

CAPÍTULO IV
PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

4. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En este capítulo, se describen en detalle las técnicas utilizadas para llevar a cabo las diferentes caracterizaciones de los materiales preparados. Para una mayor claridad, el capítulo se ha estructurado de una manera similar al siguiente capítulo donde se presentan los resultados obtenidos.

4.1. CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR

4.1.1. Determinación del contenido en peso de carga mineral

El contenido de fase mineral de cada compuesto fue determinado mediante el ensayo normalizado de determinación del contenido en cenizas de materiales plásticos tal como viene descrito en la norma UNE 53-090 [UNE, 1976].

Este ensayo consiste en calcinar una muestra de material compuesto, proceso durante el cual toda la fase orgánica se ve eliminada. Para ello, se aplica en un primer tiempo la llama de un Bunsen al crisol conteniendo la muestra hasta desaparición de cualquier tipo de llama o humo dentro del crisol. Una vez eliminados los compuestos volátiles, se mantiene la muestra a 600°C en un horno de mufla. Se determina así la fracción en peso de cenizas, W_{cen} , mediante la ecuación:

$$W_{cen} = \frac{M_c}{M_m} \quad (4.1)$$

donde M_c y M_m se refieren a los pesos de cenizas y de muestra original, respectivamente.

Para determinar el porcentaje de hidróxido de magnesio y de aluminio de las muestras estudiadas, se debe tener en cuenta que, a 600°C, todo el hidróxido se ha descompuesto en el óxido correspondiente, según las reacciones (3.1) y (3.2). Se tiene, por lo tanto, que corregir el contenido de cenizas con la ayuda de las masas molares, para obtener la fracción en peso de carga mineral, W_p :

$$W_p(\text{Al(OH)}_3) = W_{cen} \times \frac{77.98}{50.98} \quad (4.2)$$

$$W_p(\text{Mg(OH)}_2) = W_{cen} \times \frac{58.30}{40.30} \quad (4.3)$$

Los valores de contenido en peso de carga mineral son los promedios de tres determinaciones.

4.1.2. Determinación de la densidad

Las muestras utilizadas para determinar la densidad de los materiales estudiados fueron obtenidas a partir de las probetas de tracción moldeadas por inyección. Para cada material, se prepararon tres muestras de 13 x 10 mm² de área perteneciendo a la zona central de una misma probeta. El método empleado fue el de la balanza hidrostática. El volumen de una muestra de peso M_m conocido se determina a partir del peso M_h de esta muestra suspendida en el seno de un líquido de densidad controlada, $\rho_{liq.}$. La diferencia $M_m - M_h$

entre los dos pesos se debe a la fuerza de Arquímedes, la cual es equivalente al peso del líquido desplazado. El valor de la densidad de cada material, ρ_c , se obtiene con la fórmula:

$$\mathbf{r}_c = \frac{M_m}{M_m - M_h} \times \mathbf{r}_{liq} \quad (4.4)$$

El líquido utilizado como referencia fue un alcohol n-butílico ($\rho_{liq} = 0.81$ g/ml).

4.1.3. Determinación del porcentaje volumétrico de carga mineral

La fracción en volumen de carga mineral puede determinarse a partir de los valores experimentales obtenidos para W_p y ρ_c mediante la siguiente expresión:

$$V_{p1} = \frac{\mathbf{r}_c}{\mathbf{r}_p} W_p \quad (4.5)$$

donde ρ_p se refiere a la densidad de la carga mineral ($\rho_p(\text{Al}(\text{OH})_3) = 2.42$ g/ml y $\rho_p(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2.38$ g/ml).

Por otra parte, la fracción volumétrica puede obtenerse directamente a partir de los valores de densidades, según la expresión:

$$V_{p2} = \frac{\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_m}{\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_m} \quad (4.6)$$

donde ρ_m es la densidad teórica de la matriz polimérica.

Asimismo, se puede calcular la densidad corregida de la matriz, ρ_m' , es decir, la densidad ρ_m para la cual las fracciones volumétricas obtenidas mediante las expresiones (4.5) y (4.6) proporcionan el mismo valor ($V_{p1} = V_{p2}$):

$$\mathbf{r}'_m = \frac{\mathbf{r}_c - V_{p1} \mathbf{r}_p}{1 - V_{p1}} \quad (4.7)$$

El concepto de la densidad corregida es equivalente al uso de la fracción volumétrica de huecos (V_h), según la ecuación:

$$V_h = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_p} W_p - \frac{\rho_c}{\rho_m} (1 - W_p) \quad (4.8)$$

La cantidad de vacíos en el material es un factor importante, al haber sido reportado que la presencia de vacíos puede conllevar modificaciones importantes de las propiedades mecánicas [Jancar, 1989-a].

4.1.4. Determinación del índice de fluidez (MFI)

El índice de fluidez, comúnmente llamado MFI (*Melt Flow Index*), corresponde a la cantidad de material en peso que fluye a través de un capilar durante un tiempo de 10 minutos, para unas condiciones de temperatura y de presión predefinidas. A pesar de no proporcionar resultados característicos de la viscosidad de un material como serían los obtenidos mediante reología capilar, el índice de fluidez es un parámetro muy utilizado en la industria para determinar la procesabilidad de un material.

El índice de fluidez de los materiales preparados fue determinado utilizando un equipo MeltFlow de Ceast S.A. y siguiendo el procedimiento descrito por la norma ASTM D-1238 [1990]. Al ser todos los materiales basados en una matriz de polipropileno, los ensayos se realizaron con un peso de 2.160 Kg y una temperatura de 190°C o 230°C.

Además, con el fin de determinar si el proceso de moldeo por inyección provocó una degradación de la matriz polimérica, el índice de fluidez se determinó, para cada material, antes y después de la transformación.

4.1.5. Determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat

La temperatura de reblandecimiento Vicat es la temperatura, expresada en grados Celsius, a la cual una aguja normalizada de 1 mm² de superficie de apoyo alcanza una profundidad de 1 mm en el material bajo la acción de una fuerza constante. Esta temperatura es indicativa de la temperatura máxima de utilización del material.

La determinación de los valores de temperatura Vicat se realizó en acuerdo con la norma UNE 53-118 [UNE, 1978], mediante un equipo Ceast. La carga aplicada fue de 9.81 N y la velocidad de calentamiento 120°C/h. El calentamiento de la probeta se realizó a través de un baño de silicona, para asegurar una buena uniformidad de la temperatura durante el ensayo.

Las muestras utilizadas fueron obtenidas de la parte central de las probetas de tracción (descritas en el apartado 3.4) con unas dimensiones 13 x 10 x 3.1 mm³. Para cada material, se realizaron tres determinaciones.

4.1.6. Determinación de la temperatura de deformación por calor (HDT)

Al igual que la temperatura de reblandecimiento Vicat, la temperatura de deformación por calor (HDT) caracteriza el límite máximo del rango de temperatura en el cual el material es utilizable. La principal diferencia entre ambos parámetros reside en el tipo de solicitud mecánica que se aplica. En efecto, si la temperatura Vicat representa la resistencia térmica a la penetración de una aguja, la temperatura de flexión bajo carga caracteriza la temperatura a la cual la flecha de un ensayo de flexión por tres puntos alcanza un valor fijado por norma.

Los experimentos fueron realizados en el mismo equipo Ceast anterior siguiendo las recomendaciones de la norma UNE 53-075 [UNE, 1979]. La tensión aplicada fue de 1.8 MPa, la distancia entre apoyos 100 mm y la velocidad de calentamiento de 120°C/h.

Las probetas utilizadas fueron unas barras prismáticas de dimensiones 6.35 x 12.7 x 127 mm³, tal y como vienen descritas en el apartado 3.4. Con estas dimensiones, la flecha máxima correspondiente a la temperatura HDT es de 0.26 mm. Para cada material se realizaron tres determinaciones.

4.1.7. Caracterización de la resistencia a la llama

El estudio de la resistencia a la llama y, por lo tanto, de la eficiencia de la carga ignífuga, se realizó siguiendo los procedimientos sugeridos por Underwriters

Laboratories y que corresponden a las clasificaciones UL94 V-0, V-1 y V-2 (combustión vertical) y UL 94HB (combustión horizontal). Estas clasificaciones son muy utilizadas en la industria.

4.1.7.1. Ensayo de combustión vertical

Se trata en realidad de un ensayo de autoextinción. Como se ilustra en la figura 4.1, se suspende una probeta en posición vertical según su eje longitudinal y se aplica la llama de un Bunsen a su extremidad libre durante 10 s. Se mide el tiempo, t_{ae} , que tarda la llama en apagarse y se aplica de nuevo la llama durante otros 10 s. Se vuelve a medir el tiempo de autoextinción. El valor final del tiempo de extinción para esta probeta es el promedio de los dos tiempos medidos.

Para cada material, se realizan cinco ensayos. La clasificación del material depende del tiempo promedio de autoextinción, de la duración de la incandescencia y del eventual derrame de gotas ardientes:

- V-0: Si el tiempo promedio no supera los 5 s, no se obtiene ningún tiempo mayor de 10 s, no caen gotas ardientes y la incandescencia residual desaparece antes de 30s.
- V-1: Si el tiempo promedio de autoextinción es inferior a 25 s, con un valor máximo de 30 s, no caen gotas ardientes y la incandescencia residual no tarda más de 60 s en desaparecer.
- V-2: Cuando se cumplen las exigencias de las clases V-0 o V-1 pero acompañados de gotas ardientes.

Los ensayos de combustión vertical se realizaron sobre barras prismáticas inyectadas de dimensiones 6.35 x 12.7 x 127 mm³, descritas en el apartado 3.4. Se limpió cuidadosamente las probetas de cualquier tipo de rebaba debida al proceso de inyección, de manera a impedir que la llama pueda propagarse por esta zona de la probeta.

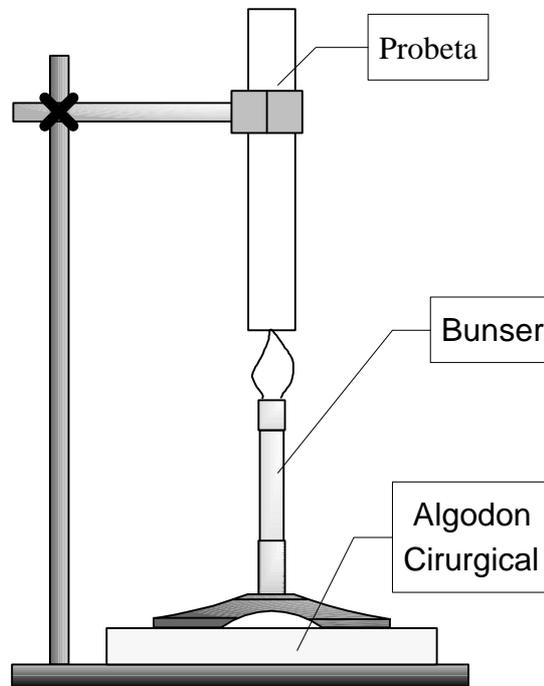


Figura 4.1. Ensayo de combustión vertical según la normativa UL-94.

4.1.7.2. Ensayo de combustión horizontal

El objetivo del ensayo de combustión horizontal es de determinar la velocidad de propagación de la llama a lo largo de una probeta de material. Al igual que el ensayo de combustión vertical, este ensayo viene normalizado por *Underwriters Laboratories* y permite atribuir la clasificación UL 94HB (*Horizontal Burning*) a un material cuando la velocidad de propagación de la llama es inferior a una velocidad crítica, la cual depende del espesor de la probeta.

El ensayo consiste en colocar una probeta en posición horizontal, sujeta por una extremidad, tal como se muestra en la Figura 4.2, y aplicar la llama de un Bunsen a su extremidad libre durante un tiempo de 30 s. Se mide el tiempo que tarda la llama en recorrer la distancia entre dos marcas situadas a 25.4 y 102 mm de la extremidad libre de la probeta. Se obtiene la clasificación UL 94HB cuando la velocidad de propagación de la llama, v_{fl} , no supera los 38 mm/min, o si la llama se extingue antes de alcanzar la marca

situada a 102 mm. Se coloca una reja metálica debajo de la probeta para evitar que, al reblandecer el material, la llama se coloque por debajo de la probeta, lo que modificaría la velocidad de propagación de la llama.

Las probetas utilizadas para este ensayo fueron las barras prismáticas inyectadas que vienen descritas en el apartado 3.4. Tal como se explicó para el ensayo de combustión vertical, se limpió la probeta de cualquier tipo de rebabas, las cuales podrían influir sobre la velocidad de propagación de la llama.

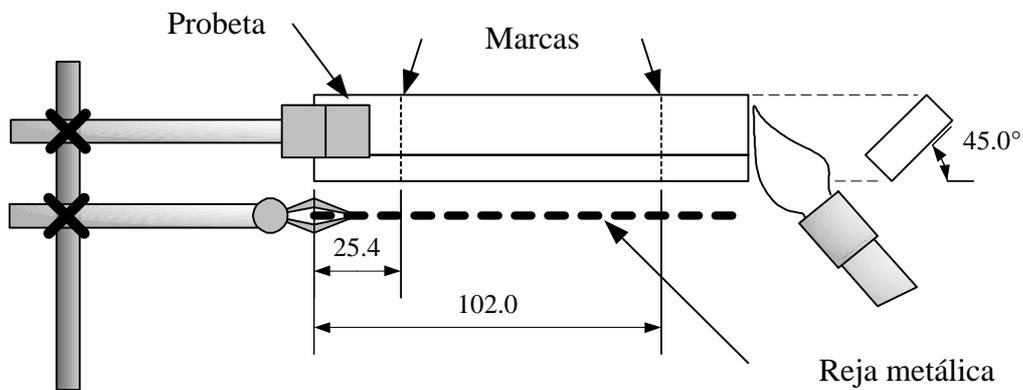


Figura 4.2. Ensayo de combustión horizontal según la normativa UL94.

Los valores reportados de velocidad de propagación de la llama son los promedios de tres determinaciones.

4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La estructura de los materiales poliméricos puede ser dividida en varios niveles. Los niveles de mayor interés son la microestructura (cristalinidad y orientación) y la macroestructura de la pieza, esto es, la estructura multicapa. A continuación se presentan las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar la estructura de los materiales estudiados.

4.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una herramienta imprescindible para caracterizar las transformaciones de fase en materiales poliméricos. Esta técnica se basa en los intercambios de calor que resultan de los cambios de fases durante el calentamiento o el enfriamiento de los materiales poliméricos.

En la presente tesis, se ha realizado una serie de ensayos para caracterizar la influencia de la carga mineral sobre la microestructura cristalina de la matriz polimérica. El equipo utilizado fue un equipo Mettler DSC-30, que fue calibrado según las recomendaciones del fabricante, a partir de muestras de indio y de estaño. La refrigeración del equipo fue asegurada por medio de un circuito de nitrógeno.

Para cada material, se preparó una pequeña muestra (aproximadamente 5.5 mg) a partir de una probeta de tracción obtenida por moldeo por inyección. La zona de extracción fue la misma para todos los materiales, de manera a no introducir error en la medición.

El procedimiento experimental ha sido el mismo para todos los materiales. En primer lugar, se calentó la muestra hasta 200°C y se mantuvo a esta temperatura durante 4 min., para borrar la historia térmica del material. Los ensayos de cristalización dinámica se realizaron de 200°C hasta 10°C con varias velocidades de enfriamiento: 2, 5, 10, 20, 40 °C/min. Entre cada proceso de cristalización, la fusión de la muestra se llevó a cabo con una velocidad de 10 °C/min.

A partir de los termogramas obtenidos, se han determinado, para cada material, los valores de:

- La temperatura de cristalización, T_c : temperatura en el máximo del pico exotérmico de cristalización.
- La temperatura de fusión, T_m : temperatura en el máximo del pico endotérmico de fusión.
- La entalpía de fusión, ΔH_{mc} : área del pico endotérmico de fusión de la muestra.

El contenido de fase cristalina, o cristalinidad, del material, X_c , el cual tiene una influencia considerable sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de polipropileno, se puede determinar a partir de la entalpía de fusión del material:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \quad (4.9)$$

donde ΔH_m es la entalpía de fusión del material, en J/g de matriz polimérica, y ΔH_0 es el valor teórico de la entalpía del polipropileno cristalino al 100% ($\Delta H_0=207.1$ J/g [Wunderlich, 1990]). El valor de ΔH_m se obtiene a partir de la entalpía de fusión del compuesto, ΔH_{mc} , y de la concentración de carga mineral:

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H_{mc}}{1 - W_p} \quad (4.10)$$

El procedimiento que se ha seguido para determinar la actividad de nucleación de la carga mineral es el desarrollado por Dobrev *et al.* [1991], para el estudio de la cinética de cristalización dinámica de polímeros fundidos en presencia de agentes nucleantes:

$$\log q \approx cste - \frac{B_D}{2.3\Delta T^2} \quad (4.11)$$

donde q es la velocidad de enfriamiento, ΔT es el subenfriamiento ($\Delta T=T_m-T_c$), y B_D viene definido por :

$$B_D = \frac{16\sigma_l^3 V_m^2}{3kT_m \Delta S_m^2 n_c} \quad (4.12)$$

donde σ_l es la energía libre superficial de la interfaz cristal-fundido, V_m es el volumen molar del fundido, ΔS_m la entropía molar del fundido y n_c el exponente de Avrami.

Los autores definen la actividad de la carga, f , como la relación entre los trabajos de nucleación tridimensional del material cargado y del material sin cargar, A_{k3}^* y A_{k3}^0 , respectivamente:

$$f = \frac{A_{k3}^*}{A_{k3}^0} \quad (4.13)$$

la cual se puede expresar de la siguiente forma:

$$f = \frac{B_D^*}{B_D^0} \quad (4.14)$$

donde los superíndices * y 0 corresponden al polímero cargado y sin cargar, respectivamente. Un valor menor de f corresponde a una mayor actividad nucleante.

El valor de B_D se obtiene mediante la representación gráfica de las curvas $\log q$ frente a $1/\Delta T^2$ y el ajuste de los puntos experimentales por una línea recta. Para cada material, se obtiene de esta manera una pendiente diferente, la cual es directamente proporcional a B_D , de acuerdo con la ecuación (4.11).

Finalmente, a partir del valor de B_D , se pueden determinar la energía superficial del cristal (S_x) y el espesor de lamela (e_L), mediante la ecuación (4.12) y la expresión siguiente [Llorente, 1991].

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \frac{2S_x}{e_L \Delta H_m} \right] \quad (4.15)$$

donde T_m^0 es la temperatura de fusión en el equilibrio ($T_m^0 = 479K$ [Velasco, 1996-a]). Se han considerado valores de $V_m = 28 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_m = 24.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $n_c = 3$.

4.2.2. Difracción de Rayos X

La difracción de los rayos X a altos ángulos (WAXS) permite obtener información sobre la estructura cristalina, la cristalinidad y la morfología de las muestras. En el caso de materiales poliméricos cargados con partículas anisotrópicas, se ha observado, en el caso de compuestos PP-talco [Fujiyama, 1991-b; Díez-Gutiérrez 2000] y de compuestos PP-Mg(OH)₂ [Cook, 1998], que esta técnica es también una herramienta potente para poner de manifiesto la orientación de las partículas durante el proceso de moldeo por inyección y la orientación de la fase cristalina de la matriz.

Las probetas utilizadas para este estudio fueron mecanizadas de diferentes zonas de discos inyectados, tal como se muestra en la Figura 4.3, con unas dimensiones nominales de $B \times W \times L = 4 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$. W corresponde a la altura del disco inyectado por lo que su valor depende del nivel de contracciones post-moldeo. Se denomina L la probeta obtenida en dirección longitudinal en la zona del disco cerca del punto de inyección y T la probeta obtenida en la dirección transversal en la zona del disco más alejada de la entrada de la cavidad. La razón de esta orientación transversal de la probeta T es obtener una distancia máxima entre las dos probetas de manera a favorecer la observación de diferencias entre las dos zonas bajo estudio.

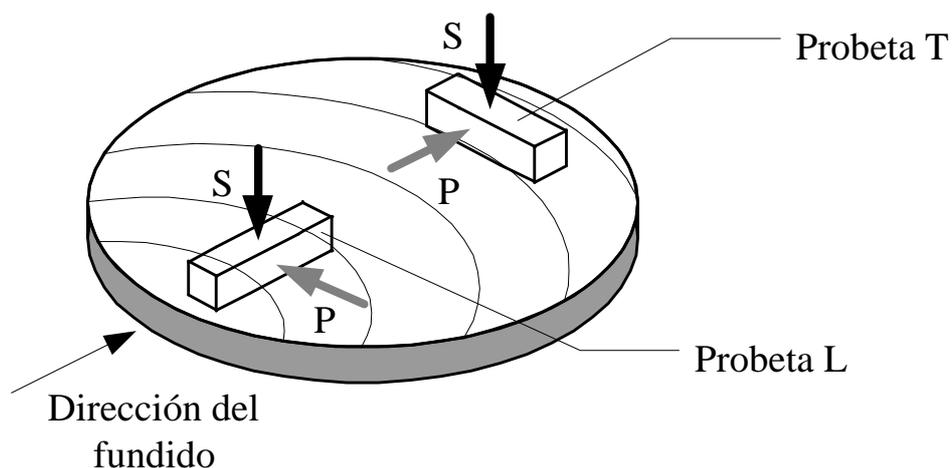


Figura 4.3. Localización de las probetas L y T dentro del disco inyectado y direcciones de ensayos, S y P. La entrada de la cavidad y el frente de avance del material fundido vienen también indicados.

Los experimentos de Difracción de Rayos-X se realizaron mediante un difractómetro Philips PW 1050/71, con una radiación filtrada de Cu $K\alpha$. Los registros de la intensidad (I_{RX}) frente al ángulo de difracción (2θ) fueron obtenidos en el rango 10-40°. Para cada probeta, se realizaron dos mediciones, una en dirección normal a la cara correspondiente a la superficie del disco (dirección S) y otra en la dirección perpendicular a la anterior (dirección P), tal como se muestra en la Figura 4.3.

El patrón de difracción de rayos X ha sido producido para formas aisladas del polipropileno α , β y γ [Turner-Jones, 1964]. Se ha encontrado que el polipropileno α difracta fuertemente en los planos (110) y (040), mientras que la forma β difracta fuertemente en el plano (300).

La unidad cristalográfica del polipropileno α ha sido descrita anteriormente (ver Figura 3.2). El nivel de orientación de los ejes a y b del polipropileno puede ser obtenido a partir de la fracción entre las intensidades de los planos (110) y (040), I_{110}/I_{040} . Asimismo, Cook y Harper [1998] sugieren diferentes niveles de orientación de la fase cristalina de la matriz:

- Para un valor de la fracción inferior a 1.3, el eje b es predominantemente paralelo a la dirección de análisis.
- Para un valor de la fracción mayor que 1.5, el eje a es paralelo a la dirección de análisis.
- Para valores entre 1.3 y 1.5, se tiene una mezcla isotrópica de cristalitas.

En el caso del hidróxido de magnesio, la estructura cristalina es hexagonal y la superficie plana de la partícula corresponde al plano (001). Las unidades cristalográficas de los hidróxidos de aluminio y de magnesio se muestran en la Figura 4.4. Los dos planos de máxima difracción del hidróxido de magnesio son los planos (101) y (001). El hidróxido de aluminio, por su parte, tiene una estructura cristalina monoclinica y difracta fuertemente en los planos (110) y (002). Sin embargo, se ha reportado que el pico de intensidad correspondiente al plano (002) se superpone con un pico de intensidad correspondiente al polipropileno α [Liauw, 1996]. Por esta razón, se ha considerado el

pico de intensidad del plano (004), el cual, aunque es de menor intensidad, presenta la ventaja de no coincidir con ningún otro pico de intensidad.

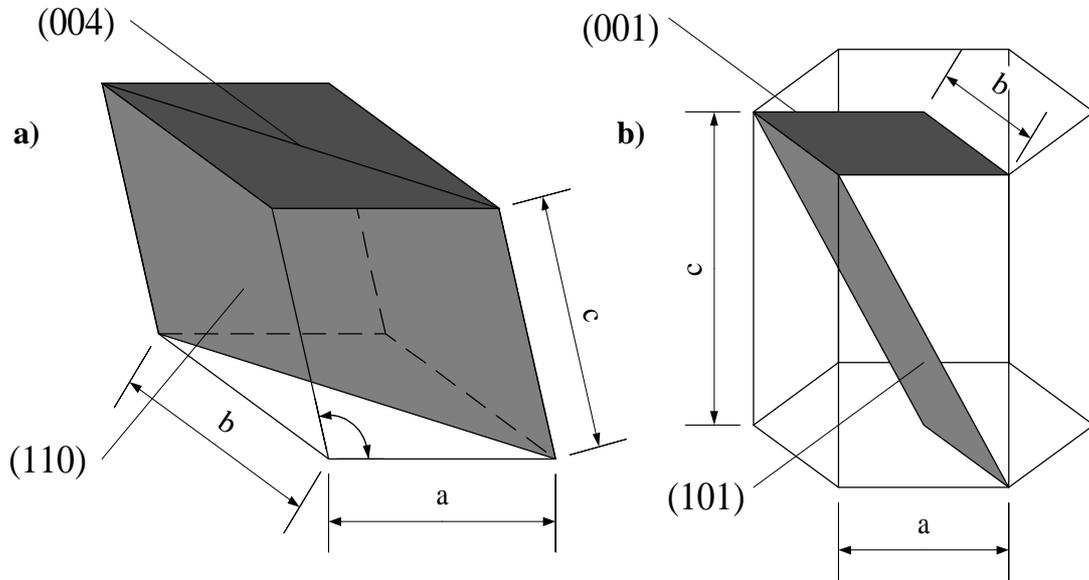


Figura 4.4. Unidad cristalográfica monoclinica del hidróxido de aluminio (a) ($a= 8.641\text{\AA}$; $b= 5.070\text{\AA}$; $c= 9.719\text{\AA}$) y unidad cristalográfica hexagonal del hidróxido de magnesio (b) ($a=b=3.146\text{\AA}$; $c= 4.769\text{\AA}$).

4.2.3. Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMTA)

En el presente trabajo, el objetivo de la aplicación del Análisis Térmico Dinámico Mecánico ha sido poner de manifiesto la heterogeneidad y la anisotropía de los materiales preparados, de manera a completar los resultados obtenidos durante el estudio de la difracción de los rayos X. En efecto, el Análisis Térmico Dinámico Mecánico es una herramienta potente para caracterizar la estructura de los materiales poliméricos.

Los ensayos fueron realizados mediante un equipo Perkin-Elmer DMA7, el cual fue calibrado siguiendo las recomendaciones del fabricante. Las probetas utilizadas fueron las probetas L y T descritas en el apartado 4.2.2. La configuración de ensayo fue la de flexión por tres puntos. Debido a la importante rigidez de los materiales cargados a estudiar, las tensiones dinámicas y estáticas aplicadas fueron las tensiones máximas que pueden ser obtenidas con el equipo, a saber, una tensión estática de 6 MPa y una tensión dinámica de 5 MPa, con una frecuencia de 1 Hz. De manera similar a los ensayos de Difracción de

Rayos-X, los ensayos se realizaron en las dos direcciones S y P, normales a la superficie y a la sección de la pieza inyectada, respectivamente. La Figura 4.5 presenta el estado tensional de una probeta sometida a flexión por tres puntos y las configuraciones de ensayo S y P. Se puede observar que, en la dirección S, la piel coincide con la zona de máxima tensión, por lo que la respuesta del material ensayado en esta dirección será predominantemente característica de la piel. Por otra parte, en la dirección P, la piel representa solamente una pequeña parte de la zona de máxima tensión y la respuesta del material será más característica del núcleo de la probeta.

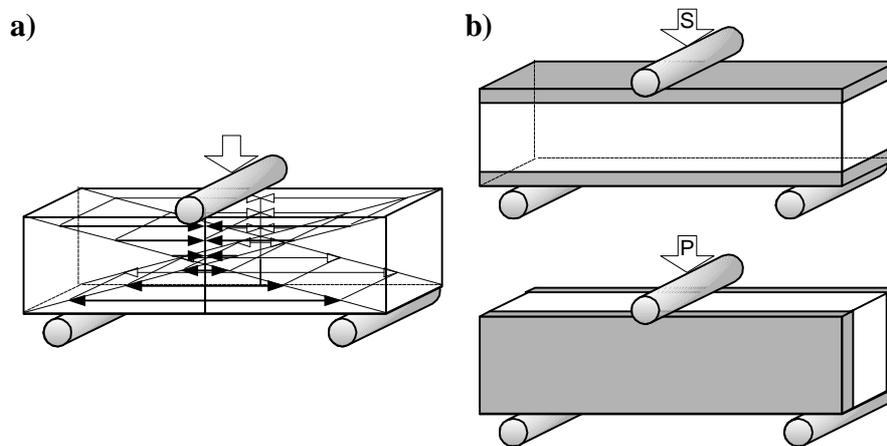


Figura 4.5. Configuración de flexión por tres puntos. a) Estado tensional de la probeta; b) Configuraciones de ensayo S y P y estructura multicapa de la probeta (en gris, la piel).

Se han realizado dos tipos de ensayos:

- Por una parte, se ha estudiado la evolución de la respuesta dinámica de los materiales con la temperatura, de manera a caracterizar la temperatura de transición vítrea, T_g , y la influencia de la carga mineral sobre ella.
- Por otra parte, se han realizado ensayos a temperatura ambiente ($20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$) para obtener unos valores consistentes característicos de la respuesta mecánica del material. En efecto, se ha reportado que los ensayos con gradiente de temperatura

presentan una gran dispersión de resultados, en cuanto a parámetros mecánicos [Diez-Gutierrez, 1998].

Ensayos no isotérmicos:

Los ensayos se llevaron a cabo en un rango de temperatura de -40°C a 60°C , con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Antes de cada ensayo, se mantuvo la muestra a -40°C durante cinco minutos, como norma general, de manera a obtener una temperatura homogénea en la probeta.

A partir de los registros de la amplitud del desplazamiento del punto de aplicación de la fuerza y del desfase entre la respuesta y la sollicitación frente a la temperatura, se determinaron la tangente de pérdidas, $\tan \mathbf{d}$, el módulo de almacenamiento, E' , y el módulo de pérdidas, E'' , de la siguiente manera:

$$E' = \frac{S^3}{4BW^3} \left[1 + 2.85 \left(\frac{W}{S} \right)^2 - 0.84 \left(\frac{W}{S} \right)^3 \right] \frac{\Delta P}{\Delta y} \cos \mathbf{d} \quad (4.16)$$

$$E'' = \frac{S^3}{4BW^3} \left[1 + 2.85 \left(\frac{W}{S} \right)^2 - 0.84 \left(\frac{W}{S} \right)^3 \right] \frac{\Delta P}{\Delta y} \sin \mathbf{d} \quad (4.17)$$

donde S es la distancia entre los dos puntos de apoyo ($S=20\text{mm}$), ΔP es la variación de la fuerza aplicada y Δy la variación de la posición del punto de apoyo de la fuerza.

El valor de la temperatura de transición vítrea, T_g , se determinó a partir del registro del módulo de pérdidas con la temperatura, como el valor máximo de E'' .

Además, la intensidad de la transición vítrea ha sido caracterizada mediante el uso del parámetro S_{Tg} definido por Jancar [1991] como la intensidad de la transición:

$$S_{Tg} = \frac{E'_a - E'_d}{E'_d} \quad (4.18)$$

donde E'_a y E'_d son los valores del módulo de almacenamiento antes y después de la transición vítrea. Este parámetro proporciona informaciones sobre la cantidad y la

movilidad de la fase amorfa; cuanto mayor es el valor de S_{Tg} , mayor es el contenido y/o movilidad de fase amorfa.

Ensayos isotérmicos:

Para estudiar la influencia de la estructura de las probetas inyectadas sobre las propiedades mecánicas, así como el efecto de la carga mineral sobre dicha estructura, se realizaron ensayos dinámico-mecánicos de manera similar a la descrita para los ensayos térmicos pero a temperatura ambiente. En efecto, se ha observado [Díez-Gutiérrez, 1998] que el Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMTA) presenta una baja reproducibilidad, por lo que se requeriría un alto número de ensayos para obtener unos valores consistentes de los módulos de almacenamiento y de pérdidas, E' y E'' , y de la tangente de pérdidas, $\tan \delta$. Por otra parte, se observó que, aplicando una sollicitación dinámica a temperatura ambiente, la reproducibilidad era mayor.

El equipo utilizado, las probetas y la configuración de ensayo han sido descritos en el apartado anterior. Los ensayos se realizaron a una temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Como norma general, la medición de los valores de E' , E'' y $\tan \delta$ se realizó unos tres minutos después de aplicar la sollicitación dinámica, es decir, una vez desaparecidas las oscilaciones iniciales en la respuesta del material. Para cada probeta, se han realizado dos ensayos en cada dirección de ensayo (S y P) para comprobar la reproducibilidad del método. Los valores reportados son los promedios de estas dos mediciones.

4.2.4. Microscopia Electronica de Barrido

Para estudiar la orientación de las partículas, se observó directamente la superficie de fractura de las probetas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se ha utilizado un equipo Jeol JSM-820. Las probetas utilizadas fueron fracturadas en condiciones frágiles, a saber a alta velocidad y baja temperatura, para minimizar la deformación del material. Para mejorar la conductividad eléctrica de las muestras, y así la calidad de imagen, se depositó una fina capa de oro sobre la superficie de fractura.

4.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

4.3.1. Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción fueron realizados en acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ASTM D-638 [ASTM, 1995], utilizando las probetas de tracción descritas en el apartado 3.4. Los ensayos se llevaron a cabo mediante una máquina universal de ensayos ADAMEL modelo DY-34, con una célula de carga de 25 kN. Para determinar los valores de deformación de la zona de sección constante, se utilizó un extensómetro óptico Hounsfield modelo 500-L. Este equipo consiste en un haz láser que permite localizar las dos marcas adhesivas que delimitan la región central de sección constante de las probetas.

Para estudiar la influencia de la velocidad de deformación sobre las propiedades a tracción de los materiales estudiados, los ensayos fueron realizados a diferentes velocidades de desplazamiento de mordazas, en el rango 1-500 mm/min. La velocidad de deformación, $\dot{\epsilon}$, puede determinarse a partir de la ecuación:

$$\dot{\epsilon} = \frac{v}{l_0} \quad (4.19)$$

donde v es la velocidad de desplazamiento de las mordazas y l_0 es la longitud inicial entre las marcas adhesivas.

En la Figura 4.6, se muestra un registro tensión-deformación típico para un material basado en polipropileno, para el cual el mecanismo de deformación plástica es la cedencia por cizalla. A partir de estos registros, se determinaron las siguientes características:

- El módulo elástico o de Young (E). Se determina como la pendiente de la región elástica y lineal del registro tensión-deformación.
- La resistencia a la tracción se determina como la tensión de cedencia (σ_y). Existen varios criterios para definir la cedencia del material. En el caso de los materiales estudiados, se ha considerado el valor máximo de la tensión. También se ha considerado el valor de la deformación en este punto, ϵ_y .

- El momento de la rotura de la probeta ha sido también considerado. Se define así la tensión de rotura, σ_{rot} , y el alargamiento a la rotura, ϵ_{rot} .

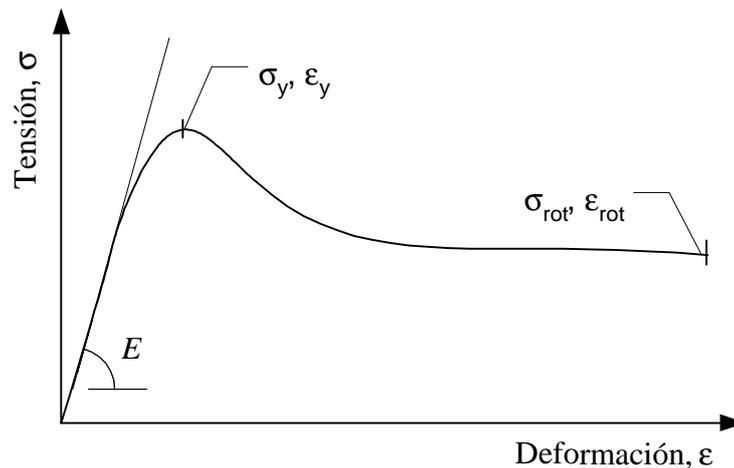


Figura 4.6. Típico registro tensión-deformación y representación esquemática de las definiciones de los parámetros determinados.

Para cada material estudiado, se han realizado, para cada velocidad de desplazamiento de mordazas, un mínimo de siete ensayos.

4.3.2. Ensayos de rebote

La caracterización del comportamiento mecánico a una relativamente alta velocidad de deformación se llevó a cabo mediante ensayos de rebote con un equipo de caída de dardo instrumentado. Con este equipo, se puede someter una probeta a un impacto en una dirección perpendicular. El ensayo es multiaxial al estar solicitada la probeta en todas las direcciones. Para llevar a cabo este análisis, se han seguido los procedimientos desarrollados inicialmente por Martínez *et al.* [Sullcahuamán, 1999; Sánchez, 2000] para materiales poliméricos frágiles y también por Velasco *et al.* [Velasco, 1999-a y 2000] para espumas poliolefinicas.

El equipo de caída de dardo utilizado fue un DART TESTER (CEAST). El dardo, con una cabeza semi-esférica de 6.35 mm de radio y de 743g de peso, lleva incorporado un

sensor de fuerza de 3.2 kN. Aunque este equipo es básicamente un equipo de impacto, los bajos niveles de energía utilizados en este trabajo han implicado la ausencia de fractura, e incluso de deformación plástica a escala macroscópica.

La caracterización mecánica se llevó a cabo utilizando configuraciones de indentación y de flexión. Los ensayos se realizaron sobre discos inyectados de 4 mm de espesor y 78 mm de diámetro (descritos en el apartado 3.4).

Configuración de indentación:

Tal como se muestra en la Figura 4.7, se colocó una placa de acero de 20 mm de espesor bajo la probeta para impedir deformaciones por flexión y asegurar únicamente la penetración del dardo dentro de la probeta. Para cada material, se realizó un promedio de 25 ensayos con diferentes alturas iniciales de dardo, h_0 , en el rango de 13 mm hasta 80 mm. El límite inferior corresponde a la altura mínima autorizada por el equipo mientras que el límite superior resulta en valores de fuerza máxima muy cercanos al valor máximo de 3.2 kN soportado por el sensor de fuerza.

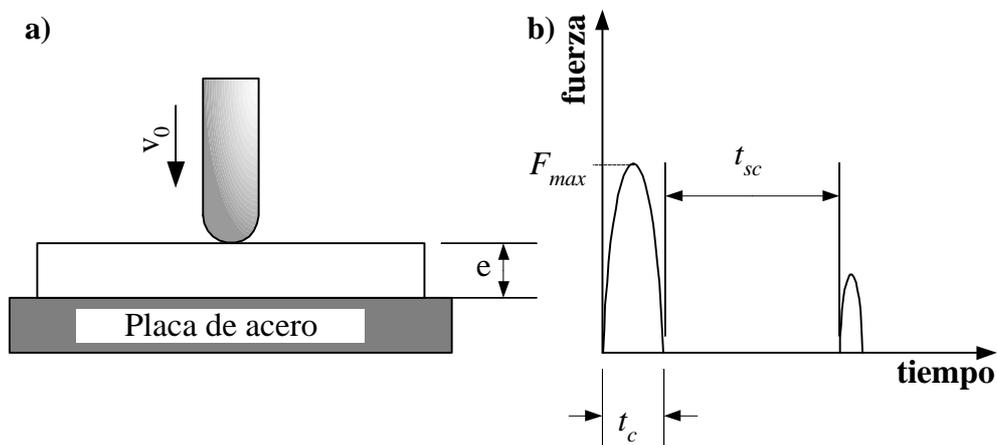


Figura 4.7. Esquema del ensayo de indentación (a) y esquema de un registro $F-t$ (b).

Se realizaron varios ensayos con cada probeta en diferentes localizaciones. En concreto, se realizaron 4 ensayos en cuatro puntos situados a 2 cm del centro del disco y repartidos de manera uniforme. Para todos los discos se han ensayados los mismos puntos,

utilizando el punto de inyección como referencia para poder observar la influencia de la localización del punto de ensayo dentro de la probeta sobre la respuesta del material. El uso de puntos menos céntricos presentó la ventaja de reducir una ligera flexión que pudo ser observada durante el ensayo de rebote en los discos debido a la contracción que sufre el material. Ésta es más marcada en el centro del disco que en los bordes. Esto implica que pueda existir un espacio entre el centro de la probeta y la placa de metal, lo cual resulta en una pequeña contribución de flexión durante el ensayo. El hecho de realizar los ensayos a equidistancia del centro y del borde del disco resulta entonces en una menor contribución de la flexión.

Para cada ensayo, se determinaron los siguientes factores.

- i) La velocidad teórica del dardo en el instante del contacto, v_0 . Se determina a partir de la altura inicial del dardo mediante la ecuación:

$$v_0 = \sqrt{2gh_0} \cdot 0.9662 \quad (4.20)$$

donde g es la constante de aceleración ($g = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$) y 0.9662 es un factor de corrección determinado experimentalmente para el equipo utilizado [Sullcahuamán, 1999], que tiene que ver con las pérdidas por fricción. Esta velocidad se compara con la experimental, medida mediante célula fotoeléctrica.

- ii) La fuerza máxima, P_{max} , medida durante el primer rebote.

- iii) El tiempo de contacto, t_c , del primer rebote.

- iv) El tiempo sin contacto, t_{sc} , definido como el tiempo entre el final del primer rebote y el principio del segundo rebote.

- v) La velocidad de salida, v_i , del impacto al final del primer rebote, la cual se puede determinar a partir del tiempo sin contacto:

$$v_i = \frac{g \cdot t_{sc}}{2} \quad (4.21)$$

vi) El coeficiente de restitución del material, e , definido como la relación entre la velocidad del impactor al inicio y al final del rebote:

$$e = \frac{v_i}{v_0} \quad (4.22)$$

Una aproximación analítica para el estudio de los materiales compuestos e isotrópicos sometidos a impacto fue descrita por Greszczuk [1982]. Para ello, se asume que el impactor y la muestra son linealmente elásticos y que el tiempo de contacto es muy largo respecto a los tiempos transitorios de las ondas de tensión en el impactor y en la muestra.

Los resultados obtenidos por Rayleigh [1906] muestran que si el tiempo de contacto es muy largo en comparación con el periodo natural del impactor o de la muestra, las vibraciones del sistema pueden ser despreciadas, por lo que se puede considerar la ley de Hertz [1881]:

$$P = n_H \alpha^{3/2} \quad (4.20)$$

donde P es la carga aplicada, α es la profundidad de penetración del impactor dentro de la probeta y n_H viene definido como:

$$n_H = \frac{4\sqrt{R_i}}{3p(k_1 + k_2)} \quad (4.21)$$

R_i es el radio de impactor esférico, y k_1 y k_2 relacionan las propiedades elásticas del impactor y de la muestra, respectivamente:

$$k = \frac{1 - \nu^2}{pE} \quad (4.22)$$

donde ν y E son el coeficiente de Poisson y el módulo elástico del material.

El trabajo de Greszczuk proporciona las siguientes expresiones de la fuerza máxima, P_{max} :

$$P_{max} = n_H^{2/5} \left(\frac{5}{4M_i} \right)^{3/5} v_0^{6/5} \quad (4.23)$$

y del tiempo de contacto, t_c :

$$t_c = 2.94 \left(\frac{5}{4M_i n_H} \right)^{2/5} v_0^{-1/5} \quad (4.24)$$

donde M_i es la inversa de la masa del impactor:

$$M_i = \frac{1}{m_i} \quad (4.25)$$

Se puede obtener el valor de n_H mediante la linearización de la carga máxima y del tiempo de contacto en función de la velocidad inicial elevada a $6/5$ y $-1/5$, respectivamente.

Sin embargo, al no tratarse de materiales puramente elásticos y lineales, se ha introducido una corrección en el valor de la fuerza máxima mediante el coeficiente de restitución:

$$P'_{max} = \frac{P_{max}}{\sqrt{e}} \quad (4.26)$$

de acuerdo con el trabajo de Williams [1987]. En efecto, el coeficiente de restitución relaciona las propiedades elásticas de la muestra antes y después de la indentación, siendo el valor de e igual a 1 para un material perfectamente elástico.

Configuración de flexión:

En la geometría de flexión, la probeta sufre una deflexión transversal como consecuencia de la colisión producida por el impactor, resultando máximos los desplazamientos y los esfuerzos en su centro.

Las probetas y el equipo de impacto utilizados para este estudio son similares a los descritos para la configuración de indentación. Las probetas están sujetadas a lo largo de su borde, para limitar los efectos dinámicos. Para cada material, se han ensayado un mínimo de 10 probetas con unas alturas iniciales del dardo entre 13 y 50 mm. Se han determinado, para cada ensayo, la fuerza máxima, P_{max} , y el tiempo de contacto, t_c .

Como viene descrito en el trabajo de Sullcahuamán *et al.* [1999], el impacto de baja energía en geometría de flexión puede ser estudiado usando un modelo masa-muelle, donde la muestra viene representada por una masa equivalente m_i y un muelle de constante elástica k .

Se relacionan el valor de la fuerza máxima, P_{max} , y del tiempo de contacto, t_c , con la constante elástica del material:

$$P_{max} = \sqrt{2U_0k} \quad (4.27)$$

y

$$t_c = \mathbf{p} \sqrt{\frac{m_i}{k}} \quad (4.28)$$

donde U_0 es la energía del impactor en el momento del impacto:

$$U_0 = \frac{1}{2} m_i v_0^2 \quad (4.29)$$

El valor de k se puede determinar mediante la linealización de los valores de P_{max} con el valor de la velocidad inicial. El valor de E se puede entonces determinar mediante las expresiones desarrolladas por Roark [1954], para un disco simplemente apoyado en sus bordes:

$$k = \frac{4\mathbf{p}Eh_D^3}{3(1-\mathbf{n})(3+\mathbf{n})r_D^2} \quad (4.30)$$

y para un disco sujeto a lo largo de su borde:

$$k = \frac{4\mathbf{p}Eh_D^3}{3(1-\mathbf{n}^2)r_D^2} \quad (4.31)$$

donde h_D y r_D son el espesor y el radio del disco. Estas expresiones son validas para platos circulares de material isotrópico y elástico lineal si $h_D/(2r_D) < 0.2$. De esta forma, los

valores del módulo elástico obtenidos por flexión pudieron ser comparados con los obtenidos a partir de los ensayos de indentación, y así se pudo verificar la aplicabilidad del método de indentación.

4.4. CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A LA FRACTURA

4.4.1. Ensayos de la Mecánica de la Fractura Elástica-Lineal

La determinación de los valores críticos del factor de intensidad de tensiones, K_{IC} , y de la energía de fractura, G_{IC} , se ha realizado aplicando la Mecánica de la Fractura Elástica-Lineal. Los ensayos fueron realizados siguiendo las recomendaciones de la ESIS para materiales plásticos [EGF, 1990 y ESIS, 1995], a saber, a velocidades moderadas de impacto y usando un equipo pendular instrumentado.

Los ensayos se realizaron sobre probetas prismáticas entalladas en el centro (SENB), que se prepararon a partir de las barras prismáticas obtenidas por moldeo por inyección y descritas en el apartado 3.4. Con el fin de estudiar la independencia de los parámetros de la fractura con la profundidad de la grieta inicial, a_0 , se utilizó para cada material una serie de 13 probetas con diferentes valores de a_0 (de 1 mm a 7 mm de profundidad). Las entallas fueron mecanizadas mediante una entalladora motorizada *Ceast* equipada con una cuchilla en forma de “V” de 45° y 0.25 mm de radio. La raíz de la entalla se agudizó posteriormente con una cuchilla de afeitar de unas 2 μm de radio, para completar la profundidad inicial a_0 y generar una pregrieta. Las dimensiones de las probetas SENB se presentan en la Figura 4.8.

Los ensayos de equipo se realizaron mediante un equipo pendular *Ceast* de tipo Charpy, instrumentado en el martillo y en los apoyos, con una distancia entre apoyos, S , de 50.8 mm. De esta manera, se garantizó una relación $S/W=4$ para las probetas SENB utilizadas. Los registros fuerza-tiempo fueron transmitidos a un equipo de adquisición de datos.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y con una velocidad de aproximadamente 1 m/s (0.965 m/s para la matriz sin cargar y los materiales cargados con 40% de Al(OH)₃ y 0.973 m/s para los materiales cargados con 40% de Mg(OH)₂). Con estas velocidades moderadas de ensayo, se consiguió limitar la deformación plástica y los efectos dinámicos.

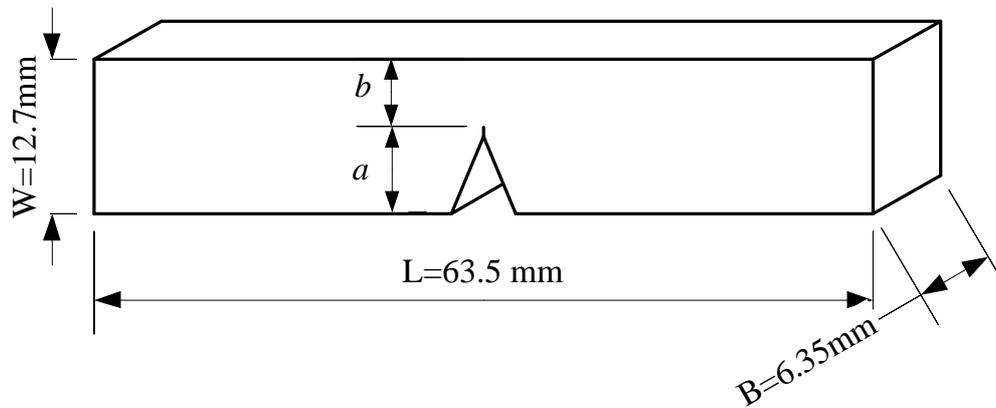


Figura 4.8. Geometría SENB y dimensiones nominales de las probetas utilizadas.

4.4.1.1. Determinación de la tenacidad a la fractura

El valor crítico del factor de intensidad de tensiones, K_{IC} , también llamado tenacidad a la fractura, ha sido determinado mediante la siguiente expresión para la geometría SENB [ESIS, 1990]:

$$K_{IC} = \frac{P_{max} S f}{B W^{3/2}} \quad (4.32)$$

donde P_{max} es el valor máximo de la fuerza durante el ensayo de impacto, y f es un factor geométrico adimensional función de $x=a/W$:

$$f(x) = \frac{3}{2} x^{1/2} Y \quad (4.33)$$

Y es también función de (a/W) y viene dado por:

$$Y(x) = \frac{1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \quad (4.34)$$

El valor de K_{IC} se puede determinar, por lo tanto, a partir de la pendiente del ajuste lineal de los puntos experimentales ($P_{max} 1/f$). Los valores obtenidos son los promedios de los

valores proporcionados por cada captador de fuerza (en el martillo y en los puntos de apoyo).

Una vez determinado el valor crítico de factor de intensidad de tensiones, se verificó que el estado tensional de la probeta estuviera en condiciones de deformación plana. Para ello, se empleó el criterio establecido por ASTM [Brown, 1966] para metales:

$$B, a, (W - a) > 2.5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (4.35)$$

donde σ_y es la tensión de cedencia uniaxial del material.

4.4.1.2. Determinación de la energía de fractura

El valor crítico de energía de fractura, G_{IC} , se determinó de una manera similar al valor de K_{IC} . Para ello, se utilizó la siguiente expresión [ESIS, 1990]:

$$G_{IC} = \frac{U_{max}}{BW\Phi} \quad (4.36)$$

donde U_{max} representa la energía absorbida por la probeta. Se calculó como el área bajo la curva fuerza/desplazamiento, corregida por la indentación de los puntos de apoyo. Φ es un factor geométrico adimensional que viene dado, para la geometría SENB, por [ESIS, 1990]:

$$\Phi = \frac{A + 18.64}{dA/dx} \quad (4.37)$$

donde

$$A = \frac{16x^2}{(1-x)^2} \left[8.9 - 33.717x + 79.616x^2 - 112.952x^3 + 84.815x^4 - 25.672x^5 \right] \quad (4.38)$$

y

$$dA/dx = \frac{16x^2}{(1-x)^2} \left[-3.717 + 159.232x - 338.856x^2 + 339.26x^3 - 128.36x^4 \right] + 16 \left[8.9 - 33.717x + 79.616x^2 - 112.952x^3 + 84.815x^4 - 25.672x^5 \right] \left[\frac{2x(1-x) + 2x^2}{(1-x)^3} \right] \quad (4.39)$$

De manera equivalente a K_{IC} , el valor de G_{IC} se obtuvo como la pendiente del ajuste lineal de los datos experimentales ($U_{max}; BW\Phi$). Los valores fueron los promedios de los valores obtenidos para cada uno de los tres sensores de fuerza del equipo.

4.4.1.3. Convergencia entre K_{IC} y G_{IC}

La Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM) establece una relación entre K_{IC} y G_{IC} a través del módulo elástico (E_{teo}):

$$E^{teo} = \frac{K_{IC}^2 (1 - \nu^2)}{G_{IC}} \quad (4.40)$$

donde ν es el coeficiente de Poisson del material estudiado. En el caso de materiales compuestos, el valor de coeficiente de Poisson, ν_c , se puede determinar a partir de los valores de cada componente mediante la ley de las mezclas:

$$\nu_c = V_p \nu_p + (1 - V_p) \nu_m \quad (4.41)$$

Por ello, la comparación entre E^{teo} y E^{exp} permite verificar la bondad de los resultados. El valor de E^{exp} se determinó mediante ensayos de rebote (E^{reb}), para los cuales se utilizaron probetas prismáticas [Martínez, 1994]. Los ensayos se realizaron en las mismas condiciones que los ensayos de impacto. A partir de los registros fuerza-desplazamiento, se aplicó la relación de flexibilidad para una barra prismática [Dutton, 1991], y corregida por los efectos de cizalla:

$$E^{reb} = \frac{PS^3}{4BW^3d} \left[1 + 2.85 \left(\frac{W}{S} \right)^2 + 0.84 \left(\frac{W}{S} \right)^3 \right] \quad (4.42)$$

donde $[P/d]$ representa la pendiente inicial del registro $P-d$.

Para cada material, se realizaron un mínimo de tres ensayos, siendo el valor reportado el promedio de estas tres mediciones.

4.4.2. Ensayos de la Mecánica de la Fractura Elastoplástica

Debido a la deformación plástica de los compuestos de polipropileno, sobretodo a baja velocidad de deformación, se ha utilizado el concepto de la integral J [Rice, 1968] descrito en el apartado 2.3, para determinar su resistencia a la fractura.

La determinación de un valor crítico de resistencia a la fractura se realiza generalmente a través de la construcción de la curva de resistencia a la fractura del material, llamada curva $J-R$, la cual representa la evolución del valor de la integral J frente al crecimiento de la grieta, Δa . El valor crítico de iniciación de propagación de grieta se obtiene mediante la aplicación de uno de los diferentes criterios generalmente aceptados, si bien existe bastante controversia sobre la idoneidad de los mismos.

El valor de la integral J se obtiene inicialmente del registro fuerza-desplazamiento, a través de la ecuación [ESIS, 1990]:

$$J_0 = \frac{2U_T}{B(W - a_0)} \quad (4.43)$$

donde U_T es la energía almacenada, calculada como el área bajo la curva $P-d$, corregida por los efectos de la indentación.

El valor de la integral J puede ser corregido para tener en cuenta la propagación de la grieta [ESIS, 1991]:

$$J = J_0 \left[1 - (0.75h - 1) \frac{\Delta a}{W - a_0} \right] \quad (4.44)$$

La principal dificultad para la construcción de la curva de resistencia reside en conocer el valor del incremento de longitud de grieta durante el ensayo de fractura. Existen varias técnicas que permiten medir indirectamente la longitud instantánea de una grieta que se propaga durante una probeta. Sin embargo, éstas técnicas están basadas en fenómenos que no son aplicables para materiales plásticos (conductividad eléctrica, carga-descarga repetitiva) o requieren un equipamiento costoso. Por ésta razón, el método que más se utiliza para construir la curva J - R de un material plástico es el método llamado de múltiples probetas, propuesto por Begley y Landes [Begley, 1972]. Este método requiere la utilización de tantas probetas como puntos de la curva J - R , y la medición de Δa se realiza directamente sobre la superficie de fractura.

Aunque se han obtenidos buenos resultados mediante este método, el importante número de ensayos a realizar ha promovido la realización de varios estudios dedicados a desarrollar un método que implique un menor consumo de probetas y de tiempo. En este sentido, el método de normalización propuesto por Landes y Herrera [Landes, 1988] permite idealmente determinar la curva J - R a partir del registro de un único ensayo de fractura.

4.4.2.1. Método de múltiples probetas

Desde su desarrollo por Begley y Landes [Begley, 1972] este método se ha convertido en el más utilizado para construir la curva de resistencia de materiales plásticos. Por esta razón, el protocolo de ensayo ha sido el objeto de varias normalizaciones, tanto por parte de ASTM para materiales metálicos [ASTM 1981, 1987-a, 1987-b], como de ESIS para materiales plásticos [ESIS, 1991]. En la presente tesis, los experimentos de fractura a baja velocidad se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en esta última normativa.

Este método se basa en la reproducibilidad del ensayo de fractura. Tal como se muestra en la Figura 4.9, varias probetas idénticas se ensayan hasta diferentes niveles de desplazamiento. Las probetas se descargan y fracturan totalmente en condiciones frágiles. El incremento de longitud de grieta debido a la propagación se mide directamente sobre la superficie de fractura de la probeta. Como el valor de la integral J se obtiene a partir del registro de cada ensayo de fractura, se obtiene, para cada probeta, un punto de la curva de resistencia del material.

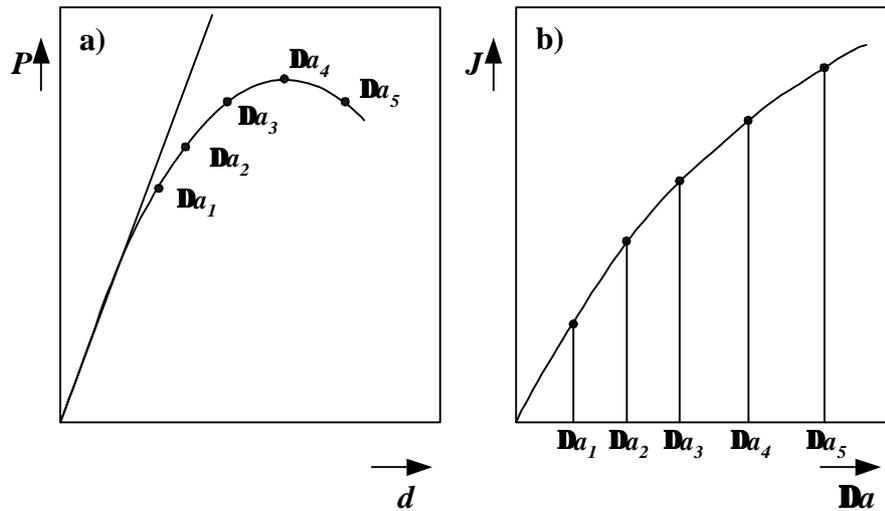


Figura 4.9. Esquema del método de múltiples probetas. a) Registros fuerza-desplazamiento hasta varios niveles de desplazamiento y b) Construcción de la curva J - R mediante los puntos $(J, \Delta a)$ correspondientes.

Los ensayos de fractura se llevaron a cabo sobre probetas con geometría SENB de dimensiones $B \times W \times L = 6.35 \times 12.7 \times 63.5 \text{ mm}^3$, tal como vienen descritas en el apartado 4.4.1, con una profundidad de entalla nominal de 6 mm. La raíz de la entalla fue afilada deslizando manualmente una cuchilla de afeitar de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ de radio, hasta completar una profundidad de grieta inicial de 6.35 mm, aproximadamente. El valor de a_0 se determinó una vez fracturada la probeta, sobre la superficie de fractura.

La configuración de los ensayos fue la de flexión por tres puntos. Se utilizó una máquina de ensayos universales ADAMEL modelo DY-34, con una célula de carga de 25 kN. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente con una velocidad de desplazamiento de las mordazas de 1 mm/min.

Los valores de energía de fractura se corrigieron para restar la contribución de la indentación de los puntos de apoyo. Para ello, se realizó un ensayo en condiciones similares a las de los ensayos de fractura, pero con la geometría indicada en la Figura 4.10.

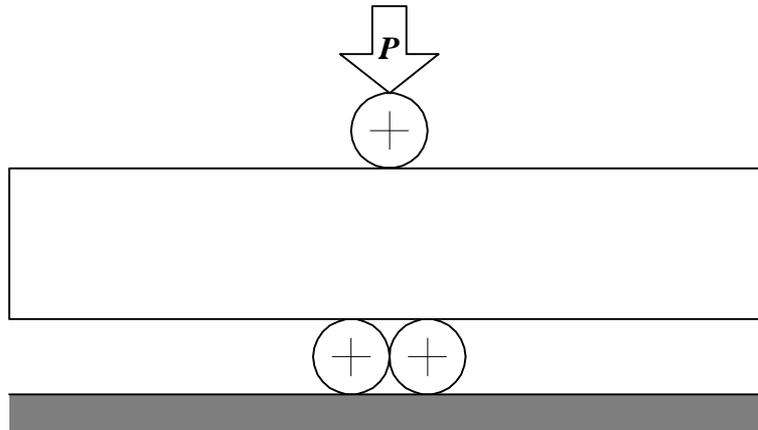


Figura 4.10. Ensayo de indentación de acuerdo con ESIS.

Con esta configuración, la deformación del material se limita a la indentación de los puntos de apoyo dentro del material. La corrección se realiza entonces mediante:

$$U = U_Q - U_{ind} \quad (4.45)$$

donde U_Q y U_{ind} son las áreas bajo la curva $P-d$ del ensayo de fractura y del ensayo de indentación, respectivamente hasta el valor de P_Q .

Para la determinación de las condiciones límites necesarias para asegurar que los resultados obtenidos son independientes del tamaño de la probeta, se ha seguido el procedimiento para materiales dúctiles de ESIS [ESIS, 1991]. Como límite inferior, se ha considerado una línea de exclusión a 0.05 mm, debido al hecho de que incrementos de grieta inferiores son difíciles a medir y, por lo tanto, sujetos a errores importantes. Una segunda línea de exclusión representa el límite superior, a una abscisa:

$$\Delta a = 0.1(W - a_0) \quad (4.46)$$

En efecto, mientras que para los materiales metálicos, las normas ASTM sugieren que el criterio de crecimiento máximo de grieta corresponde al 6% de la longitud de ligamento inicial, varios autores reportaron que este valor era demasiado restrictivo para los materiales plásticos [Hashemi, 1986; Chung 1989]. El protocolo de la ESIS considera

entonces que un valor equivalente al 10% del ligamento inicial representa un buen compromiso.

En la Figura 4.11, se enseña una curva típica de resistencia, así como las líneas de exclusión definidas anteriormente. El protocolo de ESIS introduce una división del intervalo entre las dos líneas de exclusión en cuatro regiones. Un mínimo de tres puntos debe existir en la primera región y cada una de las otras regiones deben contener, como mínimo, un punto.

Una vez cumplidos estos requerimientos, se procede al ajuste de los puntos experimentales situados entre las dos líneas de exclusión, mediante una ley potencial:

$$J = B\Delta a^C \quad (4.47)$$

donde B y C son constantes.

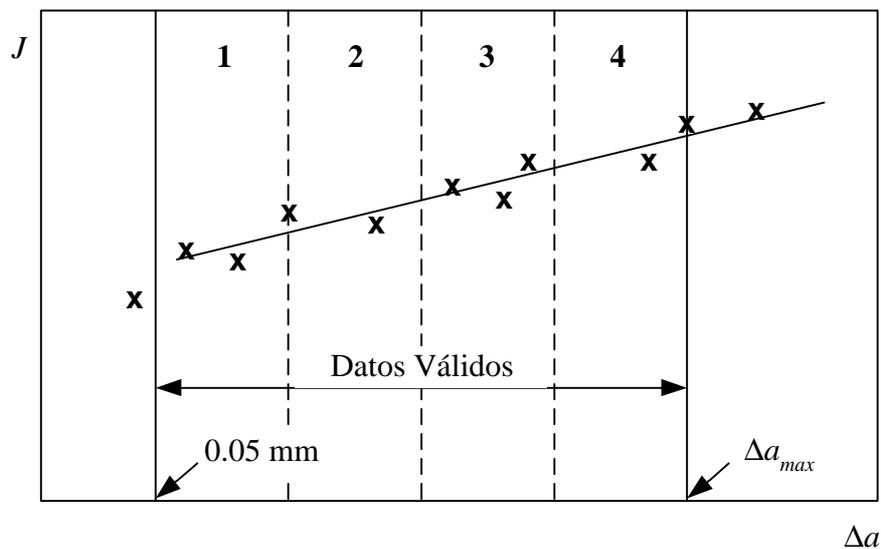


Figura 4.11. Curva típica de resistencia $J-R$ y líneas de exclusión según [ESIS, 1991].

Para determinar el valor crítico de la integral J correspondiente al inicio de la propagación de grieta, se utilizaron los criterios generalmente aceptados. De acuerdo con ASTM [1981], el valor crítico de J , J_{IC} , se obtiene como la intersección de la curva $J-R$ con la línea de enromamiento la cual se obtiene mediante la ecuación (2.55). El criterio

propuesto por la ESIS [1991] define el parámetro $J_{0.2}$ como el valor de J_R correspondiente a un incremento de longitud de grieta de 0.2 mm.

4.4.2.2. El método de normalización de la carga

El método de normalización de la carga ha sido desarrollado por Landes y Herrera [Landes, 1988] y sus fundamentos teóricos se han descrito en el apartado 2.3.

Al estar este método basado en el principio de la separación de la carga, su aplicabilidad viene condicionada por la comprobación de la validez de este principio, la cual ha sido demostrada analíticamente para materiales de Ramberg-Osgood [Kumar, 1981], pero únicamente comprobada experimentalmente para algunos materiales metálicos [Sharobeam, 1991, 1993-a y 1993-b] y plásticos [Bernal, 1995, 1996-a y 1996-b; Landes, 1993; Garcia-Brosa, 1999; Morhain, 2001].

Separabilidad de la carga:

La determinación de la validez de la separación de la carga se realizó mediante la aplicación del criterio de separación de la carga propuesto por Sharobeam y Landes [1991] y descrito en el apartado 2.2.2.2. Ello se realiza a través de experimentos de flexión por tres puntos sobre probetas con grietas estacionarias.

Para cada material, se preparó una serie de probetas SENB con varias longitudes de ligamento, b ($0.25 < b/W < 0.65$). La medición de la longitud de ligamento se realizó antes del ensayo usando una lupa equipada con un micrómetro. El valor de b fue el promedio de las dos mediciones realizadas sobre los laterales de la probeta. No se afiló la raíz de la entalla de manera a mantener una longitud de ligamento constante durante el ensayo.

Los ensayos de flexión por tres puntos se llevaron a cabo mediante una máquina universal de ensayos INSTRON 4507 a temperatura ambiente y con una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min. Los registros fuerza-desplazamiento fueron tratados de la siguiente manera (ver Figura 4.12):

i) Se aplicó una primera corrección para que la parte lineal de la curva fuerza-desplazamiento corregida pase por el origen del gráfico. En efecto, habitualmente los registros de ensayos de flexión por tres puntos suelen presentar una zona inicial donde el comportamiento del material no es lineal y que se puede atribuir a la adaptación entre la probeta y las mordazas. La existencia de esta zona inicial implica que la línea de tendencia obtenida a partir de la zona lineal de la curva cruza el eje del desplazamiento a un cierto valor d_{ini} . Si no se corrige la curva, el desplazamiento plástico obtenido mediante la expresión (2.92) por sustracción del desplazamiento elástico tendrá un valor constante, $v_{pl}=d_{ini}$, durante la etapa de comportamiento elástico, lo que no tiene ningún sentido físico. Por lo tanto, se ha corregido la curva mediante translación paralelamente al eje de desplazamientos:

$$d_{cor} = d_{cor1} - d_{ini} \quad (4.48)$$

ii) Se quitó la parte del desplazamiento debida a la indentación de los puntos de apoyo dentro de la probeta. Para ello, se realizó, para cada material, un ensayos de indentación, tal como se ha descrito en el apartado 4.4.2.1, y se realizó una regresión lineal de los puntos experimentales para obtener la relación funcional entre el desplazamiento debido a la indentación, d_{ind} , y la fuerza aplicada. Se obtiene, de esta manera, las curvas fuerza-desplazamiento corregidas mediante la expresión:

$$d_{cor1} = d - d_{ind}(P) \quad (4.49)$$

Una vez corregidos los registros fuerza-desplazamiento, se ha determinado el desplazamiento plástico, v_{pl} , mediante las expresiones (2.92) y (2.93). Para la geometría SENB, la expresión de la flexibilidad en función de la longitud de grieta es [ASTM, 1987-b]:

$$C\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{1}{E_{ff} B} \left(\frac{S}{W-a}\right)^2 \left[1.193 - 1.98\left(\frac{a}{W}\right) + 4.478\left(\frac{a}{W}\right)^2 - 4.443\left(\frac{a}{W}\right)^3 + 1.739\left(\frac{a}{W}\right)^4 \right] \quad (4.50)$$

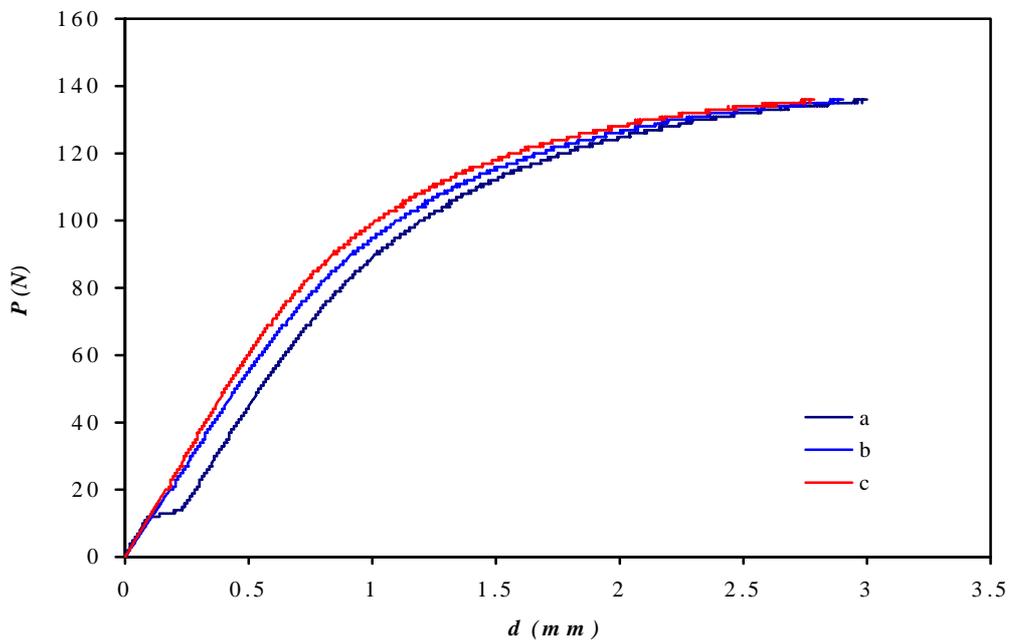


Figura 4.12. Modificación de la curva original fuerza-desplazamiento (a) para tener en cuenta la adaptación entre probeta y mordazas (b) y de la indentación de los puntos de apoyo en la muestra (c).

donde E_{ff} es el módulo elástico efectivo. Como primera aproximación, se consideró que la longitud de la entalla se mantiene constante durante todo el ensayo por lo que:

$$C(a/W) = C_0 \quad (4.51)$$

donde C_0 es la flexibilidad inicial, para $a=a_0$, obtenida como el inverso de la pendiente $\Delta P/\Delta d$ en la región lineal.

Tal como se describe en el apartado 2.3.3, la aplicación del criterio de separación de la carga pasa por la construcción de curvas representando el parámetro de separación, S_{ij} , frente al desplazamiento plástico.

Los valores del parámetro de separación fueron también utilizados para determinar el valor del factor geométrico η_{pl} que relaciona la integral J y la energía bajo la curva fuerza-desplazamiento a través de la expresión (2.52). Para ello, se representó la evolución del

valor de S_{ij} frente al valor del ligamento normalizado, b_i/W . Los datos experimentales se ajustaron con una ley potencial (ec. (2.78)).

Aplicación del método de normalización:

En la presente tesis, la aplicación del método de normalización se puede separar en dos partes distintas. En primer lugar, se utilizan los registros obtenidos durante la aplicación del método de múltiples probetas para los materiales basados en PP copolímero en bloque. De esta manera, se puede comparar las curvas obtenidas mediante normalización con las obtenidas por múltiples probetas. En base a esta comparación, se puede evaluar la validez del método de normalización para los materiales estudiados y determinar cuál de los diferentes procedimientos de aplicación presentados en la literatura y ya comentados en el apartado 2.3.4 proporciona los mejores resultados. Los ensayos de fractura de los materiales basados en PP copolímero en bloque han sido descritos previamente en el apartado 4.4.2.1.

Una vez fijados los diferentes factores para una correcta aplicación del método de normalización, éste se aplicó a los materiales basados en PP homopolímero. Para cada material, se prepararon varias probetas con una longitud inicial de grieta de aproximadamente 6.35 mm, después del afilado de la raíz de la entalla. Los ensayos se realizaron del mismo modo que para el estudio de la validez de la separación de la carga, si bien las entallas fueron afiladas para promover la propagación.

4.4.3. FRACTOGRAFÍA

El estudio de los mecanismos de deformación y de fractura se completó por un análisis fractográfico mediante la observación de la superficie de fractura de las probetas ensayadas. Para ello, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Jeol JSM-820, después de recubrir las superficies de fractura por una fina capa de oro.