

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A lo largo de este capítulo se exponen los criterios teóricos sobre los que están basados los estudios de las propiedades mecánicas y de la mecánica de la fractura que se van a desarrollar.

En primer lugar se procede a comentar una serie de modelos teóricos, recopilados de la literatura que permiten establecer una relación analítica entre los constituyentes del sistema y la respuesta del conjunto. De esta forma es posible predecir las propiedades mecánicas a partir del conocimiento de las propiedades de los componentes. Los modelos expuestos se centran en la determinación del módulo elástico y de la resistencia a rotura.

A efectos de las constantes elásticas las mezclas pueden considerarse como isótropas pues el tamaño de las partículas es muy pequeño respecto de las dimensiones de la probeta, entonces, para definir su comportamiento en el rango elástico será necesario la determinación de dos constantes elásticas.

En una segunda parte se desarrollan brevemente los principios de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal y Elastoplástica para finalmente exponer los principales mecanismos de deformación y fractura que actúan en sistemas como el propuesto.

3.1.- Predicción del módulo elástico.

El módulo elástico es por su fácil determinación e importancia una de las propiedades más frecuentemente medidas. En la literatura existen un gran número de expresiones que permiten la obtención del módulo de un compuesto a partir del conocimiento de las características de los componentes. Las ecuaciones que permiten dicho cálculo se han derivado a través de relaciones analíticas generales por aplicación de la teoría de la elasticidad o bien mediante expresiones empíricas o semi-empíricas. Los modelos analíticos generalistas [Kerner 1956], [Paul 1960], [Hashin 1963], proporcionan unos límites superiores e inferiores de variación de las constantes elásticas. Los métodos empíricos y semiempíricos [Sato 1962], [Ishai 1965], [Greszczuk 1966], [Krock 1967], [Nielsen 1967], [Narkis 1976] se basan en modelos simplificados y dan, en general, buenos resultados cuando los porcentajes de carga son moderados, ajustándose más a la realidad que los analíticos cuando la diferencia entre los módulos de partícula y matriz es muy acusada.

En el caso de sistemas con partículas regulares como las microesferas de vidrio en poliestireno, puede determinarse el módulo de elasticidad si se conoce el valor de los módulos y fracciones en volumen de cada componente.

El propósito de las diferentes teorías es dar una expresión exacta de al menos dos de las constantes elásticas necesarias para definir el material (por ej. el módulo de cizalla, G^* , y el volumétrico, Z). El módulo de Young puede obtenerse a partir de la relación:

$$E = \frac{9ZG^*}{G^* + 3Z} \quad (3.1)$$

y el coeficiente de Poisson a través de:

$$\nu = \frac{3Z - 2G^*}{6Z + 2G^*} \quad (3.2)$$

Einstein [1905] derivó una de las primeras ecuaciones que expresaban el incremento en rigidez de un compuesto debido a la acción de la carga reforzante:

$$G_c^* = G_m^* (1 + 2.5\phi) \quad (3.3)$$

siendo G_c^* y G_m^* los módulos a cizalla del compuesto y la matriz y ϕ la fracción en volumen de carga. La ecuación de Einstein, válida para bajas concentraciones de carga y perfecta adhesión entre fases, implica que la acción de la carga es independiente del tamaño de las partículas. Una extensión de la ecuación anterior debida a Guth [1945] expresa el efecto de la carga rígida como:

$$G_c^* = G_m^* (1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (3.4)$$

Uno de los modelos más utilizados y simples es el de la regla de las mezclas o de Reuss-Voight que asume una distribución en serie o paralelo de las partículas de carga con el polímero (figura 3.1).

El límite inferior se corresponde con la condición en la que tanto la matriz como la fase partícula se encuentran en un estado de igual tensión, mientras que el límite superior representa la condición de igual deformación. Una restricción para esta última es que resulta válida solamente cuando los coeficientes de Poisson de ambas fases son iguales, las expresiones son:

Límite inferior: $E_c = E_m (1 - \phi) + E_p \phi$ (3.5)

Límite superior: $E_c = \frac{E_p E_m}{E_p (1 - \phi) + E_m \phi}$ (3.6)

siendo: ϕ la fracción en volumen de partículas, E , el módulo de Young, y denotando los subíndices, c, m y p, compuesto, matriz y partícula respectivamente.

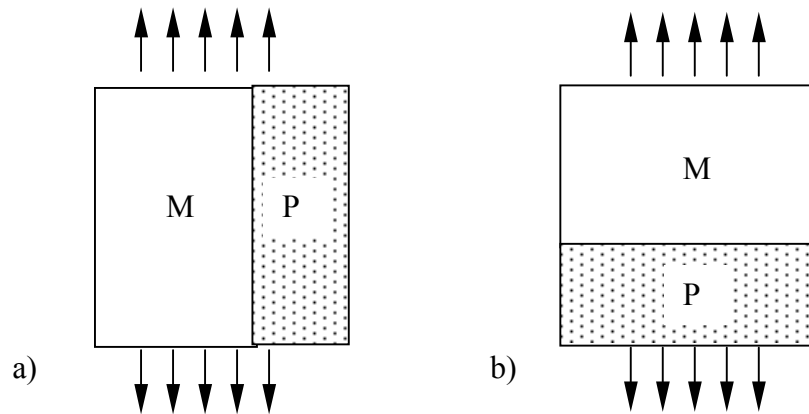


Figura 3.1.– Modelo serie-paralelo. a) Isodeformación. b) Isotensión.

M corresponde a la fase matriz, P a la fase partícula y las flechas indican la dirección del esfuerzo. Tomado de Velasco [1996].

En numerosos casos los valores experimentales se encuentran situados entre los propuestos por las ecuaciones anteriores como consecuencia de que ambos límites están considerablemente separados entre si. En la práctica es útil obtener fronteras más realistas para el módulo, como los obtenidos por Hashin y Strikman [1963] quienes aceptan que la distribución de partículas pueda no ser aleatoria, asumen independencia respecto del tamaño de partícula y consideran que el espacio comprendido entre dos partículas está en un estado de tensión o deformación constante pero no necesariamente idéntico al de la partícula. Las expresiones obtenidas para los límites inferior y superior son:

Módulo de Cizalla: Límite inferior:

$$G_c^* = G_m^* + \frac{\phi}{\frac{1}{G_p^* - G_m^*} + \frac{6(Z_m + 2G_m^*)(1 - \phi)}{5G_m^*(3Z_m + 4G_m^*)}} \quad (3.7)$$

Límite superior:

$$G_c^* = G_p^* + \frac{(1-\phi)}{\frac{1}{G_m^* - G_p^*} + \frac{6(Z_p + 2G_p^*)\phi}{5G_p^*(3Z_p + 4G_p^*)}} \quad (3.8)$$

Módulo volumétrico: Límite inferior:

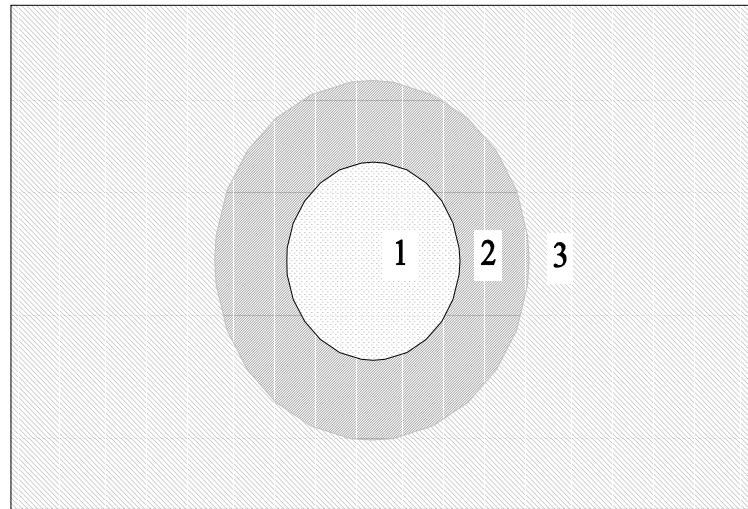
$$Z_c = Z_m + \frac{\phi}{\frac{1}{Z_p - Z_m} + \frac{3(1-\phi)}{3Z_m + 4G_m^*}} \quad (3.9)$$

Límite superior.

$$Z_c = Z_p + \frac{(1-\phi)}{\frac{1}{Z_m - Z_p} + \frac{3\phi}{3Z_p + G_p^*}} \quad (3.10)$$

Una vez conocidas las constantes elásticas expresadas en las ecuaciones anteriores, el módulo de Young puede obtenerse por aplicación de la ecuación 3.1. Si la relación entre el módulo de la partícula y de la matriz E_p/E_m es pequeño (entre 0.5 y 3) la separación entre los límites anteriores es estrecha siendo posible obtener una estimación del módulo del compuesto con un error inferior al 10%. Las hipótesis de trabajo asumen la ausencia de vacíos o grietas.

En el caso de compuestos con relaciones $E_p/E_m > 20$ los límites propuestos por Hashin y Strikman se separan considerablemente siendo entonces de poca aplicación, habiéndose utilizado modelos como el propuesto por Kerner [1956]. La relación de Kerner se basa en la consideración de las partículas como esferas dispersadas en la matriz y perfectamente adheridas a ella. En la región intermedia las propiedades del material varían gradualmente entre los límites correspondientes a partícula y matriz respectivamente. A mayores distancias de la partícula, las propiedades serían homogéneas y del mismo valor que las de la matriz (figura 3.2).



1.- Partícula. 2.- Zona de propiedades intermedias. 3.- Medio homogéneo.

Figura 3.2.- Representación esquemática del modelo de Kerner. Reproducido a partir de Heredia [1987].

Las expresiones para los módulos a cizalla y volumétricos propuestos por Kerner son:

$$G_c^* = G_m^* \frac{\frac{\phi G_p^*}{(7-5\nu_m) G_m^* + (8-10\nu_m) G_p^*} + \frac{(1-\phi)}{15(1-\nu_m)}}{\frac{\phi G_m^*}{(7-5\nu_m) G_m^* + (8-10\nu_m) G_p^*} + \frac{(1-\phi)}{15(1-\nu_m)}} \quad (3.11)$$

$$Z_c = \frac{\frac{(1-\phi) Z_m}{4 G_m^* + 3 Z_m} + \frac{\phi Z_p}{4 G_m^* + 3 Z_p}}{\frac{(1-\phi)}{4 G_m^* + 3 Z_m} + \frac{\phi}{4 G_m^* + 3 Z_p}} \quad (3.12)$$

A pesar de su diferente formulación matemática el valor numérico de las expresiones anteriores es coincidente con las correspondientes al límite inferior de Hashin y Strickman.

Las relaciones de Kerner son especialmente adecuadas para partículas distribuidas al azar en una matriz no elastomérica si se asume que la respuesta global del sistema es lineal.

Una derivación de las ecuaciones de Kerner se debe a Halpin y Tsai que llegaron a unas expresiones del tipo:

$$G_c^* = G_m^* \left[\frac{\frac{G_p^*}{G_m^*} + \frac{(7-5\nu_m)}{(8-10\nu_m)} + \phi \left(\frac{G_p^*}{G_m^*} - 1 \right)}{\frac{G_p^*}{G_m^*} + \frac{(7-5\nu_m)}{(8-10\nu_m)} - \phi \left(\frac{G_p^*}{G_m^*} - 1 \right)} \right] \quad (3.13)$$

$$Z_c = Z_m \left[\frac{1 + \left[\frac{4G_m^*}{3Z_m} \right] \left(\frac{Z_p/Z_m - 1}{Z_p/Z_m + \frac{4G_m^*}{3Z_m}} \right) \phi}{1 - \left[\frac{Z_p/Z_m - 1}{Z_p/Z_m + \frac{4G_m^*}{3Z_m}} \right] \phi} \right] \quad (3.14)$$

Si las cargas son mucho más rígidas que la matriz, la ecuación de Kerner se simplifica:

$$G_c^* = G_m^* \left[1 + \frac{15\phi(1-\nu_m)}{(1-\phi)(8-10\nu_m)} \right] \quad (3.15)$$

Para facilitar la aplicación práctica de las ecuaciones de Kerner, Nielsen [1970 y 1972] las generalizó en la siguiente forma:

$$M_c = M_m \left[\frac{1 + A' \hat{B} \phi}{1 - \hat{B} \phi} \right] \quad (3.16)$$

con:

$$\hat{B} = \frac{M_p/M_m - 1}{M_p/M_m + A'} \quad (3.17)$$

siendo M cualquier módulo (cizalla, volumétrico o de Young). Para partículas esféricas A' toma el valor:

$$A' = \frac{7 - 5 v_m}{8 - 10 v_m} \quad (3.18)$$

La constante A' se relaciona con el coeficiente de Einstein a través de:

$$A' = k_e - 1 \quad (3.19)$$

En estas ecuaciones el módulo del compuesto no depende del tamaño ni estado de agregación de las partículas. Lewis y Nielsen [1970] incorporaron un término adicional empírico ψ en sus ecuaciones para considerar el tamaño de partícula mediante la introducción de una fracción de volumen efectiva.

$$M_c = M_m \left[\frac{1 + A' \hat{B} \phi}{1 - \hat{B} \psi \phi} \right] \quad (3.20)$$

ψ es dependiente de la fracción de empaquetamiento máximo, ϕ^{\max} , del sistema. Es posible relacionar ψ con ϕ^{\max} a través de funciones empíricas [Jancar 1989-a y 1989-b].

$$\psi = 1 + \frac{(1 - \phi^{\max})}{(\phi^{\max})^2} \phi \quad (3.21)$$

y [Vollenberg 1989-a]:

$$\psi = 1 - \exp \frac{-\phi}{1 - \left(\frac{\phi}{\phi^{\max}} \right)} \quad (3.22)$$

McGee y McCullough [1981] proponen una ecuación de mayor complejidad, que en el caso que el coeficiente de Einstein sea mucho mayor que 1, puede aproximarse por:

$$\psi = 1 + \frac{(1 - \phi)}{\phi^{\max}} \left[\phi^{\max} \phi + (1 - \phi^{\max})(1 - \phi) \right] \quad (3.23)$$

Las ecuaciones 3.22 y 3.23 son esencialmente idénticas hasta concentraciones en volumen próximas a 0.5 [Nielsen 1994], a mayores concentraciones la ecuación de McGee y McCullough da valores menores.

Un modelo que ha sido aplicado en compuestos de matriz rígida cargados con microesferas de vidrio es el de Greszczuk [1966]. En esta expresión matemática, el

valor límite del módulo tangente en la región elástica puede ser correlacionado con la fracción en volumen de carga añadida mediante la expresión:

$$E_c = E_m \frac{E_p (1 - 2\nu_p \phi - 2(1 - \phi)\nu_m)}{(1 - \phi)(1 - 2\nu_m)E_p + (1 - 2\nu_p)E_m \phi} \quad (3.24)$$

Utilizando teoremas energéticos Paul [1960] encontró soluciones para los límites entre los que debía estar el módulo de Young. El modelo de Paul se basa en un sistema de dos fases en el que tanto la inclusión como la matriz tienen una forma cúbica. Los límites encontrados coinciden con los límites superior e inferior de la regla de las mezclas, pero da una solución aproximada para distribuciones aleatorias de segunda fase con forma cúbica. Su relación es:

$$E_c = E_m \left[\frac{1 + (E_p/E_m)\phi^{2/3}}{1 + \left(\frac{E_p}{E_m} - 1 \right) \left(\phi^{2/3} - \phi \right)} \right] \quad (3.25)$$

Ishai y Cohen [1967] a partir del mismo modelo pero variando la condición de tensión uniforme por la de desplazamiento uniforme llegaron a la expresión:

$$E_c = E_m \left[1 + \frac{\phi}{\left[\frac{N}{N-1} \right] - \phi^{1/3}} \right] \quad (3.26)$$

$$N = \frac{E_p}{E_m} \quad (3.27)$$

Narkis [1976 y 1978] propuso una ecuación semiempírica con un único parámetro

$$E_c = \frac{E_m}{K^* (1 - \phi^{1/3})} \quad (3.28)$$

K^* que desarrolla un papel semejante a un factor de concentración de tensiones y cuyos valores se encuentran en el rango 1.4 – 1.7.

La aplicación de la ecuación de Narkis está limitada a inclusiones esféricas y a concentraciones en volumen de partículas entre el 10 y 50 %.

3.1.1.- Influencia de la interfaz.

Cuando la adhesión entre las partículas y la matriz es débil, la unión puede quebrarse al aplicar un esfuerzo. La mayor deformabilidad del polímero respecto a la partícula ocasionará que se formen cavidades o huecos a su alrededor. Sato y Furukawa [1962 y 1963] desarrollaron una teoría para explicar éste fenómeno cuya expresión para el módulo elástico del material compuesto es:

$$\frac{E_c}{E_m} = \left[1 + \frac{y^2}{2(1-y)}\right] \left[1 - \frac{B' y^3 (1+y-y^2)}{3(1-y+y^2)}\right] - \frac{B' y^2 (1+y-y^2)}{3(1-y)(1-y+y^2)} \quad (3.29)$$

Siendo $y = \phi^{1/3}$. El factor B' toma el valor 0 para adhesión perfecta y 1 para adhesión nula.

Sato y Furukawa derivaron su modelo para sistemas en los que intervenían partículas de tipo elastomérico. Sin embargo, Heredia [1987] ha comprobado la aplicabilidad en compuestos de resinas epoxi y microesferas de vidrio, encontrando una buena concordancia entre los resultados experimentales y los calculados según la ecuación (3.29) para el caso de adhesión perfecta ($B' = 0$).

Jancar [1989-a] para compuestos de PP ha relacionado el incremento en la rigidez del compuesto con la cantidad de matriz inmovilizada entorno de la superficie de la carga. Por otro lado Pukanzsky [1985] examinando el efecto de 11 cargas en el polipropileno ha relacionado el módulo de elasticidad con la cantidad de polímero ligado a la carga, esto es, con el área superficial de la carga, o equivalentemente, con su tamaño y forma.

La mejora de la unión entre las fases de un sistema compuesto con partículas usualmente lleva a un aumento del módulo de elasticidad. En todos los casos, el incremento es relativamente pequeño comparado con el que proporciona la carga en cuestión. Sin embargo en algunas ocasiones, no se ha observado un gran incremento del módulo de elasticidad al emplear partículas tratadas. Ejemplos de ello son las experiencias de Vollenberg [1989-a y 1989-b] sobre PP, PS, SAN y PC, Broutman y Sahu [1971] sobre resinas termoestables y microesferas y Narkis [1978] sobre polimetilmetacrilato.

Estas evidencias experimentales se producen especialmente cuando las cargas que se utilizan exhiben una gran diferencia en los valores de rigidez respecto de la matriz.

3.1.2.- Influencia del tamaño de partícula.

Las teorías expuestas anteriormente consideran al compuesto formado por polímero y carga como un material continuo e isotrópico y de propiedades homogéneas. Por lo tanto, en todos ellos, es de esperar que el módulo elástico no dependa del tamaño de partícula. Sin embargo diferentes autores Vollenberg [1986], Lewis [1970] o Sumita [1982] han encontrado un incremento en el módulo de Young conforme se disminuía el tamaño de la partícula.

Una razón que se ha argumentado es el aumento de la relación superficie/volumen que hace incrementar el papel de la interfaz, por ejemplo por adsorción, proporcionando una fracción de carga efectiva mayor. Otra razón es que con el decremento de tamaño crece la energía superficial de las partículas existiendo una mayor interacción partícula-partícula, intensificándose la adherencia, disminuyendo el valor de empaquetamiento máximo e incrementándose el módulo.

3.1.3.- Influencia de la distribución. Factor de empaquetamiento máximo.

El empaquetamiento de las partículas dentro de una matriz polimérica resulta de considerable relevancia a la hora de la determinación de las propiedades físicas, especialmente para composiciones con alta proporción de carga.

El factor de empaquetamiento máximo ϕ^{\max} expresa la mayor fracción en volumen que puede ser incorporada a la matriz sin que se rompa la continuidad de la misma ni aparezcan huecos, es decir, representaría una distribución de tamaños de las partículas tal que estas estuvieran separadas únicamente por el espesor de matriz mínimo como para mantenerlas ligadas.

En general, el empaquetamiento en un material compuesto es función del tamaño, forma y características de la superficie particular y del método de transformación, pudiéndose calcular para diversas disposiciones idealizadas de esferas (tabla 3.1) [Nielsen 1972 y 1974] siendo posible también su cálculo a través de métodos de sedimentación [ASTM D1483-84] [ASTM D281-84].

En el caso de las microesferas, el volumen que éstas ocupan si están espaciadas de manera cúbica es $\pi D^3/6$, si todas las esferas se tocan el espaciado cúbico alrededor de cada esfera es D^3 . Por lo tanto el máximo factor de empaquetamiento sería $\phi^{\max}=\pi/6=0.524$.

El más común de los empaquetamientos en compuestos con partículas se produce al azar, bien sea de manera compacta, o de manera dispersa. Cuando la población de

partículas tiene un carácter polidisperso es posible obtener factores de empaquetamiento mayores que con poblaciones monodispersas, ya que las partículas más pequeñas se colocan en los intersticios dejados por las mayores (figura 3.3). En este caso es ventajoso que el número de partículas grandes exceda al de partículas de menor tamaño [Rothon 1995].

Normalmente, y aún con partículas esféricas no es sencillo alcanzar los valores teóricos. Ello se debe a que las partículas de menor tamaño tienen tendencia a agruparse entorno a las grandes, incrementando el espaciado.

En el proceso de mezclado por extrusión y posterior inyección de probetas con microesferas de vidrio, el máximo factor de empaquetamiento alcanzable es al azar y disperso. Milewski [1978] recomienda un valor de cálculo para $\phi^{\max} = 0.625$ intermedio entre el 0.601 del empaquetamiento holgado y el 0.637 del compacto al azar.

Tabla 3.1.- Máximas fracciones de empaquetamiento para varios tipos de carga. Recopilado a partir de datos de Ferrigno [1978], Krishnamachari [1994] y Progelhof [1994]

Tipo de partículas	Tipo de Empaquetamiento	ϕ^{\max}
Esferas	Hexagonal compacto	0.740
Esferas	Cúbico centrado en las caras	0.740
Esferas	Cúbico centrado en el cuerpo	0.601
Esferas	Cúbico simple	0.524
Esferas	Al azar compacto	0.637
Esferas	Al azar holgado	0.601

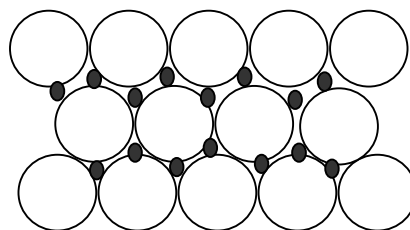


Figura 3.3.- Empaquetamiento clásico con partículas bimodales.

3.2.- Predicción de la resistencia.

Al contrario que las teorías predictivas del módulo, los modelos relacionados con las propiedades tensión-deformación de compuestos cargados se han desarrollado en mucha menor cuantía probablemente debido a que la resistencia de un material compuesto es una magnitud dependiente en una manera compleja de factores microestructurales como la forma y tamaño de las inclusiones, la distribución espacial en la matriz, etc.

Si no se realiza un tratamiento específico, en los plásticos cargados con partículas la adhesión interfacial es pobre recayendo el esfuerzo sobre la fase polimérica. La tensión de fluencia del compuesto depende entonces de la sección de matriz efectiva perpendicular al esfuerzo.

En una sección cualquiera la fracción de superficie ocupada por el polímero es en valor medio, igual a la fracción en volumen del polímero, así es de esperar que la resistencia a tracción sea igual al producto de la resistencia de la matriz y su fracción en volumen. En la práctica la tensión de cedencia del compuesto puede calcularse por la ecuación

$$\sigma_{yc} = (1 - \phi) \sigma_{ym} \quad (3.30)$$

siendo σ_{yc} y σ_{ym} las tensiones de fluencia de compuesto y matriz respectivamente.

A pesar de su simplicidad, los valores experimentales suelen no ajustarse bien con la expresión anterior. La discrepancia viene causada por el efecto distorsionador de las partículas sobre el campo de tensiones.

A través de la suposición una determinada disposición de las partículas, Nielsen [1966] desarrolló una ecuación muy similar a la anterior con la salvedad de introducir un coeficiente corrector para tener en consideración el efecto de concentración de tensión de las partículas. En su forma más general la expresión del citado modelo es:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} (1 - K'' \phi^{2/3}) S'' \quad (3.31)$$

En el análisis de Nielsen el valor de la constante K'' era unitario y el factor concentrador de tensión S'' tomaba el valor 0.5.

Si se considera una distribución de n^3 partículas esféricas de igual tamaño en un volumen unitario, el área máxima que puede ocupar la carga viene dada por:

$$1 - \left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} \pi^{1/3} \phi^{2/3} = 1 - 1,21\phi^{2/3} \quad (3.32)$$

En aplicación de esta relación Nicolais y Narkis [1971] llegaron empíricamente a una de las expresiones más frecuentemente empleadas en la que asumen que la carga hace decrecer la sección efectiva de matriz que soporta el esfuerzo durante la deformación:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} (1 - 1,21\phi^{2/3}) \quad (3.33)$$

La ecuación 3.33 es el límite inferior de la resistencia a tracción (o de la fluencia) del material compuesto. El límite superior se obtiene de inmediato para el caso de adhesión perfecta, considerando que la resistencia del composite es igual a la de la matriz sin modificar. Las situaciones de adhesiones intermedias quedarían situadas entre ambos límites. El modelo de Nicolais-Narkis supone que la sección transversal de la matriz es cero a fracciones volumétricas de carga menores que 1, aunque estrictamente la sección efectiva de matriz sólo puede ser cero para $\phi=1$ la discrepancia puede justificarse por la pérdida de continuidad de la matriz a la máxima fracción de empaquetamiento. En el modelo no se tienen en consideración efectos concentradores de tensiones u otras interacciones que influyen a σ_{yc} .

Pukánszky, Turcsányi y Tüdös han desarrollado una expresión semejante a la de Nicolais y Narkis en la que describen la disminución de la sección transversal que soporta el esfuerzo como una función hiperbólica dependiente del contenido de carga.

$$(1 - \psi) = \frac{1 - \phi}{1 + \hat{A}\phi} \quad (3.34)$$

Siendo $1-\psi$ la sección efectiva, ϕ el porcentaje volumétrico de carga y \hat{A} un parámetro ajustable dependiente de la forma y tipo de carga [Turcsányi 1988]. La ecuación inicialmente propuesta considera un valor para $\hat{A}=2.5$, expresando la tensión de fluencia del compuesto como:

$$\sigma_{yc} = \frac{1 - \phi}{1 + 2.5\phi} \sigma_{ym}(\phi) \quad (3.35)$$

Dónde σ_{ym} corresponde a la tensión de fluencia de la matriz, como función de la fracción volumétrica de carga. La dependencia de σ_{ym} con ϕ que en otros modelos

se desprecia, tiene en consideración los efectos debidos a la concentración de esfuerzo generados por las partículas y las interacciones entre fases.

En el estudio de $\sigma_{ym}-\phi$ para 25 mezclas diferentes, básicamente de polipropileno y polietileno, los autores revelan que en muchos casos la dependencia es lineal encontrando sin embargo la mejor aproximación a través de la siguiente función exponencial:

$$\sigma_{yc} = \frac{1-\phi}{1+2.5\phi} \sigma_{ym} \exp(\beta\phi) \quad (3.36)$$

Donde β es un parámetro que refleja la capacidad relativa de los componentes para transmitir esfuerzos. Asimismo β se ha relacionado con el tamaño de la interfaz y con su resistencia a través de la expresión:

$$\beta = (1 + a_p \rho_p l) \ln \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{ym}} \quad (3.37)$$

Siendo a_p y ρ_p el área específica y la densidad de la carga, l el espesor de la interfaz y σ_{yi} su resistencia respectivamente.

El modelo de Nielsen incorpora el término del empaquetamiento máximo de las esferas en la matriz, (ecuación 3.38). Este modelo ha sido aplicado por Pegoraro [1986] en mezclas de poliolefinas y microesferas de vidrio comprobando que constituye una buena aproximación al límite inferior de la tensión de fluencia.

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} \left[1 - \left(\frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{2/3} \right] \quad (3.38)$$

Una aproximación parecida pero mucho más elaborada fue desarrollada por Leidner y Woodhams [1974]. Las ecuaciones para la resistencia a la tracción del compuesto para el caso de alta y baja adhesión son:

$$\sigma_{yc} = (\sigma_{yi} + 0.83\tau_m)\phi + \sigma_{yi}S''(1-\phi) \quad (3.39)$$

$$\sigma_{yc} = 0.83p_v\zeta\phi + \hat{K}\sigma_i(1-\phi) \quad (3.40)$$

Donde σ_{yi} es la tensión de rotura de la interfaz, τ_m es la resistencia a cizalla de la matriz, S'' el factor de concentración de tensiones, \hat{K} un parámetro dependiente del

diámetro de partícula, p_v es la componente vertical de la presión ejercida por la matriz sobre la partícula y ζ el coeficiente de fricción.

La mayoría de las experiencias realizadas sobre polímeros cargados con microesferas y otras cargas de mayor irregularidad, muestran que la tensión a cedencia o rotura de los compuestos con partículas no adheridas decrece al incrementar el porcentaje volumétrico de carga. Con partículas adheridas se aumenta la resistencia del material.

3.3.- Predicción de la deformación a cedencia y rotura.

Un plástico compuesto puede deformarse principalmente bajo tres formas: por deformación elástica, por deformación a volumen constante (cedencia por cizalla) o por dilatación del material (crazing). Las partículas de la segunda fase son capaces de alterar la naturaleza de los fenómenos anteriores, limitándolos o potenciando su acción. Siguiendo un razonamiento lógico, si las partículas son más rígidas que la matriz restringirán la deformación del compuesto mientras que si su rigidez es menor contribuirán a aumentar la deformación del conjunto.

Si se asume una perfecta adhesión entre fases, una relación simple que proporciona la deformación del sistema compuesto fue la inicialmente propuesta por Smith [1959]:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m (1 - \phi^{1/3}) \quad (3.41)$$

siendo ε_c y ε_m la deformación a cedencia o rotura de compuesto y matriz respectivamente.

Nielsen desarrolló modelos muy simples con los que podía representar el comportamiento σ - ε de sistemas cargados. En el caso más sencillo (figura 3.4) las partículas se encuentran dispuestas en serie en el interior de la matriz considerándose las condiciones de no adhesión y de adhesión entre fases perfecta. Los efectos de cizalla entorno de las partículas y los estados tensionales en la matriz se desprecian así como los derivados de las diferencias en los coeficientes de Poisson de los componentes.

El modelo se basa en la premisa que la fase polimérica rompe a una deformación determinada, este o no cargada con partículas. La representación teórica de esta ecuación implica que la carga ocasiona una pérdida en la elongación a rotura que es especialmente importante a bajos porcentajes de carga, mientras que a altos contenidos el decremento es porcentualmente menor. Para el caso de adhesión perfecta y para cualquier tipo de curva tensión-deformación el modelo predice que

la elongación a rotura de un sistema cargado con partículas de forma aproximadamente esféricas evoluciona conforme a la ecuación 3.41.

A) Caso de adhesión perfecta

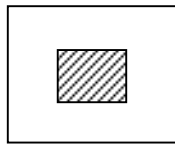


Sin tensión

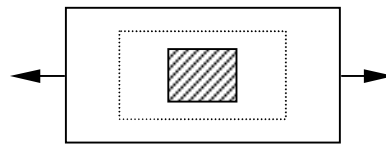


Tensionado

B) Caso de no adhesión.



Sin tensión



Tensionado

Figura 3.4.- Representación esquemática del modelo de Nielsen.

3.4.- La mecánica de la fractura.

El proceso de fractura de los materiales frágiles fue explicado inicialmente por Griffith [1920] en términos de la existencia de pequeños defectos intrínsecos al material que actúan a modo de concentradores de tensiones. Tales microdefectos se constituyen en un factor determinante que gobierna la resistencia de dichos materiales puesto que son lugares potenciales de iniciación o precursores de grietas.

La mecánica de la fractura constituye un conjunto de teorías y técnicas experimentales cuyo objetivo primordial es establecer criterios de fallo para los cuerpos sólidos que sean independientes de la geometría de los mismos e idealmente de las condiciones de ensayo. Sin embargo, la caracterización de la resistencia a la fractura de los materiales es sólo uno de los aspectos de la mecánica de la fractura. Para poder aplicar sus conceptos al diseño de piezas, es necesario contar con expresiones matemáticas que relacionen las tensiones y el tamaño de defecto con la tenacidad del material.

La fractura de un cuerpo cargado puede tener lugar de tres modos diferentes. Estos modos se derivan directamente de las tres posibles direcciones de la tensión que pueden existir en el plano de una grieta.

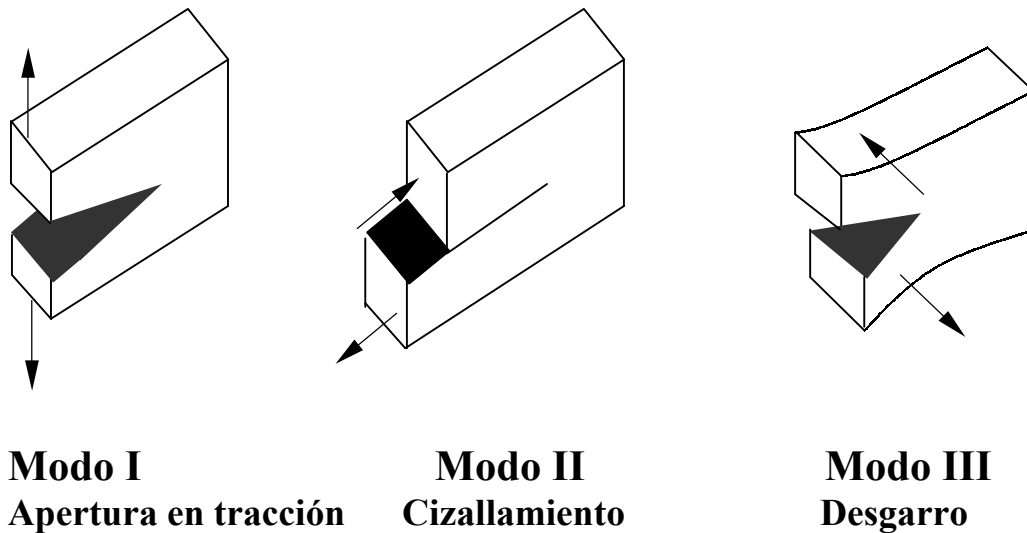


Figura 3.5.- Modos de apertura y carga de una grieta.

Así pues, en un sistema de carga complejo el campo de tensiones en el frente de grieta puede descomponerse, aplicando el principio de superposición en:

$$\sigma_{Total} = \sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III} \quad (3.42)$$

Usualmente se indica el modo de sollicitación de apertura por medio de un subíndice, I,II, o III. De los tres modos presentados en la figura 3.5, el modo I es el de mayor importancia técnica pues conlleva roturas más sencillas y se asemeja más a la configuración de una grieta que crece bajo un estado tensional de carga.

Para analizar la fractura de los componentes poliméricos una aproximación común y relativamente simple es utilizar la Mecánica de la Fractura Elástico-lineal (LEFM). La principal hipótesis que se realiza es que el material se comporta como un sólido lineal y elástico. Sin embargo, el mismo análisis se ha demostrado que es también aplicable a aquellos materiales que aunque exhiben deformaciones inelásticas entorno de la vecindad de la grieta muestran un comportamiento global de tipo elástico en el que las deformaciones plásticas quedan confinadas en una región muy pequeña y localizada.

Por otra parte la LEFM no es apropiada para modelizar el fenómeno de la fractura en medios donde existe una deformación plástica extensiva, es decir, para aquellos materiales en los que la propagación de la grieta se produce fuera del límite de linealidad entre tensión y deformación. En estos casos debe recurrirse a la denominada Mecánica de la Fractura Elasto-plástica (EPFM)¹⁴.

3.4.1.- Mecánica de la fractura elástico-lineal.

Los conceptos de la mecánica de la fractura elástico-lineal son aplicables a aquellos materiales que obedecen la ley de Hooke y cuyo comportamiento global tiene carácter lineal y elástico. Para ellos la teoría establece una descripción cuantitativa de los fenómenos de fallo proporcionando una predicción acerca de la vida útil de las estructuras.

De acuerdo con los principios termodinámicos, cuando un sistema pasa de un estado de desequilibrio a otro de equilibrio, debe existir un decremento en su energía. Basándose en este principio Griffith establece que una grieta puede formarse (o propagarse una existente) únicamente si la energía interna del sistema decrece o se mantiene constante. En las condiciones límites, por lo tanto, el crecimiento de grieta tendrá lugar cuando la energía liberada por el sistema sea igual a la empleada en la formación de las nuevas superficies de fractura creadas por la propia grieta.

Si se considera el caso de una lámina delgada que contiene una grieta elíptica de longitud $2a$, y se admite que la anchura de la lámina es mucho mayor que $2a$, (figura 3.6) la relación propuesta por Griffith entre el tamaño de defecto y el esfuerzo necesario para propagar una grieta vale:

¹⁴ EPFM: Acrónimo de Elasto Plastic Fracture Mechanics

$$\sigma_r = \left(\frac{2\gamma_s E}{\pi a_0} \right)^{1/2} \quad (3.43)$$

siendo σ_r la tensión de rotura, E el módulo de Young, a_0 el tamaño de defecto intrínseco, y γ_s la energía de creación de una unidad de superficie de grieta.

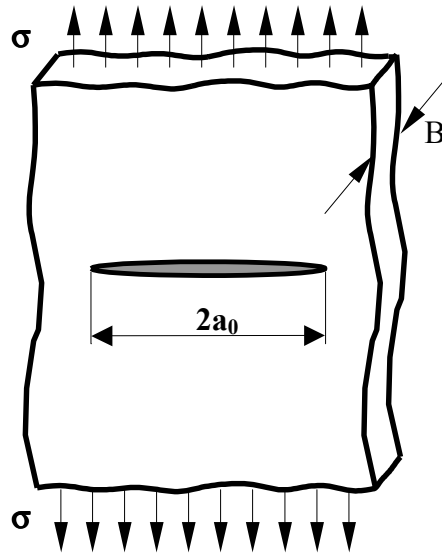


Figura 3.6.- Grieta elíptica pasante en el seno de una lámina delgada semiinfinita sujeta a un esfuerzo tensional remoto.

La extensión de la aproximación a otros casos, por ejemplo para una grieta de tipo esferoidal plana, conduce a ligeras modificaciones de la ecuación anterior:

$$\sigma_r = \left(\frac{\pi\gamma_s E}{2(1-\nu^2)a_0} \right)^{1/2} \quad (3.44)$$

La ecuación (3.43) es válida para sólidos frágiles ideales. La mayoría de los metales y polímeros experimentan alguna deformación plástica antes de la fractura, produciéndose un enromamiento del extremo de la grieta que aumenta el valor de la resistencia a fractura. Irwin [1948] y Orowan [1948] modificaron la ecuación 3.43 incluyendo un término que representaba la energía de deformación plástica asociada a la extensión de grieta:

$$\sigma_r = \left(\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a_0} \right)^{1/2} \quad (3.45)$$

siendo γ_p el trabajo plástico por unidad de superficie creada que es normalmente mucho mayor que γ_s . La ecuación 3.45 puede generalizarse para tener en cuenta cualquier tipo de disipación energética:

$$\sigma_r = \left(\frac{2EU_r}{\pi a_0} \right)^{1/2} \quad (3.46)$$

Donde U_r es la energía de fractura del material.

Se han desarrollado dos criterios diferentes para el análisis de la propagación de grietas en cuerpos lineales y elásticos, ambos son diferentes en su concepción aunque se encuentran relacionados.

Por un lado el criterio basado en el campo de intensidad de tensiones existente en la vecindad de la punta de la grieta o Criterio de Intensidad de Tensiones (K_c), y por otro lado el criterio energético basado en la medida de la energía disponible en el cuerpo para incrementar la extensión de la grieta conocida por Tasa Crítica de Liberación de Energía (G_c) o por Fuerza de Extensión de Grieta.

3.4.1.1.- Predicción de la fractura basada en el criterio del factor de intensidad de tensiones.

La resistencia a fractura de un sólido es una función dependiente de las fuerzas cohesivas que existen entre los átomos. Así el valor teórico de la tensión de rotura de un sólido elástico frágil se ha estimado ser de valor $E/10$ [Kinloch 1983]. Sin embargo los valores experimentales encontrados son entre 10 y 1000 veces menores que los teóricos. Esta discrepancia se atribuyó a la presencia de grietas microscópicas en el seno de los materiales que actuaban amplificando la tensión aplicada, de manera que en la vecindad del defecto se superaba la resistencia cohesiva del material.

La primera evidencia cuantitativa del efecto concentrador de las grietas y defectos fue puesto de manifiesto por Inglis [1913] que analizó la presencia de orificios elípticos en láminas planas. En el caso de un orificio elíptico de ejes $2a$ y $2b$, con la tensión aplicada perpendicular al eje mayor de la elipse (figura 3.7) las tensiones en el extremo del eje mayor (pto A) vienen dadas por:

$$\sigma_a = \sigma_{nom} * \left(1 + 2 \sqrt{\frac{a}{\rho_r}} \right) \quad (3.47)$$

siendo:

$$\rho_r = \frac{b^2}{a} \quad (3.48)$$

y sustituyendo, la ecuación 3.47 queda:

$$\frac{\sigma_a}{\sigma_{nom}} = \left(1 + \frac{2a}{b}\right) \quad (3.49)$$

La relación σ_a/σ_{nom} se denomina factor de intensidad de tensiones y se denota por K.

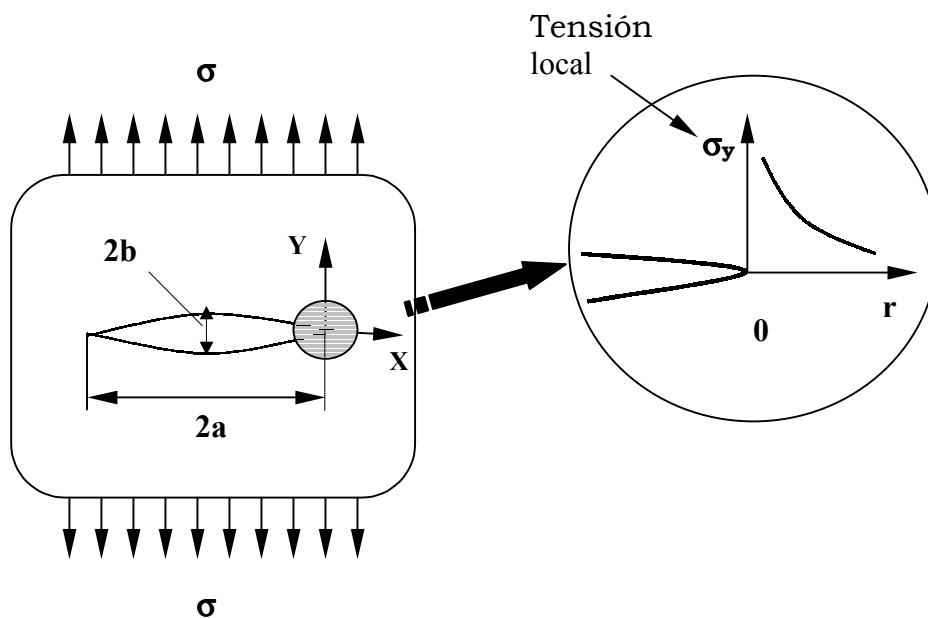


Figura 3.7.- Tensiones en la vecindad de la punta de una grieta en una lámina semiinfinita.

A medida que el eje mayor a se incrementa, el orificio elíptico toma la apariencia de una grieta aguda y la ecuación 3.47 predice una tensión infinita en la punta de la grieta donde $\rho_r=0$. Este hecho puede causar controversia por cuanto ningún material es capaz de soportar una tensión infinita, por otra parte, la ecuación anterior implicaría que un cuerpo que contuviera una fisura infinitesimal fallaría ante la aplicación de una fuerza infinitamente pequeña. El análisis de fisuras teóricas en un medio material continuo es una abstracción que no es válida en este caso puesto que el mínimo radio que puede tener una fisura es del orden atómico [McCrum 1997]. Por otro lado la realidad indica que fenómenos como la deformación plástica que aparece en la punta de la grieta puede enroscarla y en cualquier caso mantiene el límite tensional dentro de valores finitos.

Si se considera la placa plana e infinita de la figura 3.7, y si definimos un sistema de coordenadas polares con el origen coincidente con la punta de la grieta (figura 3.8), puede demostrarse que el campo de tensiones en su vecindad en cualquier cuerpo elástico viene definido por [Westergaard 1939] [Sneddon 1946] [Williams 1957]:

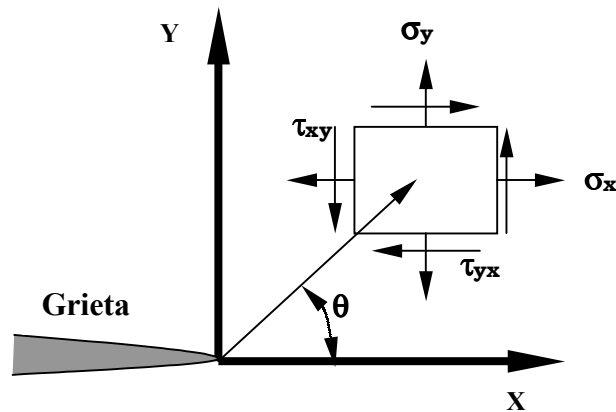


Figura 3.8.- Estado de tensiones en la vecindad de una grieta en un cuerpo con tensiones externas uniformes.

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{K}{\sqrt{2\pi r}}\right) f_{ij}(\theta) \quad (3.50)$$

donde σ_{ij} es el tensor tensión en las coordenadas ij , r y θ , las coordenadas radial y angular definidas en la figura 3.8, f_{ij} es una función adimensional de θ . El factor K de la ecuación 3.50 es el factor de intensidad de tensiones.

Si consideramos el campo de tensiones en el plano de la grieta asociado al modo de apertura I, con $\theta=0$ (figura 3.9), las tensiones en la dirección x e y son iguales:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \quad (3.51)$$

Indicando que en el plano de la grieta las tensiones cortantes son nulas siendo pues un plano principal para este tipo de apertura.

La utilidad del factor de intensidad de tensiones radica en que define las condiciones existentes en la grieta y permite determinar las tensiones, deformaciones y desplazamientos como función de r y θ . Por otra parte debe ser posible en la práctica la determinación de K en función de las condiciones de contorno geométricas y de carga. En el caso de situaciones complejas es necesario

recurrir a técnicas de cálculo numérico [Young 1989] [Anderson 1990], sin embargo para condiciones sencillas el factor de intensidad de tensiones puede relacionarse de manera genérica con la longitud del defecto:

$$K = Y(\sigma, \sqrt{a}) \quad (3.52)$$

Siendo Y un valor adimensional dependiente de la geometría de ensayo y de la relación entre la longitud de grieta y el ancho de la probeta (a/w) [Sakai 1993].

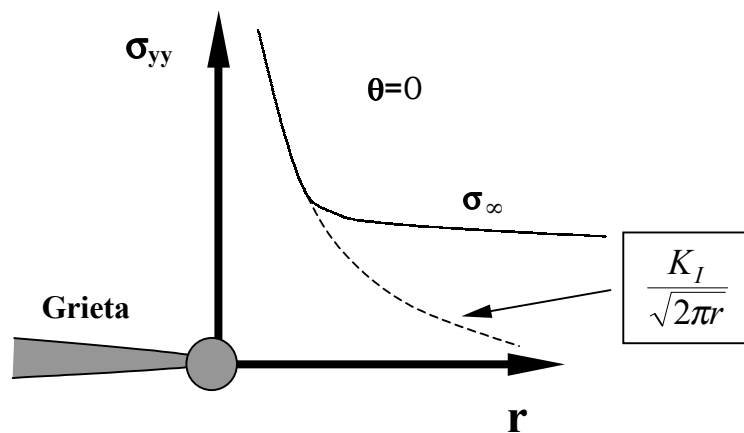


Figura 3.9.- Tensiones perpendiculares al plano de la grieta en Modo I.

En el caso límite, la grieta iniciará su propagación cuando el factor de intensidad de tensiones alcanza un valor crítico:

$$K_C = Y\sigma\sqrt{a} \quad (3.53)$$

3.4.1.2.- Criterio energético.

El criterio energético establece que la propagación de una grieta ocurre cuando la energía disponible para el crecimiento de la misma es suficiente como para superar la resistencia que opone el material a su extensión. Tal resistencia se concreta en la energía asociada a la creación de nuevas superficies, al trabajo de deformación plástica o a cualquier otro tipo de energía disipativa implícita en la propagación de la grieta. Este criterio es una extensión de las hipótesis establecidas por Griffith y modificadas posteriormente por Irwin [1948] que definió el concepto de Tasa de Liberación de Energía o Energía disponible para el crecimiento de grieta (G) como el cambio en la energía potencial de un material elástico con respecto al área de la grieta. En el momento de la fractura $G = G_c$, (Tasa Crítica) constituye una medida de la tenacidad a fractura.

El balance energético establece la conversión del trabajo realizado por las fuerzas externas, W_{ex} , y la energía elástica almacenada en el cuerpo, U_e , en la energía necesaria para crear una unidad de superficie γ este balance puede expresarse como:

$$\frac{d(W_{ex} - U_e)}{da} \geq \gamma_s \frac{dA}{da} \quad (3.54)$$

donde dA es el incremento de área asociado a un incremento de la extensión de grieta da .

Para el caso de la propagación en una lámina de espesor B , el criterio queda:

$$\frac{1}{B} \frac{d}{da} (W_{ex} - U_e) \geq 2\gamma_s \quad (3.55)$$

donde:

$$dA = 2Bda \quad (3.56)$$

Experimentalmente puede demostrarse que la energía empleada en la creación de nuevas superficies es mayor que $2\gamma_s$. Este hecho puede justificarse porque el valor de $2\gamma_s$ refleja únicamente la energía necesaria para la rotura de los enlaces secundarios, mientras que el crecimiento de grieta necesita también la ruptura de enlaces covalentes. La energía requerida para la rotura de todos los enlaces es la energía intrínseca de fractura G_0 . Cuando existen enlaces secundarios $G_0 = 2\gamma_s$, si están presentes enlaces más fuertes, $G_0 > 2\gamma_s$. Sin embargo, en la fractura de los plásticos están involucrados procesos de disipación de energía viscoelástica y/o plástica localizada en la punta de la grieta. Estos mecanismos representan la principal fuente de energía de estos materiales.

Asumiendo la disipación de energía en la punta de la grieta independiente de la geometría y de la forma de aplicación de las fuerzas, el valor de $2\gamma_s$ puede sustituirse por G_c , siendo $G_c = G_0 + \Psi$ y Ψ la energía disipada en las deformaciones viscoelásticas y plásticas en la punta de la grieta, en muchos casos dicha contribución es muy importante y el valor de G_c depende de la temperatura y velocidad del ensayo.

El criterio de fractura puede expresarse como el valor del cambio en la energía del sistema por unidad de extensión de grieta y de anchura del cuerpo¹⁵ [Williams 1978]:

$$-\frac{1}{B} \frac{dU_{tot}}{da} = -\frac{1}{B} \frac{d}{da} (W_e - U_e) \geq G_c \quad (3.57)$$

Consideremos el cuerpo de la figura 3.7 en el que se han reemplazado las tensiones actuantes por un par de fuerzas opuestas P (figura 3.10 a) Si aplicamos gradualmente la carga hasta que tiene lugar el crecimiento de la grieta, la curva fuerza-desplazamiento obtenida es la mostrada en la figura 3.10 b.

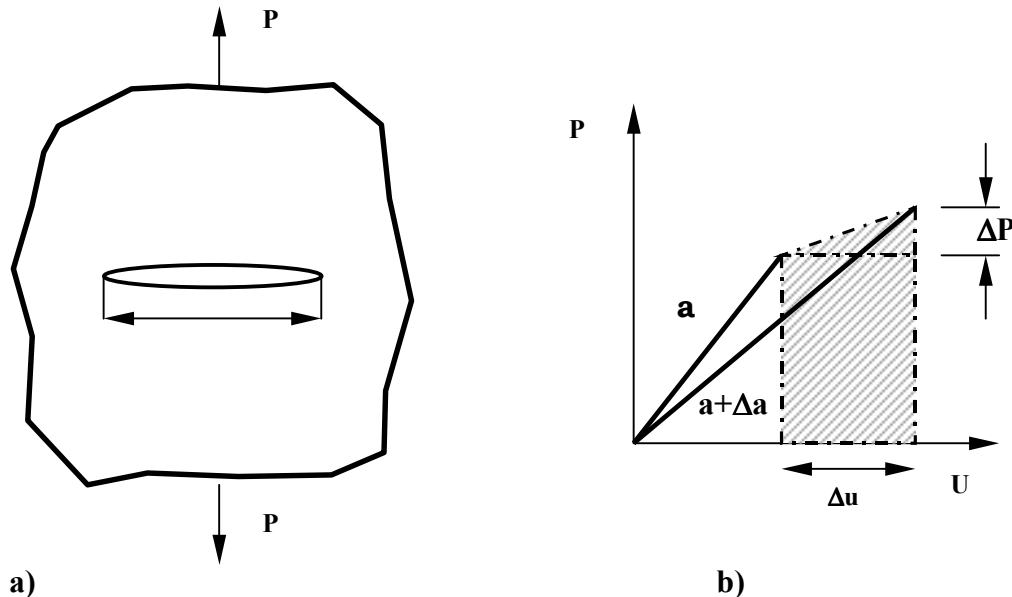


Figura 3.10.- a) Carga aplicada sobre un cuerpo que contiene una grieta.
b) Comportamiento elástico-lineal del cuerpo.

El cambio en la energía del sistema U viene dado por la expresión:

$$dU_{tot} = dU_e - dW_{ex} \quad (3.58)$$

siendo:

dU_e = Cambio en la energía elástica almacenada por el cuerpo.

dW_e = Trabajo realizado por la fuerza externa P al moverse entre A y B.

¹⁵ Criterio de signos: *Energía cedida por el sistema es negativa.*

La energía elástica almacenada antes de la extensión de grieta viene dado por el área bajo la línea a.

$$U_e = \int_0^u P du = \frac{1}{2} Pu \quad (3.59)$$

Siendo u el desplazamiento. La energía de deformación disponible en el cuerpo después de la extensión de grieta viene dada por el área OBQ dado que el cuerpo es elástico y al cesar la carga recuperaría la deformación bajando por la línea a+ Δa , así:

$$U_e = \frac{1}{2} (P + dP)(u + du) \quad (3.60)$$

Así pues el cambio en la energía de deformación elástica es:

$$dU_e = \frac{1}{2} (P + dP)(u + du) - \frac{1}{2} Pu \quad (3.61)$$

El trabajo desarrollado por las fuerzas externas al desplazarse el punto de aplicación de la carga es:

$$dW_{ex} = \left(P + \frac{dP}{2} \right) du \quad (3.62)$$

y el cambio en la energía total del sistema es entonces el área rallada en la figura 3.10 b:

$$dU = dU_e - dW_e = \frac{1}{2} (udP - Pdu) \quad (3.63)$$

La condición energética para que la propagación sea posible se convierte entonces, sustituyendo 3.63 en la ecuación 3.57:

$$G_c = \frac{1}{2B} \frac{d}{da} (Pdu - udP) \quad (3.64)$$

Resulta útil considerar la flexibilidad C del cuerpo que contiene la grieta. La flexibilidad viene definida por el cociente entre el desplazamiento y la fuerza aplicada, siendo pues el inverso de la rigidez:

$$C = \frac{u}{P} \quad (3.65)$$

entonces:

$$\frac{du}{da} = P \frac{dC}{da} + C \frac{dP}{da} \quad (3.66)$$

Y si introducimos la ecuación 3.66 en la 3.64 el valor de G_c vendrá dado por:

$$G_c = \frac{P_c^2}{2B} \frac{dC}{da} \quad (3.67)$$

En la expresión anterior P_c es la carga a la cual la grieta comienza a propagarse.

3.4.1.3.- Efecto del espesor.

La gran mayoría de las soluciones clásicas de la mecánica de la fractura reducen el problema tridimensional a uno de dos dimensiones, esto es, una de las tensiones o deformaciones principales se asume igual a cero (condición de tensión plana y deformación plana respectivamente). En general el estado de tensión en la vecindad de la grieta es tridimensional pero en ciertos casos límite la hipótesis anterior es válida.

Los valores críticos tanto del factor de intensificación de tensiones (K_c) como de la tasa de liberación de energía (G_c) dependen del espesor de la pieza. En el caso de espesores pequeños las condiciones corresponden a un estado de tensión plana, mientras que para espesores grandes las condiciones son de deformación plana (figura 3.11).

El factor de intensidad de tensiones K_c es dependiente de las condiciones de ensayo, bien sean éstas tensión plana o deformación plana, y no es en general, característico del material [Hertzberg 1983], [Kanninen 1985], [Broek 1987]. El valor de K_c en condiciones de tensión plana es siempre superior al obtenido en condiciones de deformación plana, debido a las menores deformaciones por contracción que se presentan en el estado de tensión plana [Kinloch 1983]. Cuando el estado tensional predominante es el de deformación plana, la triaxialidad de esfuerzos en el frente de

grieta no se ve sensiblemente alterada por un cambio en el espesor de la pieza y por tanto resulta en un invariante del material. En deformación plana la propagación de grieta se produce a valores mínimos de K_{IC} por lo que el factor de intensidad de tensiones es una característica de la resistencia a fractura del material e independiente de su espesor, recibiendo el nombre de Tenacidad a Fractura. Idéntico razonamiento es aplicable al criterio energético y a los valores de G_c .

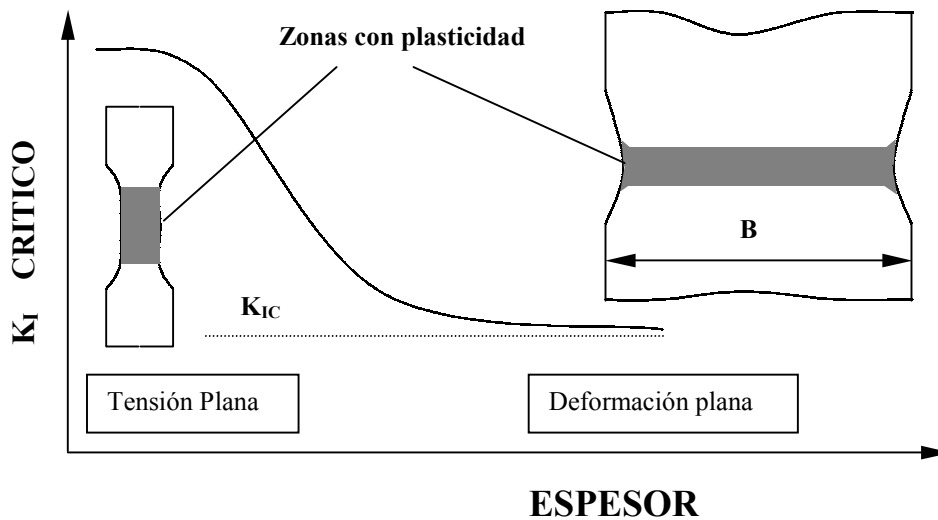


Figura 3.11.- Variación del factor de intensidad de tensiones en función del espesor de la probeta.

Para asegurar que se cumplen las condiciones de deformación plana la geometría de las probetas debe guardar la relación [Brown 1966], [ASTM E 399-90]:

$$B, a, (w - a) \geq 2.5 \frac{K_{IC}^2}{\sigma_y^2} \quad (3.68)$$

Las condiciones de deformación plana son necesarias para asegurar un valor correcto de K_{IC} , sin embargo, en el caso de no cumplirse dicha condición no se invalida necesariamente la aplicación de la fractura elástico-lineal, ésta será siendo válida en tanto en cuanto la zona deformada plásticamente sea pequeña respecto de las dimensiones de la probeta. Por otro lado los valores de tenacidad encontrados en modos mixtos o en tensión plana serán de aplicación a estructuras de materiales semejantes siempre que en éstas se produzcan situaciones tensionales equivalentes.

3.4.1.4.- Relaciones de equivalencia entre criterios.

Irwin [1964] demostró que cuando el factor de intensidad de tensiones alcanzaba un valor crítico de igual manera ocurría con la tasa de liberación de energía, sobreviniendo la fractura cuando en la punta de la grieta hay una distribución crítica de tensiones o se alcanza un valor crítico de la energía almacenada.

La ecuación 3.67 define una propiedad fundamental del material G_c (o G_{Ic} en modo de apertura I) como función de una fuerza aplicada en el momento de la fractura con la variación de la flexibilidad con respecto al tamaño de la grieta. Expresando la ecuación citada en términos de la tensión aplicada se obtiene:

$$G_{IC} = \frac{\pi\sigma_c^2 a}{E} \quad \text{Para tensión plana} \quad (3.69)$$

$$G_{IC} = \frac{\pi\sigma_c^2 a}{E} (1 - \nu^2) \quad \text{Para deformación plana.} \quad (3.70)$$

Sustituyendo la ecuación 3.53 en las ecuaciones 3.69 y 3.70, se obtiene: ($K_{IC} = \sigma_c \sqrt{\pi a}$)

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} \quad \text{Para tensión plana} \quad (3.71)$$

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad \text{Para deformación plana.} \quad (3.72)$$

3.4.1.5.-Correccion por plasticidad localizada. Criterio de la apertura de grieta.

El análisis lineal y elástico, como ya se ha comentado anteriormente, predice tensiones infinitas en la punta de una grieta. Evidentemente el valor de la tensión debe ser finito pero de magnitud muy elevada y como consecuencia se sobrepasa localmente el límite elástico del material apareciendo deformación plástica.

Irwin [1960] argumentó que el comportamiento de un material podía considerarse lineal hasta que se alcanza el límite elástico en tracción uniaxial, σ_y . Por encima se

comportaría plásticamente con una zona deformada situada en el extremo de avance de la grieta, de forma circular y radio r_y (figura 3.12). La presencia de deformación plástica ocasionaba que la grieta apareciera como si fuera de tamaño mayor al real, siendo su tamaño efectivo:

$$a_{eff} = a + r_y \quad (3.73)$$

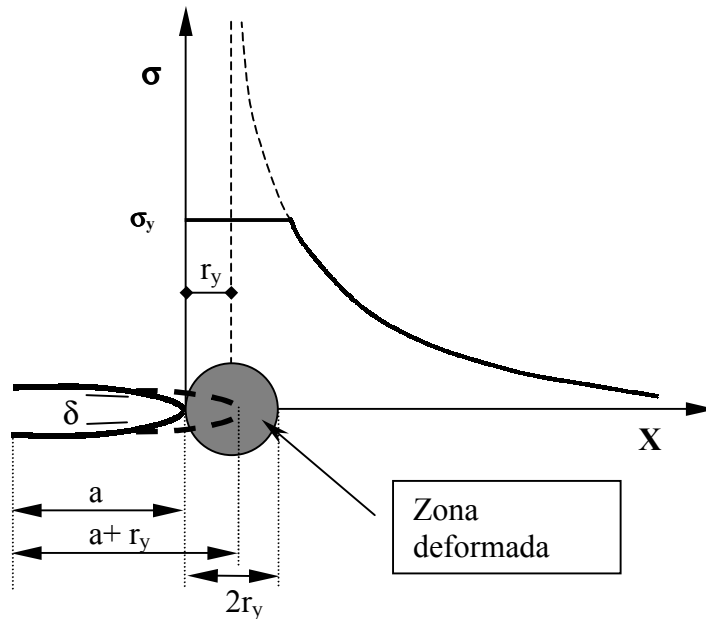


Figura 3.12.- Corrección por deformación plástica circular de Irwin. El incremento en la intensidad de tensión se asume por la extensión de la grieta en r_y .

La aproximación indica que cuando $r_y \ll a$, la punta de avance puede considerarse situada en el centro de la zona plástica ($a + r_y$) y las ecuaciones 3.52 y 3.53 son válidas para el cálculo de K_{IC} .

El tamaño de la zona plástica puede relacionarse con las propiedades de fractura:

$$r_y' = \frac{1}{2\pi} \frac{K_{IC}^2}{\sigma_y^2} \quad \text{Para tensión plana.} \quad (3.74)$$

$$r_y'' = \frac{1}{6\pi} \frac{K_{IC}^2}{\sigma_y^2} \quad \text{Para deformación plana.} \quad (3.75)$$

La existencia de plasticidad generalizada en la punta de la grieta ocasiona que las superficies libres de la misma se separen sin que por ello se produzca incremento en la longitud de la grieta. Dicho movimiento relativo que tiene lugar a una cierta

distancia de la punta de la grieta se ha denominado Desplazamiento del vértice de grieta (COD)¹⁶, representándose en la figura 3.13.

Las aperturas en el vértice de la grieta son:

$$\delta' = \frac{K_I^2}{E\sigma_y} = \frac{G_I}{\sigma_y} \quad \text{Para tensión plana.} \quad (3.76)$$

$$\delta'' = \frac{K_I^2(1-\nu^2)}{E\sigma_y} = \frac{G_I}{\sigma_y} \quad \text{Para deformación plana.} \quad (3.77)$$

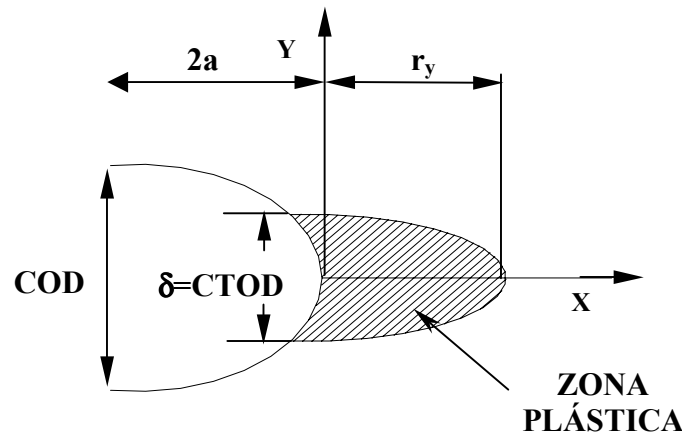


Figura 3.13.- COD y CTOD.

En el caso de estar en situación límite de fallo del material, el COD alcanza un valor crítico $\delta=\delta_c$ y se relacionaría con los valores críticos K_{IC} y G_{IC} , recibiendo el nombre de desplazamiento de apertura en la punta de la grieta (CTOD)¹⁷.

Para algunos materiales, la zona plástica en la punta de la grieta no se asemeja a una forma radial sino que es como una banda alargada (figura 3.14). En este modelo [Dugdale 1960] se considera la grieta de longitud $2a + 2\Omega$, siendo Ω la longitud de la zona plástica. En los vértices de la grieta existen una serie de tensiones internas compresivas que actúan en el sentido de cierre de grieta cuyo valor es igual a la tensión de cedencia a tracción del material (σ_y).

El modelo de Dugdale aproxima un comportamiento elastoplástico superponiendo la acción de una tensión remota sobre la grieta y la acción de una tensión de cierre en su punta. La singularidad del campo de tensiones en la punta de la grieta se

¹⁶ Del inglés: Crack Open Displacement.

¹⁷ Del inglés: Crack Tip Opening Displacement.

cancela por la acción de la tensión de cierre. El valor de la longitud de la zona plástica Ω es para este caso:

$$\Omega = \frac{\pi}{8} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \quad (3.78)$$

Y el valor de la apertura del vértice de grieta:

$$\delta' = \frac{8\sigma_y}{\pi E} \Omega = \frac{K_I^2}{E\sigma_y} \quad \text{Para tensión plana.} \quad (3.79)$$

$$\delta'' = \frac{8\sigma_y(1-\nu^2)}{\pi E} \Omega = \frac{K_I^2(1-\nu^2)}{E\sigma_y} \quad \text{Para deformación plana.} \quad (3.80)$$

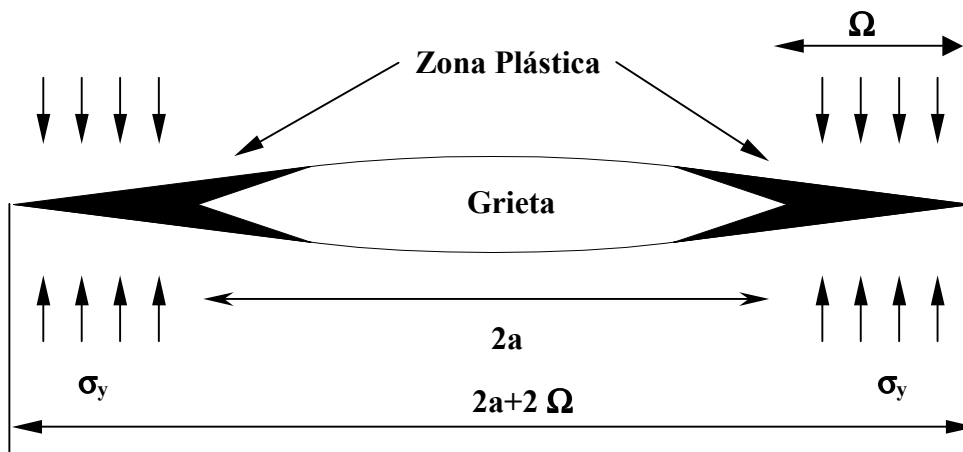


Figura 3.14.- Modelo de zona plástica de Dugdale.

Una de las derivaciones de la aproximación de Griffith es que es posible predecir la influencia que los defectos preexistentes tendrán sobre una pieza. Dado que E y G_c son constantes del material la resistencia a la fractura estará controlada principalmente por el tamaño de la mayor fisura de la estructura. Así si el tamaño de defecto es conocido podrá determinarse el valor de la tensión de rotura de ese material o estructura.

Algunos polímeros frágiles, como el poliestireno, se comportan como si tuvieran grietas de un tamaño determinado, incluso cuando se han eliminado todas las irregularidades externas. Este hecho da pie al origen del concepto de defecto inherente o defecto intrínseco del material, a_0 .

Si consideramos la geometría definida en el ensayo de tracción el tamaño de los defectos inherentes al material puede calcularse por la relación [Kinloch 1983], [Broek 1987]:

$$K_{IC} = \sigma_t \sqrt{\pi \frac{a_0}{2}} \quad (3.81)$$

3.4.2- Mecánica de la fractura elastoplástica.

3.4.2.1.- Integral J.

El concepto de la tasa crítica de liberación de energía G_{IC} deja de ser un criterio apropiado para medir la tenacidad a fractura de numerosos polímeros termoplásticos cuando aparece plasticidad en la punta de la entalla [Forman 1965]. El método de la integral J proporciona un medio para determinar la tasa de energía liberada en aquellos casos en los que los efectos plásticos no son despreciables. En esencia intenta representar cuantitativamente el momento en que una grieta comienza a propagarse de manera estable en el seno de un material bajo una serie de condiciones tensionales, geométricas y ambientales establecidas.

El concepto de la integral J fue definido por Rice [1968] para describir la transferencia de energía de deformación en la región cercana a la punta de la grieta. Es una integral de contorno independiente del camino, que expresa la energía por unidad de área necesaria para crear nuevas superficies de fractura en un cuerpo cargado que contiene una grieta, y que viene dada por :

$$J_{IC} = \int_{\Gamma} U_d dy - \int \bar{T} \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} ds \quad (3.82)$$

Siendo U_d la densidad de energía de deformación, \bar{T} el vector tracción, y \bar{u} el vector desplazamiento, x e y son las direcciones de los ejes de coordenadas cartesianos mostrados en la figura 3.15.

Rice, al establecer su análisis asumió que las tensiones y deformaciones en un cuerpo plástico o elasto-plástico eran iguales a las de un cuerpo no lineal y elástico con idéntica curva tensión-deformación. Como resultado la determinación de la energía de deformación en la punta de la grieta es válida mientras no se produzca descarga del cuerpo. Posteriores trabajos han demostrado que el análisis es válido incluso con cargas cíclicas.

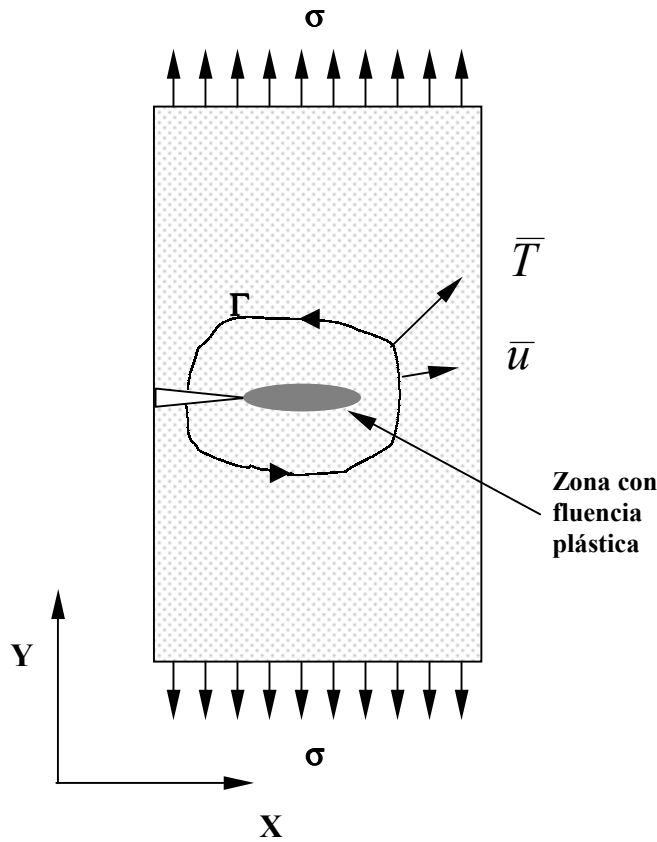


Figura 3.15.- Transferencia de energía de deformación en la región cercana a una grieta.

La integral J , al igual que G , miden una energía liberada. Podemos considerar la determinación de la energía cedida por un material de comportamiento viscoelástico que contiene una grieta que se propaga. Tomando las curvas carga-desplazamiento para dos instantes en las que las longitudes de grieta sean a y $(a + da)$, tal como se indica en la figura 3.16, si la propagación de grieta sucede en el punto S para el primer caso y en el punto S' para el segundo, el área comprendida entre las dos curvas (zona sombreada) corresponde a la energía necesaria para producir una superficie de grieta Bda , donde B es el espesor uniforme del cuerpo y entonces podemos derivar la expresión:

$$J = - \frac{1}{B} \left(\frac{dU_{pt}}{da} \right) \quad (3.83)$$

Siendo U_{pt} la energía potencial del cuerpo cargado. Esta expresión puede descomponerse en dos términos independientes, [Sumpter y Turner 1973] J_e y J_p , el primero relacionado con la parte de la energía que tiene una contribución elástica (U_e), y el segundo relacionado con la de carácter plástico (U_p) (figura 3.16):

$$J = J_e + J_p \quad (3.84)$$

$$J_e = \frac{\eta_e U_e}{B(w-a)} \quad (3.85)$$

$$J_p = \frac{\eta_p U_p}{B(w-a)} \quad (3.86)$$

η_e y η_p son los factores de trabajo elástico y plástico respectivamente, w la altura de la probeta, B su espesor y a la longitud de grieta inicial.

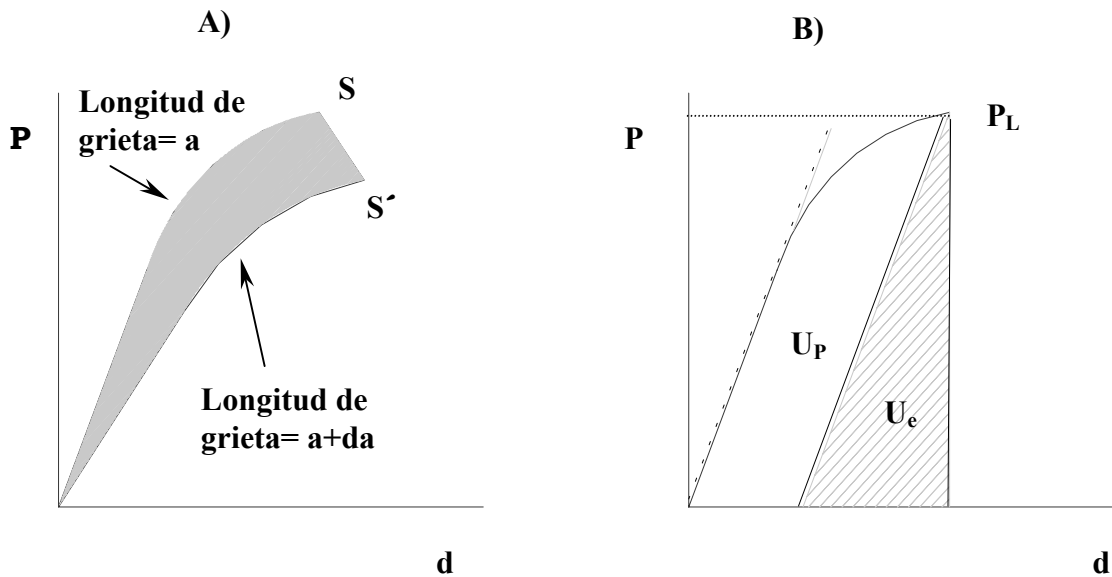


Figura 3.16.- Comportamiento elastoplástico:

- (A) Cambio de energía potencial debida al crecimiento de grieta
- (B) Separación de las contribuciones elástica y plástica.

El factor de trabajo elástico η_e se puede evaluar, para una geometría de probeta dada, a partir de la flexibilidad o a partir del factor de forma $Y(a/w)$ de la LEFM; y el factor de trabajo plástico η_p a partir de un análisis de la carga límite (P_L). Así, para una probeta SENB¹⁸ con distancia entre apoyos S , tenemos [Hashemi, 1986 y 1991]:

$$\eta_e = \frac{(w-a) Y^2 a}{\int Y^2 \left(\frac{a}{w}\right) a da + \frac{S w}{18}} \quad (3.87)$$

¹⁸ SENB: Acrónimo de Single Edge Notch Bending. Probeta de flexión entallada lateralmente (ver Fig 4.12)

$$\eta_p = \left(\frac{w-a}{wP_L} \right) \frac{\partial P_L}{\partial (a/w)} \quad (3.88)$$

Para las citadas probetas, cuando en la probeta se dispone una separación entre apoyos de $4w$ y se cumple que $0.4 < a/w < 0.6$, tanto η_e como η_p toman un valor igual a 2. Combinando las ecuaciones 3.84 a 3.86 obtenemos el valor de J en función de la entalla como:

$$J = J_e + J_p = \frac{2 U_{Tot}}{B(w-a)} \quad (3.89)$$

siendo U_{Tot} el área bajo la curva carga-desplazamiento. En el momento de inicio de la propagación de grieta, en condiciones de deformación plana, el criterio de fractura resultante es $J_I \geq J_{IC}$ siendo J_{IC} un valor crítico independiente de la longitud de la grieta y de la geometría de la probeta.

La definición de J parte de la base de la conservación de la energía y su magnitud indica el cambio en la energía potencial para una extensión virtual de grieta da . En el caso de un material lineal y elástico se cumple que:

$$-\frac{\partial U_{pt}}{\partial a} = G \quad (3.90)$$

lo que implica que $J=G$ y el valor crítico J_C es equivalente a G_C para fractura estable, constituyendo un valor de tenacidad a fractura intrínseco del material pudiendo ser usado en la misma forma que G_{IC} . Los valores obtenidos corresponderán al estado de deformación plana siempre que sea válida la relación:

$$B, (w-a), a > \frac{25J_{IC}}{\sigma_y} \quad (3.91)$$

En el caso de los materiales poliméricos el crecimiento estable de grieta puede medirse a través de llevar múltiples probetas, de igual longitud de entalla, hasta diferentes valores de desplazamientos del punto de carga (técnica del múltiple espécimen) o bien a través de realizar ciclos de carga y descarga sobre una sola probeta (técnica de espécimen único). En nuestro caso se ha utilizado la primera metodología.

Inicialmente la apariencia de la curva $J-\Delta a$ presenta una pendiente pronunciada previa a la propagación de la grieta, que es consecuencia del enromamiento de la punta de la grieta. Este efecto puede ser matemáticamente calculado asumiendo que la longitud de la zona deformada es igual a la mitad del CTOD:

$$CTOD = \frac{J}{\sigma_y} \quad (3.92)$$

De esta manera queda definida una línea de enromamiento:

$$J = 2 \sigma_y \Delta a \quad (3.93)$$

Siendo Δa el aparente crecimiento de grieta y σ_y la tensión en el punto de fluencia. La expresión anterior permite estimar la deformación de la grieta previamente a la propagación.

Una vez la grieta comienza a propagarse, la pendiente de la curva $J-\Delta a$ se reduce bruscamente indicando que la resistencia a la propagación de la grieta es menor que durante la etapa de iniciación. Sin embargo en muchos materiales dicho cambio, lejos de ser abrupto es gradual lo que ha llevado a la consideración de ajustes potenciales de la curva antes que lineales.

Existen diferentes procedimientos para el cálculo de J_{IC} , algunos de ellos están basados en normativas y protocolos [ASTM E 813-81], [ASTM E 813-89], [ESIS-1991] y otros que provienen de aportaciones o modificaciones realizadas por diferentes investigadores [Narisawa 1989], [Zhang 1989].

Inicialmente la norma ASTM E-813-81 fue derivada para metales y define J_{IC} como la intersección de la línea de enromamiento con el ajuste lineal de los puntos experimentales que tienen un incremento de grieta importante.

El procedimiento descrito en la ASTM E 813-89 define el valor de J_{IC} como la intersección de la paralela a la línea de enromamiento trazada desde la abscisa 0,2 mm. con el ajuste potencial de los datos $J-\Delta a$. Finalmente el protocolo del ESIS que recoge los diversos procedimientos anteriores define el parámetro de fractura $J_{0,2}$ como la intersección del ajuste potencial de la curva $J-\Delta a$ con la paralela al eje vertical trazada a $\Delta a=0.2$ mm.

Otras diferencias entre los procedimientos atañen al rango de crecimientos de grieta válidos. Así en la ASTM E813-81 se establece unos límites inferior y superior del 0,6 % y 6% de la longitud de ligamento respectivamente. La ASTM E813-89 propone unos límites de exclusión situados en 0.15 y 1.5 mm. de crecimiento de

grieta, mientras que en protocolo del ESIS se especifica que el ajuste de puntos válidos debe realizarse entre las líneas de exclusión situadas en $\Delta a = 0.05$ mm y un 10% de la longitud de ligamento ($w-a$).

Narisawa y Takemori [1989] midiendo el crecimiento subcrítico de la grieta a partir de la observación fractográfica proponen para ciertos materiales el abandono de la línea de enromamiento en favor de la extrapolación de la parte recta de la curva $J-\Delta a$ hasta cero crecimiento de grieta. De este modo se evita la interpretación de diferentes fenómenos microestructurales, despegue de partícula, crazing etc. que puedan producirse antes de la propagación de grieta. De hecho, estudiando diferentes polímeros modificados con caucho no observaron la presencia de enromamiento entorno de la grieta sino que apreciaron una amplia zona deformada donde se iniciaban pequeñas y estrechas grietas subcríticas en contraposición con la forma semicircular resultante del COD cuya asunción es difícil de justificar.

Zhang [1989] a través de la medición óptica del crecimiento de grieta en muestras de ABS determinó una propagación subcrítica entorno a 0.1 mm. a partir de la cual estableció el enromamiento y determinó el valor de J_{IC} en la intersección con la aproximación exponencial de los datos experimentales $J-\Delta a$.

3.5.- Mecanismos de deformación y fractura.

Para conseguir unas propiedades optimizadas en materiales compuestos con partículas conviene realizar un análisis de aquellos mecanismos de refuerzo que actúan tanto en la matriz sin modificar como en la modificada y comprender su modo de actuación e importancia relativa. Es por ello que se ha creído útil realizar una revisión teórica de los procesos de deformación y fractura en polímeros termoplásticos. A lo largo del presente apartado se revisan los mecanismos más importantes que hacen acto de presencia durante la fractura de los termoplásticos. De igual modo se analiza la presencia e influencia de las cargas rígidas.

3.5.1.- Mecanismos de deformación en polímeros termoplásticos.

Los mecanismos de deformación inelástica que se producen en polímeros termoplásticos son producto de una combinación de procesos viscoelásticos y plásticos.

La deformación en polímeros no modificados normalmente es consecuencia de la contribución de varios mecanismos, siendo la importancia relativa de cada mecanismo mayor o menor en función de la naturaleza del polímero y de las condiciones de ensayo, [Donald 1982], [Kinloch 1983], [Mitchler 1990].

Los principales mecanismos de deformación y fractura en termoplásticos son: Viscoelasticidad, histéresis, crazing o pseudofisuración y cedencia en bandas de cizalla, siendo los dos últimos los más importantes. Normalmente, en polímeros no modificados, si predomina la cedencia en bandas de cizalla el polímero exhibirá un comportamiento esencialmente dúctil, por el contrario, si el mecanismo principal es el crazing, el polímero tendrá un comportamiento frágil. Ambos mecanismos son competitivos entre sí de manera que la preponderancia de uno u otro depende de la estructura molecular del material, del estado de tensiones, de la velocidad de deformación, de la temperatura y de las condiciones externas a las que esté sometida la pieza.

En el poliestireno a temperatura ambiente el principal mecanismo de deformación en tensión es el crazing mientras que en compresión predomina la cedencia en bandas de cizalladura. Al aumentar la temperatura y conforme nos acercamos a la transición vítrea el predominio del crazing se hace menor.

Los mecanismos de deformación en polímeros termoplásticos pueden clasificarse en dos grupos, por un lado están aquellos fenómenos que no ocasionan variación de volumen del sistema y por otro se encuentran los que producen un aumento volumétrico.

Básicamente los primeros son procesos de cizalladura en los cuales no hay decohesión molecular en el material y el cambio de volumen es inapreciable. En el segundo caso el material pierde su continuidad molecular cambiando la densidad del sistema y aumentando el volumen. Son procesos cavitacionales en los que se da la formación de vacíos y el crazing.

3.5.1.1.- Cedencia por cizalladura.

Cuando un polímero comienza a deformarse plásticamente bajo la acción de una carga se dice que ha alcanzado su punto de fluencia o de cedencia. La cedencia por cizalla conduce a un cambio en la forma de la probeta sin cambio en el volumen de la misma. En la práctica, todos los polímeros homogéneos de tenacidad elevada muestran como mecanismo principal de deformación la cedencia por cizalladura que se puede manifestar en zonas localizadas o bien en forma no definida o difusa a lo largo de todo el espécimen.

En materiales termoplásticos semicristalinos, la deformación plástica tiene lugar como resultado de deslizamientos relativos de las macromoléculas en la dirección de la máxima tensión de corte [Ward 1983] siendo la deformación de tipo localizado.

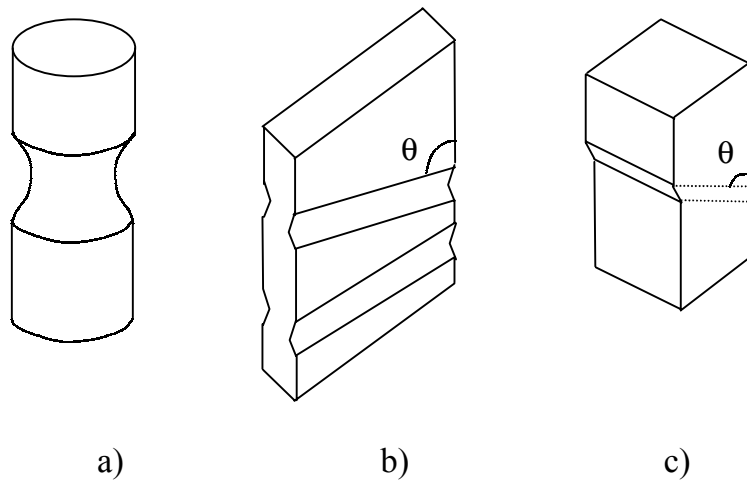


Figura 3.17.- Tipos de deformación no homogénea en tensión. a) y b) cuellos de estricción, c) Formación de una banda de cizalla. Tomado de Kinloch [1983]

Las formas en las que puede manifestarse la cedencia localizada dependen de las restricciones impuestas por el material que se encuentra alrededor de la región deformada. La formación de cuellos de estricción se produce cuando no hay impedimento a la deformación en alguna de las direcciones, como en el caso de la figura 3.17 (a) en la que no hay restricción, y (b) en la que existe restricción en una

dirección. En piezas gruesas, figura 3.17 (c), la deformación del material está restringida en dos de las dimensiones del cuerpo, por lo que se produce un deslizamiento o banda de cizalladura en la dirección de la tensión tangencial máxima (45°).

En el caso de materiales amorfos, el proceso de cedencia es menos localizado teniendo lugar en forma de zonas difusas cuyo carácter es principalmente viscoelástico y en las que el nivel de deformación es relativamente bajo [Kramer 1974 y 1975]. Bajo determinadas condiciones pueden aparecer bandas localizadas de deformación en los polímeros amorfos, sin embargo su contribución a la deformación total de la muestra es menor que el primer caso puesto que el área de acción es considerablemente más pequeña.

La fluencia de los polímeros es fuertemente dependiente de la temperatura y de la velocidad de deformación del ensayo. Una de las primeras explicaciones al fenómeno de cedencia se relaciona con un flujo viscoso de difusión molecular que se activa con el estado de tensiones aplicado. Eyring [1936] desarrolló una teoría que describe el flujo viscoso en líquidos y que puede adaptarse a los polímeros amorfos si éstos se asimilan a líquidos no cristalizados de alta viscosidad.

En el modelo de Eyring se asume la existencia de una energía de activación umbral que debe ser superada para que el material comience a deformarse. La presencia de tensiones aplicadas reduce el nivel de la barrera para movimientos moleculares que tienen lugar en la dirección del flujo, aumentándola en el sentido transversal. La ecuación representativa del modelo puede expresarse en la forma:

$$\dot{\varepsilon} = C' \exp\left[-\frac{\Delta H}{RT}\right] \exp[b^* \sigma_y] \quad (3.94)$$

dónde σ_y es la tensión en la cedencia, C' una constante, ΔH la energía molar de activación, R la constante universal de los gases (8,314 J/Kmol) y b^* un parámetro dependiente de la temperatura que se expresa como:

$$b^* = \frac{V^*}{2K_B T} \quad (3.95)$$

siendo V^* el volumen de activación y K_B la constante de Boltzman.

La interpretación de V^* es la del volumen mínimo de segmentos de cadenas moleculares que debe moverse coherentemente para que la cedencia tenga lugar [McCrum 1997].

Otras aproximaciones alternativas relacionan la deformación plástica en la fluencia con determinados movimientos moleculares. Así Robertson [1968] considera que la aplicación de un campo de tensiones hace cambiar la conformación de las cadenas moleculares hasta alcanzar un estado en que la viscosidad disminuye a un nivel suficiente para que comience la fluencia.

Una de las razones de la importancia del mecanismo de deformación por cizalla es que desempeña un papel relevante en la iniciación de grietas. Diferentes autores [Doyle 1975], [Haward 1978], [Donald 1981], han sugerido la posibilidad que las grietas puedan iniciarse a partir de microvacíos que se forman en la intersección de bandas de cizalla.

Esencialmente los defectos intrínsecos en los polímeros actúan como concentradores de tensión permitiendo que las bandas de cizalla se generen preferentemente en estos lugares en los que se ha alcanzado el valor límite de esfuerzo, mientras que el resto del material se encuentra aún por debajo de dicho límite. Una vez que una parte del material ha cedido puede continuar deformándose a valores inferiores de tensión debido al fenómeno de ablandamiento por deformación, este fenómeno favorece que la parte del material que se ha deformado continúe haciéndolo antes que se inicie la cedencia en otro lugar diferente de la muestra. Estudios de compresión desarrollados sobre poliestireno por Camwell [1973], Mills [1976] y Narisawa [1980] han puesto de manifiesto que en la intersección de las bandas de cizalla se origina una zona de máxima tensión y se desarrolla una craze que posteriormente rompe dando lugar a una grieta.

Además del papel en la iniciación de fisuras, la cedencia por cizalla es importante en su subsiguiente crecimiento y propagación. Aún en los materiales más frágiles como el poliestireno, en los que no existen signos de ductilidad, la cedencia por cizalla puede desarrollarse de manera muy localizada entorno al frente de grieta. En este caso la deformación plástica es pequeña en comparación con el volumen de la pieza, implicando una disipación de energía también pequeña y conduciendo a un comportamiento global del material de carácter frágil. La extensión de la zona deformada a un volumen mayor puede conducir a una rotura dúctil. La resistencia a fractura del material estará, pues, condicionada por su habilidad para desarrollar una zona deformada plásticamente es la vecindad de la grieta.

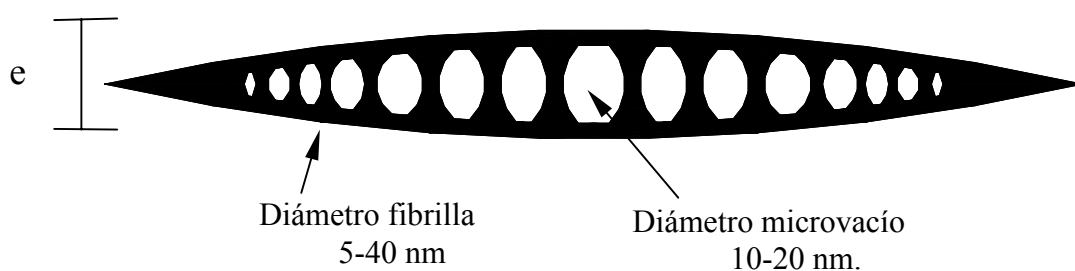
3.5.1.2.- Crazing.

Cuando a un material polimérico se le aplica una tensión de tracción, las zonas más débiles pueden estirarse o romperse dando lugar a microvacíos que se desarrollan en un plano perpendicular a la máxima tensión principal. Los microvacíos, aislados y aplanados, crecen lateralmente y se unen de manera irregular, sin embargo no llegan a coalescer totalmente debido a la presencia de filamentos de material estirado que conectan las caras opuestas de los microorificios. A medida que la tensión se incrementa los filamentos se estiran aumentando el tamaño de los vacíos. Este sistema interpenetrado de microvacíos y fibrillas es lo que se conoce con el nombre de craze.

Las microfibrillas originadas tienen capacidad para soportar carga, y debido a su alta orientación no se rompen con facilidad permitiendo que una craze se extienda por el polímero. A diferencia de una grieta entre las caras de las crazes existe capacidad de transmisión de esfuerzos. Cuando se forma una verdadera grieta, ésta se propaga por el interior de las crazes rompiendo los filamentos de unión pudiéndose observar el camino de propagación de la grieta mediante microscopía electrónica.

Microestructura.

A partir de diferentes observaciones se conoce que la composición de las crazes es de un 40-60 % en volumen de polímero y que sus dimensiones se encuentran entre los rangos reflejados en la figura 3.18.



e: Espesor de la craze: 0,1 - 1 μm .

Figura 3.18.- Dimensiones típicas de una craze. Sección lateral.

Habitualmente las fibrillas que conectan la craze se han representado como una serie de cilindros delgados y paralelos alineados perpendicularmente a las superficies de la craze. Sin embargo, a partir de observaciones por microscopía

electrónica de transmisión y por difracción de electrones llevadas a cabo por Brown[1991], se ha demostrado la existencia de pequeñas fibrillas secundarias que conectan a las principales formando un entramado (figura 3.19). Esta red de pequeñas fibrillas proporciona al conjunto una cierta capacidad para soportar esfuerzos laterales puesto que es posible transmitir las tensiones hacia las fibrillas principales.

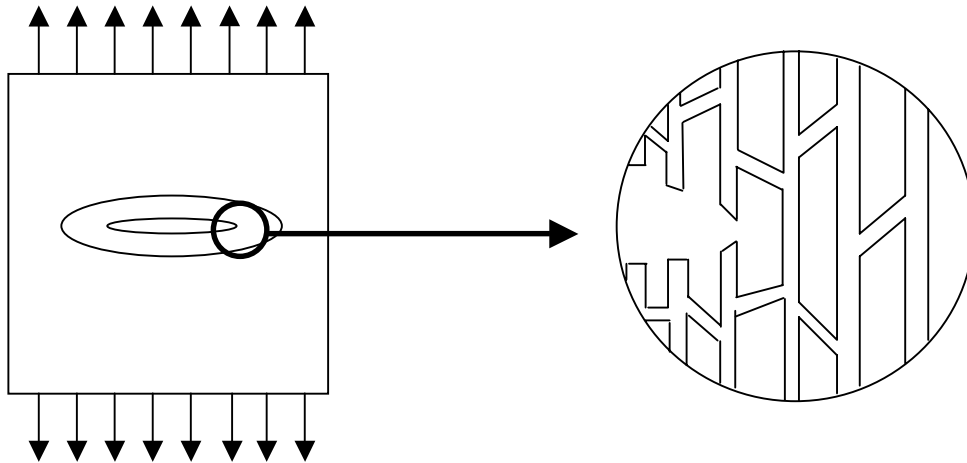


Figura 3.19.- Esquema de la microestructura de una craze. Representado a partir de Sha [1995].

La importancia del crazing radica en que es un mecanismo precursor de la fractura frágil del material que ocasiona la formación de grietas a niveles tensionales por debajo del necesario para provocar una completa cedencia por cizalla, conduciendo a una rotura frágil del material. Aunque el mecanismo implica una considerable deformación plástica y absorción local de energía, el confinamiento del proceso a un volumen muy pequeño de material conduce a una absorción energética total muy limitada.

El crazing ha sido ampliamente estudiado por diferentes autores, Argon [1977], Kramer [1983 y 1990], Miller [1991] etc., que se han centrado, básicamente, en el establecimiento de las condiciones necesarias para la iniciación y propagación del proceso. Pese a que se han establecido diferentes modelos explicativos, la comprensión completa del proceso continúa siendo objeto de discusión.

Iniciación.

Según Argon [1977] y Kramer [1990] el proceso se origina por la acción de la tensión tangencial y de movimientos térmicos moleculares que generan microbandas de cizalla las cuales son detenidas en las heterogeneidades del material. Como consecuencia en la vecindad del defecto se origina una

concentración de tensión, nucleándose microvacíos para relajar la contracción triaxial causada por las tensiones cortantes. Los microvacíos crecen y se produce un estiramiento y endurecimiento de las fibrillas de polímero a medida que aumenta el grado de orientación, constituyendo el núcleo de la craze.

Crecimiento y Propagación.

El procedimiento por el cual una craze crece y propaga no está completamente establecido, según el postulado más aceptado [Argon y Salama 1977-b] el crecimiento se produce por nucleación sucesiva de microvacíos gracias al denominado mecanismo de inestabilidad del menisco (figura 3.20). En éste, el polímero deformado en la interfaz cóncava aire/polímero en la punta de la craze se rompe, produciendo nuevas fibrillas por repeticiones sucesivas.

A medida que las crazes se expanden en superficie, igualmente se incrementa su grosor. Existen dos posibilidades por las cuales puede producirse el incremento en espesor. La primera de ellas implica que las fibrillas se expanden en longitud gracias a la fluencia retardada del material que las constituye, de manera que el incremento en dimensiones comporta una inestabilidad de la craze a la vez que un crecimiento rápido de la tensión en su entorno. Este razonamiento ha sido empleado por Morgan [1977] y Döll [1979] como medio para relacionar la apertura crítica de grieta con la aparente existencia de un límite en el tamaño de la craze.

La segunda posibilidad consiste en que el crecimiento de las fibrillas se produce por arrastre de material nuevo proveniente de la interfaz craze-matriz como consecuencia del ablandamiento por deformación de dicho material.

Terminación.

La rotura de la craze comienza gradualmente como vacíos que coalescen para producir una cavidad que lentamente rompe las fibrillas de material estirado desarrollando una grieta. En función de la velocidad de propagación de la grieta el aspecto de la superficie de fractura será liso si ésta es baja o rugoso si la velocidad es elevada. Puede ocurrir que en la fase final de una fractura rápida, el frente de la grieta sobrepase a la craze, entonces la grieta continúa su extensión a través de crazes secundarias que se forman en la punta de la grieta. En este caso la superficie de fractura es rugosa con marcas de filamentos en la dirección de propagación

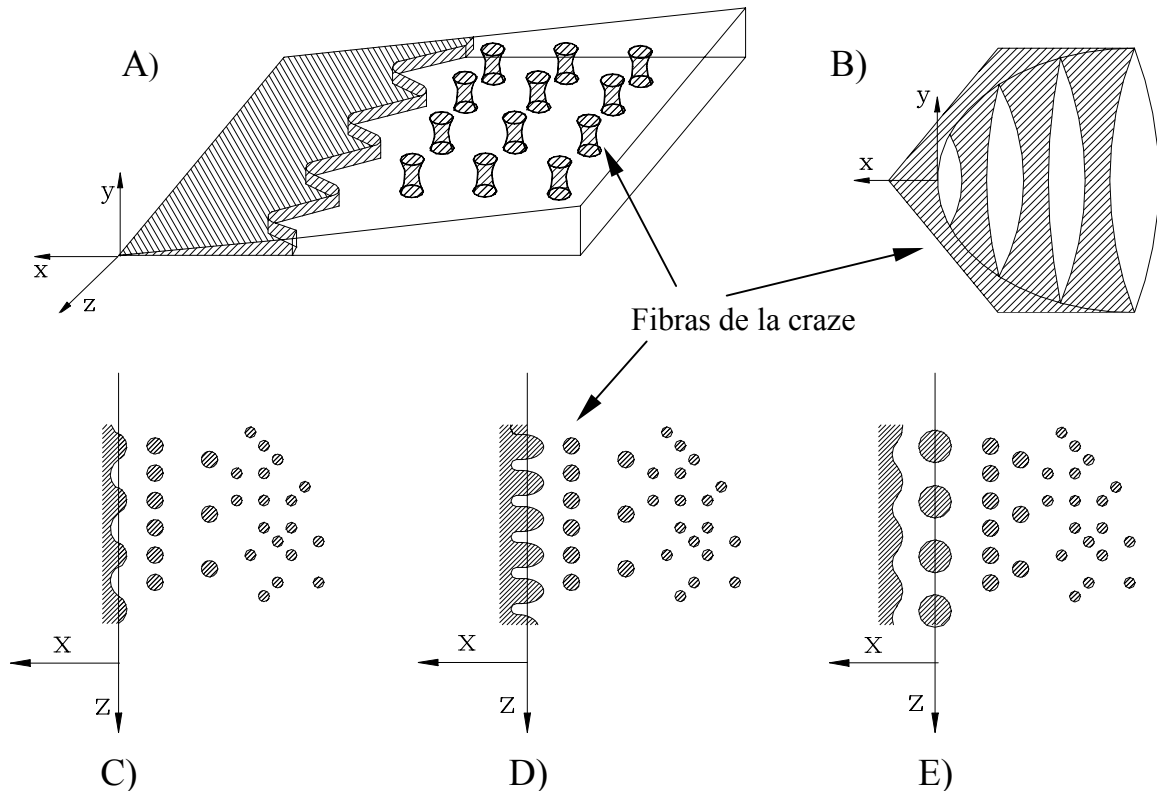


Figura 3.20.- Dibujo esquemático idealizado del crecimiento de la craze a través del mecanismo de inestabilidad del menisco.

A) Vista general. B) Vista lateral de la punta de la craze.

C)-D)-E) Secciones sobre el plano medio de la craze ilustrando el mecanismo de avance

3.5.2.- Mecanismos de refuerzo en polímeros multifásicos con partículas rígidas.

La adición de uno o varios componentes como mecanismo de refuerzo de una matriz frágil se basa en el concepto de aumentar la zona de acción o el volumen en el que tienen lugar los mecanismos disipadores de energía. El trabajo plástico de creación de crazes es la mayor contribución a la tenacidad del poliestireno. Si se consigue la nucleación y crecimiento de un importante número de crazes, aunque el mecanismo disipador de energía sea muy localizado, se podrá obtener la absorción de una cantidad considerable de energía antes del crecimiento catastrófico de grieta.

El papel de las inclusiones puede afectar a la energía de fractura de una matriz frágil en tres formas diferentes:

- A través de la formación de nuevas superficies de fractura. Es factible aumentar la energía absorbida por la muestra si se incrementa la longitud de la grieta.

- b) Aumentando la deformación plástica que ocurre en la vecindad de la grieta. Este efecto es particularmente importante en polímeros modificados con una segunda fase elastomérica.
- c) A través de la interacción del frente de grieta con la segunda fase.

Un mismo material polimérico puede deformarse por contribución de diferentes mecanismos de deformación que pueden incluso ser simultáneos. En polímeros multifásicos con partículas rígidas, son principalmente: el múltiple crazing, la cedencia por cizalla, la cavitación o despegue de la partícula y el anclaje-arqueo de grieta.

3.5.2.1.- Multiple crazing.

La idea básica de este proceso es que las partículas inician y controlan el crecimiento de las crazes. Bajo la acción de una tensión de tracción las crazes se inician en los puntos de máxima tensión principal, esto es, en la vecindad de las partículas y se propagan en planos perpendiculares al de la máxima tensión aplicada.

El crecimiento de las microfisuras termina cuando la tensión en su extremo cae por debajo del valor crítico para la propagación o bien por la acción de un obstáculo que se interpone en su camino [Bucknall 1977], [Michler 1996].

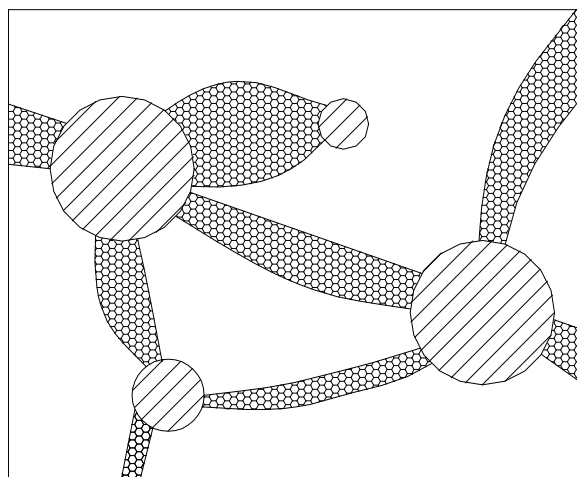


Figura 3.21.- Esquema de múltiple crazing generado por las partículas. Las zonas ralladas que conectan partículas estarían deformadas.

El resultado es un gran número crazes de pequeño tamaño (figura 3.21), en contraste con las pocas crazes de gran tamaño que se generan en el polímero sin modificar.

En numerosos compuestos las partículas elastoméricas se han revelado efectivas como elementos de refuerzo ya que detienen la propagación de las crazes. La efectividad de las partículas rígidas no está tan clara.

3.5.2.2.- Cedencia por cizalla

La presencia de partículas rígidas puede incrementar la formación de bandas de cizalla en la matriz, puesto que inducen, un estado triaxial de tensiones que puede ser suficiente para activar la cedencia en bandas de cizalla.

La cedencia por cizalla inducida por la presencia de las partículas se ha propuesto como el principal mecanismo de aumento de tenacidad en compuestos como el Policarbonato cargado con microesferas de vidrio [Dekkers 1985]. Adicionalmente se ha visto que en compuestos en los que compiten tanto el crazing como la cedencia por cizalla, como el SAN cargado con microesferas, se promueve la aparición de esta última cuando las partículas no están adheridas a la matriz.

3.5.2.3.-Cavitación de la partícula.

La cavitación o despegue de la partícula se presenta cuando como consecuencia del esfuerzo aplicado se sobrepasa la resistencia de la interfaz partícula-matriz, con la subsiguiente separación entre ambas.

En el caso de partículas rígidas, el despegue es el resultado de la creación de vacíos durante el estirado del polímero bien a causa de una débil adhesión (figura 3.22) o bien como resultado de la rotura de agregados de partículas de baja resistencia. A medida que continua la elongación existe un incremento de volumen por crecimiento de los vacíos generados y normalmente decrecen de manera importante la resistencia a tracción y el módulo.

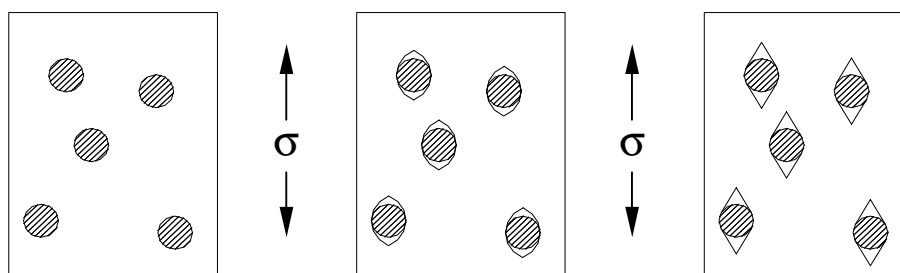


Figura 3.22.- Representación esquemática del despegue de partícula y crecimiento de vacíos durante la aplicación de un esfuerzo de tensión creciente.

La pérdida de rigidez del compuesto está provocada por la reducción de la sección efectiva y por el decremento de material que soporta el esfuerzo aplicado. El efecto del despegue de partícula adquiere mayor importancia conforme se incrementa el porcentaje de segunda fase añadido a la matriz.

De forma general, el refuerzo puede aparecer cuando en la punta de una grieta aguda se produce una cavitación o bien la grieta se encuentra con una partícula que no está adherida a la matriz. Esta región enroca la punta de la grieta previniendo su propagación y en presencia de esfuerzos de tracción ocasiona la formación de una zona deformada plásticamente.

3.5.2.4.- Anclaje-arqueo de la grieta

Cuando un frente de grieta avanza en el interior de un material frágil que está cargado con partículas puede quedar momentáneamente detenido en las posiciones ocupadas por las inhomogeneidades del material [Ohlberg 1962], [Forwood y Forty 1965].

Inicialmente el frente de grieta es recto. Con la aplicación de una tensión el frente de grieta comienza a moverse e interacciona con las posiciones que ocupan las partículas quedando momentáneamente anclada y frenada su propagación. Si la tensión que hace avanzar la fisura continua aplicándose, el frente de grieta se arquea entorno a la partícula hasta que la sobrepasa. Una vez sobrepasada la partícula, la grieta sigue propagándose dejando tras de la heterogeneidad una “cola” característica resultado de la unión de los dos brazos del frente de grieta que han avanzado por planos diferentes (figura 3.23).

Durante la primera etapa de la propagación ocurren dos cosas, por una parte se va creando nueva superficie y en segundo término la longitud del frente de grieta aumenta al cambiar su forma entre las posiciones de anclaje. El porcentaje de incremento de la longitud de grieta dependerá de la separación entre partículas. Se requiere energía para crear una nueva superficie de fractura y para aumentar la longitud de la grieta.

Basándose en estas observaciones, Lange [1970] desarrolló un modelo para la energía de fractura del material compuesto. La expresión contiene dos términos, el primero cuantifica la energía necesaria para formar nuevas superficies de fractura, mientras que el segundo término define la energía necesaria para incrementar el frente de grieta. Las ecuaciones del modelo de Lange son:

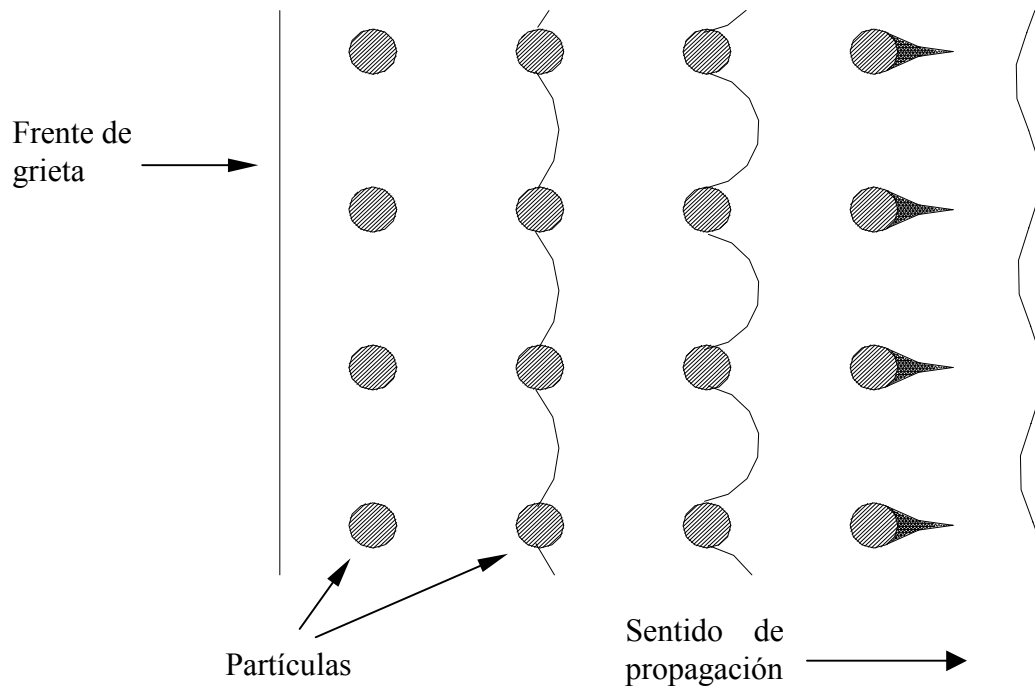


Figura 3.23.- Esquema del mecanismo de anclaje-arqueo de grieta. Tomado y modificado a partir de [Kinloch 1983] y [Maspoeh 1992].

$$G_{IC} = G_{0m} + \left(\frac{\gamma_r}{d_p} \right) \quad (3.96)$$

$$d_s = 4R_p \frac{1-\phi}{3\phi} \quad (3.97)$$

dónde G_{0m} es la energía de fractura de la matriz y γ_r la energía del frente de grieta por unidad de longitud. Las expresiones anteriores sugieren que la energía de fractura de un material compuesto aumentará al disminuir la separación entre las partículas y será también función de la energía del frente de grieta por unidad de longitud (γ_r), y evidentemente de la energía de fractura de la matriz G_{0m} .

A su vez se predice que dado un determinado tamaño de partícula (R_p) la energía aumenta con la fracción de segunda fase añadida (ϕ) y que la energía por unidad de longitud de grieta (γ_r) no depende del tamaño de partícula. En algunas experiencias, [Broutman 1971], [Lange 1971] se ha apreciado un máximo para la energía de fractura del compuesto. El descenso en la energía de fractura a partir de dicho máximo ha sido explicado en términos de una interacción no efectiva cuando las partículas se encuentran muy juntas entre sí [Lange 1975].