



GRADO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE GRADO

OPTIMIZACIÓN DE LA CANTIDAD DE GRAFENO UTILIZADO COMO AGENTE DE REFUERZO PARA LA MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE CEMENTOS ÓSEOS ACRÍLICOS.

Autor: Íñigo Sagaz Spottorno

Director: Eva Paz Jiménez

Co-Director: María Yolanda Ballesteros Iglesias

Madrid

Junio de 2019

AUTORIZACIÓN PARA LA DIGITALIZACIÓN, DEPÓSITO Y DIVULGACIÓN EN RED DE PROYECTOS FIN DE GRADO, FIN DE MÁSTER, TESIS O MEMORIAS DE BACHILLERATO

1º. Declaración de la autoría y acreditación de la misma.

El autor D. Enigo Sager Spottorno

DECLARA ser el titular de los derechos de propiedad intelectual de la obra:

~~que está es una obra original, y que ostenta la condición de autor en el sentido que otorga la Ley de Propiedad Intelectual.~~
"Optimización de la cantidad de grafeno utilizado como ag. de refuerzo para el uso de las propiedades mecánicas de los composites acrílicos"

2º. Objeto y fines de la cesión.

Con el fin de dar la máxima difusión a la obra citada a través del Repositorio institucional de la Universidad, el autor CEDE a la Universidad Pontificia Comillas, de forma gratuita y no exclusiva, por el máximo plazo legal y con ámbito universal, los derechos de digitalización, de archivo, de reproducción, de distribución y de comunicación pública, incluido el derecho de puesta a disposición electrónica, tal y como se describen en la Ley de Propiedad Intelectual. El derecho de transformación se cede a los únicos efectos de lo dispuesto en la letra a) del apartado siguiente.

3º. Condiciones de la cesión y acceso

Sin perjuicio de la titularidad de la obra, que sigue correspondiendo a su autor, la cesión de derechos contemplada en esta licencia habilita para:

- Transformarla con el fin de adaptarla a cualquier tecnología que permita incorporarla a internet y hacerla accesible; incorporar metadatos para realizar el registro de la obra e incorporar "marcas de agua" o cualquier otro sistema de seguridad o de protección.
- Reproducirla en un soporte digital para su incorporación a una base de datos electrónica, incluyendo el derecho de reproducir y almacenar la obra en servidores, a los efectos de garantizar su seguridad, conservación y preservar el formato.
- Comunicarla, por defecto, a través de un archivo institucional abierto, accesible de modo libre y gratuito a través de internet.
- Cualquier otra forma de acceso (restringido, embargado, cerrado) deberá solicitarse expresamente y obedecer a causas justificadas.
- Asignar por defecto a estos trabajos una licencia Creative Commons.
- Asignar por defecto a estos trabajos un HANDLE (URL *persistente*).

4º. Derechos del autor.

El autor, en tanto que titular de una obra tiene derecho a:

- Que la Universidad identifique claramente su nombre como autor de la misma
- Comunicar y dar publicidad a la obra en la versión que ceda y en otras posteriores a través de cualquier medio.
- Solicitar la retirada de la obra del repositorio por causa justificada.
- Recibir notificación fehaciente de cualquier reclamación que puedan formular terceras personas en relación con la obra y, en particular, de reclamaciones relativas a los derechos de propiedad intelectual sobre ella.

5º. Deberes del autor.

El autor se compromete a:

- Garantizar que el compromiso que adquiere mediante el presente escrito no infringe ningún derecho de terceros, ya sean de propiedad industrial, intelectual o cualquier otro.
- Garantizar que el contenido de las obras no atenta contra los derechos al honor, a la intimidad y a la imagen de terceros.
- Asumir toda reclamación o responsabilidad, incluyendo las indemnizaciones por daños, que pudieran ejercitarse contra la Universidad por terceros que vieran infringidos sus derechos e

intereses a causa de la cesión.

- d) Asumir la responsabilidad en el caso de que las instituciones fueran condenadas por infracción de derechos derivada de las obras objeto de la cesión.

6°. Fines y funcionamiento del Repositorio Institucional.

La obra se pondrá a disposición de los usuarios para que hagan de ella un uso justo y respetuoso con los derechos del autor, según lo permitido por la legislación aplicable, y con fines de estudio, investigación, o cualquier otro fin lícito. Con dicha finalidad, la Universidad asume los siguientes deberes y se reserva las siguientes facultades:

- La Universidad informará a los usuarios del archivo sobre los usos permitidos, y no garantiza ni asume responsabilidad alguna por otras formas en que los usuarios hagan un uso posterior de las obras no conforme con la legislación vigente. El uso posterior, más allá de la copia privada, requerirá que se cite la fuente y se reconozca la autoría, que no se obtenga beneficio comercial, y que no se realicen obras derivadas.
- La Universidad no revisará el contenido de las obras, que en todo caso permanecerá bajo la responsabilidad exclusiva del autor y no estará obligada a ejercitar acciones legales en nombre del autor en el supuesto de infracciones a derechos de propiedad intelectual derivados del depósito y archivo de las obras. El autor renuncia a cualquier reclamación frente a la Universidad por las formas no ajustadas a la legislación vigente en que los usuarios hagan uso de las obras.
- La Universidad adoptará las medidas necesarias para la preservación de la obra en un futuro.
- La Universidad se reserva la facultad de retirar la obra, previa notificación al autor, en supuestos suficientemente justificados, o en caso de reclamaciones de terceros.

Madrid, a 25 de Junio de 2019

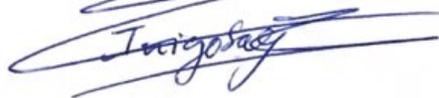
ACEPTA

Fdo. 

Motivos para solicitar el acceso restringido, cerrado o embargado del trabajo en el Repositorio Institucional:

Declaro, bajo mi responsabilidad, que el Proyecto presentado con el título:
"Optimización de la cantidad de grafeno utilizado cómo agente de refuerzo para
la mejora de las propiedades mecánicas de cementos óseos acrílicos"
en la ETS de Ingeniería - ICAI de la Universidad Pontificia Comillas en el
curso académico 2018/2019 es de mi autoría, original e inédito y
no ha sido presentado con anterioridad a otros efectos. El Proyecto no es
plagio de otro, ni total ni parcialmente y la información que ha sido tomada
de otros documentos está debidamente referenciada.

Fdo.: Íñigo Sagaz Spottorno Fecha: 25/06/2019



Autorizada la entrega del proyecto

EL DIRECTOR DEL PROYECTO

Fdo.: Eva Paz Jiménez Fecha: 25/06/2019





GRADO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE GRADO

OPTIMIZACIÓN DE LA CANTIDAD DE GRAFENO UTILIZADO COMO AGENTE DE REFUERZO PARA LA MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE CEMENTOS ÓSEOS ACRÍLICOS.

Autor: Íñigo Sagaz Spottorno

Director: Eva Paz Jiménez

Co-Director: María Yolanda Ballesteros Iglesias

Madrid

Junio de 2019

OPTIMIZACIÓN DE LA CANTIDAD DE GRAFENO UTILIZADO COMO AGENTE DE REFUERZO PARA LA MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE CEMENTOS ÓSEOS ACRÍLICOS.

Autor: Sagaz Spottorno, Íñigo

Director: Paz Jiménez, Eva

Entidad colaboradora: ICAI – Universidad Pontificia Comillas

RESUMEN DEL PROYECTO

INTRODUCCIÓN

El estudio del grafeno es uno de los temas más sonados dentro del campo de la investigación de la ciencia de materiales. Esto se debe a que desde 2004, un gran número de estudios ha ido descubriendo una gran cantidad de propiedades que hacen a este nanomaterial único.

De esta forma, se comenzó a utilizar junto con otros nano materiales como agente de refuerzo de matrices poliméricas, desarrollando así el campo de los nanocomposites, o materiales compuestos reforzados con nano partículas. Pronto se comenzó a ver que el grafeno mejoraba las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas a las que se añadía, dentro de las cuales estaba la matriz de polimetilmetacrilato, componente básico de los cementos óseos. Por ello, se comenzó a contemplar la posibilidad de aplicar este agente de refuerzo a prótesis con el objetivo de conseguir que estas fueran más duraderas y que resistiesen mejor todos los esfuerzos externos a los que pudiesen verse sometidas.

En el presente proyecto, se va a evaluar el efecto que la adición de pequeñas cargas de grafeno a un cemento óseo tiene sobre las propiedades a fatiga y a fractura de este.

GRAFENO

El grafeno es un nanomaterial proveniente del grafito que consiste en láminas bidimensionales de un átomo de espesor de carbono sp^2 estructurado en forma de panal de abeja y lo suficientemente aislado de su medio natural como para considerarse libre.

En un principio, se pensaba que el aislar un material de una única capa de átomos de espesor no era termodinámicamente estable y que no era posible su obtención. Sin embargo, se ha demostrado que no es el caso y durante los últimos años se han ido perfeccionando distintas técnicas para su obtención.

Se ha comprobado que el grafeno de una capa es el material más resistente que se ha medido. Presenta un módulo de Young de 1 TPa y una resistencia de 130 GPa, lo que hace que sea un buen aditivo de refuerzo para el desarrollo de materiales compuestos con una consiguiente mejora de las propiedades mecánicas.

MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS: FATIGA Y FRACTURA

En los composites más duros, como los que tienen una matriz de epoxi, o los cementos óseos, de matriz de polimetacrilato de metilo, existe un problema de una baja resistencia a fractura, debido a la estructura que presentan.

De esta forma, con la adición de nanopartículas de grafeno se pretende conseguir un refuerzo en la estructura del material para evitar la propagación de grietas, y con ello, hacer que el composite sea más duradero pudiendo así ampliar las aplicaciones de este o para poder prolongar su uso en el tiempo.

Así se pretenden mejorar las propiedades mecánicas de fatiga y de fractura, haciendo posible que aguante mejor estos esfuerzos.

Sin embargo, la cantidad que hay que añadir de grafeno no está optimizada y tampoco el tipo de grafeno que se usa. Esto se debe a que, en algunos casos, al añadir un exceso de nano partículas estas tienden a organizarse y aglomerarse de forma que resulta en el efecto contrario, haciendo el material significativamente más frágil.

FUNCIONALIZACIÓN DEL GRAFENO, DISPERSIÓN

Los materiales compuestos tradicionales normalmente presentan un gran porcentaje de material de refuerzo, entorno al 60% en volumen en relación con la matriz. En cambio, en los nano composites, el porcentaje de fibras o partículas no suele superar el 2% en volumen, sin embargo, estas cantidades, existiendo una buena dispersión de las partículas, son suficientes para alterar el comportamiento de la matriz polimérica.

El problema de fragilidad se produce, cuando existe una concentración elevada de partículas de grafeno, ya que estas, tienen tendencia a organizarse permaneciendo juntas formando aglomerados en vez de dispersarse por toda la matriz polimérica. De esta forma, como el enlace entre la matriz y el grafeno es mucho más fuerte que la unión entre las láminas de grafeno (que ya no tienen el enlace covalente propio del grafito, sino que están unidas por fuerzas de Van der Waals, un enlace mucho más débil) hacen el material compuesto notablemente menos resistente.

Por tanto, las grietas producidas por la fatiga o la fractura, en vez de ser contenidas por las nanopartículas y frenadas por las mismas, se producen justamente por las zonas en las que se ha agrupado el grafeno, propagándose con mayor facilidad y haciendo que la resistencia del material a estos esfuerzos sea mucho menor. De forma que conseguir una buena dispersión de las nanopartículas es fundamental para poder conseguir un buen efecto de refuerzo.

De esta manera, se recurre a la funcionalización del grafeno para mejorar la interacción entre las partículas de este y la matriz polimérica. Así, se pretende conseguir que las nanopartículas se dispersen correctamente por toda la matriz, alcanzando el objetivo de hacer más resistente el material compuesto.

En el caso de los cementos óseos, cuya matriz consiste en una solución polimérica de metil metacrilato (PMMA), la dispersión se puede conseguir sonicando láminas de numerosas capas de grafeno de forma que se rompan los enlaces secundarios entre estas láminas, consiguiendo partículas más pequeñas para distribuir dentro de la matriz.

Por otro lado, el grafeno se puede funcionalizar modificándolo químicamente, anclando grupos funcionales en su superficie que favorezcan su interacción con la matriz. De esta forma, cuando este grafeno interactúa con una matriz polimérica con carácter polar, como es el PMMA, se consigue una buena dispersión de este y se crean enlaces más fuertes entre la matriz y el grafeno, produciéndose una mejora visible de las propiedades del material.

CEMENTOS ÓSEOS

Los cementos óseos, o cementos de polimetilmetacrilato, son uno de los biomateriales más importantes en el campo de la ortopedia. Tienen un uso muy extendido en la fijación de prótesis al tejido óseo. De esta manera, con ellos, se consigue una gran estabilidad y duración de estas. Esto se debe a la similitud de sus propiedades mecánicas con las de los huesos, como una gran rigidez, un buen comportamiento a compresión.

Los cementos están compuestos de una parte líquida y una sólida. La parte líquida consta de un monómero, metilmetacrilato (MMA) y un iniciador, que generalmente es N,N-dimetil-p-toluidina (DmpT). Por otro lado, la parte sólida, tal y como se va a fabricar está compuesta por Colacryl, un polímero en polvo y sulfato de Bario, que reduce la rigidez del cemento.

Sin embargo, en algunos casos, las uniones hechas con cemento óseo pueden romper debido a la formación de grietas o al estar sometidos a esfuerzos variables que se prolongan en el tiempo. Por tanto, la adición de grafeno podría mejorar estas propiedades mecánicas haciendo las prótesis más duraderas y resistentes.

PREPARACIÓN

Para preparar los cementos en el laboratorio, se utilizarán los materiales mencionados anteriormente.

Primero, se prepara la mezcla sólida de Colacryl B866 y sulfato de Bario tamizado, a continuación, se mezcla el grafeno con el MMA en fase líquida. Para producir una dispersión óptima del grafeno, se sonica la mezcla líquida y se eliminan las burbujas.

Una vez terminado este proceso, se añade el activador a la mezcla líquida (DmpT) y se juntan ambas partes en un mezclador a vacío (para evitar la formación de burbujas de aire durante la polimerización) donde se agita la mezcla durante un minuto para completar la reacción.

Después la mezcla se vierte en un molde prensado donde se dejará solidificando como mínimo 24 horas.

De esta manera se fabrican dos tipos de probetas, unas de hueso de perro, para los ensayos de fatiga y otras de sección rectangular, para los de fractura.

Así, se realizarán distintos lotes de probetas:

- De control, sin grafeno añadido.
- Con distintas cantidades de grafeno sin funcionalizar. (0,1%, 0,05% y 0,025% en peso)
- Con grafeno funcionalizado GO con las mismas cantidades

Estas probetas, una vez desmoldadas, es necesario rectificarlas y lijarlas antes de realizar los ensayos.

En el caso de los ensayos de fractura, es necesario además mecanizar las probetas para fabricar en ellas una entalla en forma de ranura conforme la norma ASTM D 5045.

ENSAYOS

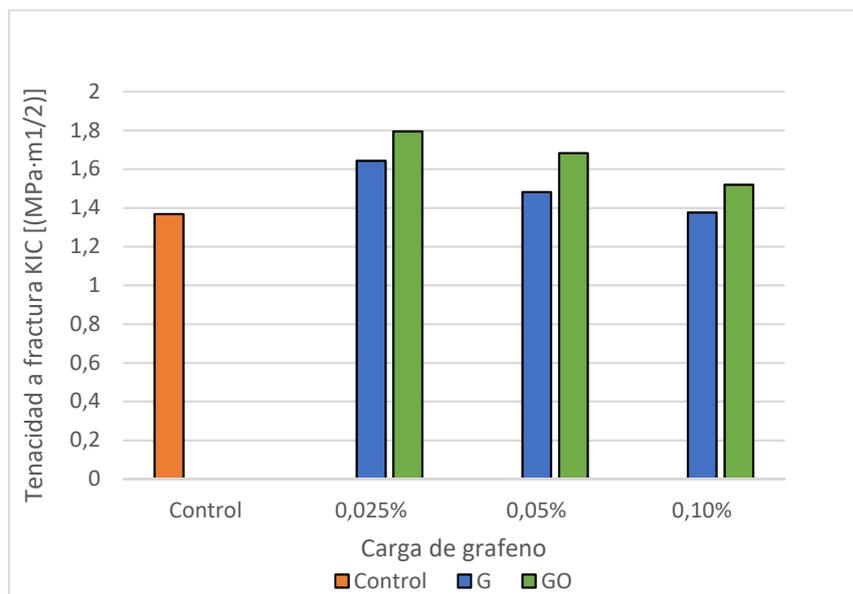
Para determinar la tenacidad a fractura (K_{IC}) de las distintas probetas se ha utilizado un ensayo estándar de resistencia a fractura y liberación de energía a tres puntos para materiales plásticos ASTM D 5045-99. Así este ensayo se ha realizado en la máquina de ensayo de materiales Lloyds (Lloyds Instrument Ltd., UK) operando a un régimen de 0,3 mm/min.

Para estudiar las propiedades de fatiga de los cementos se ha utilizado la norma ASTM F 2118-03. Las dimensiones fueron acordes con la norma de ensayos para plásticos ISO 527-2. Para la realización de los ensayos se utilizó la máquina ElectroPuls E3000 (Instron, Norwood, Massachusetts, USA) a temperatura y presión ambiente.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

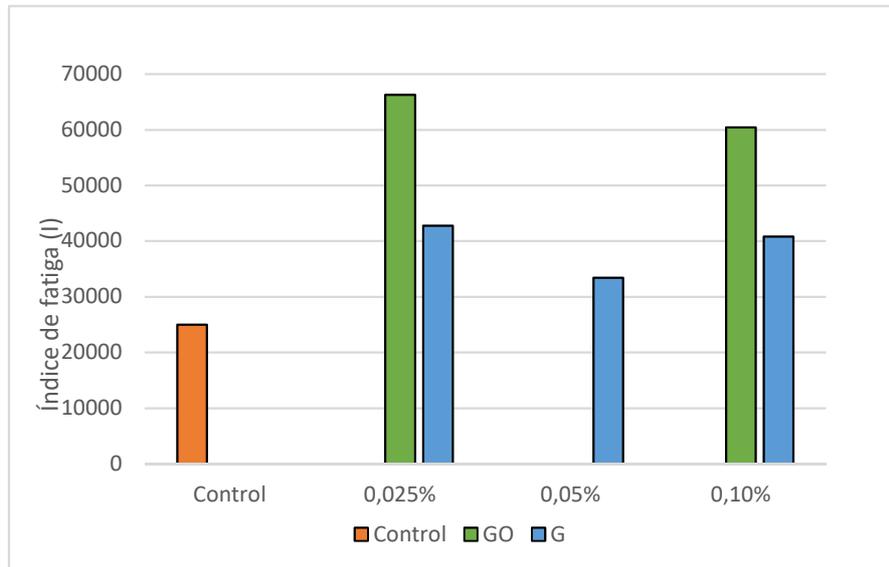
Para analizar los resultados obtenidos, se utilizó, en el caso de los ensayos de fractura, un análisis de la varianza para determinar el nivel de significación de la diferencia de medias entre los valores de tenacidad a fractura (K_{IC}).

Así, se obtuvieron los siguientes resultados:



De esta manera se pudo observar que, satisfactoriamente, para todos los cementos reforzados con grafeno, la tenacidad a fractura aumentaba en cierta medida, haciéndolos más resistentes. Por otro lado, esta mejora era mayor cuanto más pequeña era la carga de agente de refuerzo y también era superior en los cementos con grafeno funcionalizado GO, respecto al grafeno convencional G.

Para el análisis de los resultados de fatiga se realizó un estudio estadístico un poco más complejo hallando un parámetro llamado Índice de fatiga (I) que engloba varias propiedades de la fatiga como el número de ciclos hasta el fallo y la capacidad de predicción de la rotura, calculada con un parámetro llamado pendiente o forma de Weibull.



Así, teniendo en cuenta este parámetro podemos observar que se cumple una tendencia similar a la anterior. Cabe destacar que los ensayos realizados con una carga de 0,05% de GO, contenían múltiples fallos de fabricación y por tanto no se incluyen en el análisis ya que nos son representativos.

Sin embargo, se puede apreciar que otra vez, hay una mejora respecto al cemento blanco y que esta mejora es tanto mayor como la cantidad de grafeno es más pequeña. Además, vuelve a ocurrir que la diferencia es aún mayor cuando se utiliza el refuerzo de grafeno funcionalizado químicamente.

CONCLUSIONES

A la vista de los resultados se puede afirmar que, para ambas propiedades mecánicas, se consigue una mejora respecto al cemento sin grafeno independientemente del tipo de grafeno utilizado y de la cantidad.

Sin embargo, esta mejora va siendo cada vez mayor cuanto más se reduce la cantidad de grafeno. Esto se puede relacionar con el nivel de dispersión dentro de la matriz polimérica ya que como se ha mencionado anteriormente, el grafeno tiende a aglomerarse, de esta manera, cuanto menos cantidad haya, más probabilidades hay de que este no se compacte, formando los aglomerados que favorecen la aparición de grietas.

Por otro lado, también aumenta el porcentaje de mejora respecto al grafeno convencional cuando se utiliza el funcionalizado GO. Esto también se vuelve a relacionar con la dispersión del agente de refuerzo. Esto es debido a que, dentro de la matriz, los grupos polares interactúan entre ellos, consiguiendo otra vez que el agente de refuerzo se distribuya más homogéneamente por todo el polímero.

Por ello, para concluir, queda claro que la dispersión del agente de refuerzo es un elemento de vital importancia a la hora de la fabricación de los cementos óseos reforzados con grafeno ya afecta directamente a las propiedades mecánicas de este. Así, esta dispersión se puede conseguir con: tiempos de sonicación elevados, cantidades pequeñas de nano refuerzo y la funcionalización de este para una mejor interacción con el polímero.

OPTIMIZATION OF THE AMOUNT OF GRAPHENE USED AS A REINFORCEMENT AGENT FOR THE IMPROVEMENT OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF BONE CEMENTS.

Author: Sagaz Spottorno, Ínigo

Director: Paz Jiménez, Eva

Collaborating entity: ICAI - Universidad Pontificia Comillas

PROJECT SUMMARY

INTRODUCTION

The study of graphene is one of the most well-known topics within the field of material sci-fi. This is because since 2004, a large number of studies have been discovering a lot of properties that make this nanomaterial unique.

In this way, it began to be used together with other nanomaterials as a reinforcement agent of polymeric matrixes, thus developing the field of nanocomposites, or composite materials reinforced with nanoparticles. It was not long since it was discovered that graphene improved the mechanical properties of the polymeric matrixes where it was added, within which was the matrix of polymethylmethacrylate, a basic component of bone cements. For this reason, consideration began to be given to applying this reinforcing agent to prostheses in order to make these more durable and to better withstand all external efforts to which they may be subjected.

In this project, we will evaluate the effect that the addition of small loads of graphene to a bone cement has on its fatigue and fracture properties.

GRAPHENE

Graphene is a nanomaterial obtained from graphite consisting of two-dimensional sheets of a carbon-thick atom sp^2 structured in the form of a honeycomb and sufficiently isolated from its natural environment to be considered free.

Initially, it was thought that isolating a material of a single layer of atoms thick was not thermodynamically stable and that it was not possible to obtain it. However, it has been shown that this is not the case and in recent years different techniques have been refined to obtain it.

Graphene of one layer has been proven to be the toughest material ever measured. It features a 1 TPa Young module and a 130 GPa resistance, which makes it a good reinforcing additive for the development of composite materials with a consequent improvement of mechanical properties.

IMPROVEMENT OF MECHANICAL PROPERTIES: FATIGUE AND FRACTURE

In harder composites, such as those with an epoxy matrix, or bone cements, with a methyl polymethacrylate matrix, there is a problem of low fracture resistance, due to the structure they present.

In this way, the addition of graphene nanoparticles is intended to achieve a reinforcement in the structure of the material to prevent the spread of cracks, and therefore make the composite more durable with a consequent expansion of the applications or to be able to prolong its use over time.

This is intended to improve the mechanical properties of fatigue and fracture, making it possible to better withstand these efforts.

However, the amount to be added of graphene is not yet optimized and neither is the type of graphene used. This is because, in some cases, by adding an excess of nanoparticles these tend to be organized in a crowded way which results in the opposite effect, making the material significantly more fragile.

GRAPHENE FUNCTIONALIZATION, DISPERSION

Traditional composite materials usually have a large percentage of reinforcement material, around 60% of the total volume of the matrix. On the other hand, in nanocomposites, the percentage of fibers or particles usually does not exceed 2% in volume, however, these amounts, with a good dispersion of particles, are sufficient to alter the behavior of the polymer matrix.

However, the problem of fragility occurs when there is a high concentration of graphene particles, since graphene particles, they tend to organize by remaining together forming agglomerates instead of dispersing throughout the polymer matrix. Therefore, because the link between the matrix and graphene is much stronger than the union between the graphene sheets (which no longer have the covalent link of graphite, but are joined by forces of Van der Waals, a much weaker link) make the material remarkably less resistant.

Therefore, cracks caused by fatigue or fracture, instead of being contained by nanoparticles and being slowed down by them, occur precisely in the areas in which graphene has been grouped, spreading more easily and making the resistance material to these efforts is much smaller. Therefore, getting a good dispersion of the nanoparticles is essential to be able to achieve a good reinforcement effect.

In this way, the functionalization of graphene is used to improve the interaction between the graphene particles and the polymer matrix. Thus, it is intended to ensure that the nanoparticles disperse correctly throughout the matrix, achieving the goal of making the composite material more resistant.

In the case of bone cements, whose matrix consists of a polymeric methyl methacrylate solution (PMMA), dispersion can be achieved by sonicating sheets of numerous layers of graphene so that the secondary bonds between these sheets are broken, getting smaller particles to distribute within the matrix.

On the other hand, graphene can be functionalized by modifying it chemically anchoring functional groups on its surface that favor its interaction with the matrix. Thus, when this graphene interacts with a polymer matrix with a polar character, such as PMMA, a good dispersion of this is achieved and stronger bonds are created between the matrix and graphene, resulting in a visible improvement of the material properties.

BONE CEMENTS

Bone cements, or polymethylmethacrylate cements, are one of the most important biomaterials in the field of orthopedics. They have a very wide use in attaching prostheses to bone tissue. In this way, with them, great stability and duration of these prostheses is achieved. This is due to the similarity of its mechanical properties with those of bones, such as high rigidity and good compression behavior.

The cements are composed of a liquid part and a solid part. The liquid part consists of a monomer, methylmethacrylate (MMA) and an initiator, which is usually N,N-dimethyl-p-toluidine (DmpT). On the other hand, the solid part, as it is to be manufactured is composed of Colacryl B886, a polymer powder and barium sulfate, which reduces the rigidity of the cement.

However, in some cases, joints made of bone cement may break due to cracking or subjected to varying stresses that extend over time. Therefore, the addition of graphene could improve these mechanical properties by making the prostheses more durable and resistant.

PREPARATION

The above-mentioned materials shall be used to prepare the cements in the laboratory.

First, the solid mixture of Colacryl B866 and sieved barium sulfate is prepared, then the graphene is mixed with the MMA in liquid phase. To produce optimal graphene dispersion, the liquid mixture is sonicated, and then the bubbles are removed.

Once this process is finished, the activator is added to the liquid mixture (DmpT) and both parts are put together in a vacuum mixer (to prevent the formation of air bubbles during polymerization) where the mixture is shaken for one minute to complete the reaction.

The mixture is then poured into a pressed mold where it will be left solidifying for at least 24 hours.

In this way, two types of specimens are manufactured, some of dog bone shape, for fatigue tests and others of rectangular section, for fracture tests.

Thus, different batches of specimens will be made:

- Control, no graphene added.
- With different amounts of unfunctionalized graphene. (0.1%, 0.05% and 0.025% in weight)
- With GO functionalized graphene with the same amounts

These specimens, once demolded, need to be rectified and sanded before testing.

In the case of fracture tests, it is also necessary to machine the specimens in order to manufacture a groove-shaped notch in them in accordance with ASTM D 5045.

TESTS

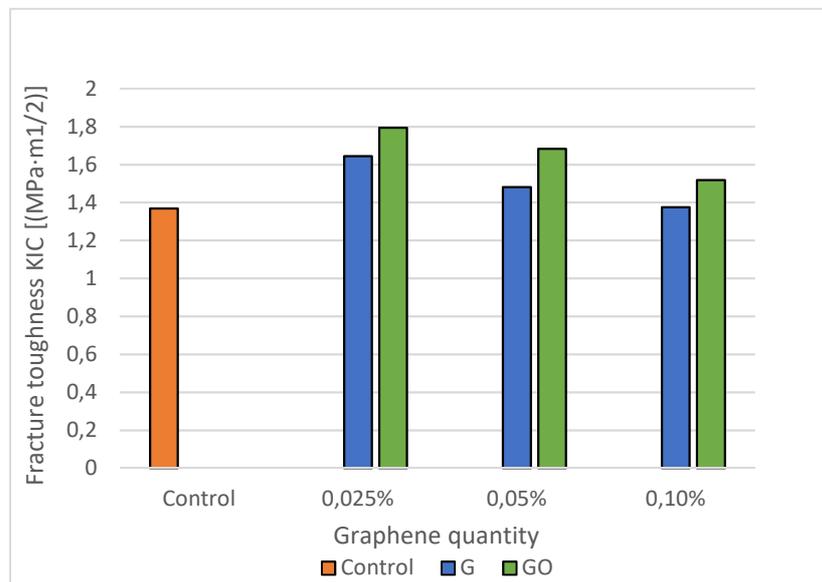
A standard three-point fracture for resistance and energy release test following the ASTM D 5045-99 plastic materials standard has been used to determine the fracture tenacity (K_{IC}) of the various specimens. This test has been carried out on the Lloyds materials testing machine (Lloyds Instrument Ltd., UK) operating at a rate of 0.3 mm/min.

The standard ASTM F 2118-03 has been used to study the fatigue properties of cements. The dimensions were in line with the ISO 527-2 plastic shears standard. The ElectroPuls E3000 machine (Instron, Norwood, Massachusetts, USA) was used at room temperature and pressure for testing.

ANALYSIS OF RESULTS

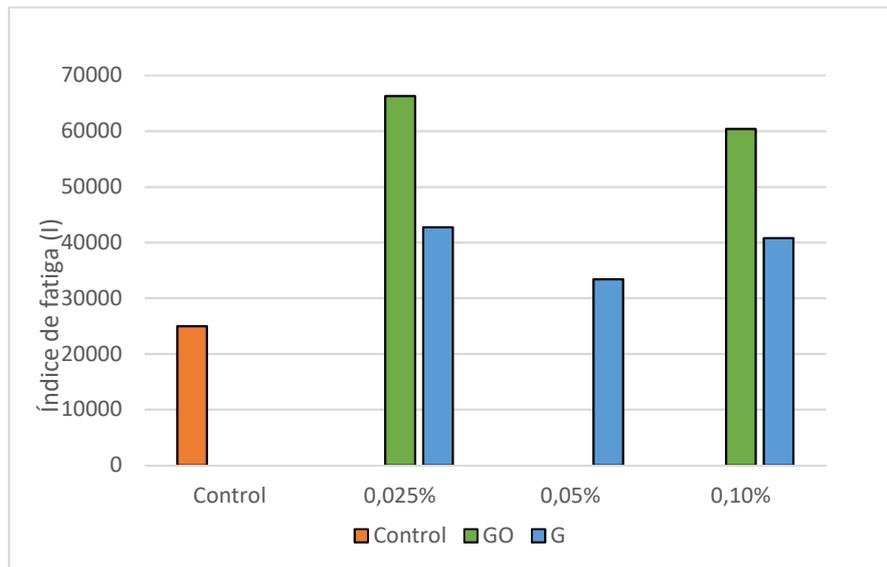
To analyze the results obtained, an analysis of the variance was used in the case of fracture tests to determine the significance level of the mean difference between the fracture tenacity (K_{IC}) values.

Thus, the following results were obtained:



In this way it was observed that, satisfactorily, for all cements reinforced with graphene, the tenacity to fracture increased to some extent, making them more resistant. On the other hand, this improvement was greater with smaller reinforcement agent loads. Also, this improvement was superior in cements with GO functionalized graphene, compared to conventional G graphene.

For the analysis of fatigue results, a slightly more complex statistical study was conducted by finding a parameter called Fatigue Index (I) that englobes several fatigue properties such as the number of cycles to failure and the predictability of the fatigue life which is calculated with a parameter called slope or Weibull shape.



Thus, considering this parameter, we can observe that there is trend similar to the previous one. It should be noted that the tests carried out with a load of 0.05% GO contained multiple manufacturing failures and therefore they will be withdrawn from this analysis as they cannot be considered representative.

However, it can be seen that, yet again, there is an improvement over control cement and that this improvement is as much greater as the amount of graphene is smaller. In addition, it happens again that the difference is even greater when reinforcement of chemically functionalized graphene is used.

CONCLUSIONS

In view of the results, it can be said that, for both mechanical properties, an improvement is achieved over cement without graphene regardless of the type of graphene and the quantity.

However, this improvement is increases as the amount of graphene is reduced. This can be related to the level of dispersion within the polymer matrix since, as mentioned above, graphene tends to agglomerate, thus, the less amount there is, the more likely it is not to be compacted, and not causing the agglomerates that favor the appearance of cracks.

On the other hand, it also increases the percentage of improvement compared to conventional graphene when the functionalized GO is used. This is also related to the dispersion of the reinforcing agent. This is because, within the matrix, the polar groups interact with each other, again getting the reinforcing agent to be more evenly distributed throughout the polymer.

It is therefore clear that the dispersion of the reinforcing agent is an element of vital importance when manufacturing graphene-reinforced bone cements as it directly affects the mechanical properties of the cements.

Therefore, to conclude, this dispersion can be achieved with high sonication times, small amounts of nanoreinforcement materials and the functionalization of this groups for a better interaction with the polymer.



COMILLAS
UNIVERSIDAD PONTIFICIA

ICAI

GRADO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE GRADO

MEMORIA

Índice de contenidos

Capítulo 1: Introducción	9
1.1 Planteamiento del problema.....	9
GRAFENO	10
MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS: FATIGA Y FRACTURA.....	12
FUNCIONALIZACIÓN DEL GRAFENO, DISPERSIÓN	13
CEMENTOS ÓSEOS.....	15
1.2 Motivación y objetivos	16
Capítulo 2: Material y método experimental.	17
2.1 Introducción.....	17
2.2 Materiales.....	17
CEMENTOS ÓSEOS.....	17
GRAFENO	18
FUNCIONALIZACIÓN DEL GRAFENO	19
2.3 Preparación	20
FASE EN POLVO.....	20
FASE LÍQUIDA.....	20
MEZCLADO DE CEMENTOS	21
PREPARACIÓN DE PROBETAS.....	22
2.4 Técnicas de caracterización	23
PROPIEDADES DE FRACTURA	23
PROPIEDADES DE FATIGA	23
ANÁLISIS ESTADÍSTICO	27
2.5 Resumen de ensayos: Matriz de ensayos.....	28
Capítulo 3: Resultados	29
3.1 Dispersión.....	29
3.2 Fractura.....	32
TENACIDAD A FRACTURA.....	32
PROPAGACIÓN DE LA GRIETA	36
3.3 Fatiga	38
RESISTENCIA A LA FATIGA.....	38
PROPAGACIÓN DE LA FATIGA	46

Capítulo 4: Discusión de los resultados	49
4.1 Fractura.....	49
4.2 Fatiga	50
4.3 Contraste de las propiedades mecánicas	51
Capítulo 5: Conclusiones	53
Capítulo 6: Trabajos futuros.....	55
Capítulo 7: Bibliografía	57
Capítulo 8: Anexos	59

Índice de figuras

Figura 1: Representación esquemática de (A) fullereno, (B) nanotubos de carbono y (C) grafeno. Laura Sola, in Capillary Electromigration Separation Methods. ScienceDirect, 2018.....	9
Figura 2: Ejemplo de producción de grafeno por CVD	10
Figura 3: Vista microscópica de grafeno extraído mediante exfoliación mecánica con un adhesivo	11
Figura 4: Vista de la dispersión del grafeno dentro de la matriz polimérica.....	13
Figura 5: Ejemplo de los diferentes tipos de fallos en el grafeno dentro de una matriz polimérica comparados con el grafeno funcionalizado. Rasheed Atif, Fawad Inam. Modeling and Simulation of Graphene Based Polymer Nanocomposites: Advances in the Last Decade. SciRes. 2016.	14
Figura 6: Mezclas de MMA con los distintos tipos de grafenos funcionalizados dos semanas después de la sonicación.....	18
Figura 7: Distintos procedimientos de obtención de grafeno oxidado.....	19
Figura 8: Proceso de mezcla de la fase en polvo.....	20
Figura 9: Proceso de sonicación de la fase líquida.....	21
Figura 10: Sistema de mezcla en vacío HiVac® (Summit Medical)	21
Figura 11: Molde de probetas de fractura (A) y fatiga (B)	22
Figura 12: Esquema de probeta para el ensayo de fractura.....	23
Figura 13: Probetas de fatiga; Control (A), 0,025% en peso (B), 0,05% en peso (C) y 0,1% en peso (D)....	24
Figura 14: Representación gráfica del cálculo de N_{50}	25
Figura 15: Representación gráfica del cálculo de N_a y de b	26
Figura 16: Comparativa del Índice de comportamiento a fatiga con distintos tiempos de sonicación	30
Figura 17: Probabilidad de supervivencia de cada tipo de cemento con distinto tiempo de sonicación.....	31
Figura 18: Gráfica de las desviaciones típicas en la tenacidad a fractura para cada tipo de cemento.....	32
Figura 19: Comparativa de la tenacidad a fractura (K_{IC}) con distintas cargas de grafeno respecto al control.....	34
Figura 20: Comparativa entre G y GO con la misma carga de grafeno	35
Figura 21: Vista de defectos en las probetas de fractura: aglomerado de sulfato de bario (A) y burbuja (B).....	36
Figura 22: Propagación de la grieta de fractura	37
Figura 23: Gráfica del número medio de ciclos hasta el fallo para cada tipo de cemento	39
Figura 24: Gráfica con la vida media a fatiga para cada tipo de cemento.....	40
Figura 25: Gráfica del mínimo número de ciclos hasta el fallo	41
Figura 26: Gráfica de la característica de Weibull para la vida de fatiga para cada tipo de cemento	42
Figura 27: Gráfica del índice de fatiga para cada tipo de cemento	43
Figura 28: Probabilidad de supervivencia frente al número de ciclos hasta el fallo en los cementos reforzados con grafeno G	44
Figura 29: Probabilidad de supervivencia frente al número de ciclos hasta el fallo en los cementos reforzados con grafeno GO	45
Figura 30: Comienzo de grieta de fatiga por sulfato de bario	46
Figura 31: Vista de un defecto en una probeta causado por una burbuja.....	47
Figura 32: Vista de las distintas fases de propagación de la fatiga	48

Índice de tablas

Tabla 1: Composición del cemento óseo de PMMA.....	17
Tabla 2: Matriz resumen de los ensayos realizados	28
Tabla 3: Resultados del estudio de la fatiga con distintos tiempos de sonicación	29
Tabla 4: Media y desviación típica de la tenacidad a fractura para cada grupo de cemento.....	32
Tabla 5: Comparativa del p-valor para cada grupo de cementos	33
Tabla 6: Comparativa de la tenacidad a fractura (K_{IC}) con las distintas cargas de grafeno	33
Tabla 7: Comparativa de la tenacidad a fractura (K_{IC}) con los dos tipos de grafeno	35
Tabla 8: Comparativa de las propiedades de fatiga del control y del grafeno G.....	38
Tabla 9: Comparativa de las propiedades de fatiga del control y del grafeno GO.....	38

Capítulo 1: Introducción

1.1 Planteamiento del problema

El estudio de los nano materiales basados en el carbono es uno de los temas más de actualidad dentro del campo de la ciencia de materiales. En los últimos años, un gran número de diferentes estudios ha ido descubriendo distintas propiedades y aplicaciones dentro de la escala nanométrica para las diferentes formas del carbono, como los nanotubos, fullerenos, o como es el caso de este estudio, el grafeno.

En un primer momento, tras su descubrimiento, fueron la propiedades eléctricas y térmicas las que más llamaron la atención sobre este nuevo material: presenta una conductividad térmica de 5000 W/(m·K) y una conductividad eléctrica de 6000 S/cm. Sin embargo, poco después se comprobó que también tenía unas excepcionales propiedades mecánicas ya que, aislado en forma de lámina presenta un módulo de Young de 1 TPa y una resistencia de 130 GPa¹.

De esta forma, se comenzó a utilizar junto con otros nano materiales como agente de refuerzo de matrices poliméricas, desarrollando así el campo de los nanocomposites o materiales compuestos reforzados con nano partículas.

Así, rápidamente, se comenzó a ver que el grafeno mejoraba las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas a las que se añadía, dentro de las cuales, estaba la matriz de polimetacrilato de metilo, componente básico de los cementos óseos. Por ello, se comenzó a contemplar la posibilidad de aplicar este agente de refuerzo a prótesis con el objetivo de conseguir que estas fueran más duraderas y que resistiesen mejor todos los esfuerzos externos a los que pudiesen verse sometidas.

Así pues, en el presente proyecto, se va a evaluar el efecto que la adición de pequeñas cargas de grafeno a un cemento óseo tiene sobre las propiedades a fatiga y a fractura de este.

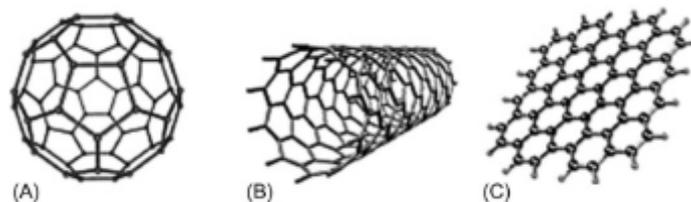


Figura 1: Representación esquemática de (A) fullereno, (B) nanotubos de carbono y (C) grafeno.
Laura Sola, in Capillary Electromigration Separation Methods. *ScienceDirect*, 2018

¹ Hyunwoo Kim, Ahmed A. Abdala, and Christopher W. Macosko. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 2010; 10.1021/ma100572e.

GRAFENO

El grafeno es un nanomaterial que deriva del carbono grafítico y que consiste, teóricamente, en pequeñas láminas de un átomo de espesor de carbono sp^2 con una estructura hexagonal en forma de panal de abeja (**Figura 1**). Añadido a esto, para que esta forma del carbono pueda categorizarse como grafeno, ha de estar lo suficientemente aislada de su medio natural, que es la forma grafítica, para considerarse libre. Por tanto, las pequeñas láminas de grafeno han de estar separadas totalmente de la estructura macroscópica para que puedan evaluarse y caracterizarse sus propiedades.

En un principio se pensaba que esta forma a tan pequeña escala no podía ser estable termodinámicamente, ya que, en la naturaleza, las estructuras cristalinas del carbono no crecen en planos bidimensionales, como sería la forma teórica del grafeno, sino que lo hacen en las tres direcciones del espacio. Esto es debido a que, cuando un monocristal empieza a crecer en un plano por los cambios de presión y temperatura, a partir de un cierto tamaño dentro de la escala microscópica, la estructura comienza a ser más estable en tres dimensiones, creciendo de esta forma e impidiendo la formación de, en este caso, las láminas de grafeno.

Pese a todo, durante los últimos años se han ido descubriendo distintas formas para obtener grafeno de forma artificial. Estas formas de obtención se pueden clasificar dentro de dos grandes grupos, los llamados “Bottom-Up” y “Top-Down” que representan los diferentes procesos de síntesis de nanomateriales

El primero de ellos, los llamados procesos del tipo “Bottom-Up”, cuya traducción literal significa de “abajo a arriba”, son métodos de obtención de grafeno que no parten de un material macroscópico del que se van extrayendo las pequeñas láminas, sino que se hacen crecer las estructuras de grafeno mediante distintos procesos fisicoquímicos. Dentro de estos procesos estarían técnicas como la Deposición con Vapor Químico (CVD) o el crecimiento epitaxial sobre un sustrato de SiC. Con ellos se consiguen obtener láminas de grafeno con un número mínimo de defectos y, por tanto, de muy buena calidad. Sin embargo, las cantidades que se obtienen son muy pequeñas ya que los procesos son complejos y no permiten la producción a gran escala, por ello, estas no son las formas que se utilizan para obtener grandes cantidades de grafeno, como es el caso del grafeno usado en los nanocomposites.

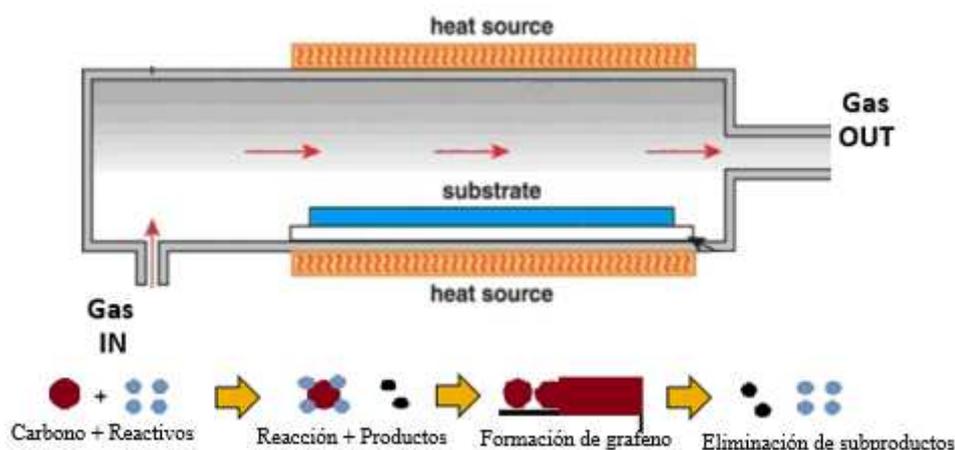


Figura 2: Ejemplo de producción de grafeno por CVD

Por otro lado, están los procesos “Top-Down”, que al contrario que los primeros, van de “arriba abajo” ya que parten de material macroscópico, como en este caso es el grafito o sus derivados, como el óxido de grafito, y van extrayendo de él, con diferentes técnicas, las láminas de grafeno.

La más simple de ellas es mediante la exfoliación mecánica, que consiste en extraer las láminas de grafeno, que pueden ser de cientos de nanómetros de espesor, mediante un adhesivo, directamente del grafito. Este método, sin embargo, es bastante tedioso y lento, además de poco útil para obtener grandes cantidades de grafeno, las cuales, como antes, son necesarias para sus aplicaciones directas, como la obtención de materiales compuestos. Además, en muchos casos, no se consigue una separación lo suficientemente fina del grafito para que este entre dentro de la escala nanométrica, sin llegar a conseguir las propiedades del grafeno.

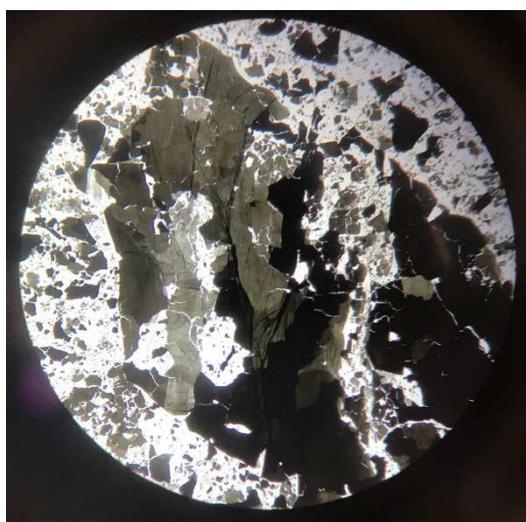


Figura 3: Vista microscópica de grafeno extraído mediante exfoliación mecánica con un adhesivo

En la imagen mostrada, se pueden observar zonas de distintos tonos de gris, esto es debido a que, en las zonas más claras, se ha conseguido una separación más fina de las capas de grafito, mientras que, en las otras partes, donde los colores más oscuros, la separación no ha sido tan efectiva. Así, en ambos casos podemos llegar a la misma conclusión que anteriormente, que es que este método no es muy efectivo para obtener grafeno de una calidad razonable en grandes cantidades para su posible aplicación práctica.

Por último, está la exfoliación química, proceso que consiste en utilizar distintos agentes químicos para penetrar entre las capas de grafito y de esta forma romper los enlaces covalentes que mantienen las capas unidas entre sí. Añadido a esto, se utiliza la sonicación para romper totalmente los enlaces entre capas produciéndose así, la formación de grafeno. De esta forma, se consigue obtener grafeno en grandes cantidades y con la calidad necesaria para poder ser utilizado en la síntesis de nanocomposites.

Por lo tanto, se consigue que las láminas de grafeno puedan añadirse a matrices poliméricas para mejorar sus propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas, como es el caso de la fatiga y la fractura.

MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS: FATIGA Y FRACTURA

Como ya se ha mencionado antes, en el momento en el cual se consiguió aislar una lámina de espesor atómico de grafeno y se caracterizaron sus propiedades mecánicas, se consiguió ver que es el material más resistente que se ha medido, con un módulo de Young de 1 TPa y una resistencia de 130 GPa.

Esto dio pie a la idea de que pudiese utilizarse como un buen aditivo de refuerzo para el desarrollo de materiales compuestos, lo que conllevaría, teóricamente, una mejora sustancial de las propiedades mecánicas sobre la matriz polimérica de la que se parte.

En los composites más frágiles, como los que tienen una matriz de epoxi, o los cementos óseos, que presentan una matriz de polimetacrilato de metilo, existe un problema de una baja resistencia a fractura (baja tenacidad), debido a la estructura que presentan.

De esta forma, con la adición de nanopartículas de grafeno se pretende conseguir un refuerzo en la estructura del material para evitar la propagación de grietas, y con ello, hacer que el composite sea más duradero, pudiendo así ampliar las aplicaciones de este o, para poder prolongar su uso en el tiempo.

De igual forma ocurre con la fatiga, normalmente, en los materiales compuestos de matriz polimérica más rígida, al verse sometidos a fuerzas cíclicas, se producen pequeñas grietas que se van propagando rápidamente produciendo la rotura del material bajo cargas mucho menores que las máximas teóricas, y con ello, una considerable reducción de las aplicaciones y la durabilidad en estos materiales.

Por tanto, al añadir grafeno, se vuelve a modificar la estructura del material para intentar conseguir que no se propaguen tanto las grietas a fatiga y aumentar el tiempo de uso de las piezas hechas del material compuesto.

Como ejemplo, en el caso concreto de una matriz de resina epoxi, con un módulo de Young de entre 2.7 y 3 GPa se ha podido ver que añadiendo cantidades de grafeno entre el 0.1 y el 1% en volumen, hay una mejora sustancial en la resistencia a fractura, aumentando esta un 24% respecto a la resina inicial².

De esta forma se puede afirmar que el añadir ciertas cantidades de grafeno para reforzar matrices poliméricas sí que puede tener los efectos deseados y, por tanto, esto conlleva que se puedan llevar a cabo distintas aplicaciones prácticas para este tipo de materiales.

Sin embargo, para el polimetacrilato de metilo, la cantidad que hay que añadir de grafeno no está optimizada y tampoco el tipo de grafeno que se usa. Esto se debe a que, en algunos casos, al añadir un exceso de nano partículas estas tienden a organizarse y aglomerarse de forma que resulta en el efecto contrario, haciendo el material significativamente más frágil. Por lo tanto, es importante estudiar para cada tipo de material y matriz, cual es la cantidad óptima de refuerzo a añadir para conseguir una mejora de las propiedades sin producir aglomeraciones que produzcan el efecto contrario.

² Chandrasekaran, S., Sato, N., Tölle, F., Mülhaupt, R., Fiedler, B., Schulte, K., Fracture toughness and failure mechanism of graphene-based epoxy composites, *Composites Science and Technology* (2014), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.03.014>

FUNCIONALIZACIÓN DEL GRAFENO, DISPERSIÓN

Los materiales compuestos de matriz polimérica comenzaron a desarrollarse en los años 60 y supusieron una gran revolución en el campo de la ciencia de materiales debido a su gran rango de uso e increíbles propiedades. En estos materiales, normalmente, el porcentaje de refuerzo o fibras es bastante grande, entorno al 60% en volumen en relación con la matriz polimérica. En cambio, por otra parte, en los nanocomposites, el porcentaje de fibras o partículas no suele superar el 2% en volumen³. Aun con estas cargas tan pequeñas de material de refuerzo, es posible ver notables diferencias y mejora de las propiedades del material. Sin embargo, para que el refuerzo sea efectivo es necesario que exista una buena dispersión de las nanopartículas y que esta esté optimizada. De esta forma, cuando las nanopartículas están distribuidas de forma homogénea sobre la matriz, se crea una red continua de cadenas poliméricas alteradas que son las que fundamentalmente cambian las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas de la matriz.

Sin embargo, cuando no se consigue una buena dispersión, se puede producir el efecto contrario, llegando incluso a afectar negativamente a las propiedades mecánicas de la muestra. Esto es debido a que, cuando existe una concentración elevada de partículas de grafeno, estas, tienen tendencia a organizarse permaneciendo juntas y formando aglomerados en vez de dispersarse de forma uniforme por toda la matriz polimérica. De esta forma, como el enlace entre las cadenas poliméricas de la matriz y el grafeno es mucho más fuerte que la unión entre las láminas de grafeno, las cuales ya no tienen el enlace covalente propio del grafito, sino que están unidas por fuerzas de Van der Waals, que son un enlace mucho más débil, hacen el material compuesto notablemente menos resistente debido a que, con tensiones mucho menores, el material se romperá o comenzará a romperse donde existan estos aglomerados.

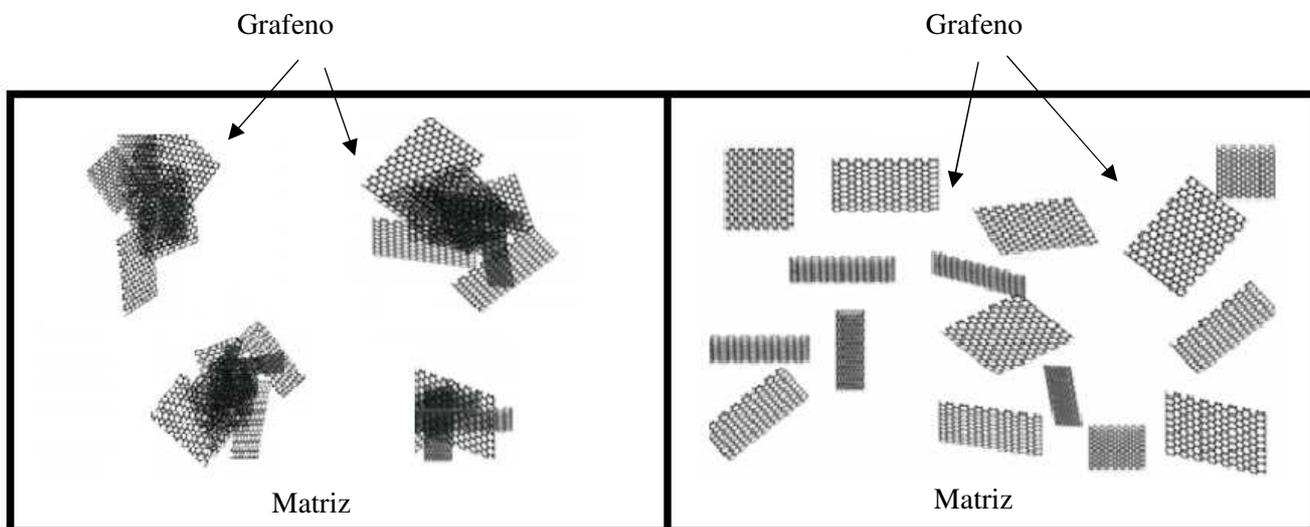


Figura 4: Vista de la dispersión del grafeno dentro de la matriz polimérica

³ T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme and C. Brinson. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Letter*. 2008; doi:10.1038/nano.2008.96

Por tanto, las grietas producidas por la fatiga o la fractura, en vez de ser contenidas por las cadenas poliméricas alteradas por las nanopartículas y frenadas por las mismas, se producen justamente por las zonas en las que se ha agrupado el grafeno, propagándose con mayor facilidad y haciendo que la resistencia del material a estos esfuerzos sea mucho menor. De esta manera, el conseguir un buen efecto de dispersión de las nanopartículas es fundamental para poder conseguir un buen efecto de refuerzo y mejora de las propiedades de la matriz.

Así, se recurre a la dispersión y a la funcionalización del grafeno para mejorar la interacción entre las partículas de este y la matriz polimérica. Con ello se pretende conseguir que las nanopartículas se dispersen correctamente por toda la matriz, pudiendo así conseguir hacer más resistente el material compuesto.

De esta forma, una de las formas más efectivas para conseguir una buena dispersión es mediante técnicas de sonicación, las cuales consisten en utilizar ultrasonidos, a frecuencias muy altas con el fin de agitar las partículas. De esta manera, cuando se tiene una mezcla de grafeno con el metil metacrilato (MMA) en estado líquido y se le aplica un tiempo de sonicación, se consigue romper los enlaces secundarios entre las láminas de grafeno, consiguiendo así que las partículas sean lo más pequeñas posible y que queden totalmente dispersas de forma homogénea por todo el líquido.

Por otra parte, la funcionalización consiste en modificar químicamente la estructura del grafeno con el objetivo de anclar distintos grupos funcionales en su superficie, lo que favorecería su interacción con la matriz. A veces ocurre, que, al verse sometido a un esfuerzo, el grafeno se separa de la matriz ya que el enlace con esta no es muy fuerte. Por ello, esta interacción es muy importante ya que es debida a que los grupos funcionales externos, que añadidos al grafeno lo dotan de cierta polaridad, así, cuando este grafeno se relaciona con una matriz polimérica que también tiene carácter polar, cómo es el polimetacrilato de metilo (PMMA), se consigue una buena dispersión de este y se crean enlaces más fuertes entre la matriz y el grafeno, produciéndose una mejora visible de las propiedades del material.

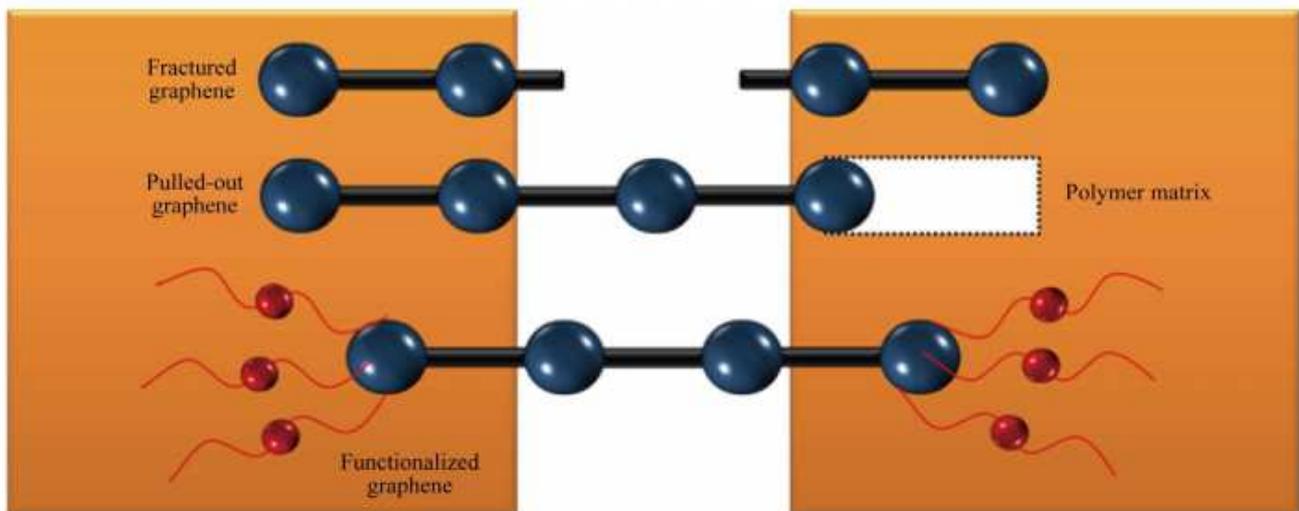


Figura 5: Ejemplo de los diferentes tipos de fallos en el grafeno dentro de una matriz polimérica comparados con el grafeno funcionalizado. Rasheed Atif, Fawad Inam. Modeling and Simulation of Graphene Based Polymer Nanocomposites: Advances in the Last Decade. *SciRes*. 2016.

CEMENTOS ÓSEOS

Dentro de los materiales de matriz polimérica el polimetacrilato de metilo o PMMA es uno de los más empleados en la industria debido a su gran variedad de usos. Fue sintetizado por primera vez en el año 1843 con el nombre de ácido acrílico. Sin embargo, no fue hasta 1936 cuando se descubrió que mezclando el polímero en polvo con el monómero líquido se formaba una pasta que podía ser manipulada y moldeada y que solidificaba a temperatura ambiente. Pronto se vio que sus propiedades mecánicas eran similares a las del tejido óseo y por ello empezó a utilizarse como uno de los primeros biomateriales. Uno de sus primeros usos fue en el campo de la odontología, pero, poco después, comenzó a usarse para cirugía ortopédica, especialmente en las operaciones de cabeza del fémur donde se sigue utilizando en la actualidad para unir una prótesis al propio hueso pudiendo así transmitir todas las cargas y esfuerzos de forma efectiva, resultando en una óptima y sólida fijación de la propia prótesis.

El principal motivo por el cual se utilizan los cementos óseos en este tipo de cirugías frente a uniones biológicas, las cuales utilizan como forma de unión el crecimiento de áreas de hueso, es debido a que el PMMA permite adaptar las prótesis a todas las formas y calidades de tejido óseo, haciendo que esta unión sea más estable en el tiempo. Además, la fijación que se produce es más rápida y permite ajustar de una forma más precisa los ángulos de anteversión del fémur y las longitudes de pierna. Por otro lado, su mezcla con antibióticos permite la prevención de infecciones tras la cirugía, lo que ayuda en gran medida a los pacientes que puedan tener predisposición a sufrir alguna complicación tras la operación.

Por otro lado, como la gran mayoría de polímeros estructurales, el PMMA presenta una respuesta viscoelástica, muy a tener en cuenta, ya que, como elemento de unión entre prótesis y hueso, sus propiedades mecánicas, y con ello su resistencia, son determinantes a la hora de conseguir que la unión aguante las cargas a las que pueda verse sometida durante el día a día.

Dentro de estos esfuerzos a los que se pueden ver sometidas las uniones son los que se dan de forma variable, sin llegar a cargas muy altas, pero que se prolongan en el tiempo pudiendo afectar a la estructura del cemento. Diversos estudios^{4,5} han demostrado que, en los cementos de PMMA, al verse sometidos a este tipo de cargas, se comienzan a producir grietas que debilitan el material pudiendo llegar así, a provocar el fallo de la unión.

Añadido a esto, se ha podido comprobar que, reforzando el cemento con otros materiales, como fibra de carbono en cantidades muy pequeñas, no superiores al 2% en peso, se consigue una mejora de la resistencia, lo que hace a la unión más duradera y, por tanto, más efectiva.

De esta forma, se utilizan estos estudios como precursores para así poder comprobar si un refuerzo con un nanomaterial como es el grafeno ayuda a obtener una mayor resistencia y con ello mejorar su durabilidad.

⁴ Richard W. Treharne, Norman Brown. Factors influencing the creep behavior of poly (methyl methacrylate) cements. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1975. <https://doi.org/10.1002/jbm.820090412>

⁵ D. J. Chwirut. Long-term compressive creep deformation and damage in acrylic bone cements. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1984. <https://doi.org/10.1002/jbm.820180105>

1.2 Motivación y objetivos

Como se ha mencionado anteriormente, diversos estudios han demostrado que la adición de nanomateriales basados en el carbono mejora la resistencia de las matrices poliméricas a las que se añade, obteniendo así los nanocomposites. Estos, pueden tener numerosas aplicaciones por las propiedades que presentan, especialmente gracias a su relación entre resistencia y peso.

En el caso de los cementos óseos compuestos de una matriz de polimetacrilato de metilo, se ha podido ver que las cantidades de grafeno que hay que añadir para aumentar de forma eficaz la resistencia son muy pequeñas, menores que un 2% en peso, sin embargo, dentro de este rango no se ha conseguido optimizar la cantidad que consigue que el porcentaje de refuerzo sobre el material base sea lo mayor posible. En concreto, estudios realizados previamente han demostrado que la cantidad óptima de G y GO a añadir es de un 0.1%, pero no existen estudios apenas que hayan estudiado cual es el comportamiento de estos materiales al añadirlos en cargas muy pequeñas, de menos del 0.1% en masa. Es por ello, que la motivación de este proyecto es estudiar el efecto la adición de cargas menores de un 0.1%.

Por ello, se intentará conseguir encontrar un porcentaje de grafeno que mejore de forma cuantitativa las propiedades mecánicas que se van a ensayar, la fatiga y la fractura. Además, aparte de mejorar las cantidades de grafeno, se quiere comprobar si, efectivamente, los grafenos funcionalizados, como es el caso del GO, que presenta grupos oxigenados, hacen que mejore la dispersión dentro del nanocomposite, mejorando así a su vez las propiedades mecánicas.

Por tanto, el objetivo principal de este proyecto es encontrar la cantidad de grafeno óptima y la funcionalización de este más adecuada para conseguir el mayor potencial posible en la mejora de las propiedades mecánicas de los cementos óseos reforzados con grafeno. Para la consecución de dicho objetivo se definen los siguientes objetivos parciales:

1. Evaluación del efecto de la cantidad de grafeno y la funcionalización sobre las propiedades a fatiga de los cementos óseos reforzados con grafeno.
2. Evaluación del efecto de la cantidad de grafeno y el tipo de funcionalización sobre las propiedades a fractura de los cementos óseos reforzados con grafeno.

Así mediante la fabricación de cementos y la realización de los ensayos de fatiga y de fractura se espera ver si el grafeno modifica las propiedades de la matriz polimérica pudiendo así conseguir que esta sea más duradera, comparando si es mejor la utilización de grafeno (G) o la de óxido de grafeno (GO).

Capítulo 2: Material y método experimental.

2.1 Introducción

En este capítulo se comentan los distintos materiales utilizados para realizar los procedimientos experimentales. Así, se explica la preparación y las características de cada componente usado para la fabricación de los cementos de este proyecto.

De esta forma, para poder obtener resultados fiables en los ensayos, la preparación del cemento ha de ser la correcta, además ha de ser similar a la de un cemento comercial, de manera que los resultados obtenidos puedan ser aplicables a casos reales.

2.2 Materiales

CEMENTOS ÓSEOS

Anteriormente, se comentaban las propiedades físicas y los usos que se le dan al cemento de polimetacrilato de metilo, sin embargo, en este apartado se comentará la estructura química basada en los diferentes componentes del cemento, previamente optimizado de manera que sus propiedades sean similares a las de un cemento comercial.

De esta manera, el cemento usado en los ensayos consta de dos partes, una mezcla en polvo y una fase líquida. La fase en polvo está compuesta principalmente de Colacryl B866 (Lucite International Ltd., UK), el cual consta del polímero (PMMA) ya prepolimerizado y mezclado con el catalizador de la reacción (peróxido de benzolio, BPO). Por otro lado, a esta mezcla en polvo se le añade sulfato de bario como agente radiopaco. Por su parte, la fase líquida está compuesta por el monómero líquido (MMA) y el activador de la polimerización (N,N-Dimetil-p-toluidina, DmpT). La formulación usada en este trabajo está basada en el cemento comercial De-Puy CMW1.

Fase en polvo		
Polímero pre-polimerizado	Colacryl B866 - Polimetacrilato de metilo (PMMA)	36,36 g
Catalizador	Colacryl B866 – Peróxido de benzolio (BPO)	
Agente radiopaco	Sulfato de bario	3,64 g
Fase líquida		
Monómero	Metil-metacrilato	19,9 mL
Activador	N,N-Dimetil-p-toluidina, DmpT	160 µL

Tabla 1: Composición del cemento óseo de PMMA

GRAFENO

Para escoger el tipo de grafeno que presentase una buena dispersión se hizo un pequeño ensayo que consistía en mezclar distintos tipos de grafeno en una solución de MMA y hacer una sonicación durante 10 minutos para dispersar completamente las nanopartículas. Después, se dejó decantar durante dos semanas para observar si la mezcla se mantenía estable en el tiempo, indicando que el nanomaterial presenta una buena dispersión.

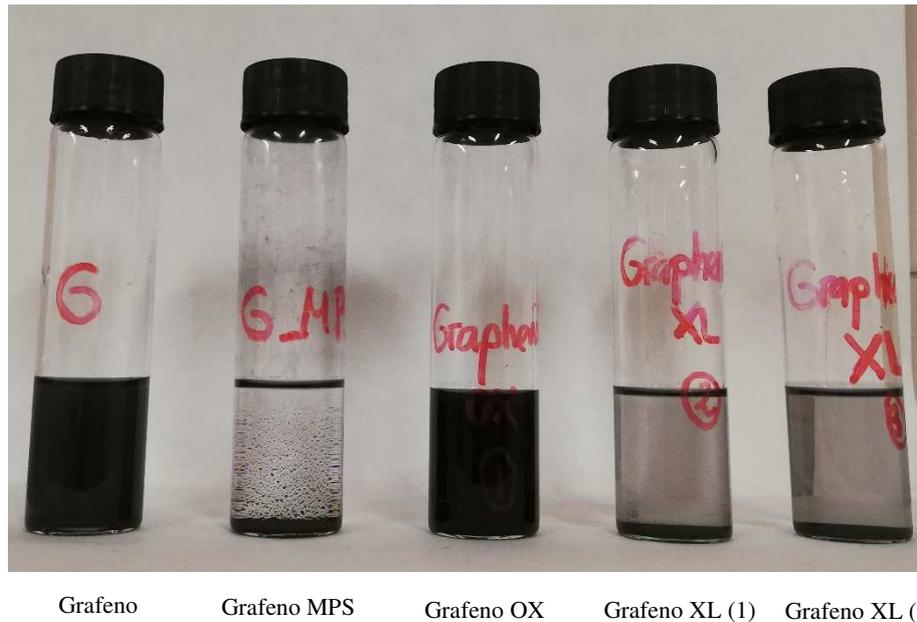


Figura 6: Mezclas de MMA con los distintos tipos de grafenos funcionalizados dos semanas después de la sonicación.

A la vista del ensayo se puede ver que el polvo de grafeno (G) (Avanzare Nanotechnology, España) y el funcionalizado (GO)(Nanoinnova, España) son los que forman una dispersión más estable con el MMA. Por ello, dentro de los distintos tipos de grafenos funcionalizados. Por tanto, en este proyecto se va a trabajar con un grafeno GO, que presenta grupos oxidados ya que proviene de la funcionalización mediante agentes oxidantes. Así, los resultados de los ensayos se compararán con los obtenidos con el grafeno G para comprobar los efectos de la dispersión mediante la funcionalización del grafeno.

Así, hay dos tipos distintos de grafeno que se van a utilizar en la fabricación de los cementos. Estos son, como se ha mencionado anteriormente, el polvo de grafeno G, el cual está compuesto de una o dos láminas de grafeno con unas medidas laterales de 50 nm y 500 nm de media y 0,7 nm de espesor y, el óxido de grafeno GO, que tiene unas medidas laterales de 1,8 a 2,7 nm de media y un espesor entre 0,7 y 1,2 nm.

FUNCIONALIZACIÓN DEL GRAFENO

De esta forma se puede ver que dentro de los tipos de grafeno hay varios que presentan grupos oxidados, los cuales actúan como agentes polares para que la dispersión del grafeno dentro de la matriz sea, teóricamente, mejor. Así, para obtener el grafeno oxidado se pueden utilizar distintos tipos de agentes oxidantes como el ácido nítrico o el ácido sulfúrico.

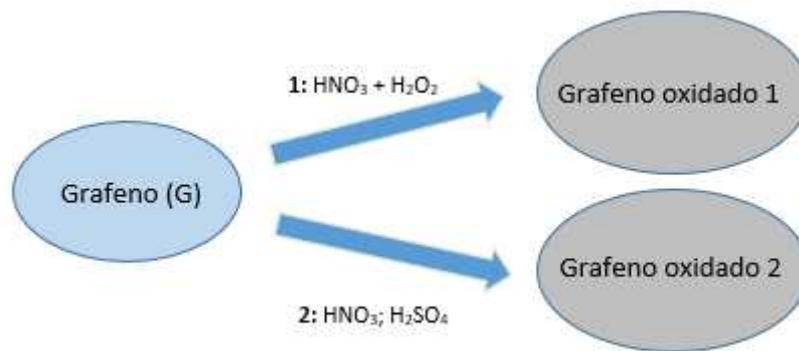


Figura 7: Distintos procedimientos de obtención de grafeno oxidado

2.3 Preparación

Para la realización de los distintos ensayos se prepararon cementos óseos con distintas cargas (0,1, 0,05 y 0,025 % en peso) de cada uno de los dos tipos de grafeno utilizados. Asimismo, para conseguir una buena dispersión del nanomaterial dentro de la matriz polimérica, se utilizó la sonicación en la mezcla del monómero líquido con el grafeno. Además, se utilizaron distintos tiempos de sonicación para ver los efectos del tiempo de sonicación en la dispersión del refuerzo dentro de la matriz. Por otro lado, se fabricó un cemento de PMMA sin grafeno como grupo de control para realizar las comparativas.

De esta forma la fabricación del cemento se compone de dos fases (líquido y polvo) que se preparan de forma individual y que luego se mezclan para obtener el producto final.

FASE EN POLVO

Como se ha mencionado anteriormente, la fase en polvo está compuesta por el Colacryl B866 y sulfato de bario. De esta forma, la primera parte de la preparación del proceso consiste en tamizar el sulfato de bario, de manera que no se formen aglomerados, e introducirlo en un recipiente. Después, se va añadiendo el Colacryl B866 de forma continua y en pequeñas cantidades agitando la mezcla de forma manual para obtener una mezcla homogénea de los dos componentes.

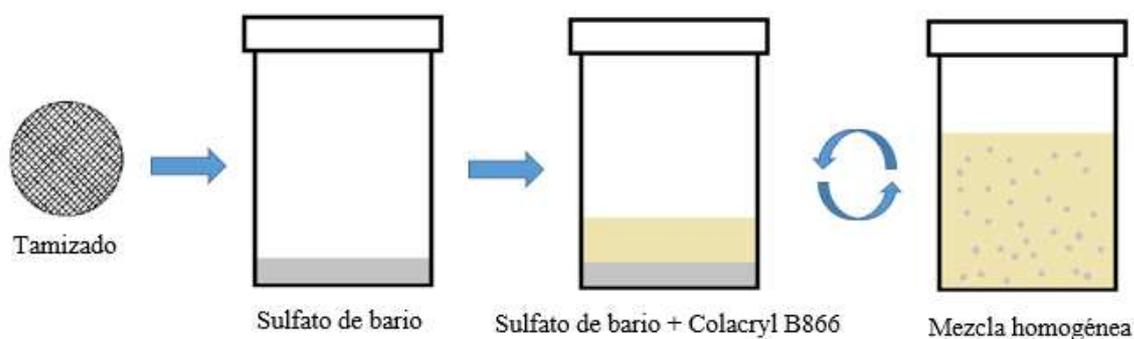


Figura 8: Proceso de mezcla de la fase en polvo

FASE LÍQUIDA

La fase líquida se prepara mezclando el monómero líquido MMA con el activador, el DmpT justo en el momento en el que se prepara el cemento. Sin embargo, antes de mezclar ambos componentes, se realiza la dispersión del grafeno dentro del monómero líquido utilizando la ultra sonicación, con un Sonicador Digital 450 (Branson Ultrasonics Corporation, Danbury, EEUU). El tiempo de sonicación será de 3 o 10 minutos a intervalos de 30 segundos con 10 segundos de parada entre cada pulso. La amplitud utilizada será del 50%. Debido a un calentamiento excesivo de la mezcla durante este proceso, esta estará inmersa en un baño de agua a temperatura ambiente para su refrigeración.

Tras el proceso de sonicación, y para completar el proceso de dispersión del nanomaterial dentro del monómero líquido y así evitar la formación de burbujas, se introduce la mezcla en un baño de ultrasonidos “Elmasonic p60h Ultrasonic bath” (Elma Schmidbauer GmbH, Alemania) durante 10 minutos a una frecuencia de 27 Hz. De esta manera se consiguen eliminar las posibles burbujas de aire que se hayan quedado atrapadas dentro de la mezcla durante el tiempo de sonicación.

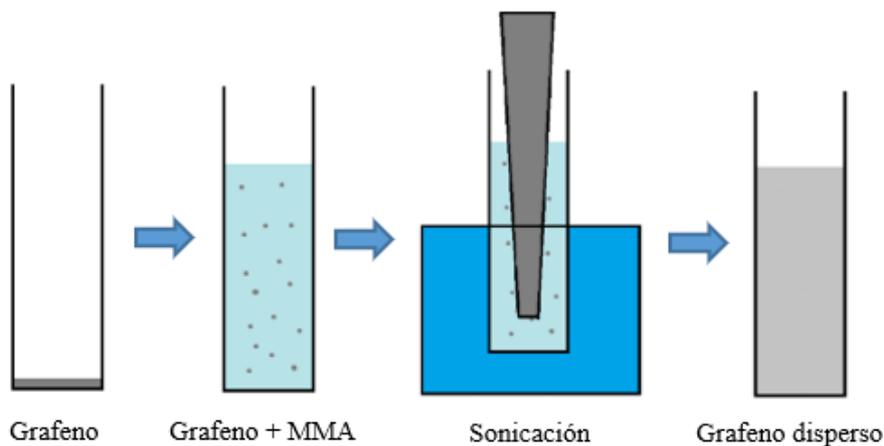


Figura 9: Proceso de sonicación de la fase líquida

MEZCLADO DE CEMENTOS

En el momento de la preparación del cemento, se mezclan las fases en polvo y líquida a temperatura ambiente usando el mezclador en vacío HiVac® (Summit Medical, Gloucestershire, UK). De esta manera se crea una presión reducida de $70,0 \pm 0,1$ kPa, recreando el proceso de fabricación del cemento comercial. De esta manera, el cemento se agita durante 3 minutos, tiempo en el que se produce la polimerización, hasta que alcanza una fase viscosa, óptima para introducir el cemento en los moldes de las probetas.



Figura 10: Sistema de mezcla en vacío HiVac® (Summit Medical)

PREPARACIÓN DE PROBETAS

Después del mezclado del cemento, este se introduce en un molde con unas dimensiones y una geometría acorde con los ensayos que se van a realizar. De esta forma, una vez en el molde correspondiente, el cemento se deja curar durante un mínimo de $24 \pm 0,5$ horas ya que este periodo de tiempo garantiza la solidificación completa del cemento.

Una vez solidificado, se retiran las probetas del molde y se realiza una limpieza de la rebaba de forma mecánica, de forma que las probetas queden listas para un mecanizado posterior.

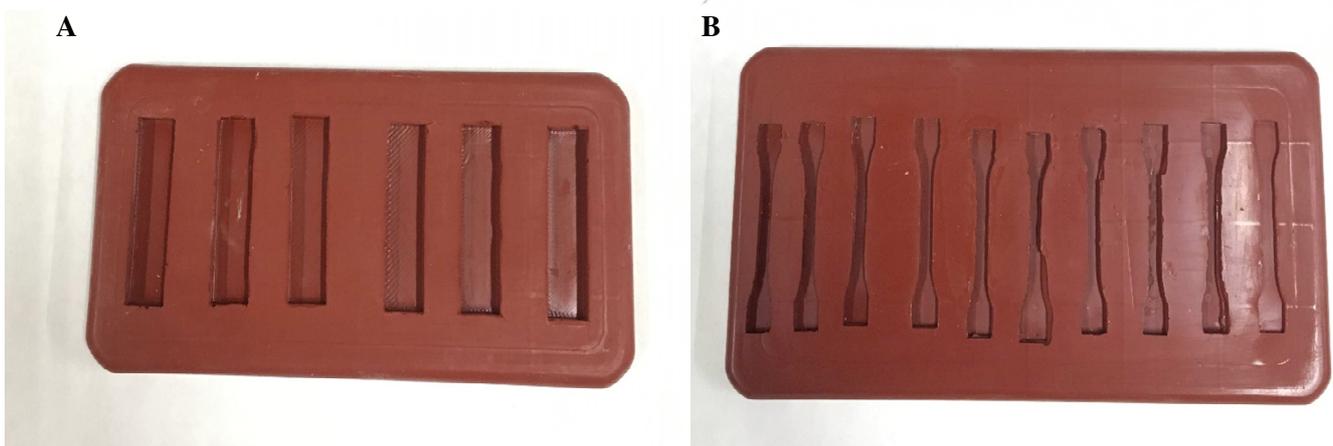


Figura 11: Molde de probetas de fractura (A) y fatiga (B)

Tras la limpieza de las probetas y los moldes, se procede a hacer un lijado, manual en el caso de las probetas de fatiga para terminar de eliminar todo el material sobrante.

Por otro lado, para las probetas de fractura se realiza un lijado con una lijadora automática y se procede a la rectificación de las probetas, para asegurar que las dimensiones de las mismas están acordes con la norma ASTM D 5045-99.

2.4 Técnicas de caracterización

Para cada uno de los ensayos realizados se realizaron lotes de al menos 4 probetas en cada uno. Más adelante, en las tablas 2 y 3 se recoge el número total de ensayos realizados.

PROPIEDADES DE FRACTURA

Para determinar la tenacidad a fractura (K_{IC}) de las distintas probetas se ha utilizado un ensayo estándar de resistencia a fractura y liberación de energía a tres puntos para materiales plásticos ASTM D 5045-99.

De esta manera se utilizan probetas rectangulares con un ancho (W) de $13,5 \pm 0,4$ mm y un espesor (B) de $6,25 \pm 0,2$ mm. Después, para poder realizar los ensayos se realiza un rectificado de las probetas de manera que en el espesor B sea la mitad del ancho W . Por último, se realiza una entalla a en el centro de la probeta de manera que $0,45 < a/W < 0,55$.

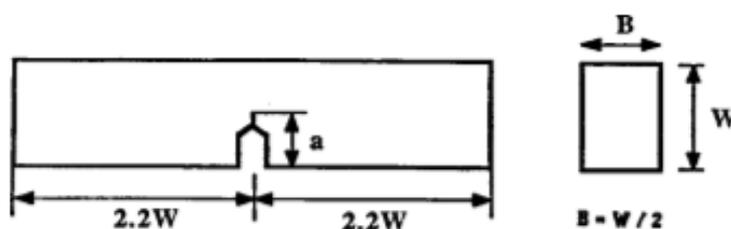


Figura 12: Esquema de probeta para el ensayo de fractura

Las probetas se han ensayado utilizando un útil de flexión en tres puntos, con una máquina de ensayos universales IBTH 500 (Ibertest, España) y operando a una velocidad de 0,3 mm/min. Los datos que se guardaron para cada ensayo fueron los de fuerza con el tiempo y el desplazamiento con el tiempo. Así, se puede calcular la gráfica fuerza-desplazamiento para cada ensayo y con ello la tenacidad a fractura y la energía necesaria para que se produzca la fractura, esto se consigue mediante distintos cálculos detallados en el anexo I.

PROPIEDADES DE FATIGA

Para estudiar las propiedades de fatiga de los cementos se ha utilizado la norma ISO 527-2 de ensayos para plásticos. Para cada probeta de fatiga las dimensiones fueron de $75,0 \pm 0,5$ mm de longitud, $5,0 \pm 0,2$ mm de ancho y con un espesor de $3,5 \pm 0,2$ mm. Para la realización de los ensayos se utilizó la máquina ElectroPuls E3000 (Instron, Norwood, Massachusetts, USA) a temperatura y presión ambiente.

De esta manera se realizaron ensayos para cada uno de los distintos tipos de probetas, cada una con una carga de grafeno del 0,1%, 0,05% y 0,025% en peso, además del lote de control para poder realizar un contraste de los resultados. Estos ensayos se han realizado tanto con G cómo con GO.

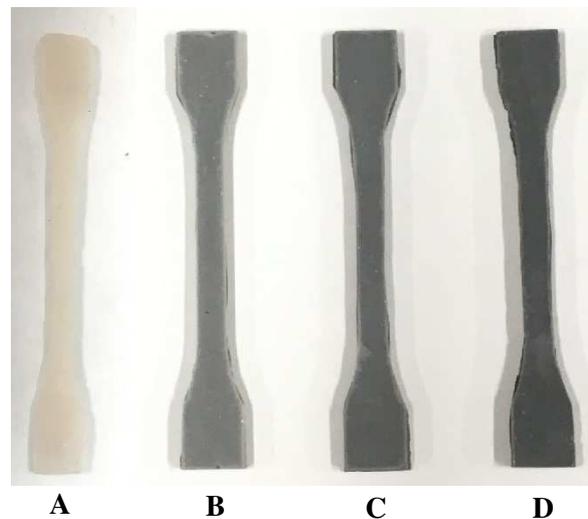


Figura 13: Probetas de fatiga; Control (A), 0,025% en peso (B), 0,05% en peso (C) y 0,1% en peso (D)

Para comprobar la resistencia a fatiga de los cementos, el ensayo realizado consistía en aplicar unos esfuerzos de tracción-compresión, a 12,5 MPa y -12MPa. En este caso, estas cargas se aplicaban de forma sinusoidal con una frecuencia de 2 Hz. Así, tras la consecución del ensayo, se registraba el número de ciclos que se habían producido hasta la rotura total de la probeta.

Debido a la gran dispersión de resultados que presentan los ensayos de fatiga, es necesario realizar un análisis estadístico de datos obtenidos. Para el análisis de los resultados se utilizaron diferentes metodologías que han sido utilizadas por diferentes autores para caracterizar las propiedades de los cementos óseos, calculando diferentes parámetros.

1. Probabilidad de la forma de fractura.

La vida media de fractura N_{50} se obtuvo para cada combinación de grafeno en cada uno de los cementos.

2. Método de Weibull con tres parámetros.

Estos parámetros son la vida mínima de fatiga de Weibull, N_0 , que supone el mínimo número de ciclos que se han producido antes del fallo en cada lote de probetas, la característica de Weibull para la vida de fatiga N_a , que representa la vida del 36,8% del lote de probetas (valores altos de N_a indican una media alta de resistencia a fatiga) y el parámetro de pendiente o forma de Weibull, b , que se relaciona con la dispersión de un tipo concreto de cemento.

3. Probabilidad de supervivencia

Se representa gráficamente la probabilidad de supervivencia (P_s) de cada tipo de cemento con el número de ciclos a fatiga (N_f).

4. Índice de comportamiento a fatiga

Se utiliza para relacionar distintos factores de los que puede depender el comportamiento a fatiga, como son el N_a o el b . Esto se debe a que un buen comportamiento a fatiga depende tanto de una vida larga de fatiga (como por ejemplo un alto valor N_a) como de una alta capacidad para poder predecir el número de ciclos a fatiga N_f (como por ejemplo un alto valor de b).

De esta forma para cualquier valor dado de resistencia expresada mediante el número de ciclos N_f , la probabilidad de fractura $P(N_f)$ se determina como indica la Eq. 1.

$$P(N_f) = \frac{[r - 0,3]}{[G + 0,4]} \quad Eq. 1$$

Donde r es el orden de fallo de las probetas en una muestra G de un tipo concreto de cemento (es el número que se le asigna a cada N_f después de haber ordenado todos los valores de la muestra en orden ascendente de magnitud). N_{50} se obtiene representando $P(N_f)$ frente al logaritmo de N_f para cada muestra de probetas.

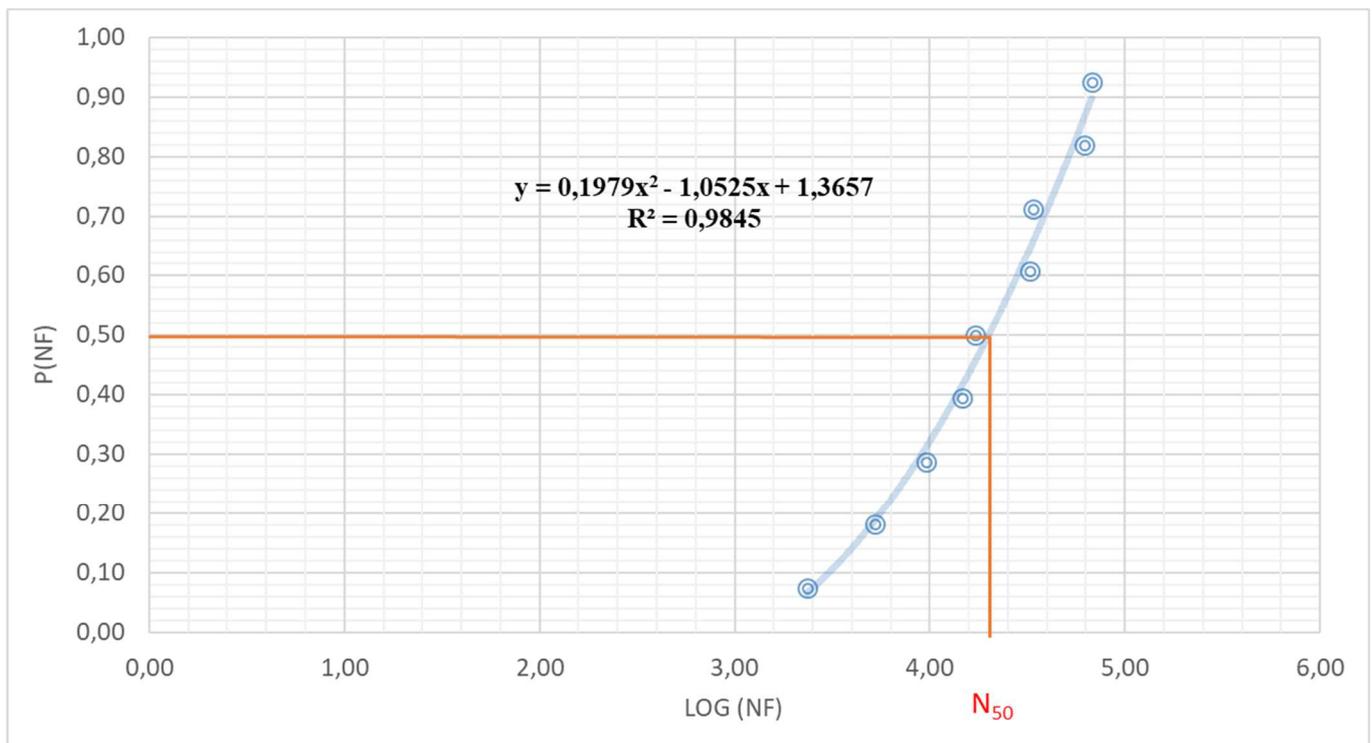


Figura 14: Representación gráfica del cálculo de N_{50}

Los parámetros de Weibull son determinados mediante el análisis del número de ciclos hasta el fallo (N_f) utilizando el modelo de Weibull para cada clase distinta de cemento (Eq. 2). Para linealizar este modelo se utiliza la Eq. 3.

$$P(N_f) = 1 - \exp\left[\left(\frac{N_f - N_0}{N_a - N_0}\right)^b\right] \quad \text{Eq. 2}$$

$$\ln \ln \left[\frac{1}{\{1 - P(N_f)\}} \right] = b \cdot \ln(N_f - N_0) - b \cdot \ln(N_a - N_0) \quad \text{Eq. 3}$$

Los valores de N_a y de b se obtienen mediante la representación de la gráfica $\ln \ln (1/(1-P(N_f)))$ vs. $\ln (N_f - N_0)$. De ahí se toman los valores de la pendiente y ordenada en el origen para realizar los cálculos.⁶

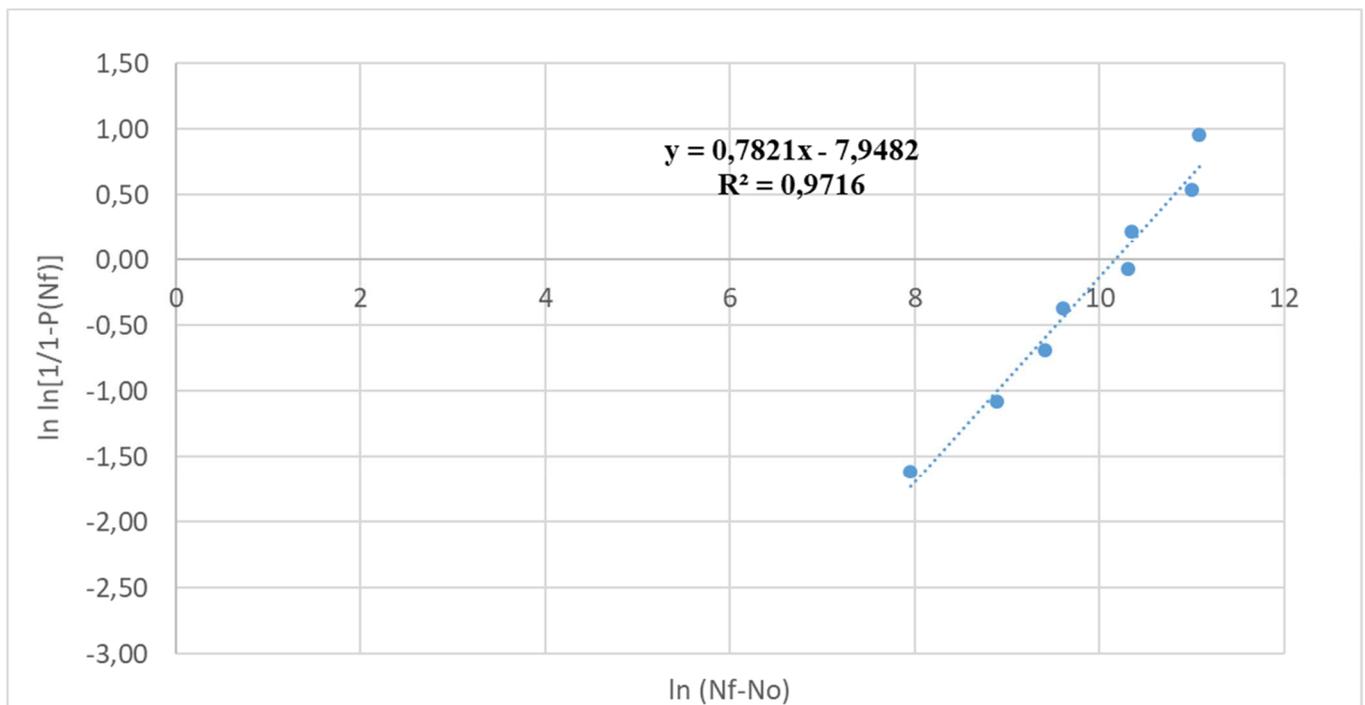


Figura 15: Representación gráfica del cálculo de N_a y de b

⁶ Ormsby R, McNally T, O'Hare P, Burke G, Mitchell C, Dunne N. Fatigue and biocompatibility properties of a poly(methyl methacrylate) bone cement with multi-walled carbon nanotubes. Acta Biomater. 2012;8(3):1201-1212. doi:10.1016/j.actbio.2011.10.010.

La distribución de Weibull (Eq. 4) se utiliza para calcular la probabilidad de supervivencia de una probeta a un número de ciclos sometida a un esfuerzo conocido. Esta Probabilidad de Supervivencia (P_s) se calcula para cada grupo de ensayos y se representa frente al número de ciclos hasta el fallo (N_f) para cada tipo de cemento.

$$P_s = \exp \left[- \left(\frac{N_f}{N_a} \right)^b \right] \quad Eq. 4$$

Por último, el Índice de comportamiento a fatiga (I) se calcula tal y como se indica en la Eq. 5, definida por Britton et al ⁷.

$$I = N_a \cdot \sqrt{b} \quad Eq. 5$$

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para cada una de las propiedades estudiadas, las medidas se expresan mediante la media \pm la desviación típica que presentan. Para hacer un análisis de los resultados, se realiza un análisis de la varianza (ANOVA) utilizando SPSS 24.0 para Windows (IBM SPSS, Chicago, USA). Así, con la obtención de un p-valor inferior a 0,05, podremos decir que las comparaciones de la media son estadísticamente significativas.

⁷ Liacouras PC, Owen JR, Jiranek WA, Wayne JS. Effect of Pigmentation on the Mechanical and Polymerization Characteristics of Bone Cement. J Arthroplasty. 2006;21(4):606-611. doi:10.1016/j.arth.2005.07.006.

2.5 Resumen de ensayos: Matriz de ensayos

Como se ha mencionado anteriormente, para cada tipo de ensayo que se ha realizado se fabricaban lotes de al menos 4 probetas cada uno. En este apartado se muestra una tabla resumen de los diferentes lotes fabricados y ensayados. En algunos casos, las probetas presentaban distintos tipos de defectos, lo que alteraba los resultados de los ensayos quedando estos invalidados. Así, se hacía un intento de optimizar el método experimental para poder obtener unos resultados más fiables.

	Control	G			GO			Total
		0,10%	0,05%	0,025%	0,10%	0,05%	0,025%	
Fatiga	16	14	25	15	6	6	6	88
Fractura	25	15	17	21	29	15	16	138

Tabla 2: Matriz resumen de los ensayos realizados

Capítulo 3: Resultados

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos en los distintos ensayos de fatiga y de fractura para cada carga diferente de grafeno y óxido de grafeno. Además, previamente se realizará un estudio de la dispersión mediante los resultados de ensayos de fatiga con un cemento con la misma carga de grafeno.

3.1 Dispersión

Como ya se ha mencionado anteriormente, la dispersión del grafeno dentro de la matriz de polimetacrilato de metilo es esencial para poder obtener una buena resistencia del cemento. En este proceso de dispersión, el tiempo de sonicación de la mezcla de grafeno con el monómero líquido es clave a la hora de conseguir esta dispersión por toda la matriz polimérica.

De esta forma, para comprobar la efectividad del tiempo de sonicación se han comprobado los resultados de unos ensayos de fatiga de dos lotes distintos de probetas con la misma carga de grafeno, 0,025%, el primero con un tiempo de sonicación total de 3 minutos y el segundo con un tiempo de sonicación total de 10 minutos.

Así, tras realizar el análisis estadístico para determinar los diferentes indicadores de la resistencia a fatiga estos fueron los resultados.

	3 min	10 min
Nf	25363	54275,
N50	15488	44668
N0	1057	15744
b	0,7361	0,6638
Na	24425	58308
Índice de fatiga (I)	20956	47506

Tabla 3: Resultados del estudio de la fatiga con distintos tiempos de sonicación

Se puede observar que en todos los parámetros que se relacionan con el número de ciclos que aguanta una probeta, como son el N_{50} , N_f , N_0 y el N_a son superiores cuando el tiempo de sonicación es de 10 minutos. Esto nos indica que, con un tiempo de sonicación de 10 minutos, las probetas con una misma carga de grafeno tienen tendencia a aguantar un mayor número de ciclos que las que presentan un tiempo de sonicación de 3 minutos, ambas sometidas a las mismas cargas cíclicas de fatiga.

Añadido a esto, se observa que el Índice de fatiga (I), que engloba todas las características de la fatiga, también es claramente mayor con un tiempo de sonicación de 10 minutos.

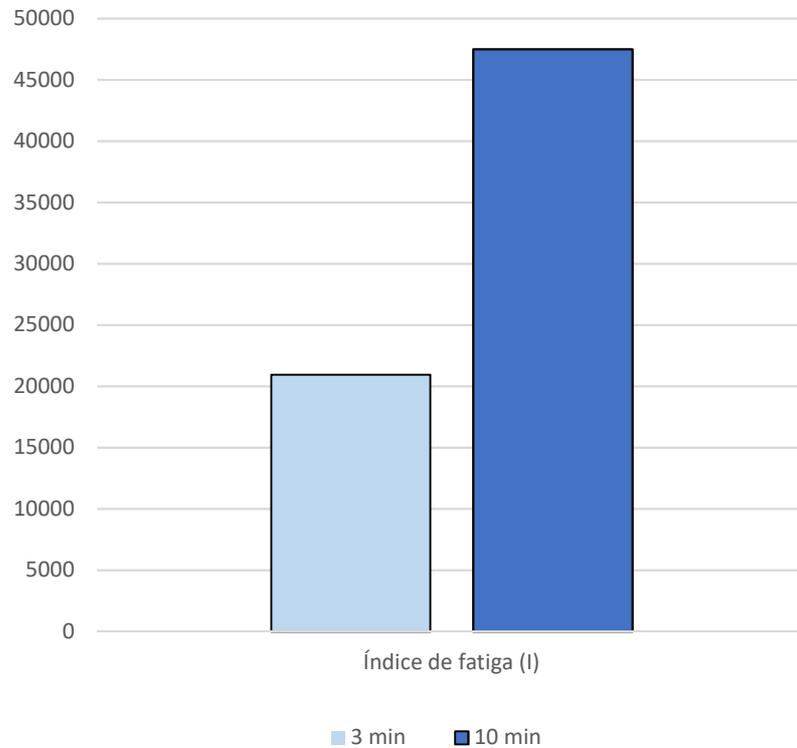


Figura 16: Comparativa del Índice de comportamiento a fatiga con distintos tiempos de sonicación

Esto indica que, con un tiempo de sonicación de 10 minutos, no solo aumenta el número de ciclos que pueden aguantar las probetas, sino que, además, se puede realizar una mayor predicción del aguantante que puede tener este tipo de concreto de cemento.

Así se puede ver con esta característica, que, durante el proceso de fabricación del cemento es extremadamente importante controlar que se produzca una buena dispersión del grafeno dentro de la matriz con tiempos elevados de sonicación.

En la siguiente gráfica se muestra la probabilidad de fallo a fatiga frente al número de ciclos. Comparando los cementos con diferentes tiempos de sonicación, observamos que el número de ciclos hasta el fallo también es superior en las probetas que tienen un tiempo de sonicación de 10 minutos.

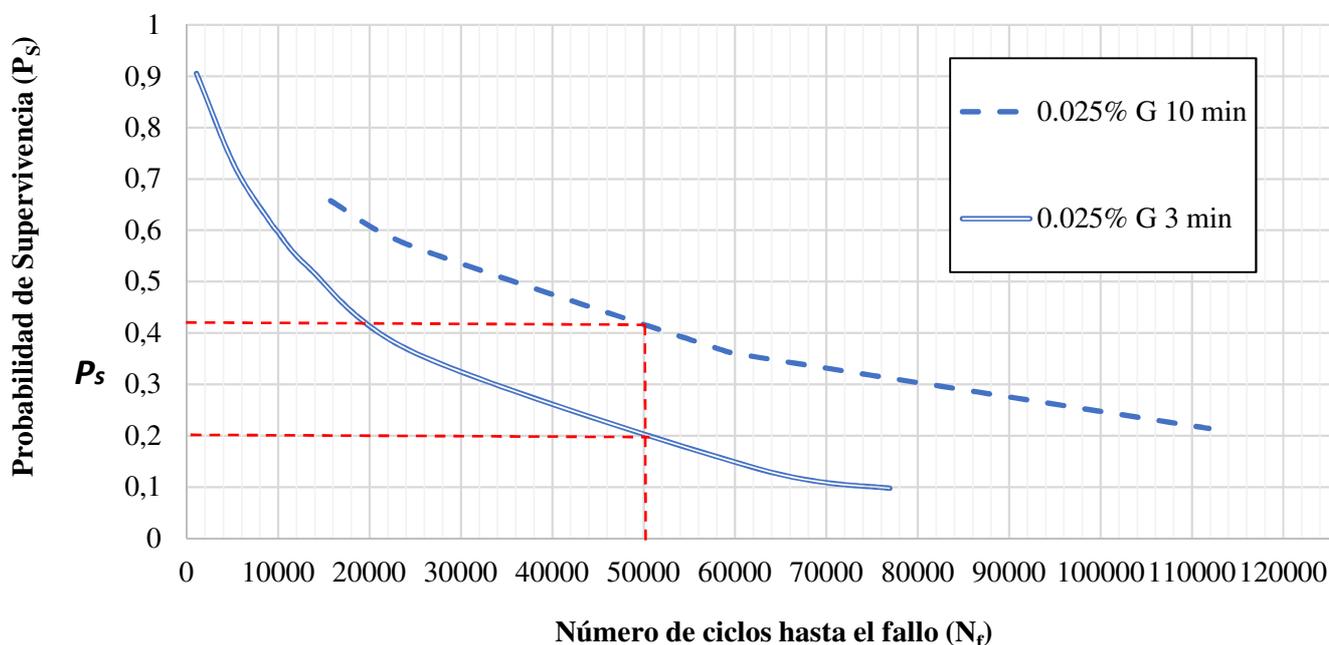


Figura 17: Probabilidad de supervivencia de cada tipo de cemento con distinto tiempo de sonicación

De esta manera en la gráfica podemos ver que, por ejemplo, para un número de ciclos dado, en este caso 50.000, vemos que una probeta con un 0,025% de carga de grafeno sonicada 10 minutos tiene una probabilidad de sobrevivir ligeramente mayor de un 40%. Mientras que una probeta con la misma carga de grafeno, pero sonicada solamente durante 3 minutos, ve reducida esta probabilidad de supervivencia a únicamente un 20%.

Por tanto, podemos deducir que el tiempo de sonicación, que produce una mayor dispersión de las nanopartículas de grafeno dentro de la matriz, efectivamente produce un aumento en la resistencia a la fatiga de los cementos óseos.

En un principio, cuando se intentaba realizar la sonicación con tiempos mayores a 3 minutos, se podía observar un gran calentamiento del monómero líquido, llegando este a evaporarse en muchos de los casos. Sin embargo, añadiendo la refrigeración con agua a temperatura ambiente durante este proceso se conseguía controlar el efecto de calentamiento de la mezcla y se evitaba la pérdida de MMA por la evaporación.

Por ello, y como los resultados de resistencia son claramente mejores con tiempos altos de sonicación, se eliminarán los resultados de los lotes que hayan tenido un tiempo de sonicación de 3 minutos en el análisis global de las propiedades de fractura y fatiga, y se fijará como procedimiento en la preparación de los cementos, una sonicación de 10 minutos de los refuerzos en el líquido

3.2 Fractura

TENACIDAD A FRACTURA

Una vez realizados los ensayos de fractura, la tenacidad a fractura (K_{IC}) se calculará como indica la norma ASTM 5045-99 (Anexo I). De esta forma se obtendrán distintos valores de tenacidad para cada probeta de cada tipo distinto de cemento ensayado.

Los valores obtenidos, se analizarán con SPSS mediante un análisis de la varianza para contrastar, comparar, y eliminar datos que puedan considerarse “outliers” y así poder observar las principales diferencias entre los cementos con distinta carga de grafeno respecto al control y entre los tipos diferentes de grafeno, G y GO con un mismo porcentaje de material de refuerzo.

	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	desv. típ
Control	1,368	0,142
0,025% G	1,644	0,062
0,05% G	1,482	0,108
0,1% G	1,376	0,090
0,025% GO	1,795	0,011
0,05% GO	1,683	0,044
0,1% GO	1,519	0,087

Tabla 4: Media y desviación típica de la tenacidad a fractura para cada grupo de cemento

En función de las medias, y sobre todo de las desviaciones típicas se puede observar que la dispersión de los datos para cada grupo no es muy grande lo que indica que los resultados son en cierta medida precisos, lo que ayudará, posteriormente a poder obtener conclusiones. Esto se observa más claramente en la siguiente gráfica.

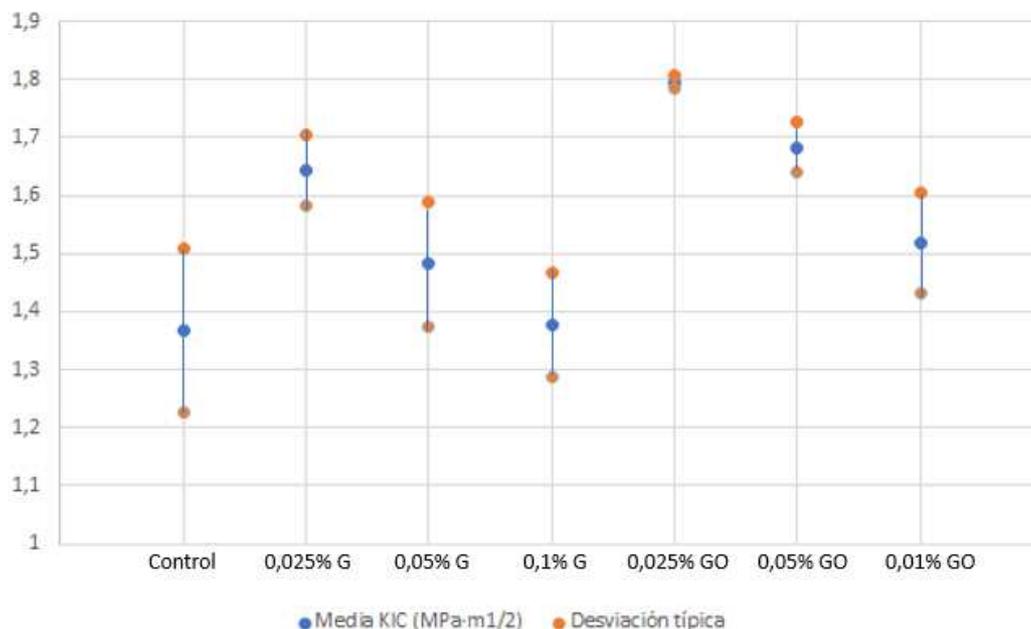


Figura 18: Gráfica de las desviaciones típicas en la tenacidad a fractura para cada tipo de cemento.

De esta forma, también se halló el p-valor para cada una de las diferencias de medias de cada grupo de cementos, para poder ver si las diferencias observadas entre grupos son significativas o no, y así poder analizar de forma cuantitativa la diferencia de tenacidad entre los distintos grupos de cementos.

Matriz P-valor							
	Control	0,025%G	0,05%G	0,1%G	0,025%GO	0,05%GO	0,1%GO
Control		0,0000	0,0112	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,025%G	0,0000		0,0002	0,0000	0,0071	0,9656	0,0029
0,05%G	0,0112	0,0002		0,0945	0,0000	0,0000	0,9386
0,1%G	1,0000	0,0000	0,0945		0,0000	0,0000	0,0010
0,025%GO	0,0000	0,0071	0,0000	0,0000		0,1850	0,0000
0,05%GO	0,0000	0,9656	0,0000	0,0000	0,1850		0,0002
0,1%GO	0,0000	0,0029	0,9386	0,0010	0,0000	0,0002	
	Diferencia de medias no significativa						
	Diferencia de medias significativa						

Tabla 5: Comparativa del p-valor para cada grupo de cementos

Así se puede ver que grupos presentan un p-valor inferior a 0,05, lo que indica que la diferencia entre ellos es significativa y que por tanto se puede hacer una comparación efectiva entre ambos. Por ejemplo, si se compara el control con el grafeno G con carga 0,025% vemos que el p-valor es de 0,0112 y, por lo tanto, podemos decir que las diferencias entre ambos grupos para este estudio son significativas, lo que nos indica que son comparables. Sin embargo, si tomamos la comparativa entre los cementos reforzados con el grafeno G con cargas de 0,05% y 0,1%, vemos que el p-valor es de 0,0945, superior a 0,05. De esta forma la comparación entre estos grupos no tiene un nivel de significación óptimo como para poder asegurar que las diferentes que existen entre ellos son estadísticamente significativas.

Una vez obtenidos los p-valores para cada grupo se hizo un estudio comparando el control con las diferentes cargas de grafeno para cada variedad distinta de grafeno, el G y el GO.

	Control	0,025%G	0,05%G	0,1%G	0,025%GO	0,05%GO	0,1%GO
K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	1,368	1,644	1,4817	1,376	1,795	1,683	1,519
Dif. respecto al control (%)	0%	20,18%	8,31%	0,58%	31,21%	23,03%	11,04%
p-valor		0,0000	0,0112	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabla 6: Comparativa de la tenacidad a fractura (K_{IC}) con las distintas cargas de grafeno

De esta manera se puede ver que en todos los casos existe cierta mejora respecto al control y que la mayoría de las comparaciones son estadísticamente significativas excepto en el caso del grafeno G a una carga de 0,1%.

Para una mejor observación de los resultados estos se representarán gráficamente.

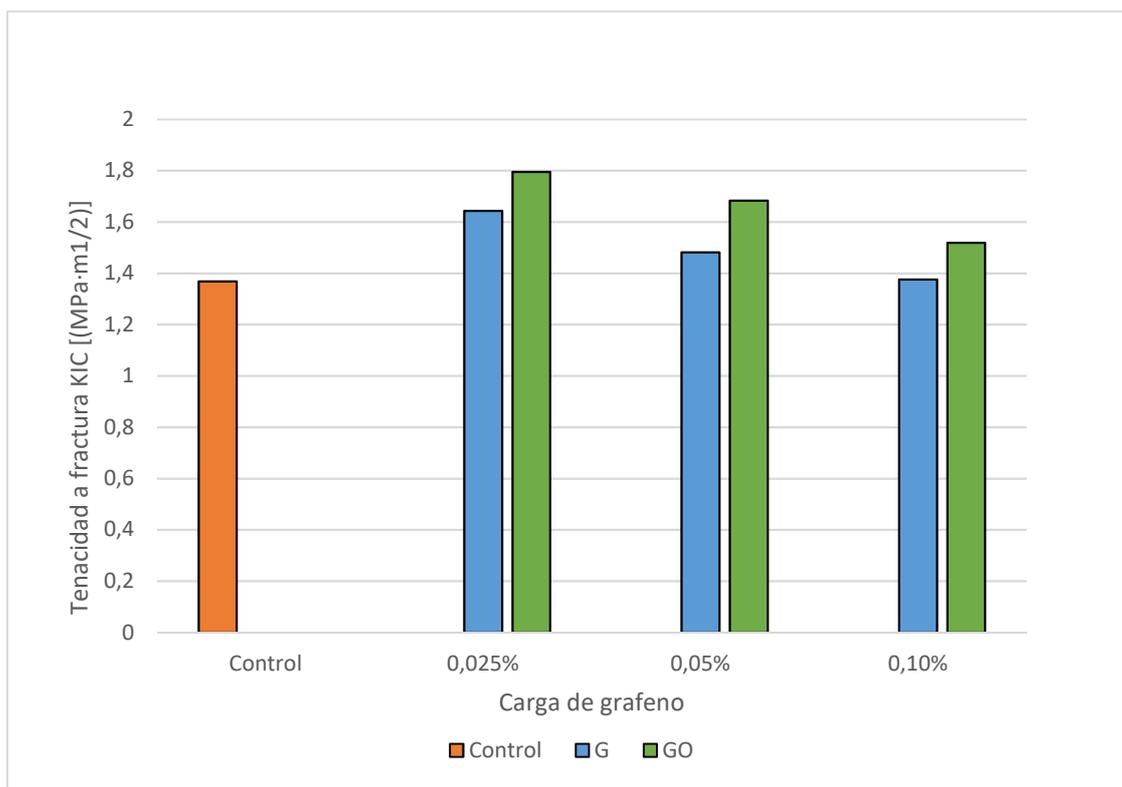


Figura 19: Comparativa de la tenacidad a fractura (K_{IC}) con distintas cargas de grafeno respecto al control

Como se ha mencionado anteriormente, se puede ver claramente como todos los cementos que están reforzados con grafeno, dando igual el tipo de grafeno y la cantidad añadida, producen una mejora de la tenacidad a fractura con respecto al cemento blanco.

Añadido a esto se puede observar que para ambos tipos de grafeno se consigue el mayor porcentaje de mejora de la tenacidad con la carga de nanomaterial más baja, la de 0,025%. Así, con este porcentaje de grafeno el cemento consigue una mejora de un 20,18% en el caso del G y de un 31,21% en el caso del GO, funcionalizado químicamente con grupos oxidados.

Con una carga intermedia el porcentaje de mejora de la tenacidad respecto al cemento blanco es razonablemente bueno ya que con un 0,05% de carga, se consigue que esta sea un 8,31% mejor en el caso del G y un muy elevado 23,03% en el caso del GO.

El menor porcentaje de mejora se consigue con la carga más alta de grafeno, el 0,1%. En este caso solo se consigue mejorar la tenacidad a fractura un 0,58% en el caso del G, aunque esta comparativa presenta un p-valor de 1,0000, y por tanto no es significativa, y de un 11,04% en el caso del GO, valor alto para esta cantidad de agente de refuerzo.

Por otro lado, se ha realizado una comparativa entre los dos tipos de grafeno, el G y el GO para cada cantidad de material de refuerzo.

Carga		0,025%	0,05%	0,10%
K _{IC}	GO	1,795	1,683	1,519
	G	1,644	1,4817	1,376
Mejora del GO respecto al G		9%	14%	10%
P-valor		0,0071	0,0000	0,0010

Tabla 7: Comparativa de la tenacidad a fractura (K_{IC}) con los dos tipos de grafeno

De esta forma, ampliando la gráfica mostrada en la **figura 19** se puede apreciar con más claridad la diferencia entre el grafeno normal G y el funcionalizado GO.

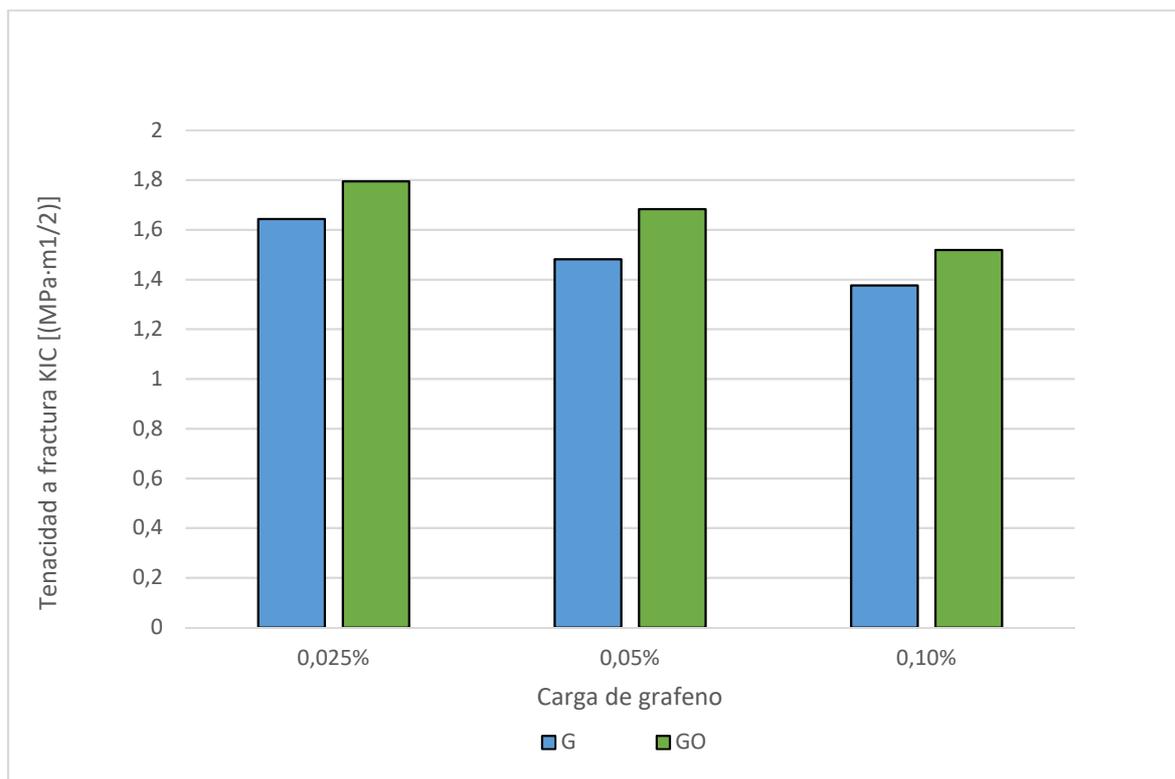


Figura 20: Comparativa entre G y GO con la misma carga de grafeno

A la vista de estos resultados, podemos ver que, para todas las cantidades de grafeno añadidas, el óxido de grafeno funcionalizado (GO) presenta una mayor resistencia que el grafeno convencional G, y observando los p-valoros podemos considerar estas mejoras estadísticamente significativas, demostrando que efectivamente el GO tiene un mejor efecto como agente de refuerzo que el GO

De la misma forma, tal y como se ha mencionado anteriormente, se puede apreciar que cuanto más pequeña es la cantidad de grafeno añadida, más tenacidad a la fractura presenta el cemento óseo. En cuanto a la mejora que supone utilizar el GO frente al G, se mantiene relativamente similar para cada carga, siendo la diferencia un 9% en el caso de un refuerzo del 0,025% en peso, un 14% para un refuerzo del 0,05% en peso y un 10% para un refuerzo del 0,1% en peso.

Así podemos concluir tras este análisis, que, con cargas pequeñas de grafeno, y estando este funcionalizado, es como mejor se puede conseguir una mejora óptima de la tenacidad a fractura del cemento óseo. Esto puede ser debido, principalmente, a la dispersión que tiene el grafeno dentro de la matriz de PMMA, ya que con cargas pequeñas es más complicado que el grafeno se aglomere. Por otra parte, la funcionalización del grafeno ayuda también a que la interacción con la matriz polimérica sea más efectiva, volviendo a resultar así en una mejor dispersión de las partículas por todo el polímero, y, en consecuencia, un aumento de la tenacidad.

En el extremo contrario, para cargas que aun siendo pequeñas son, mayores que el 0,025% en peso, pese a que se consigue una mejora en la tenacidad, esta no es tan grande como con las cargas más pequeñas. En estos casos, la dispersión puede ser efectivamente peor, ya que la haber más cantidad de material de refuerzo, es más sencillo que se puedan formar enlaces débiles dentro de la matriz, que se oponen al efecto de refuerzo del material.

PROPAGACIÓN DE LA GRIETA

De forma adicional a la tenacidad a fractura, durante este ensayo se puede apreciar la forma y la dirección de la propagación de las grietas que provocan la fractura en el cemento.

Así, tras los ensayos se analizó la zona por las que las probetas habían roto para comprobar su rugosidad y como era el tipo de fractura que se había producido.

En algunos casos, se encontraron defectos como porosidades o aglomerados del agente radiopaco (sulfato de bario, color blanco) por las zonas en las que se producía la rotura.

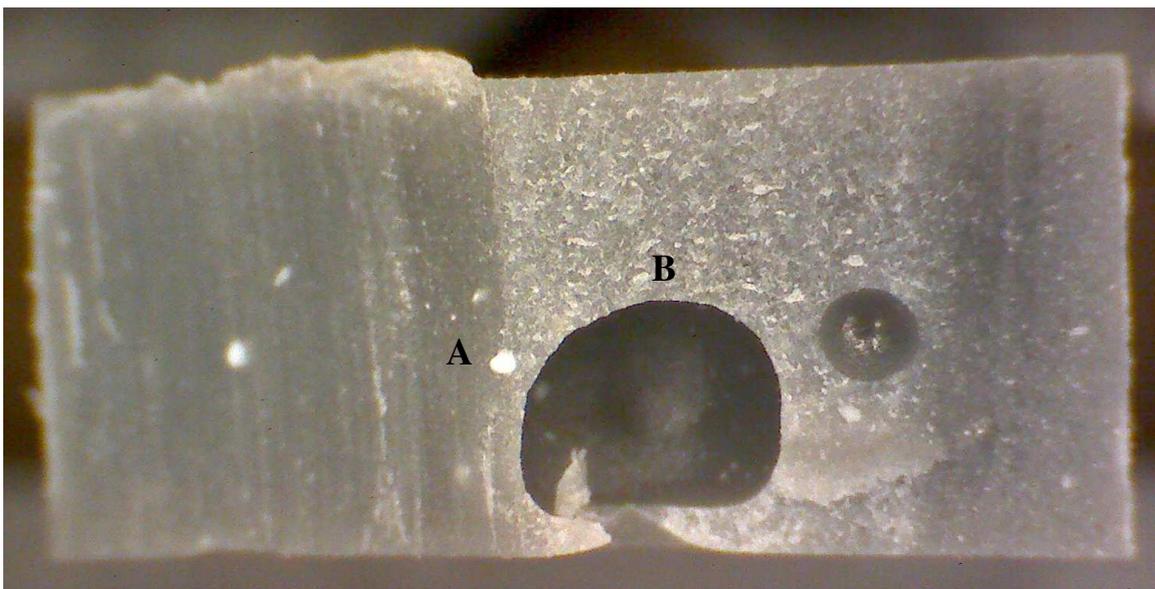


Figura 21: Vista de defectos en las probetas de fractura: aglomerado de sulfato de bario (A) y burbuja (B)

En las probetas que presentaban defectos de este tipo, los resultados de los ensayos se veían afectados, y los resultados no se tuvieron en cuenta a la hora de calcular los valores medios de tenacidad.

Por otro lado, con este análisis de la zona de rotura se pueden observar las fases en las que se ha producido la grieta y así hacer un análisis cualitativo de la fragilidad o ductilidad del material.

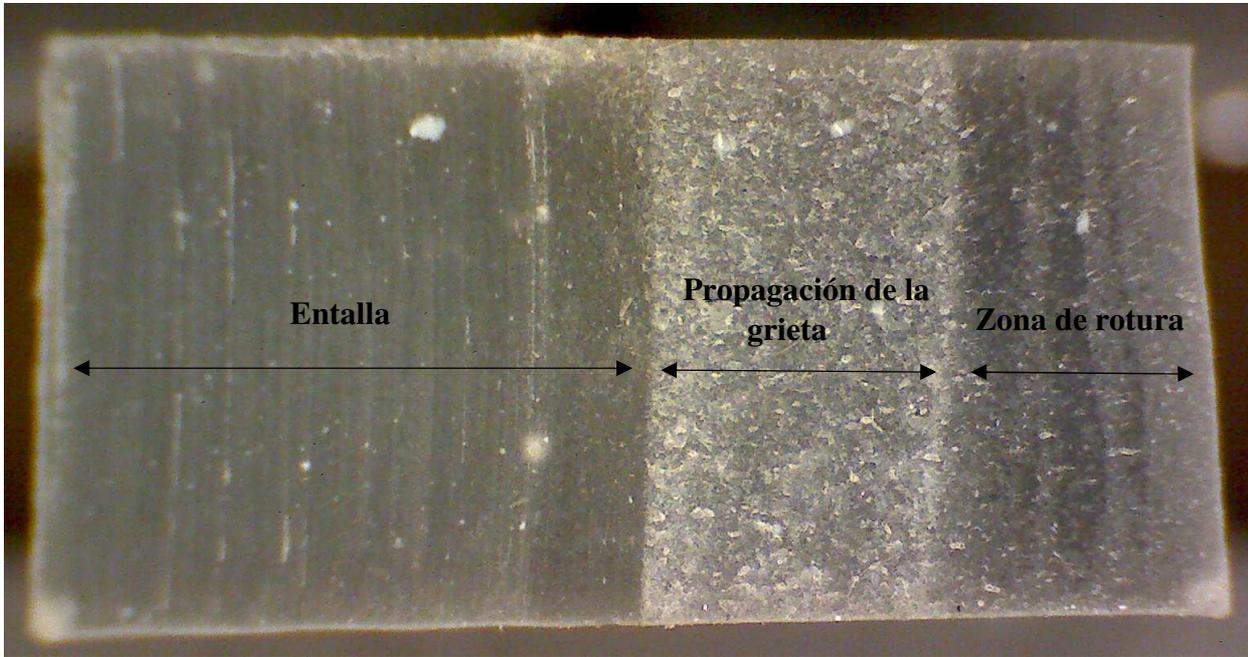


Figura 22: Propagación de la grieta de fractura

De esta manera, se puede observar cómo, partiendo de la entalla realizada en la probeta, se produce una primera fase de iniciación y propagación de la grieta por la estructura del material.

Después de esta zona se puede ver la zona de rotura, que, al no ser muy rugosa, indica que la rotura producida ha sido frágil, lo que concuerda con las características del PMMA.

Así, con este análisis podemos observar cómo se han propagado los esfuerzos por el polímero hasta la rotura de la probeta, así como detectar muestras defectuosas para poder realizar un mejor análisis de los resultados.

3.3 Fatiga

RESISTENCIA A LA FATIGA

Para el análisis de la fatiga, una vez realizados los ensayos y obtenido el número de ciclos hasta el fallo para cada lote de probetas se procede a hacer el análisis estadístico, para obtener los distintos valores que caracterizan la fatiga, tal y como se explica en el capítulo 2.

De esta manera, para cada tipo de cemento fabricado se hallan los valores de: media del número de ciclos hasta el fallo (N_f), vida media de fatiga (N_{50}), mínimo número de ciclos hasta el fallo (N_0), la característica de Weibull para la vida de fatiga (N_a), y la pendiente de Weibull (b) con la que se calcula el índice de fatiga (I). Así, con estos parámetros se conseguirá hacer un análisis cuantitativo de las propiedades de fatiga de los cementos óseos con distintas cargas de grafeno. Cabe destacar que para los ensayos realizados con una carga de grafeno funcionalizado GO del 0,05% en peso no se obtuvieron unos resultados fiables debido a errores en el proceso de fabricación de los cementos, por ello, estos resultados serán eliminados del análisis.

	Control	G					
		0,025%	variación	0,05%	variación	0,10%	variación
N_f	27151	49897	84%	60409	122%	32343	19%
N_{50}	14125	40738	188%	39811	182%	31623	124%
N_0	2347	13129	459%	11869	406%	13501	475%
b	0,7821	0,6662	-15%	0,4944	-37%	1,2949	66%
N_a	28264	52404	85%	47515	68%	35870	27%
I	24995	42773	71%	33409	34%	40818	63%

Tabla 8: Comparativa de las propiedades de fatiga del control y del grafeno G

	Control	GO				
		0,025%	variación	variación	0,10%	variación
N_f	27151	42495	57%	-59%	27763	2%
N_{50}	14125	44668	216%	-44%	25119	78%
N_0	2347	27055	1053%	31%	16710	612%
b	0,7821	1,8242	133%	-25%	1,3771	76%
N_a	28263	49081	74%	-61%	51489	82%
I	24995	66291	165%	-66%	60422	142%

Tabla 9: Comparativa de las propiedades de fatiga del control y del grafeno GO

En estas tablas se puede observar la gran diferencia que hay entre los resultados de unos y otros ensayos. Esto es debido a que los ensayos de fatiga presentan una gran dispersión debido a los muchos factores que pueden influir en esta característica.

Así, con el análisis de los distintos parámetros se puede hacer una estimación de la vida de fatiga de los cementos óseos, pudiendo obtener unas conclusiones en cierta medida fidedignas.

Número de ciclos hasta el fallo (N_f):

Los resultados del número medio de ciclos hasta el fallo no son los más representativos dentro de este análisis por la, ya mencionada anteriormente, dispersión que presentan los resultados. Esto es debido a que, en un mismo lote de probetas, por ejemplo, podría haber una de ellas que aguante 100.000 ciclos, mientras que otra, de iguales características solamente aguante 15.000. De todas maneras, este parámetro puede dar una idea general de los resultados.

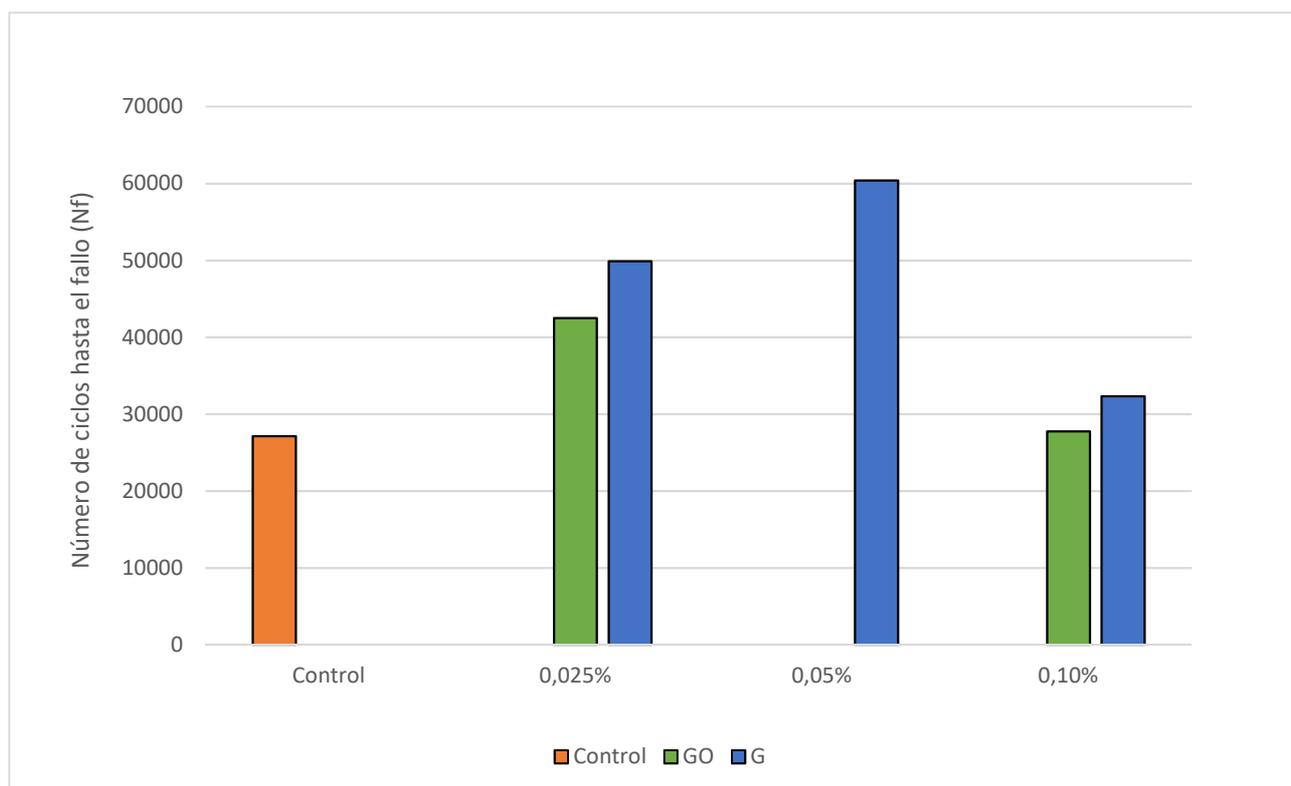


Figura 23: Gráfica del número medio de ciclos hasta el fallo para cada tipo de cemento

De esta forma podemos ver que, en general, los cementos fabricados con grafeno G aguantan un mayor tiempo hasta que rompen que el resto. En el caso de los que han sido fabricados con grafeno GO, también tienen tendencia a aguantar más que la serie de control.

Vida media de fatiga (N_{50}):

Frente a la media del número de ciclos, el análisis de la vida media es significativamente más complejo ya que para calcularla se tiene en cuenta la probabilidad de que un cierto tipo de cemento aguante un número N_f de ciclos hasta el fallo ($P(N_f)$). Así, este análisis muestra el número de ciclos a los que un tipo de cemento puede llegar con una probabilidad de un 50%, lo que nos proporciona una idea más precisa del aguante de los cementos con cada carga de grafeno.

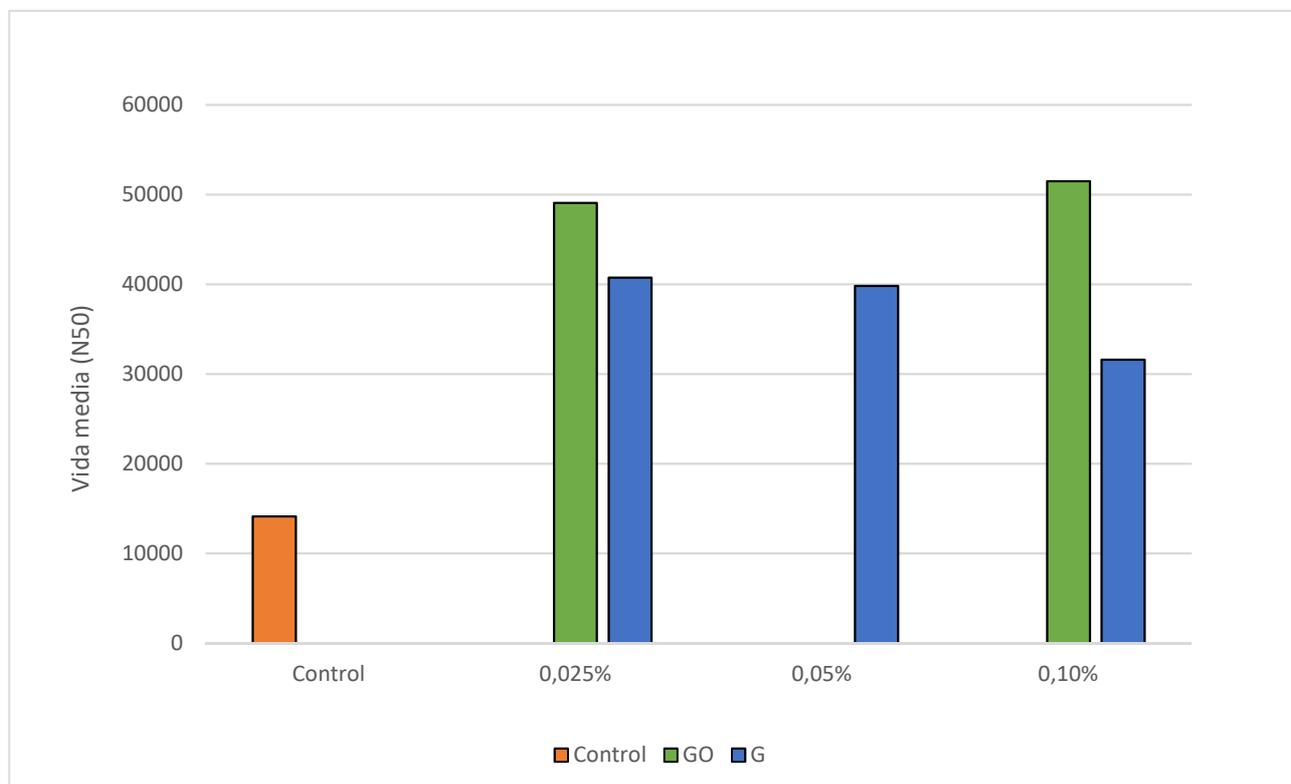


Figura 24: Gráfica con la vida media a fatiga para cada tipo de cemento

De esta manera podemos observar que la vida media para los cementos con cargas más altas de grafeno (0,05% y 0,1%) es similar al número medio de ciclos hasta el fallo, siendo superior esta en el caso de los cementos reforzados con grafeno G. Sin embargo, con cargas bajas, que son las que presentan la mayor vida media, esta es superior cuando los cementos han sido reforzados con GO, de forma diferente a lo que ocurría con el número medio de ciclos hasta el fallo.

Pese a estas diferencias, de igual manera, en todos los casos se produce una mejora sustancial de la vida media respecto al cemento blanco, lo que indica que, el refuerzo con grafeno aumenta la vida media a fatiga de los cementos, siendo la mejor opción una carga del 0,025% en peso de grafeno funcionalizado GO.

Se puede observar, cómo en el caso del G las tendencias observadas en el caso de comparar la vida media a fatiga (disminuye al aumentar la carga), difieren de las tendencias observadas al estudiar simplemente la media aritmética de los valores obtenidos, dando por lo tanto una idea de lo importante que es realizar un estudio estadístico de los datos en este tipo de ensayos.

Mínimo número de ciclos hasta el fallo (N_0):

Esta característica representa el número de ciclos de la probeta que menos ha aguantado en cada grupo de cementos. Pese a no ser representativa en gran medida, ya que no tiene en cuenta el resto del grupo de ensayos, y que, volviendo a la enorme presencia de la dispersión dentro de cada grupo, los resultados de cada ensayo pueden sufrir grandes cambios de la primera probeta a la última.

Sin embargo, esta característica, presenta una idea general del comienzo de la fatiga en los grupos de cementos, ya que, en el caso de presentar un mínimo número de ciclos muy bajo, esto reduce las posibilidades de una aplicación práctica, ya que, aunque sea baja, existe la probabilidad de que se produzca el fallo de los cementos en un corto período de tiempo.

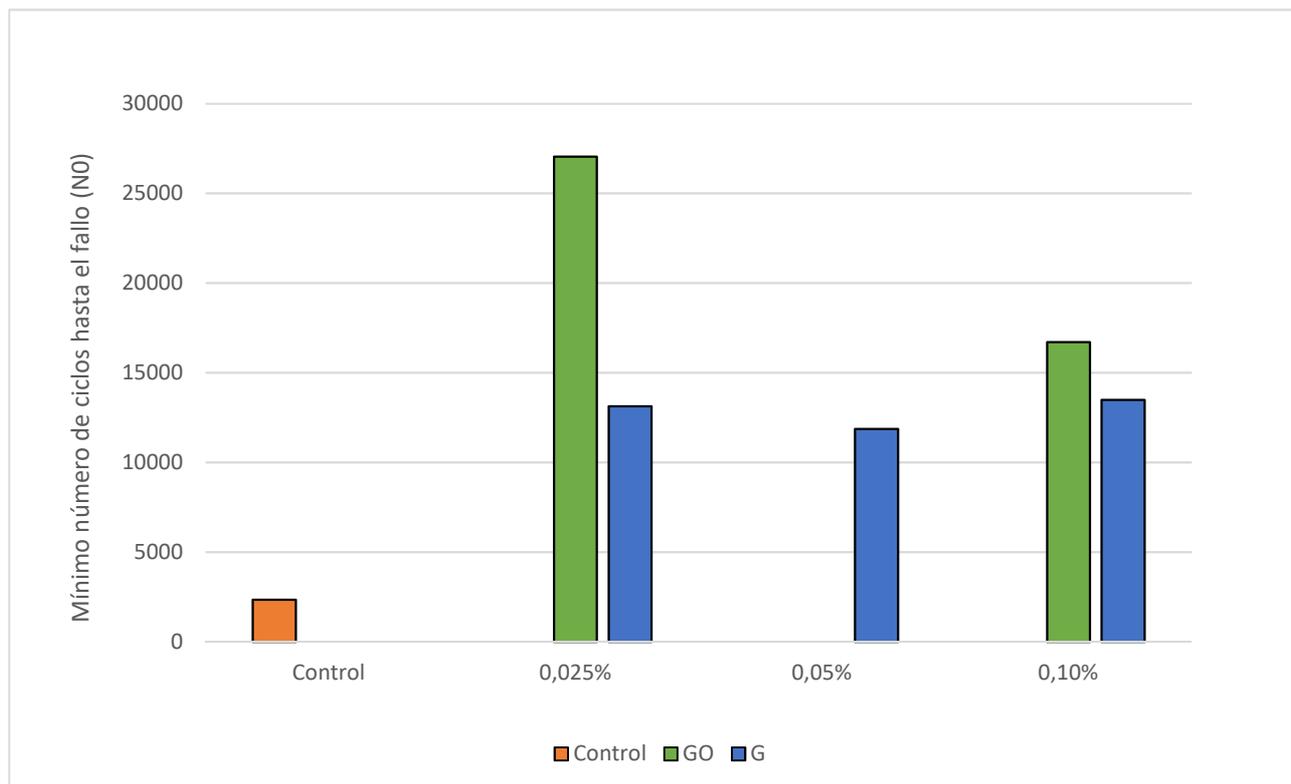


Figura 25: Gráfica del mínimo número de ciclos hasta el fallo

En la gráfica mostrada se puede observar que, para todos los cementos reforzados con grafeno, el mínimo número de ciclos hasta el fallo es mayor que para el control. Esto da una idea de el aguante que puede presentar cada grupo de probetas, que, en este caso, se corresponde en cierta medida con los resultados de la vida media ya que, con gran diferencia, el grupo que presenta mayor mínimo número de ciclos hasta el fallo es el cemento reforzado con una carga del 0,025% en peso de grafeno funcionalizado GO, como ocurría con la vida media.

Característica de Weibull para la vida de fatiga (N_a):

De forma similar a la media del número de ciclos hasta el fallo, la característica de Weibull para la vida de fatiga representa la vida de 36,8% de las probetas de cada tipo de cemento. Así, se intenta evitar en cierta medida la dispersión que presenta cada muestra, pudiendo así dar unos resultados más precisos para el número de ciclos que puede aguantar cada tipo de cemento reforzado con grafeno.

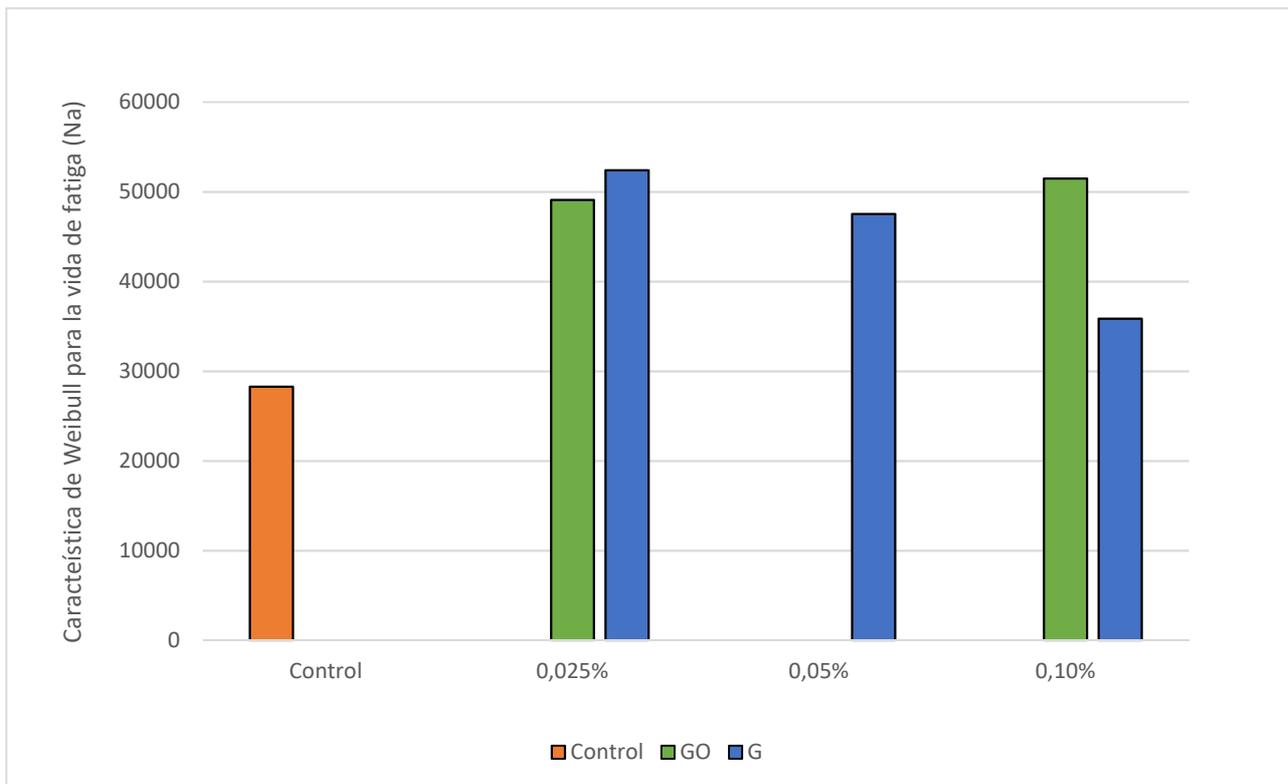


Figura 26: Gráfica de la característica de Weibull para la vida de fatiga para cada tipo de cemento

Se puede observar que la forma de la gráfica es muy similar a la de la media del número de ciclos, lo que no supone un nuevo aporte de información, sin embargo, podemos volver a ver que, en la gran mayoría de los casos, se consigue una mejora de la vida de fatiga cuando los cementos óseos están reforzados de alguna forma con grafeno. Y, además, en el caso del G se observa de nuevo una disminución de la vida a fatiga según se aumenta la carga.

Índice de fatiga (I):

Por último, se muestra la propiedad del índice de fatiga, que muestra un resumen de las propiedades anteriores ya que tienen en cuenta tanto el número de ciclos que puede aguantar cada tipo de cemento, como la posibilidad de predecir el tiempo de aguante mediante la característica de la pendiente o forma de Weibull b .

Así, esta propiedad, al tener en cuenta los distintos factores que afectan a la fatiga es la que mejor puede resumir los resultados y de la cual se pueden sacar unas conclusiones de forma óptima y clara para el análisis de esta propiedad.

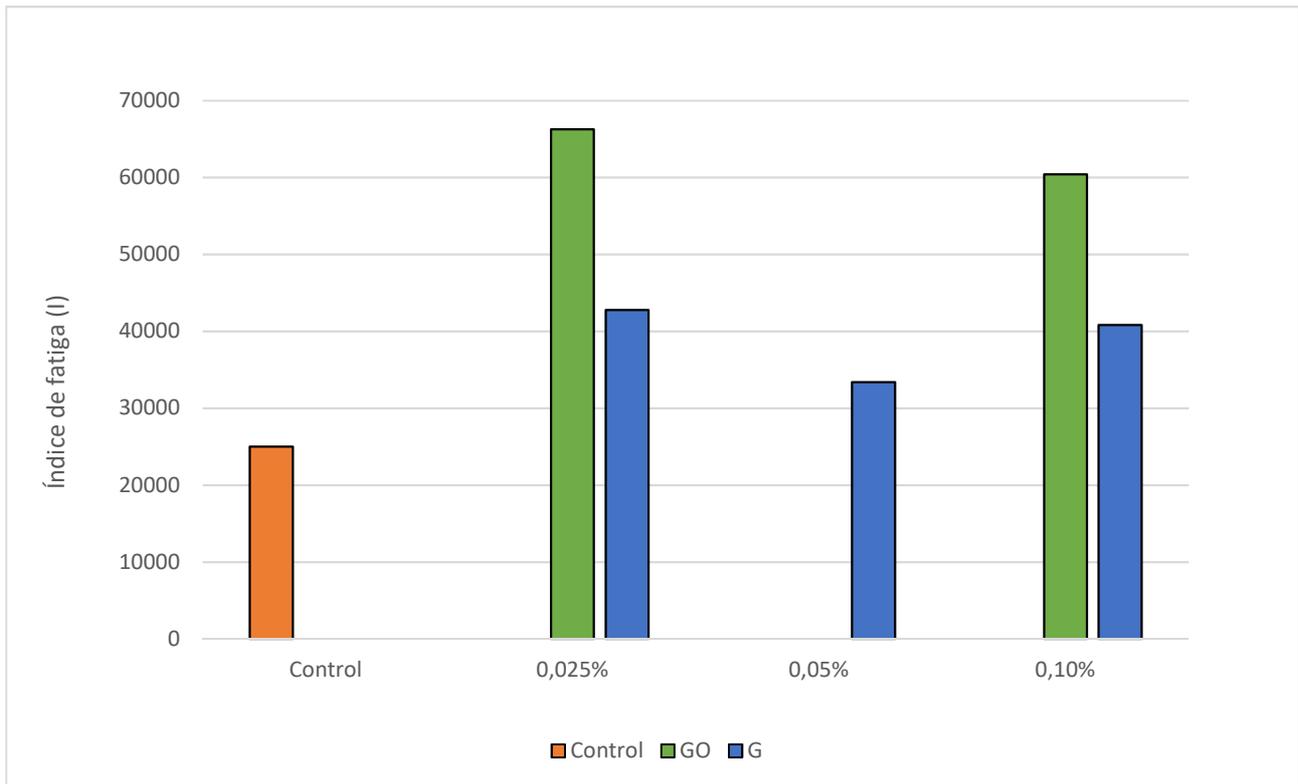


Figura 27: Gráfica del índice de fatiga para cada tipo de cemento

De esta forma se puede observar que, en todos los casos se produce una mejora de las propiedades de fatiga respecto al lote de control.

Así, se puede ver que para todas las cargas se produce una mayor mejora de la respuesta a la fatiga con el refuerzo con grafeno funcionalizado GO.

Además, esta mejora también es mayor en el caso de la carga más pequeña, la de 0,025%, para ambos grafenos, G y GO. Estos resultados, concuerdan con los resultados obtenidos en el caso de la tenacidad a la fractura.

Probabilidad de supervivencia (P_s):

De forma adicional al resto de características, una que refleja de forma clara y concisa el aguante que tiene cada tipo de cemento a la fatiga, en cuanto a número de ciclos se refiere, es la probabilidad de supervivencia.

Esta característica indica de forma numérica, la probabilidad que tiene cada tipo de cementos a aguantar un número de ciclos concreto hasta el fallo. De esta manera, se puede estimar con cierta exactitud el aguante a fatiga de cada tipo de cemento óseo reforzado con grafeno.

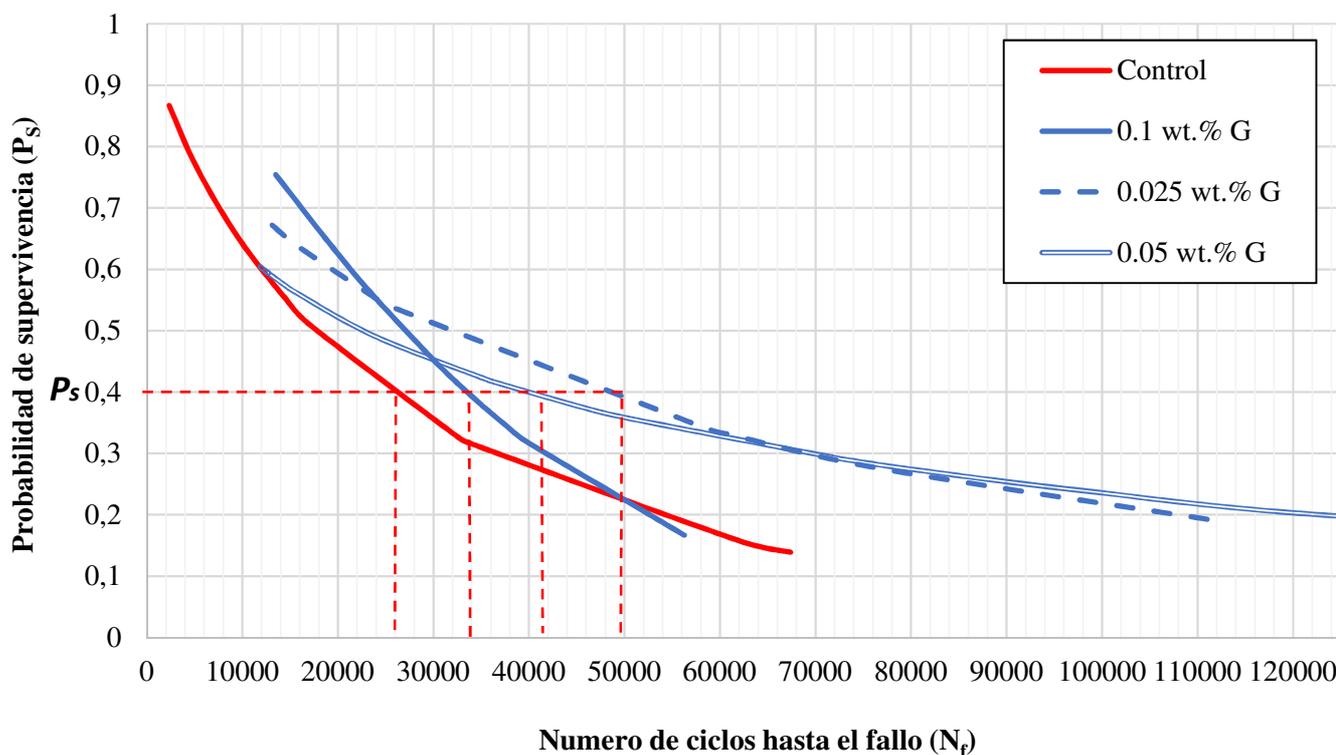


Figura 28: Probabilidad de supervivencia frente al número de ciclos hasta el fallo en los cementos reforzados con grafeno G

De esta forma, podemos ver que para el grafeno G, con cada carga hay una distribución de probabilidad distinta según el número de ciclos.

Así, tomando, por ejemplo, una probabilidad de supervivencia de un 0,4 se puede observar que:

- Para el lote de control, una probeta tendrá un 40% de probabilidad de llegar a fallar a los 26.000 ciclos.
- Para el cemento con una carga de grafeno del 0,1% este número de ciclos será de aproximadamente 34.000.
- Para el cemento con una carga del 0,05%, con el 40% de probabilidad aguantará aproximadamente 42.000 ciclos
- Para el cemento con la carga más baja de grafeno, existe una probabilidad del 40% de llegar a los 50.000 hasta el fallo.

Se puede observar cómo, para bajos números de ciclos, la probabilidad a fallo no muestra grandes diferencias entre grupos, pero sin embargo para números de ciclos altos se ve claramente que la adición de G disminuye la probabilidad de fallo y se corrobora de nuevo que las cargas más bajas se comportan mejor.

Por otro lado, para el grafeno funcionalizado GO:

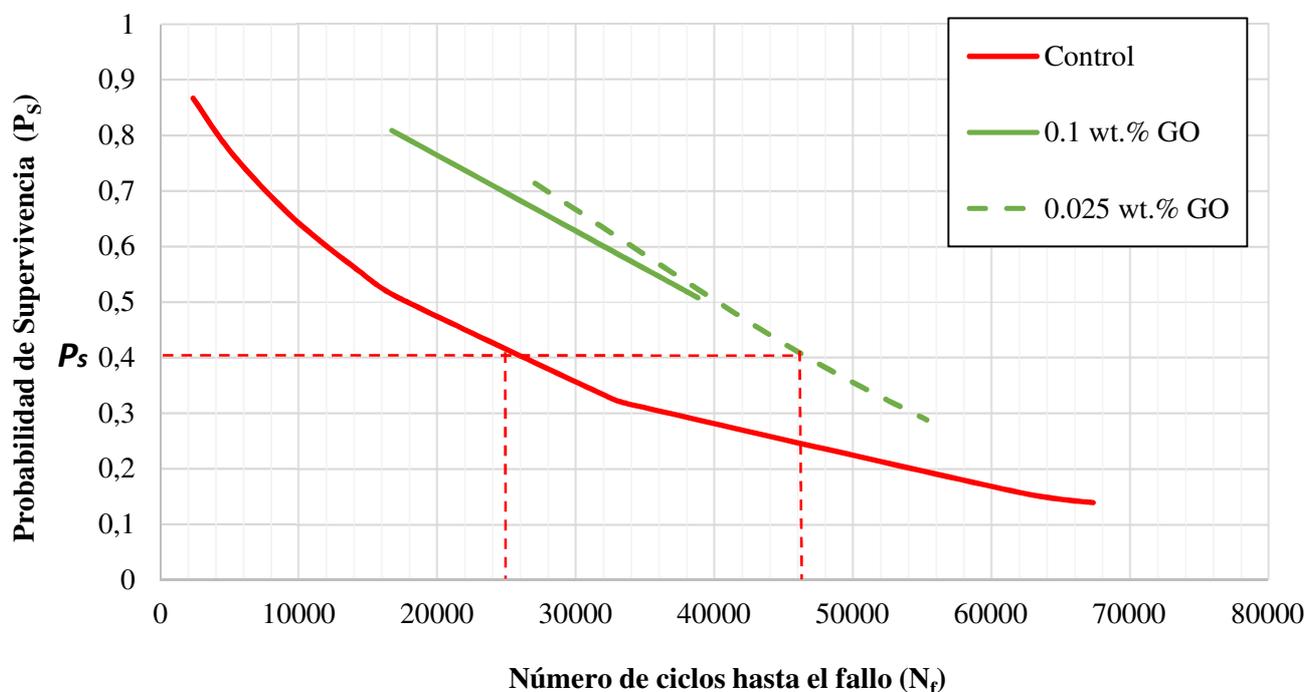


Figura 29: Probabilidad de supervivencia frente al número de ciclos hasta el fallo en los cementos reforzados con grafeno GO

Aquí se puede observar que los cementos reforzados con el grafeno G y una carga del 0,025% son los que mayor número de ciclos aguantan hasta el fallo con una probabilidad del 0,4.

Sin embargo, este ensayo para las otras dos cargas de GO no es especialmente representativo debido a que el número de probetas ensayadas en estos lotes es bajo. Esto es debido a que en el proceso de fabricación de este tipo de cementos hubo ciertos errores lo que llevo a desechar gran parte de los lotes de probetas fabricadas. Añadido a esto, hubo también muchas probetas que, al ser ensayadas, se comprobó que presentaban defectos, teniendo así que también desechar los resultados.

Estos fallos se produjeron especialmente en el lote de 0,05% de GO, y se ha podido comprobar durante el análisis de las propiedades de fatiga, que este era el único caso de cemento reforzado en el que no mejoraban. Así, una posible futura línea de investigación sería comprobar con otros lotes de este tipo de cemento si realmente no mejora las propiedades, o si lo hace como el resto.

De esta manera, como resumen del análisis de la fatiga se puede concluir que la mayor mejora en las propiedades de fatiga se produce con cargas muy bajas, del 0,025% en peso dentro de la matriz polimérica, y que, dependiendo del parámetro, este aumento en la resistencia es mayor en los cementos reforzados con grafeno G o con el funcionalizado químicamente GO.

PROPAGACIÓN DE LA FATIGA

De la misma forma que en el análisis de la fractura se podían hacer observaciones sobre la propagación de la grieta durante el ensayo, en la fatiga este fenómeno se puede observar con mucha más claridad ya que aparece de una forma mucho más marcada.

Además, en muchos de los casos se aprecian los defectos que han causado el fallo de la probeta. Como pueden ser burbujas o acumulaciones de sulfato de bario, aparte de pequeñas muescas en la superficie, donde se pueden producir puntos de acumulación de tensiones que propician la aparición del agrietamiento por fatiga.



Figura 30: Comienzo de grieta de fatiga por sulfato de bario

En esta primera imagen se puede observar (rodeado en rojo) una acumulación del agente radiopaco, sulfato de bario, dentro de la estructura del cemento. De esta manera se puede apreciar también como este punto, donde se ha producido la aglomeración de material es donde comienza a propagarse la grieta debida a la fatiga que acaba con una rotura prematura de la probeta.

Esta primera fase, la de inicio de la grieta, es la más crucial dentro del proceso de fatiga, ya que es cuando se empieza a deformar la estructura interna provocando la separación de las capas de material.

De esta forma, si esta primera fase se completa de forma muy rápida, las grietas no tardarán en propagarse dentro del resto del material, ya que la estructura está debilitada. Sin embargo, si se consigue frenar esta primera aparición de la fatiga, la propagación será más lenta, y el tiempo que pueda estar el material sometido a las cargas será mucho mayor.

Por otro lado, se ha observado que la aparición de burbujas de aire durante la fase de fabricación, y más concretamente, durante la curación del cemento, estas burbujas hacen que el reparto de esfuerzos no sea homogéneo en toda la superficie y apareciendo puntos con alta concentración de tensiones, lo que invalida los resultados de los ensayos.

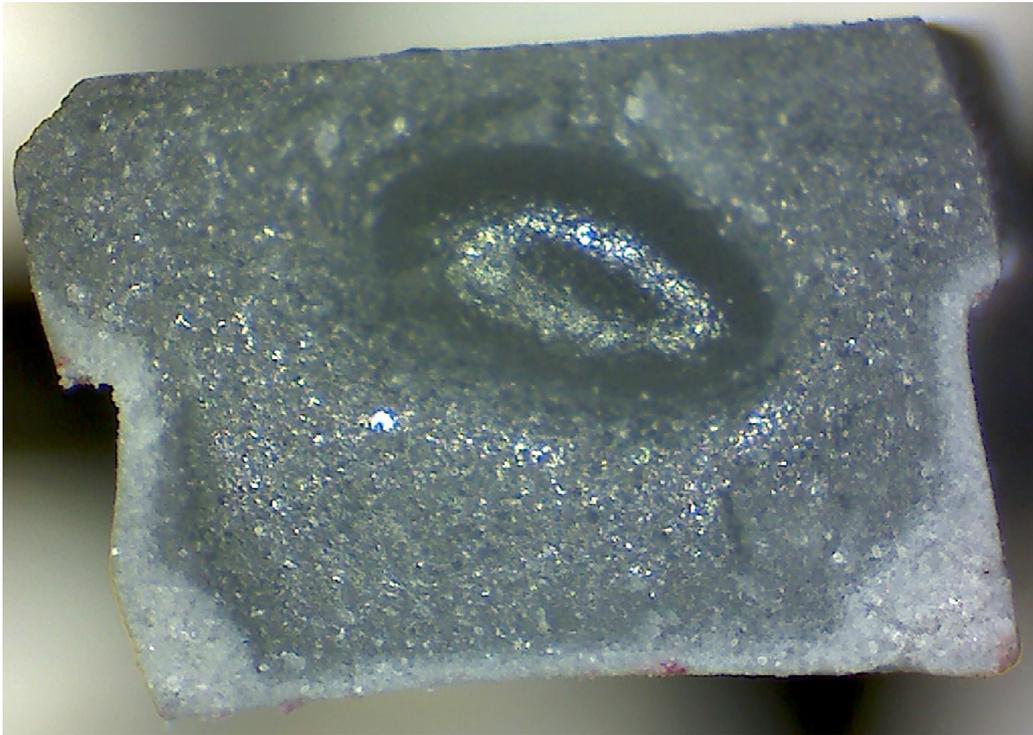


Figura 31: Vista de un defecto en una probeta causado por una burbuja

En la imagen se puede observar una gran burbuja en el centro de la zona por la que se ha producido la rotura. Añadido a esto se puede ver que las zonas por las que ha comenzado a propagarse la fatiga (de color gris claro) son varias distribuidas por el perímetro exterior de la probeta. Estas zonas son la que tienen una mayor concentración de esfuerzos y son en las cuales se ha producido el inicio de la propagación de la grieta. Esta propagación se produjo de forma tan rápida que tan solo con los primeros ciclos de carga la probeta rompió.

Así se puede ver que son varios los defectos de fabricación que pueden alterar los ensayos, así, se han revisado todas las probetas tras la realización de estos para comprobar los posibles defectos existentes y eliminar los resultados de los ensayos que pudiesen alterar el análisis global de la fatiga.

Por último, se han observado las distintas fases de propagación de la fatiga para ver los puntos, a parte de las zonas afectadas por defectos, por los que empezaban a formarse las grietas debidas a la fatiga.

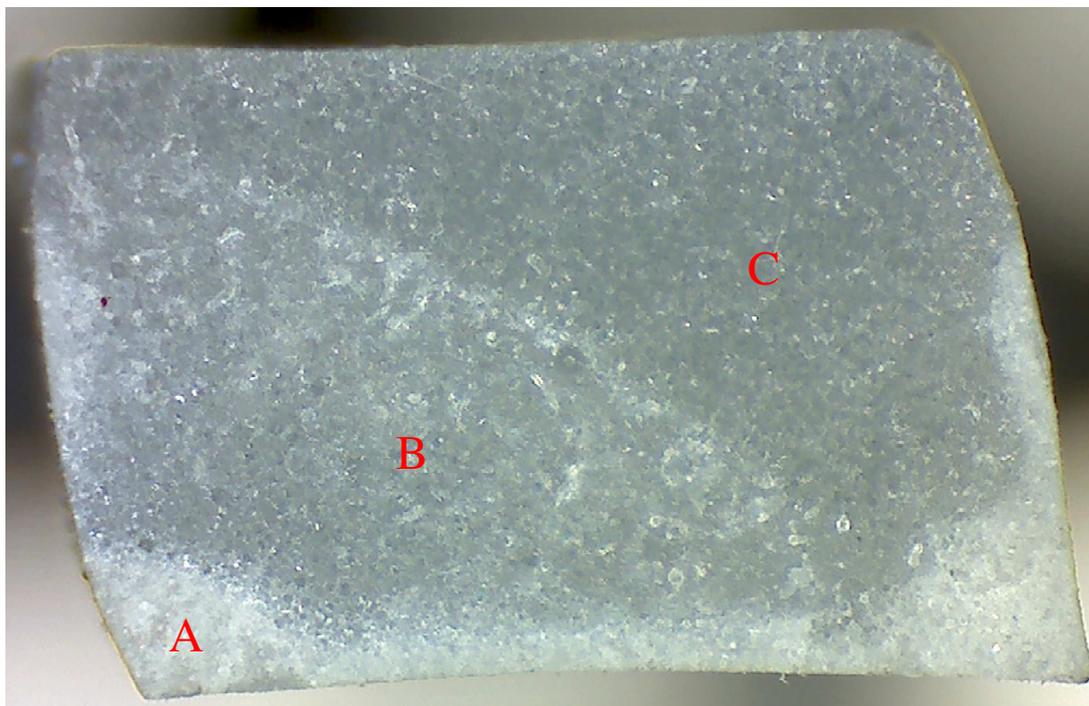


Figura 32: Vista de las distintas fases de propagación de la fatiga

En esta imagen se pueden ver las distintas fases de propagación de la grieta, desde la nucleación (A), donde empiezan a producirse microgrietas y cambios en la estructura del material debido a los esfuerzos constantes a los que está siendo sometido.

Después, esta zona actúa como punto de concentración de tensiones para que se produzca la propagación y el crecimiento (B) de la grieta. En esta fase las microgrietas comienzan a tomar una dirección determinada y van creciendo de forma estable por todo el material.

Por último, se produce el fallo final del material, que en este caso es la rotura frágil (C), en la cual la sección del material ya no es lo suficientemente estable como para que la probeta aguante las cargas, produciéndose así la fractura total.

En la imagen se puede apreciar las formas características de la propagación de la fatiga, éstas son las llamadas “curvas en concha” ya que se aprecia como las grietas empiezan desde un punto, normalmente situado en uno de los extremos de la sección, y como desde este punto se abre un frente con forma de curva que se va propagando por el material.

Por otro lado, aunque no se aprecie en la imagen, el inicio de la fatiga se produjo en un punto de la sección donde existía un pequeño defecto superficial, que propiciaba la concentración de esfuerzos: De la misma forma ocurría en un gran número de probetas. Por ello, durante la fabricación y la aplicación de los cementos es muy importante evitar zonas con defectos o donde puedan producirse concentraciones de tensión, como cambios bruscos de sección, ya que esto propiciaría la aparición de fallos por fatiga.

Capítulo 4: Discusión de los resultados

En este capítulo se describirán los resultados obtenidos tras la realización de los ensayos y el análisis de los mismos para cada una de las características estudiadas en este trabajo. Posteriormente se realizará una comparación entre ambos para comprobar si existe una relación entre ambas propiedades mecánicas y si el refuerzo con grafeno tiene sentido.

4.1 Fractura

En el análisis de la fractura se ha podido comprobar que efectivamente, tal y como muestran diversos estudios,⁸ la adición de grafeno, o grafeno funcionalizado químicamente, produce una mejora cuantitativa en cuanto a las propiedades mecánicas del cemento de polimetacrilato de metilo.

Concretamente, en cuanto a lo que el análisis de la fractura se refiere, se ha podido observar que esta mejora se produce en mayor o menor medida con todas las diferentes cargas utilizadas en este estudio.

Sin embargo, cabe destacar que el mayor porcentaje de mejora ha sido obtenido, para los dos tipos de grafeno utilizados, el más pequeño, siendo solamente de un 0,025% en peso. Esto puede deberse a que, con menos cantidad de agente de refuerzo, es posible dispersar mejor el nanomaterial por toda la matriz polimérica, ya que, se podrá evitar en mayor medida que el grafeno se aglomere, lo que produciría un efecto opuesto, ya que no habrá tanta cantidad de este.

Esto se puede corroborar observando que la mejora en los resultados va en escala ascendente, siendo la más pequeña cuanto más grande es la carga, y aumentando a medida que la cantidad de grafeno va siendo reducida.

Por otro lado, también se observa que en los cementos en los que el grafeno funcionalizado químicamente mediante grupos oxidados (GO) ha sido utilizado, presenta una leve mejora sobre los cuales se ha utilizado grafeno convencional sin funcionalizar (G).

Esto puede deberse también a la dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz de PMMA, ya que al tener esta un carácter polar, de la misma forma que ocurre con los grupos oxidados del grafeno funcionalizado, se formarán enlaces polares entre la matriz y el agente de refuerzo, de manera que este se disperse uniformemente, evitando así aglomeraciones y mejorando la resistencia a fractura de una forma mejor que con el grafeno convencional.

⁸ Khan, A.A., Mirza, E.H., Mohamed, B.A., (...), Alhur, R.S., Vallittu, P.K. Physical, mechanical, chemical and thermal properties of nanoscale graphene oxide-poly methylmethacrylate composites. *Journal of Composite Materials*. 2018.

4.2 Fatiga

Debido a la complejidad que reside en realizar los ensayos de fatiga, debido no solo al tiempo de realización de estos, sino, además, debido también a la dificultad de obtención de unos resultados fiables, por la gran dispersión que presentan los ensayos.

Por ello, en algunos de los lotes de cementos, como es el caso de los reforzados con un 0,05% de grafeno funcionalizado, no se han hecho los suficientes ensayos para poder obtener unos resultados fehacientes de las propiedades de resistencia a fatiga de este tipo concreto de refuerzo.

Sin embargo, con el resto de los grupos de ensayo sí que se ha logrado obtener unos resultados fiables para el análisis de los cementos reforzados con grafeno a la fatiga.

De esta forma, dependiendo del tipo de parámetro utilizado para el análisis de los resultados, estos eran ligeramente diferentes unos de otros, sin embargo, en el caso de las cantidades de agente de refuerzo existe una tendencia que se ha ido repitiendo en todos los parámetros para los dos tipos de grafeno.

Así, para ambos grupos, se conseguía una mayor mejora de las propiedades generales de fatiga con las cargas más pequeñas de cemento, las del 0,025% en peso. Además, esta mejora se reduce cuanto mayor va siendo la carga que se añade.

Esto, de igual forma que ocurría con la fractura, se debe a la dispersión del grafeno dentro de la matriz polimérica, ya que un agente de refuerzo menos aglomerado evita mejor la propagación de las grietas. Esta propagación es mayor cuanto menos disperso esté el grafeno dentro del PMMA, ya que, al formarse las fuerzas intermoleculares entre las láminas de grafeno que están pegadas, se crean puntos con menor resistencia dentro de la estructura del nanocomposite. Puede ser en estos puntos donde se empiecen a originar las microgrietas que producen el fallo por fatiga, o pueden ser puntos de la sección que permitan dar una dirección concreta a la propagación de las grietas, aumentando la velocidad con las que esta lo hacen.

Por otro lado, relacionado con otro de los objetivos de este estudio, para observar las diferencias entre los distintos tipos de grafeno utilizado, como en función del parámetro los resultados variaban, se tomó como medida de referencia el índice de fatiga (I) al ser el más representativo de las características de fatiga.

De esta manera se ha podido observar que para los porcentajes de carga que son representativos, el 0,025% y el 0,1%, la mayor mejora de las propiedades de fatiga se produce utilizando como agente de refuerzo el grafeno funcionalizado químicamente mediante grupos oxidados (GO). Estos resultados vuelven a relacionarse con la dispersión del grafeno dentro de la matriz.

De esta manera, para el análisis de la fatiga, se puede decir a mayor dispersión del nanomaterial dentro de la matriz, mayor será la capacidad del nanocomposite de aguantar los esfuerzos de fatiga.

4.3 Contraste de las propiedades mecánicas

Por último, como objetivo final de este proyecto, era de gran interés el comprobar si existía una relación entre ambas propiedades mecánicas.

De esta manera, en ambos ensayos tanto como para la fractura como para la fatiga se ha observado que la resistencia a esfuerzos en ambas propiedades está estrechamente relacionada con la dispersión del agente de refuerzo dentro de la matriz polimérica.

Esto se ha comprobado primeramente con el análisis de la dispersión mediante los distintos tiempos de sonicación, comprobando que efectivamente, si se somete a la mezcla a un mayor tiempo de exposición a los ultrasonidos se consigue romper una mayor cantidad de enlaces en el grafeno obteniendo así partículas distribuidas de una manera homogénea por toda la matriz de polimetacrilato de metilo.

Después esto se ha podido corroborar con los ensayos de fractura y de fatiga que cuanto menor es la cantidad de agente de refuerzo añadida, mayor es el porcentaje de aumento de la resistencia que se produce para ambas propiedades mecánicas. Esto, vuelve a relacionarse con la dispersión del grafeno dentro del polímero, ya que, como se ha mencionado antes, cuanto menor es la cantidad de este, mayor es la probabilidad de que este se distribuya de una forma más homogénea dentro del PMMA.

Por último, en lo que respecta a la funcionalización del grafeno, se ha comprobado, que, para las dos propiedades mecánicas estudiadas, con el grafeno funcionalizado químicamente se consiguen unos mejores resultados. Esto es debido, otra vez, a la dispersión dentro de la matriz, ya que los grupos polares interactúan entre ellos, consiguiendo otra vez que el agente de refuerzo se distribuya más homogéneamente por todo el polímero.

Por ello, para concluir, queda claro que la dispersión del agente de refuerzo es un elemento de vital importancia a la hora de la fabricación de los cementos óseos reforzados con grafeno ya afecta directamente a las propiedades mecánicas de este. Así, esta dispersión se puede conseguir con: tiempos de sonicación elevados, cantidades pequeñas de nano refuerzo y la funcionalización de este para una mejor interacción con el polímero.

De esta manera, unas posibles líneas de investigación para el futuro pueden ser, comprobar otras propiedades mecánicas para este tipo de cementos, utilizar otros tipos de grafeno funcionalizado, o probar con cargas aún más pequeñas que las añadidas para comprobar si la resistencia sigue aumentando.

Capítulo 5: Conclusiones

A partir de los resultados mostrados, del presente trabajo se podrían sacar las siguientes conclusiones generales:

1. La adición de G y GO mejora las propiedades de fatiga y fractura de un cemento óseo acrílico cuando éstos se dispersan adecuadamente en la matriz del cemento.
2. La calidad de la dispersión del G dentro de la matriz afecta de manera importante el efecto del G en la mejora de la vida a fatiga del cemento, habiéndose demostrado que un aumento en el tiempo de sonicación da lugar un aumento considerable en las propiedades a fatiga de los mismos.
3. La utilización de GO tiene un mayor efecto como agente de refuerzo que la adición de G, probablemente debido a que la presencia de grupos oxigenados en la superficie del nanomaterial ayuda a mejorar su dispersión y su interacción en la matriz del cemento.
4. La cantidad de G y GO añadidas al cemento determinan el grado de mejora a conseguir en las propiedades mecánicas del mismo, habiéndose demostrado, que, en ambos casos, tanto el G como el GO proporcionan los mejores resultados cuando se añade un 0.025% en masa de los mismos.

Capítulo 6: Trabajos futuros

Como ya se ha mencionado anteriormente, cómo posibles trabajos futuros a la vista de los resultados obtenidos se proponen las siguientes líneas de continuación:

- 1- Estudio del efecto de cantidades menores a 0.025% en masa, con el objetivo de encontrar el valor óptimo de carga.
- 2- Estudio del efecto de otro tipo de funcionalizaciones del grafeno
- 3- Estudio del efecto de otros procedimientos de dispersión con el objetivo de optimizar el procedimiento de preparación de los cementos.

Capítulo 7: Bibliografía

1. [LS_18] Laura Sola, in Capillary Electromigration Separation Methods. *ScienceDirect*, 2018
2. [HAAC_10] Hyunwoo Kim, Ahmed A. Abdala, and Christopher W. Macosko. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 2010; 10.1021/ma100572e.
3. [CSTM_14] Chandrasekaran, S., Sato, N., Tölle, F., Mülhaupt, R., Fiedler, B., Schulte, K., Fracture toughness and failure mechanism of graphene-based epoxy composites, *Composites Science and Technology* (2014), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.03.014>
4. [TASD_08] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme and C. Brinson. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Letter*. 2008; doi:10.1038/nnano.2008.96
5. [RAFI_16] Rasheed Atif, Fawad Inam. Modeling and Simulation of Graphene Based Polymer Nanocomposites: Advances in the Last Decade. *SciRes*. 2016.
6. [RWN_75] Richard W. Treharne, Norman Brown. Factors influencing the creep behavior of poly (methyl methacrylate) cements. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1975.<https://doi.org/10.1002/jbm.820090412>
7. [DJC_84] D. J. Chwirut. Long-term compressive creep deformation and damage in acrylic bone cements. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1984. <https://doi.org/10.1002/jbm.820180105>
8. [EP_1] 7E. Paz. Bone cements reinforced with carbon-based nanomaterials. *Universidad Pontificia Comillas*. 2017
9. ASTM F2118-03: Standard test method for constant amplitude of force-controlled fatigue testing of acrylic bone cement materials. 2009.
10. [KAMM_18] Khan, A.A., Mirza, E.H., Mohamed, B.A., (...), Alhur, R.S., Vallittu, P.K. Physical, mechanical, chemical and thermal properties of nanoscale graphene oxide-poly methylmethacrylate composites. *Journal of Composite Materials*. 2018.
11. [RJAG_12] Robert J.Young Ian, A.Kinlocha L.GongaKostya S.Novoselovb. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*. 2012.
12. [AKG_09] A.K.Geim. Graphene: Status and Prospects. *Science*. 2009
13. [VGMO_12] Vasilios Georgakilas, Michal Otyepka, Athanasios B. Bourlinos, Vimlesh Chandra, Namdong Kim, K. Christian Kemp, Pavel Hobza, Radek Zboril, and Kwang S. Kim. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chemical Reviews*. 2012.

14. [JCJW_09] J. C. J. Webb, R. F. Spencer. The role of polymethylmethacrylate bone cement in modern orthopaedic surgery.*The journal of bone and joint surgery.* 2007
15. [SCDD_12] Samena Chaudhry, David Dunlop. Bone cement in arthroplasty. *Elsevier.* 2012.
16. [RVMC_13] Raju Vaishya, Mayank Chauhan, Abhishek Vaish. Bone cement. *Elsevier.* 2013
17. [MB_18] M. Benedicto. Fabrication and characteriazation of nanomaterials. *Nanotechnology course ICAI.* 2018

Capítulo 8: Anexos

ANEXO I: Norma para los ensayos de fractura



Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials¹

This standard is issued under the fixed designation D 5045; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope *

1.1 These test methods are designed to characterize the toughness of plastics in terms of the critical-stress-intensity factor, K_{Ic} , and the energy per unit area of crack surface or critical strain energy release rate, G_{Ic} , at fracture initiation.

1.2 Two testing geometries are covered by these test methods, single-edge-notch bending (SENB) and compact tension (CT).

1.3 The scheme used assumes linear elastic behavior of the cracked specimen, so certain restrictions on linearity of the load-displacement diagram are imposed.

1.4 A state-of-plane strain at the crack tip is required. Specimen thickness must be sufficient to ensure this stress state.

1.5 The crack must be sufficiently sharp to ensure that a minimum value of toughness is obtained.

1.6 The significance of these test methods and many conditions of testing are identical to those of Test Method E 399, and, therefore, in most cases, appear here with many similarities to the metals standard. However, certain conditions and specifications not covered in Test Method E 399, but important for plastics, are included.

1.7 This protocol covers the determination of G_{Ic} as well, which is of particular importance for plastics.

1.8 These test methods give general information concerning the requirements for K_{Ic} and G_{Ic} testing. As with Test Method E 399, two annexes are provided which give the specific requirements for testing of the SENB and CT geometries.

1.9 Test data obtained by these test methods are relevant and appropriate for use in engineering design.

1.10 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

NOTE 1—There is currently no ISO standard that duplicates these test methods. Pending ISO/CD 13586 covers similar testing and references

¹ These test methods are under the jurisdiction of ASTM Committee D-20 on Plastics and is the direct responsibility of Subcommittee D20.10 on Fracture Mechanics.

Current edition approved March 10, 1999. Published June 1999. Originally published as D 5045 – 90. Last previous edition D 5045 – 96.

this test method for testing conditions.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 638 Test Method for Tensile Properties of Plastics²

D 4000 Classification System for Specifying Plastic Materials³

E 399 Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials⁴

E 691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method⁵

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *compact tension, n*—specimen geometry consisting of single-edge notched plate loaded in tension. See 3.1.5 for reference to additional definition.

3.1.2 *critical strain energy release rate, G_{Ic} , n*—toughness parameter based on energy required to fracture. See 3.1.5 for reference to additional definition.

3.1.3 *plane-strain fracture toughness, K_{Ic} , n*—toughness parameter indicative of the resistance of a material to fracture. See 3.1.5 for reference to additional definition.

3.1.4 *single-edge notched bend, n*—specimen geometry consisting of center-notched beam loaded in three-point bending. See 3.1.5 for reference to additional definition.

3.1.5 Reference is made to Test Method E 399 for additional explanation of definitions.

3.2 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.2.1 *yield stress, n*—stress at fracture is used. The slope of the stress-strain curve is not required to be zero. See 7.2 for reference to additional definition.

4. Summary of Test Methods

4.1 These test methods involve loading a notched specimen that has been precracked, in either tension or three-point bending. The load corresponding to a 2.5 % apparent increment of crack extension is established by a specified deviation

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 08.01.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 08.02.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.01.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.02.

*A Summary of Changes section appears at the end of this standard.

from the linear portion of the record. The K_{Ic} value is calculated from this load by equations that have been established on the basis of elastic stress analysis on specimens of the type described in the test methods. The validity of the determination of the K_{Ic} value by these test methods depends upon the establishment of a sharp-crack condition at the tip of the crack, in a specimen of adequate size to give linear elastic behavior.

4.2 A method for the determination of G_{Ic} is provided. The method requires determination of the energy derived from integration of the load versus load-point displacement diagram, while making a correction for indentation at the loading points as well as sample compression and system compliance.

5. Significance and Use

5.1 The property K_{Ic} (G_{Ic}) determined by these test methods characterizes the resistance of a material to fracture in a neutral environment in the presence of a sharp crack under severe tensile constraint, such that the state of stress near the crack front approaches plane strain, and the crack-tip plastic (or non-linear viscoelastic) region is small compared with the crack size and specimen dimensions in the constraint direction. A K_{Ic} value is believed to represent a lower limiting value of fracture toughness. This value may be used to estimate the relation between failure stress and defect size for a material in service wherein the conditions of high constraint described above would be expected. Background information concerning the basis for development of these test methods in terms of linear elastic fracture mechanics may be found in Refs (1-5).⁶

5.1.1 The K_{Ic} (G_{Ic}) value of a given material is a function of testing speed and temperature. Furthermore, cyclic loads can cause crack extension at K values less than K_{Ic} (G_{Ic}). Crack extension under cyclic or sustained load will be increased by the presence of an aggressive environment. Therefore, application of K_{Ic} (G_{Ic}) in the design of service components should be made considering differences that may exist between laboratory tests and field conditions.

5.1.2 Plane-strain fracture toughness testing is unusual in that there can be no advance assurance that a valid K_{Ic} (G_{Ic}) will be determined in a particular test. Therefore it is essential that all of the criteria concerning validity of results be carefully considered as described herein.

5.1.3 Clearly, it will not be possible to determine K_{Ic} (G_{Ic}) if any dimension of the available stock of a material is insufficient to provide a specimen of the required size.

5.2 Inasmuch as the fracture toughness of plastics is often dependent on specimen process history, that is, injection molded, extruded, compression molded, etc., the specimen crack orientation (parallel or perpendicular) relative to any processing direction should be noted on the report form discussed in 10.1.

5.3 For many materials, there may be a specification that requires the use of these test methods, but with some procedural modifications that take precedence when adhering to the specification. Therefore, it is advisable to refer to that material

specification before using these test methods. Table 1 of Classification System D 4000 lists the ASTM materials standards that currently exist.

6. Apparatus

6.1 *Testing Machine*—A constant displacement-rate device shall be used such as an electromechanical, screw-driven machine, or a closed loop, feedback-controlled servohydraulic load frame. For SENB, a rig with either stationary or moving rollers of sufficiently large diameter to avoid excessive plastic indentation is required. A suitable arrangement for loading the SENB specimen is that shown in Fig. 1. A loading clevis suitable for loading compact tension specimens is shown in Fig. 2. Loading is by means of pins in the specimen holes (Fig. 3(b)).

6.2 *Displacement Measurement*—An accurate displacement measurement must be obtained to assure accuracy of the G_{Ic} value.

6.2.1 *Internal Displacement Transducer*—For either SENB or CT specimen configurations, the displacement measurement can be performed using the machine's stroke (position) transducer. The fracture-test-displacement data must be corrected for system compliance, loading-pin penetration (brinelling) and sample compression by performing a calibration of the testing system as described in 9.2.

6.2.2 *External Displacement Transducer*—If an internal displacement transducer is not available, or has insufficient precision, then an externally applied displacement-measuring device may be used as illustrated in Fig. 1 for the SENB configuration. For CT specimens, a clip gage can be mounted across the loading pins. For both the SENB and CT specimens, the displacement should be taken at the load point.

7. Specimen Size, Configurations, and Preparation

7.1 Specimen Size:

7.1.1 SENB and CT geometries are recommended over other configurations because these have predominantly bending stress states which allow smaller specimen sizes to achieve bending plane strain. Specimen dimensions are shown in Fig. 3 (a, b). If the material is supplied in the form of a sheet, the specimen thickness, B , should be identical with the sheet thickness, in

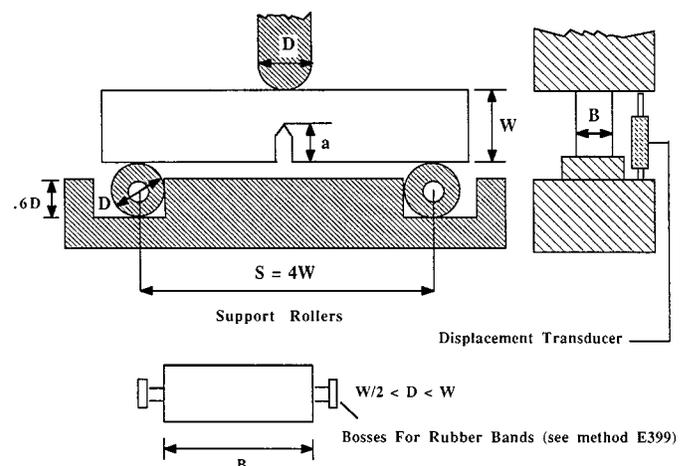


FIG. 1 Bending Rig with Transducer for SENB

⁶ The boldface numbers in parentheses refer to the list of references at the end of these test methods.

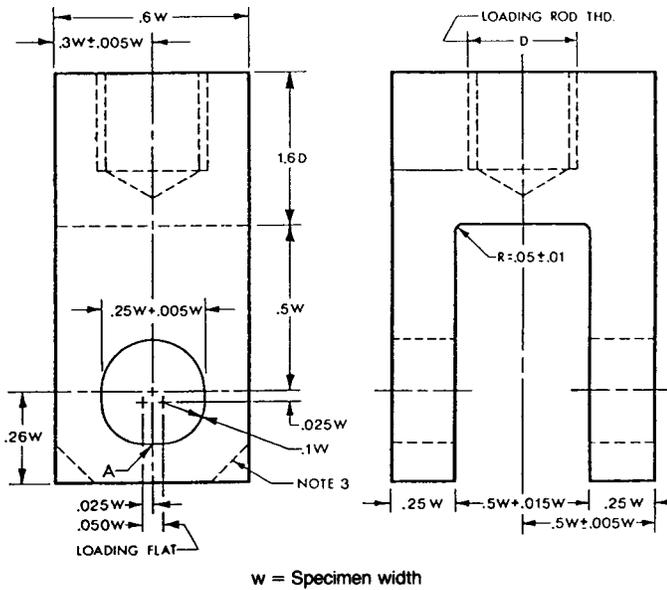


FIG. 2 Tension Testing Clevis Design for CT

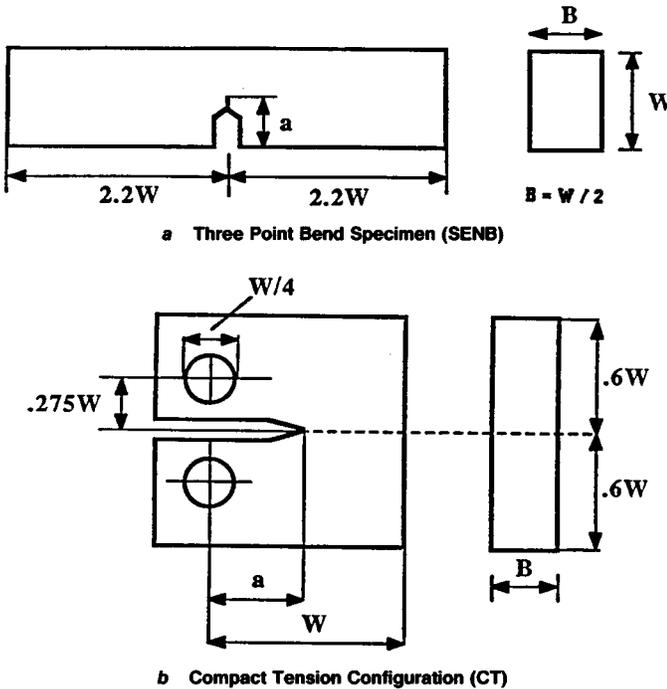


FIG. 3 Specimen Configuration as in Test Method E 399

order to maximize this dimension. The sample width, W , is $W = 2B$. In both geometries the crack length, a , should be selected such that $0.45 < a/W < 0.55$.

7.1.2 In order for a result to be considered valid according to these test methods, the following size criteria must be satisfied:

$$B, a, (W - a) > 2.5 (K_Q/\sigma_y)^2 \quad (1)$$

where:

K_Q = the conditional or trial K_{Ic} value (see Section 9), and
 σ_y = the yield stress of the material for the temperature and loading rate of the test.

The criteria require that B must be sufficient to ensure plane strain and that $(W - a)$ be sufficient to avoid excessive plasticity in the ligament. If $(W - a)$ is too small and non-linearity in loading occurs, then increasing the W/B ratio to a maximum of 4 can be attempted for SENB specimens.

7.2 Yield Stress:

7.2.1 The yield stress, σ_y , is to be taken from the maximum load in a uniaxial tensile test. The yield-stress test can be performed in a constant stroke-rate uniaxial tensile test where the loading time to yield is within $\pm 20\%$ of the actual loading time observed in the fracture test. The definition of yield stress is not identical to that found in Test Method D 638 which requires a zero slope to the stress-strain curve. If it is established that $2.5 (K_Q/\sigma_y)^2$ is substantially less than the specimen thickness employed, then a correspondingly smaller specimen can be used.

7.2.2 Yielding in tensile tests in most polymers can be achieved by carefully polishing the specimen sides. If yielding does not occur and brittle fracture is observed, the stress at fracture may be used in the criteria to give a conservative size value.

7.2.3 If a tensile test cannot be performed, then an alternative method is to use 0.7 times the compressive yield stress.

7.2.4 If the form of the available material is such that it is not possible to obtain a specimen with both crack length and thickness greater than $2.5 (K_{Ic}/\sigma_y)^2$, it is not possible to make a valid $K_{Ic}(G_{Ic})$ measurement according to these test methods.

7.2.5 The test method employed for determining yield stress, as mentioned in 7.2.1-7.2.4, must be reported.

7.3 Specimen Configurations:

7.3.1 Standard Specimens—The configurations of the two geometries are shown in Fig. 3(a) (SENB) and Fig. 3(b) (CT), which are taken from Annexes A3 and A4, respectively, of Test Method E 399. The crack length, a (crack prenotch plus razor notch), is nominally equal to the thickness, B , and is between 0.45 and 0.55 times the width, W . The ratio W/B is nominally equal to two.

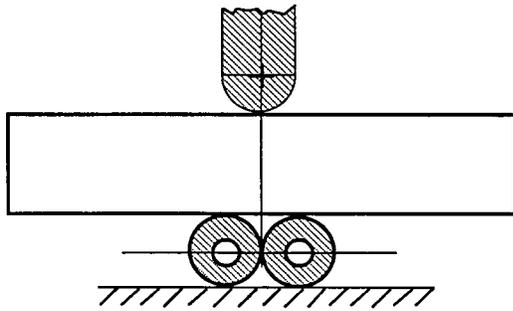
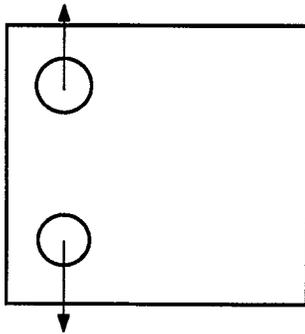
7.3.2 Alternative Specimens—In certain cases it may be desirable to use specimens having W/B ratios other than two. Alternative proportions for bend specimens are $2 < W/B < 4$. This alternative shall have the same a/W and S/W ratios as the standard specimens (S = support span).

7.3.3 Displacement Correction Specimens— Separately prepared unnotched specimen configurations for the determination of the displacement correction mentioned in 9.2 are shown in Fig. 4(a) for SENB and in Fig. 4(b) for CT configurations, respectively.

7.4 Specimen Preparation:

7.4.1 Initially, prepare a sharp notch by machining. Subsequently, initiate a natural crack by inserting a fresh razor blade and tapping. If a natural crack cannot be successfully initiated by tapping, a sufficiently sharp crack can alternatively be generated by sliding or sawing a new razor blade across the notch root. The procedure is given in 7.4.1.1-7.4.1.5.

7.4.1.1 Machine or saw a sharp notch in the specimen and generate a natural crack by tapping on a fresh razor blade placed in the notch.

a) Single edge notch bend

b) Compact Tension

FIG. 4 Arrangements for Finding Indentation Displacement

7.4.1.2 The depth of the natural crack generated by tapping must be at least two times longer than the width of the sawed-in slot or the machined notch tip radius (notch diagram in Fig. 3 is not to scale).

7.4.1.3 If a natural crack cannot be successfully generated, either because the specimen fractures during tapping, as in some brittle materials, or because a crack cannot be seen, as in some tough materials, then a fresh razor blade can be slid in one motion, or with a sawing motion across the machined notch.

7.4.1.4 The depth of the razor notch generated by sliding the razor blade must be two times longer than the width of the sawed-in slot or of the pre-notch tip radius (the notch diagram in Fig. 3 is not to scale).

NOTE 2—Pressing the blade into the notch is not recommended for more ductile resins because it may induce residual stresses at the crack tip which can give an artificially high value of K_{Ic} .

7.4.1.5 The total depth of the notch obtained by machining and generation of the natural crack is the crack length, a .

8. General Procedure

8.1 *Number of Tests*—It is recommended that at least three replicate tests be made for each material condition.

8.2 *Specimen Measurement*—Specimen dimensions shall conform to those shown in Fig. 3(a, b). Three fundamental measurements are necessary for the calculation of K_{Ic} and G_{Ic} , namely, the thickness, B , the crack length, a , and the width W .

8.2.1 Measure the thickness, B , to 0.1 % accuracy at not less than three positions. The average of these three measurements should be recorded as B .

8.2.2 Measure the crack length a , after fracture to the nearest 0.5 % accuracy at the following three positions: at the center of the crack front, and the end of the crack front on each surface of the specimen. Use the average of these three measurements as the crack length, a .

8.2.3 Measure the width, W , to within 0.1 % as described in the annex appropriate to the specimen type being tested.

8.3 Loading Rate:

8.3.1 Since plastics are viscoelastic materials, it is necessary to specify both the temperature and time scale under which the result was obtained. As a basic test condition it is recommended that a temperature of 23°C, and a crosshead rate of 1.67×10^{-4} m/s (10 mm/min) be used. Both loading rate and loading time should be noted on the report form.

NOTE 3—If it is not possible to obtain valid results at 23°C, it is often possible to do so by decreasing the temperature which usually does not change K_{Ic} greatly but increases the yield stress, rendering the fracture more brittle.

8.3.2 It is recommended that speeds greater than 1 m/s or loading times less than 1 ms should be avoided because of the risk of dynamic effects causing errors.

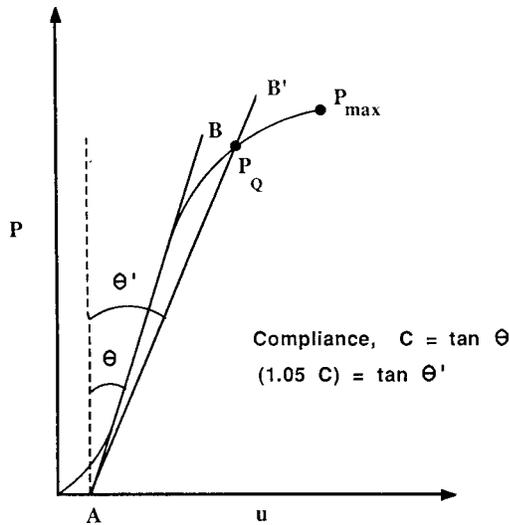
8.4 *Loading*—The test is performed and the load versus loading-point displacement curve obtained. In the ideal case this is a linear diagram with an abrupt drop of load to zero at the instant of crack growth initiation. In some cases this occurs and K_Q can be found from the maximum load.

8.5 *Load-Displacement Area*—A procedure for determining G_{Ic} is included in 9.3. This requires an accurate integration of the load versus loading point displacement curve, which necessitates an accurate displacement determination using a displacement transducer. A cross check on the accuracy of G_{Ic} is provided through a corrected compliance.

9. Calculation and Interpretation of Results

9.1 *Interpretation of Test Record and Calculation of K_Q* —In order to establish that a valid K_{Ic} has been determined, it is first necessary to calculate a conditional result, K_Q , which involves a construction on the test record, and to then determine whether this result is consistent with the size of the specimen in accordance with 9.1.3. The procedure is given in 9.1.1-9.1.5.

9.1.1 Load the specimen and obtain a diagram as shown in Fig. 5. Draw a best straight line (AB) to determine the initial compliance, C . C is given by the reciprocal of the slope of line (AB). Draw a second line (AB') with a compliance 5 % greater than that of line (AB). If the maximum load that the specimen was able to sustain, P_{max} , falls within lines (AB) and (AB'), use P_{max} to calculate K_Q . If P_{max} falls outside line (AB) and line (AB'), then use the intersection of line (AB') and the load curve as P_Q . Furthermore, if $P_{max}/P_Q < 1.1$, use P_Q in the calculation of K_Q . However, if $P_{max}/P_Q > 1.1$, the test is invalid.



NOTE 1—C is the inverse slope of line AB.
FIG. 5 Determination of C and P_Q

9.1.2 Calculate K_Q in accordance with the procedure given in A1.4 for SENB and A2.5 for CT. For this calculation, a value of a , which is the total crack length after both notching and pre-cracking, but before fracture, is best determined from the fracture surface after testing. An average value is used, but the difference between the shortest and longest length should not exceed 10%. Take care that it is the original crack which is being observed, since slow growth can occur prior to catastrophic fast fracture.

9.1.3 Check the validity of K_Q via the size criteria. Calculate $2.5 (K_Q/\sigma_y)^2$ where σ_y is the yield stress discussed in 7.2.1. If this quantity is less than the specimen thickness, B , the crack length, a , and the ligament ($W - a$), K_Q is equal to K_{Ic} . Otherwise the test is not a valid K_{Ic} test.

NOTE 4—Note that use of a specimen with too small a thickness, B , will result in K_Q being higher than the true K_{Ic} value while a small ($W - a$) will result in a K_Q value that is lower than the true K_{Ic} value. The net effect may be close to the correct K_{Ic} but unfortunately in an unpredictable way, since the dependence on B cannot be quantified.

9.1.4 For the recommended specimen dimensions of $W = 2B$ and $a/W = 0.5$, all the relationships of 9.1.3 are satisfied simultaneously. In fact, the criterion covers two limitations in that B must be sufficient to ensure plane strain, but ($W - a$) has to be sufficient to avoid excessive plasticity in the ligament. If ($W - a$) is too small the test will often violate the linearity criteria. If the linearity criterion is violated, a possible option is to increase W for the same a/W and S/W ratios. Values of W/B of up to 4 are permitted.

9.1.5 If the test result fails to meet the requirements in either 9.1.1 or 9.1.3, or both, it will be necessary to use a larger specimen to determine K_Q . The dimensions of the larger specimen can be estimated on the basis of K_Q , but generally must be increased to 1.5 times those of the specimen that failed to produce a valid K_{Ic} value.

9.2 Displacement Correction for Calculation of G_Q —Make a displacement correction for system compliance, loading-pin

penetration, and sample compression, then obtain G_{Ic} from the energy derived from integration of the load versus load-point displacement curve.

9.2.1 The procedure for obtaining the corrected displacement, $u_c(P)$, at load P from the measured displacement, $u_Q(P)$, is as follows: Use an uncracked calibration specimen, as shown in Fig. 4(a) for SENB samples and Fig. 4(b) for CT samples as mentioned in 7.3.3. Load these specimens and determine the load-displacement curve, giving $u_i(P)$. The corrected displacement is then given as $u_c(P) = u_Q(P) - u_i(P)$ for both the SENB and CT geometries.

9.2.2 In practice, a displacement-correction curve that is linear can usually be obtained (up to the maximum loads recorded in the fracture test), and this simplifies the displacement correction to be applied to the fracture test. Initial non-linearity due to penetration of the loading pins into the specimen should occur during both the calibration test and the actual fracture test. Linearization of the near-zero correction data and the fracture test data can compensate for this initial non-linearity.

9.2.3 The displacement correction must be performed for each material and at each test temperature or rate. Polymers are generally temperature- and rate-sensitive and the degree of loading-pin penetration and sample compression can vary with changes in these variables.

9.2.4 The indentation tests should be performed in such a way that the loading times are the same as the fracture tests. Since the indentations are stiffer, this will involve lower rates to reach the same loads.

9.3 Calculation of G_Q —In principle, G_{Ic} can be obtained from the following:

$$G_{Ic} = \frac{(1 - \nu^2)K_{Ic}^2}{E} \tag{2}$$

but for plastics, E must be obtained at the same time and temperature conditions as the fracture test because of viscoelastic effects. Many uncertainties are introduced by this procedure and it is considered preferable to determine G_{Ic} directly from the energy derived from integration of the load versus displacement curve up to the same load point as used for K_{Ic} and shown in Fig. 6(a, b).

9.3.1 The energy must be corrected for system compliance, loading-pin penetration, and sample compression. This is done by correcting the measured displacement values, as shown in Fig. 6(a, b). Accordingly, if complete linearity is obtained, one form of the integration for energy is as $U = \frac{1}{2}P_Q[u_Q - u_i]$, where P_Q is defined in 9.1.1.

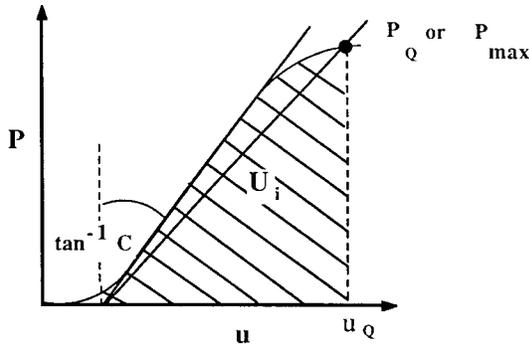
9.3.2 Alternatively, it is possible to use the integrated areas from the measured curve, U_Q , of Fig. 6(a) and indentation curves, U_i , of Fig. 6(b) in accordance with the following:

$$U = U_Q - U_i \tag{3}$$

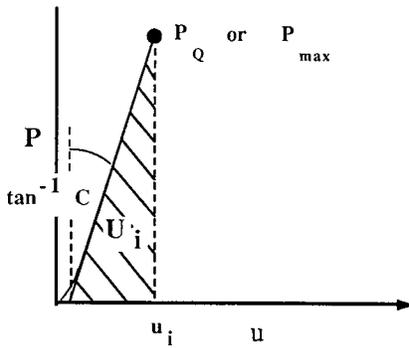
9.3.3 Calculate G_Q from U in accordance with the procedure given in A1.4.4 for SENB and in A2.6 for CT.

9.3.4 A useful cross check on accuracy may be made using the tensile modulus, E , and Poisson's ratio, ν . $E/(1 - \nu^2)$ can be found from the corrected compliance, C_c , using the following:

$$[E/(1 - \nu^2)]BC_c = 2f^2\phi = \Psi \tag{4}$$



a) LOAD - DEFLECTION IN FRACTURE TEST



b) LOAD - DEFLECTION IN INDENTATION
FIG. 6 Method of Correcting for Indentation

in SENB. The factors f , ϕ , and Ψ are given in Table 1 and Table 2 for the two geometries. This value of $E/(1 - \nu^2)$ may be compared with that obtained from K_{Ic}^2/G_{Ic} . The former value should be the larger, but the difference should be <15 %. The corrected compliance, C_c , is obtained from the measured

TABLE 1 Calibration Factors SENB^A S/W = 4

a/W	f(x)	ϕ	Ψ	η_e
0.450	9.14	0.274	45.8	2.00
0.455	9.27	0.272	46.7	2.00
0.460	9.41	0.269	47.6	2.01
0.465	9.55	0.266	48.5	2.01
0.470	9.70	0.263	49.5	2.02
0.475	9.85	0.260	50.4	2.02
0.480	10.00	0.257	51.4	2.03
0.485	10.16	0.254	52.5	2.03
0.490	10.32	0.252	53.5	2.03
0.495	10.48	0.249	54.7	2.03
0.500	10.65	0.246	55.8	2.03
0.505	10.82	0.243	57.0	2.03
0.510	10.99	0.241	58.2	2.04
0.515	11.17	0.238	59.4	2.04
0.520	11.36	0.236	60.7	2.04
0.525	11.54	0.233	62.1	2.04
0.530	11.74	0.230	63.5	2.04
0.535	11.94	0.228	64.9	2.04
0.540	12.14	0.225	66.4	2.04
0.545	12.35	0.223	67.9	2.04
0.550	12.56	0.220	69.5	2.05

^A Values calculated using A. Bakker, Compatibility Compliance and Stress Intensity Expressions for the Standard Three-Point Bend Specimens. Paper submitted for publication in *International Journal of Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures* (March 1989).

TABLE 2 Calibration Factors Compact Tension^A

a/W	f(x)	ϕ	Ψ	η_e
0.450	8.34	0.208	28.9	2.64
0.455	8.45	0.207	29.6	2.63
0.460	8.57	0.207	30.4	2.61
0.465	8.70	0.206	31.1	2.60
0.470	8.83	0.205	31.9	2.58
0.475	8.96	0.204	32.7	2.57
0.480	9.09	0.203	33.5	2.56
0.485	9.23	0.202	34.4	2.54
0.490	9.36	0.201	35.3	2.53
0.495	9.51	0.200	35.3	2.53
0.500	9.65	0.199	37.1	2.51
0.505	9.81	0.198	38.0	2.50
0.510	9.96	0.197	39.0	2.49
0.515	10.12	0.196	40.0	2.48
0.520	10.28	0.194	41.1	2.47
0.525	10.45	0.193	42.1	2.46
0.530	10.62	0.192	43.3	2.45
0.535	10.80	0.190	44.4	2.44
0.540	10.98	0.189	45.6	2.43
0.545	11.17	0.188	46.8	2.42
0.550	11.36	0.186	48.1	2.41

^A Values calculated using J. A. Knapp, G. S. Leger and B. Gross, Fracture Mechanics Sixteenth Symposium, *ASTM, STP 868*, 19, pp. 27-44.

compliance in the fracture test, C_Q , and the compliance from the indentation test, C_i , in accordance with the following:

$$C_c = C_Q - C_i \quad \text{for SENB, CT} \quad (5)$$

10. Report

10.1 List the information required to perform the test and the results obtained in the form of a table. The form to use is provided in Table 3.

11. Precision and Bias

11.1 Table 4 is based on a round robin conducted in 1988 in accordance with Practice E 691, involving four materials tested

TABLE 3 Testing Summary

Fracture Test Parameters	
Testing laboratory	
Materials/orientation	
Specimen geometry	
Test temperature, °C	
Loading rate, m/s	
Notching method	
Specimen number	
Width (W), mm	
Crack length from 7.2.2, mm	
P_{max} , N	
P_{max} loading rate, s	
P_Q , N	
P_Q loading time, s	
Stable or unstable growth	
K_{Ic} , MPa · m ^{1/2}	
Uncorrected energy, J	
Corrected energy, J	
G_{Ic} , kJ/m ²	
Tensile Test Parameters	
σ_y , MPa	
σ_y loading time, s	
Validity Checks	
P_{max}/P_Q	
$2.5 (K_{Ic}/\sigma_y)^2$	
$E/(1 - \nu^2)$ via C, MPa	
$E/(1 - \nu^2)$ via K_{Ic}^2/G_{Ic} , MPa	

TABLE 4 Precision Statistics from Round-Robin Study in Accordance with Practice E 691

Material ^A	Average	S_x	S_r	S_R	r	R
A	4.34	0.652	0.235	0.679	0.658	1.90
B	5.70	1.420	0.618	1.510	1.730	4.23
C	3.60	0.692	0.343	0.747	0.960	2.09
D	5.90	1.950	0.944	2.100	2.640	7.39

^A Material A is values of K_{Ic} for nylon. Material B is values of G_{Ic} for nylon. Material C is values of K_{Ic} for polycarbonate. Material D is values of G_{Ic} for polycarbonate. Units for all columns are as follows: K_{Ic} in units of MPa · m^{1/2}. G_{Ic} in units of kJ/m².

by nine laboratories. For each material, all the samples were prepared at one source, but the individual specimens were prepared at the laboratories which tested them. Each test result was the average of three individual determinations. Each laboratory obtained one test result for each material.

NOTE 5—The following explanations of r and R (11.2-11.2.3) are only intended to present a meaningful way of considering the approximate precision of this test method. The data in Table 4 should not be rigorously applied to acceptance or rejection of material, as those data are specific to the round robin and may not be representative of other lots, conditions, materials, or laboratories. Users of this test method should apply the principles outlined in Practice E 691 to generate the data specific to their laboratory and materials, or between specific laboratories. The principles

of 11.2-11.2.3 would then be valid for such data.

11.2 *Concept of r and R* —If S_r and S_R have been calculated from a large enough body of data, and for test results that were averages from testing three specimens, the information in 11.2.1-11.2.3 applies.

11.2.1 *Repeatability, r* (comparing two test results for the same material, obtained by the same operator using the same equipment on the same day)—The two test results should be judged not equivalent if they differ by more than the r value for that material.

11.2.2 *Reproducibility, R* (comparing two test results for the same material, obtained by different operators using different equipment on the same day)—The two test results should be judged not equivalent if they differ by more than the R value for that material.

11.2.3 Any judgement in accordance with 11.2.1 or 11.2.2 would have an approximate 95 % (0.95) probability of being correct.

11.3 *Bias*—There are no recognized standards by which to estimate bias of these test methods.

12. Keywords

12.1 critical-strain energy release rate; energy-to-break; fracture toughness; plane-strain fracture toughness

ANNEXES

(Mandatory Information)

A1. SPECIAL REQUIREMENTS FOR THE TESTING OF SINGLE-EDGE NOTCH-BEND SPECIMENS

A1.1 Specimen

A1.1.1 The standard bend specimen is a single edge-notched beam loaded in three-point bending with a support span, S , nominally equal to four times the width, W . The general proportions of this specimen configuration are shown in Fig. 3(a).

A1.1.2 Alternative specimens may have $2 < W/B < 4$. These specimens shall also have a nominal support span S , equal to $S = 4W$.

A1.1.3 *Specimen Preparation*—For generally applicable specifications concerning specimen size and preparation see 7.1.

A1.2 Apparatus

A1.2.1 *Bend-Test Fixture*—The general principles of the bend-test fixture are illustrated in Fig. 1. This fixture is designed to minimize frictional effects by allowing the support rollers to rotate and move apart slightly as the specimen is loaded, thus permitting rolling contact. Thus, the support rollers are allowed limited motion along the plane surfaces parallel to the notched side of the specimen, but are initially positively positioned against stops that set the span length and are held in place by low-tension springs (such as rubber bands).

A1.2.2 *Displacement Gage*—For generally applicable details concerning the displacement gage, see 6.2. For the bend specimen the displacements will be essentially independent of the gage length up to a gage length of $W/2$.

A1.3 Procedure

A1.3.1 *Measurement*—For a bend specimen measure the width, W , and the crack length, a , from the notched side of the specimen to the opposite side and to the crack front, respectively.

A1.3.1.1 For general requirements concerning specimen preparation see 7.4.

A1.3.2 *Bend Specimen Testing*—Set up the test fixture so that the line of action of the applied load shall pass midway between the support roll centers within 1 % of the distance between these centers. Measure the span, S , to within 0.5 % of nominal length. Locate the specimen with the crack tip midway between the rolls within 1 % of the span, and square to the roll axes within 2°.

A1.3.2.1 Load the specimen at a rate of 10 mm/min, as suggested in 8.3.1.

NOTE A1.1—A loading rate of 12.5 mm/min (0.5 in./min) may be used if this is the only rate available.

$$x = a/W$$

A1.4 Calculation

A1.4.1 *Interpretation of Test Record*—For general requirements and procedures in interpretation of the test record, see 9.1.

A1.4.2 *Validity Requirements*—For a description of the validity requirements in terms of limitations on P_{\max}/P_Q and the specimen size requirements, see 9.1.1.

A1.4.3 *Calculations of K_Q* —The general formula for K_Q calculation of bend specimens is given in (3). For bend specimens with $S/W = 4$ (Note A1.2), K_Q in units of $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ is as follows:

$$K_Q = \left(\frac{P_Q}{BW^{1/2}} \right) f(x)$$

where ($0 < x < 1$):

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \quad (\text{A1.1})$$

and:

P_Q = load as determined in 9.1.1, kN,

B = specimen thickness as determined in 8.2.1, cm,

W = specimen depth (width) as determined in 8.2.3, cm,
and

a = crack length as determined in 8.2.2, cm.

Tabulated values of $f(x)$ are given in Table 1.

NOTE A1.2—The expression in A1.4.3 is considered to be accurate within $\pm 0.5\%$ over the entire range of x from 0 to 1 for an $S/W = 4$ (6).

A1.4.4 *Calculation of G_Q* —For the bend specimens calculate G_Q in units of kJ/m^2 from the corrected energy, U , as follows:

$$G_Q = U/(BW\phi) \quad \text{or} \quad G_Q = \eta_e U/[B(W-a)] \quad (\text{A1.2})$$

Values of η_e are given in Table 1. The energy calibration factor, ϕ , is defined as:

$$\phi = C/[dC/d(A/W)] \quad (\text{A1.3})$$

and may be computed from the following:

$$\phi = \frac{A + 18.64}{dA/dx} \quad (\text{A1.4})$$

where:

$$A = [16x^2/(1-x)^2][8.9 - 33.717x + 79.616x^2 - 112.952x^3 + 84.815x^4 - 25.672x^5], \text{ and}$$

$$dA/dx = [16x^2/(1-x)^2][-33.717 + 159.232x - 338.856x^2 + 339.26x^3 - 128.36x^4] + 16[8.9 - 33.717x + 79.616x^2 - 112.952x^3 + 84.815x^4 - 25.672x^5] \{ [2x(1-x) + 2x^2]/(1-x)^3 \}$$

Values of ϕ are given in Table 1.

A2. SPECIAL REQUIREMENTS FOR THE TESTING OF COMPACT-TENSION SPECIMENS

A2.1 Specimen

A2.1.1 The standard compact-tension specimen is a single edge-notched plate loaded in tension. The general proportions of this specimen configuration are shown in Fig. 3(b).

A2.1.2 Alternative specimens may have $2 \leq W/B \leq 4$ but with no change in other proportions.

A2.2 Specimen Preparation

A2.2.1 For generally applicable specifications concerning specimen size and preparation, see 7.1.

A2.3 Apparatus

A2.3.1 *Tension-Testing Clevis*—A loading clevis suitable for testing compact tension specimens is shown in Fig. 2. Both ends of the specimen are held in such a clevis and loaded through pins in order to permit rotation of the specimen during testing. In order to provide rolling contact between the loading pins and the clevis holes, these holes are provided with small flats on the loading surfaces. Other clevis designs may be used if it can be demonstrated that they will accomplish the same result as the design shown.

A2.3.1.1 The critical tolerances and suggested proportions of the clevis and pins are given in Fig. 2. These proportions are based on specimens having $W/B = 2$ for $B > 12.7$ mm and $W/B = 4$ for $B < 12.7$ mm.

A2.3.1.2 Careful attention should be given to achieving as good alignment as possible through careful machining of all auxiliary gripping fixtures.

A2.4 Procedure

A2.4.1 *Measurement*—For a compact-tension specimen measure the width, W , and the crack length, a , from the plane of the centerline of the loading holes (the notched edge is a convenient reference line, but the distance from the centerline of the holes to the notched edge must be subtracted to determine W and a). Measure the width, W , to the nearest 0.025 mm, at not less than three positions near the notch location, and record the average value.

A2.4.1.1 For general requirements concerning specimen preparation see 7.4.

A2.4.2 *Compact-Tension-Specimen Testing*—When assembling the loading train (clevises and their attachments to the tensile machine) care should be taken to minimize eccentricity of loading due to misalignments external to the clevises. To obtain satisfactory alignment keep the centerline of the upper and lower loading rods coincident within 0.76 mm during the test and center the specimen with respect to the clevis opening within 0.76 mm.

A2.4.2.1 Load the compact-tension-specimen at a rate as specified in 8.3.1.

A2.5 Calculation

A2.5.1 For general requirements and procedures in interpretation of the test record see 9.1.

A2.5.2 For a description of the validity requirements in terms of limitations on P_{\max}/P_Q and the specimen-size requirements see 9.1.

A2.5.3 *Calculations of K_Q* —For the compact-tension specimens calculate K_Q in units of MPa·m^{1/2} from the following expression (see Note A2.1).

$$K_Q = (P_Q/BW^{1/2})f(x) \quad (\text{A2.1})$$

where ($0.2 < x < 0.8$):

$$f(x) = \frac{(2+x)(0.886 + 4.64x - 13.32x^2 + 14.72x^3 - 5.6x^4)}{(1-x)^2}$$

where:

- P_Q = load as determined in 9.1.1, kN,
- B = specimen thickness as determined in 8.2.1, cm,
- W = specimen width as determined in A2.4.1, cm,
- a = crack length as determined in 8.2.2, cm, and
- x = a/W .

Values of $f(x)$ are given in Table 2.

NOTE A2.1—The expression in A2.5.3 is considered to be accurate within $\pm 0.65\%$ over the range of a/W from 0.2 to 1 (6).

A2.6 *Calculation of G_Q* —For the compact tension specimens calculate G_Q in units of kJ/m² from the corrected energy, U , as follows:

$$G_Q = U/(BW\phi) \quad \text{or} \quad G_Q = \eta_c U/[B(W-a)] \quad (\text{A2.2})$$

The energy-calibration factor, ϕ , may be computed from

$$\phi = \frac{(1.9118 + 19.118x - 2.5122x^2 - 23.226x^3 + 20.54x^4)(1-x)}{(19.118 - 5.0244x - 69.678x^2 + 82.16x^3)(1-x) + 2(1.9118 + 19.118x - 2.5122x^2 - 23.226x^3 + 20.54x^4)}$$

Values of ϕ and η_c are given in Table 2.

REFERENCES

- (1) Brown, W. F., Jr., and Srawley, J. E., "Plane Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials," *ASTM STP 410*, ASTM, 1966, p. 1.
- (2) "Fracture Toughness Testing and Its Applications," *ASTM STP 381*, ASTM, April 1965, p. 30.
- (3) Srawley, J. E., "Wide Range Stress Intensity Factor Expressions for ASTM E399 Standard Fracture Toughness Specimens," *International Journal of Fracture Mechanics*, Vol 12, June 1976, p. 475.
- (4) Newman, J. C., "Stress Analysis of Compact Specimens Including the Effects of Pin Loading," *ASTM STP 560*, ASTM, 1974, p. 105.
- (5) Williams, J. G., "Fracture Mechanics of Polymers," Ellis Horwood/Wiley, 1985.
- (6) Towers, O. L., "Stress Intensity Factors, Compliances and Elastic η_c Factors for Six Test Geometries," *The Welding Institute*, March 1981.

SUMMARY OF CHANGES

This section identifies the location of selected changes to these test methods. For the convenience of the user, Committee D-20 has highlighted those changes that may impact the use of these test methods. This section may also include descriptions of the changes or reasons for the changes, or both.

D 5045–99:

(1) Revised A1.4.3.

(2) Added Summary of Changes.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).