero temperature environments," *Composites Communications*, vol. 3, pp. 47–50, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.coco.2017.02.003.
- [61] S. I. Abdullah and M. N. M. Ansari, "Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites," *HBRC Journal*, vol. 11, no. 2, pp. 151–156, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.hbrj.2014.06.001.
- [62] X. Wang, J. Jin, and M. Song, "An investigation of the mechanism of graphene toughening epoxy," *Carbon*, vol. 65, pp. 324–333, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.032>.
- [63] "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics 1", doi: 10.1520/D0638-14.
- [64] "International A. ASTM D5045-14, Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2014."

- [65] "International A. ASTM D6068-10, Standard Test Method for Determining J-R Curves of Plastic Materials. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2018."
- [66] Z. Shi *et al.*, "Influence of microstructural features on thermal expansion coefficient in graphene/epoxy composites," *Heliyon*, vol. 2, no. 3, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.heliyon.2016.e00094.
- [67] V. Madrazo Acebes and Virginia, "Análisis, desarrollo y aplicación de la Teoría de las Distancias Críticas en la evaluación en rotura de componentes estructurales," Mar. 2013, Accessed: Feb. 01, 2022. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10902/1996>
- [68] J. L. Arana and J. J. González, *Mecánica De Fractura*, vol. 190, no. 1–2. 2002.
- [69] G. Pluvinaige, Z. Azari, N. Kadi, I. Dlouhý, and V. Kozák, "Effect of ferritic microstructure on local damage zone distance associated with fracture near notch," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 31, no. 2, pp. 149–156, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-8442\(99\)00009-9](https://doi.org/10.1016/S0167-8442(99)00009-9).
- [70] Universidad de Alicante, "Producción de grafeno," <https://web.ua.es/es/reman/investigacion/nanocomposites-y-grafeno/produccion-de-grafeno.html>.
- [71] M. Sánchez and S. Cicero, "Multi-wall carbon nanotubes do not necessarily improve the fracture behaviour of the epoxy matrix," *Procedia Structural Integrity*, vol. 33, pp. 107–114, 2021, doi: 10.1016/j.prostr.2021.10.015.
- [72] "ASTM D6068-10(2018) Standard Test Method for Determining J-R Curves of Plastic Materials." ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2018.