


T SAN

 **UPC**
UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE CATALUNYA

FRACTURA DE MEZCLAS DE POLICARBONATO CON ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO


UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
DEPARTAMENT DE CIÈNCIES DELS MATERIALS I ENGINYERIA METAL·LÚRGICA
E.T.S.E.I.B.
BARCELONA

Memoria presentada por:

ORLANDO O. SANTANA PÉREZ

para optar al grado de Doctor Ingeniero Industrial

Director:

ANTONIO MARTÍNEZ BENASAT

Catedrático de Universidad (UPC)

DEPARTAMENT DE CIÈNCIES DELS MATERIALS I ENGINYERIA METAL·LÚRGICA

E.T.S.E.I.B.

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA (UPC)

BARCELONA, FEBRERO DE 1997

Por otro lado considerando la diferencia de “textura” de las superficies que se puede apreciar entre las fases presentes, al momento de la observación mediante SEM, quizás como consecuencia de la diferencia en los mecanismos de ruptura involucrados. En este caso, las más claras corresponderían al ABS y las más oscuras al PC.

Entre 1 y 0,4 mm, en las visiones perpendiculares al flujo, se observan evidencias de formación de estructuras estratificadas laminares hasta su completa aparición en las zonas cercanas a las paredes del molde. En las visiones paralelas, el aspecto laminar observado presenta una orientación preferencial con el sentido de flujo de material, e incluso se puede llegar a observar estructuras esféricas interconectadas entre si como la situación señalada en la microfotografía tomada a 0,1 mm en la dirección del flujo.

Una vez más se aprecian evidencias de una mayor efectividad aparente del ataque en las capas superficiales de la probeta.

5.3.2.- OBSERVACIONES COMPLEMENTARIAS DEL GRADIENTE MORFOLÓGICO REALIZADAS EN LAS PROBETAS ACONDICIONADAS SEGÚN LOS MÉTODOS C Y D

Debido a la constitución del terpolímero empleado, y considerando la dispersión de dominios aislados sobre todo en las composiciones más pobres en ABS, cabe pensar en que cada una de las poblaciones podría ser asignada o bien al PB con o sin injertos, o bien a estructuras esféricas de SAN libre obtenidas por la cizalla durante el proceso de inyección. Para tal fin se procedió a realizar un ataque, posterior a la hidrólisis del PC superficial con KOH, con acetona a fin de disminuir en lo posible la proporción de SAN libre en la muestra.

Adicionalmente, se procedió a una tinción de la fase butadiénica con Tetróxido de Osmio (OsO_4), el cual tiene la capacidad de formar un complejo con los enlaces $\text{C}=\text{C}$ provocando la tinción de esta fase y aumento de la conductividad del medio sin necesidad del recubrimiento con la capa de oro pudiéndose emplear la técnica complementaria de Backscattering, ofreciéndonos información adicional para la asignación de las estructuras, ya que hipotéticamente las que mostrarán actividad óptica, debido a la nueva masa atómica serían las partículas de Butadieno.

La figura 5.3.11 muestra una serie de microfotografía SEM obtenidas en diferentes composiciones de mezclas. En todas ellas se aprecian evidencias de una modificación excesiva de la morfología existente por acción del solvente empleado (Acetona). Se sabe

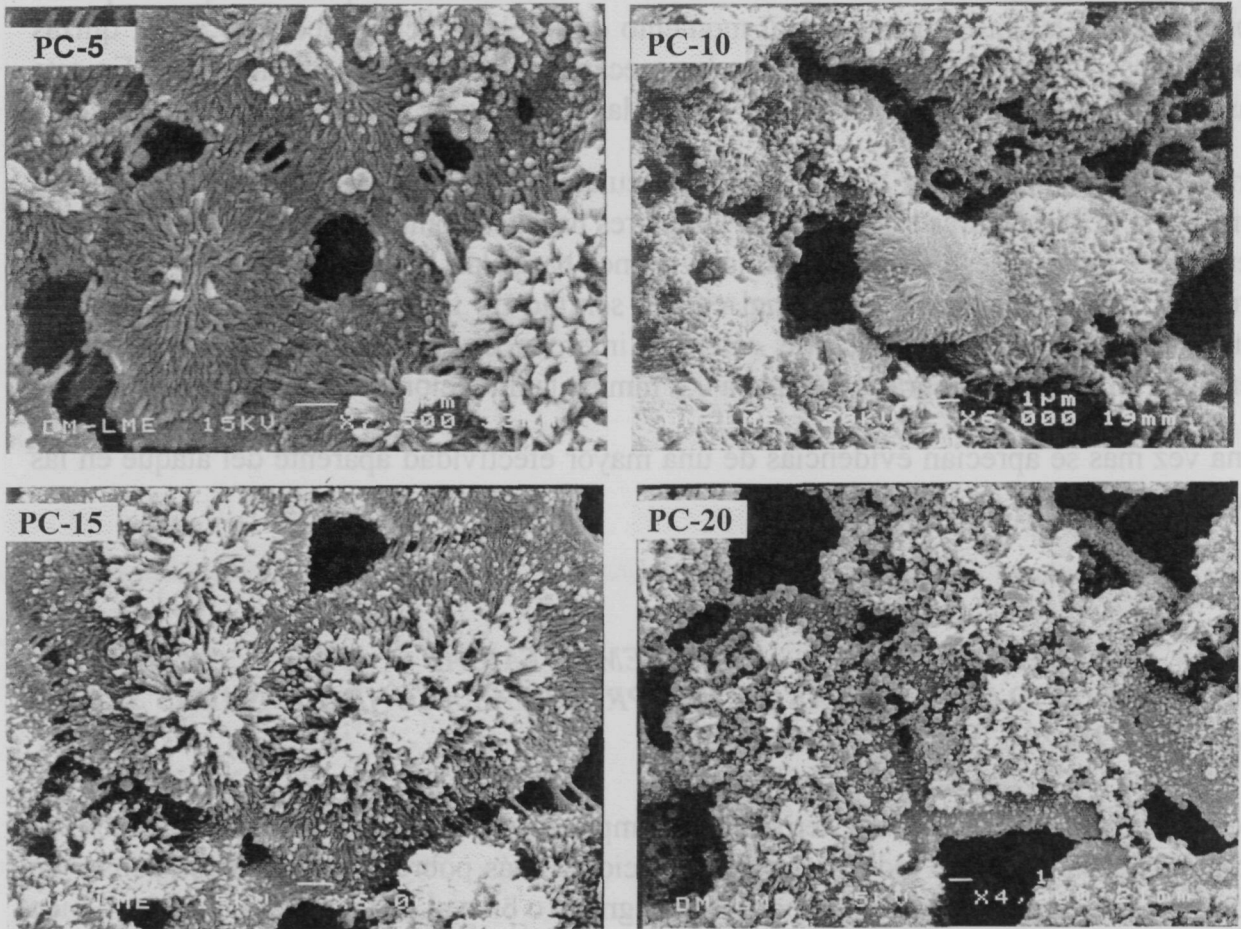


Figura 5.3.11.- Microfotografías SEM de las muestras preparadas según el método B.

que el PC muestra una alta susceptibilidad de cristalización en acetona, lo queda evidenciado al observar la textura característica cristalina (esferulítica).

Tomando en cuenta que la hidrólisis del PC es superficial y que el grado de efectividad de la misma depende de la sección atacada de la probeta, cabe pensar que existan dominios de SAN libre dispersos en el PC que no fueron totalmente “liberados”, para poder ser disueltos por la acetona. Estos dominios “atrapados” de SAN serán susceptibles de aglomeración por efecto de arrastre durante el transporte del material hasta el sitio de la cristalización, provocando la aparición de las estructuras tipo “ramillete” observadas.

Los intentos de observación por *Backscattering*, no ofrecieron información coherente, por lo que se optó por la modificación en la secuencia de tratamientos de la muestra propuesta en el método D.

En este caso (método D) la tinción con OsO_4 se llevó a cabo antes del ataque con acetona, con lo que el riesgo de rearreglos excesivos se ve disminuido. La figura 5.3.12 muestra una secuencias de microfotografías SEM y sus respectivas observaciones en *Backscattering*. Sólo se muestran las composiciones que presentaron un nivel óptimo de conductividad que permitiera la observación por ambos métodos, coincidiendo con aquellas composiciones pobres en ABS. Este hecho es de esperarse, el ataque con acetona es capaz de arrastrar fracciones de SAN disminuyendo la proporción de unidades (especies) conductoras.

En la secuencia se puede apreciar que la proporción de dominios menores a $0,1 \mu\text{m}$ disminuye notablemente y en las respectivas secuencias *Backscattering* sólo presentan actividad óptica (brillo) las de $0,4 \mu\text{m}$ junto con un pequeño número de partículas de alrededor de $0,2 \mu\text{m}$. Así mismo se observó que a medida que la proporción de ABS aumentaba, los dominios superiores a $1 \mu\text{m}$ están constituidos por aglomerados de partículas de $0,4 \mu\text{m}$

5.3.4.- DISCUSIÓN

Todas las observaciones realizadas nos permite suponer que gran parte de la población de partículas de aproximadamente $0,1 \mu\text{m}$ que se aprecian corresponden a fracciones de SAN libre dispersado en dominios esféricas. El hecho de que sean perfectamente discernibles en las composiciones minoritarias en ABS (PC-5 y PC-10) es intuitivamente lógico si se considera que en estas composiciones es donde el ABS está sometido a niveles de cizalla tales que promueven la dispersión y distribución del terpolimero.

Tomando en cuenta las observaciones morfológicas obtenidas tanto en el sentido paralelo como perpendicular del flujo a lo largo del ancho de las probetas, podríamos decir que el gradiente morfológico observado está caracterizado por la formación de estructuras elongadas en la dirección del flujo, cuya relación de aspecto depende de la composición del sistema y de la distancia desde la pared del molde.

Rumscheidt y Mason [142], basándose en el modelo de deformabilidad de gotas en una dispersión, establecieron que para una relación entre viscosidades aparentes de las fases entre 0,7 y 3,7 la morfología que se genera con mayor probabilidad es de filamentos con una relación de aspecto elevada.

Suponiendo que el comportamiento pseudoplástico del ABS empleado está determinado por la fracción de SAN libre, lo cual sería lógico si se considera la baja proporción de Butadieno que presenta y considerando las ecuaciones reológicas obtenidas, al extrapolar la tendencia observada en la relación de viscosidades (figura 5.2.3), podríamos decir que nuestro sistema cumple ampliamente con el requisito planteado para la obtención de una estructura altamente orientada.

Es de esperarse que estos filamentos de SAN se encuentren conectados a las partículas de Butadieno como consecuencia de posibles interacciones con las fracciones de SAN injertado que conforman la carcasa de la estructura, formándose una estructura similar a un collar de perlas, de ahí que se les denomine “*Bead-string*”.

Este tipo de estructuras pueden ser originada a partir de un dominio compuesto por más de una partícula de butadieno o por varios dominios que se hallan aglomerado durante el flujo, por lo que la posibilidad de que se presente una morfología co-continua en la dirección del flujo son factibles.

Debido al carácter viscoelástico de los materiales constituyentes y las condiciones de equilibrio termodinámico metaestable que presentan las mezclas, una vez que cesa el flujo, las estructuras interconectadas pueden sufrir modificaciones substanciales debido a la relajación de las conformaciones adoptadas por las moléculas durante la aplicación del campo tensional.

Una de las posibilidades es la transformación de los filamentos a una estructura esférica. Sin embargo, hay que considerar que los líquidos altamente viscosos, presentan una relajación mucho más lenta que los fluidos menos viscosos, pudiéndose presentar una ruptura en diferentes secciones del filamento siguiendo el mecanismo de inestabilidad de *Rayleigh* [143], cuando la relación de aspecto es elevada [23]. Evidencias de esta posibilidad se presenta en la figura 5.3.13.

Otra posibilidad, aunque minoritario en nuestros sistemas, es el mecanismo de ruptura por efecto de fuerzas capilares asociadas con las variaciones de curvatura a lo largo de la superficie y que se ha denominado “*End-pinching*”. Debido a la diferencia de curvatura justo donde se presenta la unión entre el filamento de SAN y la partícula de caucho, este mecanismo puede causar la separación de los filamentos de SAN de la partícula de caucho durante la relajación en un proceso distinto a la ruptura múltiple del filamento [23]. La figura 5.3.14 muestra una evidencia de esta posibilidad.

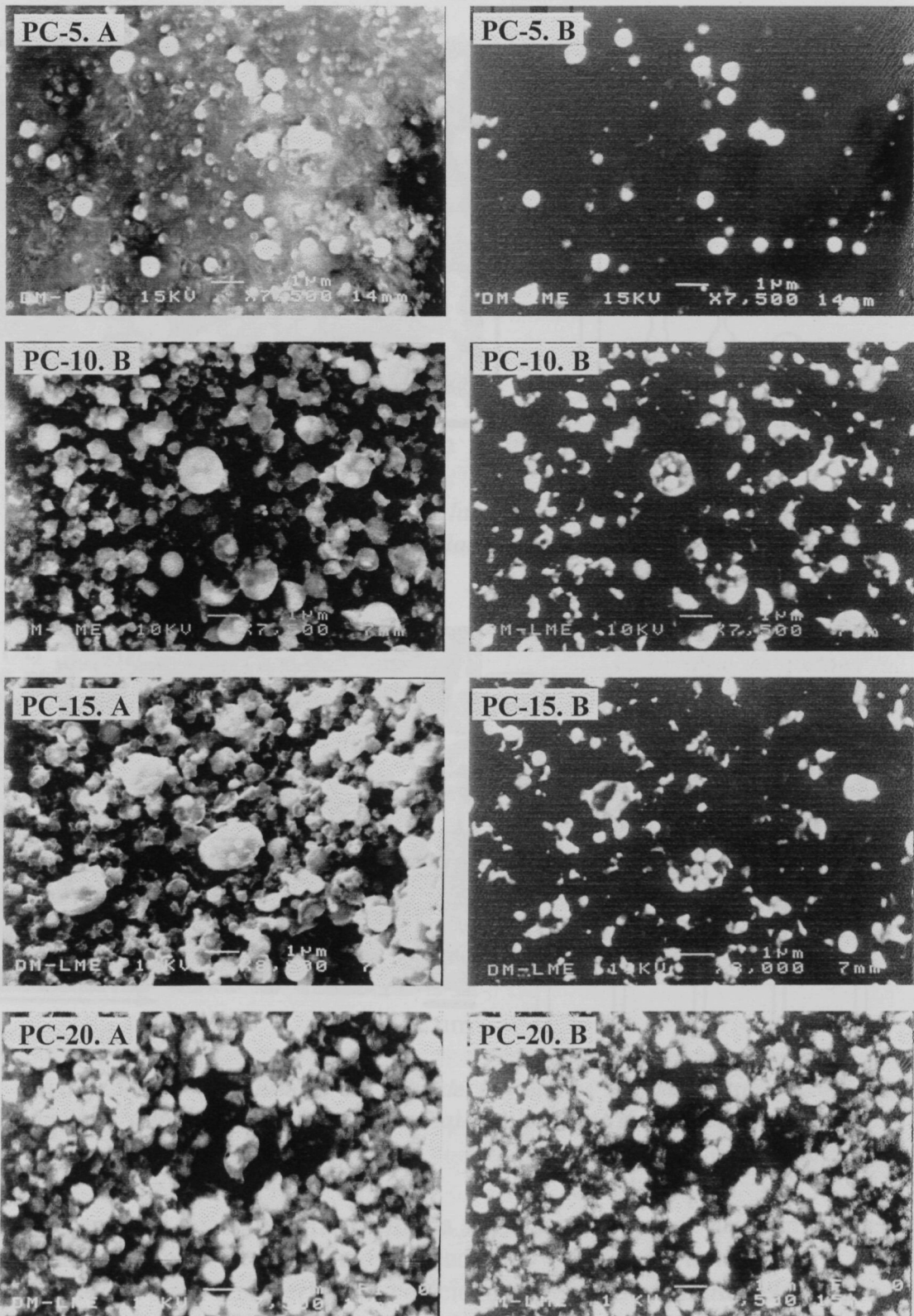


Figura 5.3.12.- Microfotografías SEM (A) y sus respectivas visiones en BACKSCATTERING (B) de las composiciones de mezcla señaladas. La barra de escala equivale a 1 µm.

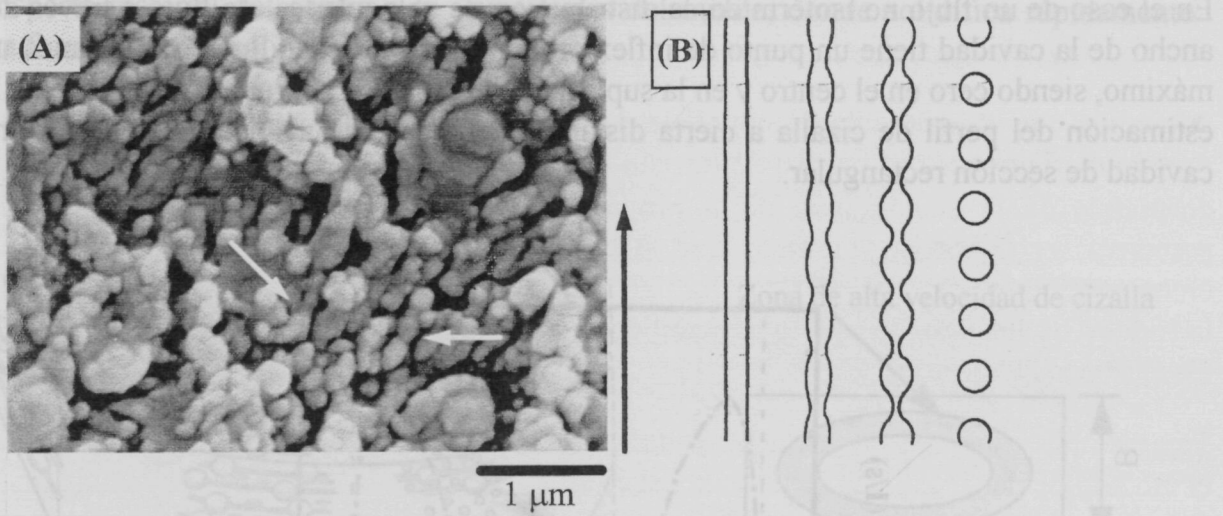


Figura 5.3.13.- (A) Detalle de una de las etapas de la ruptura por inestabilidad de menisco (señalados por las flechas blancas). (B) Esquema del proceso seguido.

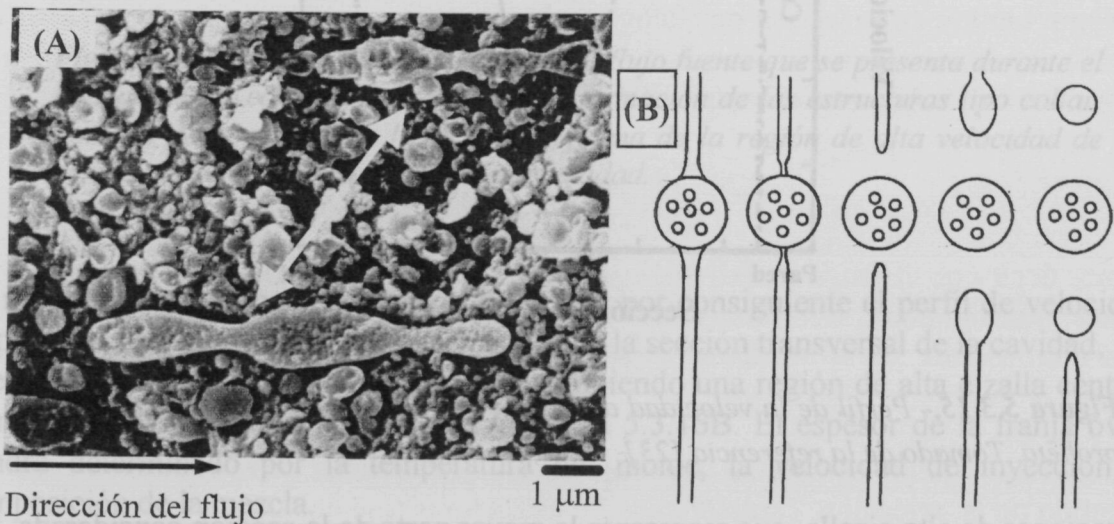


Figura 5.3.14.- (A) Detalle de una de las etapas del mecanismo de "End-pinching" (señalado por la flecha blanca). (B) Esquema del proceso.

Ambos mecanismos pueden operar de forma simultánea dentro de un mismo sistema, y el grado de manifestación de los efectos de cada uno de ellos en la morfología final de la pieza dependerá tanto del perfil de velocidades generado durante el llenado de las cavidades como del tiempo que tarde en solidificar el sistema (Temperatura del molde).

En el caso de un flujo no isotérmico, la distribución de velocidades de flujo a través del ancho de la cavidad tiene un punto de inflexión donde la velocidad de cizalla alcanza un máximo, siendo cero en el centro y en la superficie del molde. La figura 5.3.15 presenta la estimación del perfil de cizalla a cierta distancia del frente de avance del flujo en una cavidad de sección rectangular.

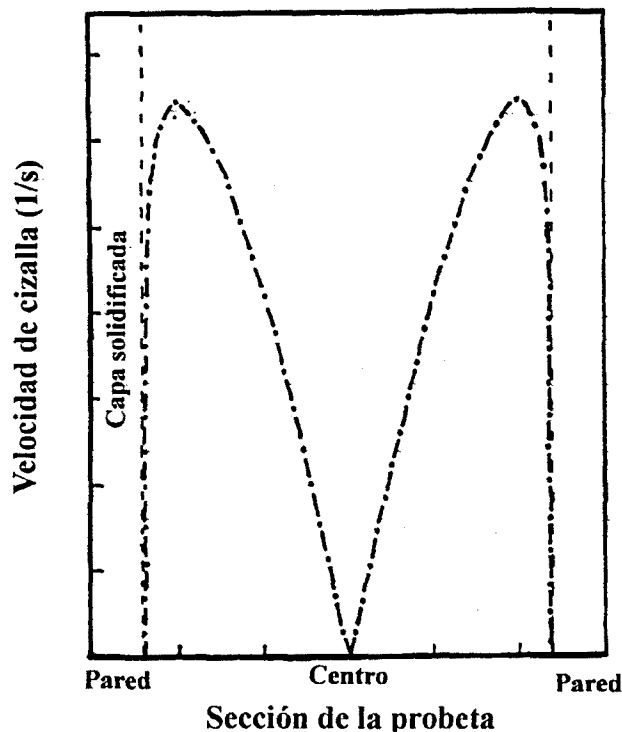


Figura 5.3.15.- Perfil de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) a lo largo de la sección de probeta. Tomado de la referencia [23].

En las regiones de alta cizalla, que representa la mayor parte de la sección considerada, la estructura collar tiene altas probabilidades de ser restituida durante el llenado de la cavidad debido al campo elongacional generado, mientras que en la sección central de baja velocidad de cizalla, se esperaría la ruptura de los filamentos, es decir, una mayor proporción de dominios esféricos.

No obstante, hay que considerar que durante el llenado esta sección central es la que presenta la mayor velocidad, por lo que se constituye como la región que ofrece material al frente de flujo, generándose el patrón de flujo conocido como “fuente” (figura 5.3.16A). En este patrón de flujo se presenta un campo elongacional importante que

transporta material del centro a la superficies del molde, donde solidifica rápidamente para formar la capa solidificada o “skin layer”.

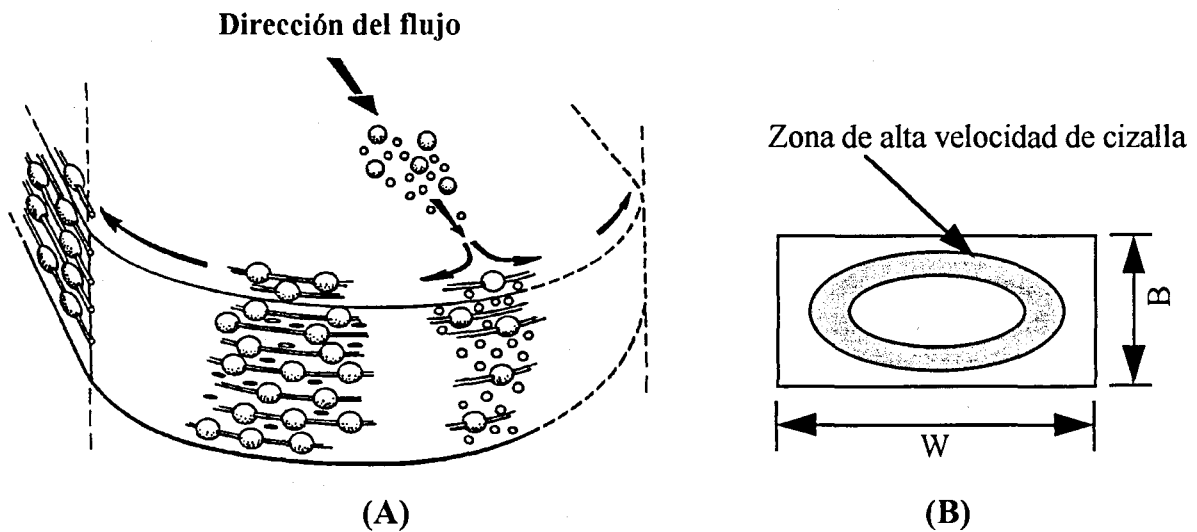


Figura 5.3.17.-(A) Esquema del patrón de flujo fuente que se presenta durante el llenado de las cavidades de un molde y formación de las estructuras tipo collar. Tomado de la referencia [23]. (B) Esquema de la región de alta velocidad de cizalla en la sección transversal de la cavidad.

Es importante acotar que este patrón de flujo y por consiguiente el perfil de velocidades, se presenta por igual en las dos dimensiones de la sección transversal de la cavidad, por lo que el patrón de flujo puede ser variable, definiendo una región de alta cizalla central en forma oval tal y como se muestra en la figura 5.3.16B. El espesor de la franja ovalada vendrá determinado por la temperatura del molde, la velocidad de inyección y la composición de la mezcla.

De todas las observaciones microscópicas y considerando los mecanismos de formación y evolución morfológica, se deduce que el gradiente está constituido por una región central totalmente dispersa y discreta y una región exterior, superficial constituida por las estructuras tipo collar, y que en la zona intermedia la morfología final vendrá determinada por la competencia entre ruptura de los filamentos y velocidad de enfriamiento.

Según lo descrito en cada una de las composiciones, podemos decir que la evolución de la estructura generada durante el flujo es función de la composición. De ahí que por ejemplo, en el caso de la composición más pobre en ABS (PC-5), la característica principal es la homogeneidad en todas las vistas, ya que el mecanismo de ruptura y

formación de dominios esféricos se vería favorecido por la menor cantidad de fases susceptible a elongación, además del mayor efecto cizallante relativo que sufre esta fase.

A medida que el contenido de copolímero incrementa, parece ser que el mecanismo de ruptura de filamentos va perdiendo terreno frente a la velocidad de enfriamiento según se desprende de la disminución de la proporción de dominios de $0,2 \mu\text{m}$. Este hecho pareciera ser lógico si pensamos que al haber mas cantidad de la fase susceptible a elongación las estructuras tardaran mas en alcanzar la relación de aspecto necesaria para la ruptura de los filamentos por inestabilidad capilar del filamento, como seria el caso de los sistemas PC-15 y PC-20.

También hay que considerar que a medida que la proporción de copolímero incrementa, el módulo de almacenamiento (G') incrementa, es decir que la capacidad de recuperación del sistema, una vez cesado el flujo, es mayor, por lo que las inestabilidades por capilaridad se ven disminuidas, incrementándose la probabilidad de aparición de la morfología elongada.

Todos estos mecanismos pueden operar de forma uniforme hasta que se llegue a la composición umbral de inversión morfológica, donde, más que formación de estructuras collar, las condiciones de procesamiento favorecen la aparición de una morfología totalmente estratificada como el caso de PC-40.

5.3.5.- RESUMEN

Podríamos decir que el rango de composiciones de mezclas estudiado presenta 3 tipos de gradientes morfológicos. Un primer tipo caracterizado por un sistema de dominios aislados y uniformes, sin orientación preferencial que corresponde a las composiciones minoritaria en copolímero (PC-5).

Un segundo tipo, donde se aprecia una distribución preferencial de estructuras fibrilares en el sentido de la inyección, característico de estructuras tipo collar, que presenta ciertas características co-continuas. Este caso correspondería a las composiciones entre un 10 y un 20 % en peso de ABS. En ésta la proporción de las estructuras dependerá de la composición del sistema.

Por ultimo una morfología totalmente estratificada y co-continua, lo que evidencia un proceso de inversión de fases para esta composición (PC-40). La figura 5.3.18, muestra un esquema de los tipos de gradiente morfológico encontrados.

Es importante acotar que la intensidad con que se presenta las evidencias de estas estructuras difieren en gran medida de las observaciones efectuadas por *Baer et al.* [24], quizás como consecuencia de la composición del copolímero empleado, 20 % de

butadieno por estos autores, contra un 7 % en el presente trabajo, ligeras modificaciones en la presión y temperatura de inyección así como de expulsión de la pieza del molde.

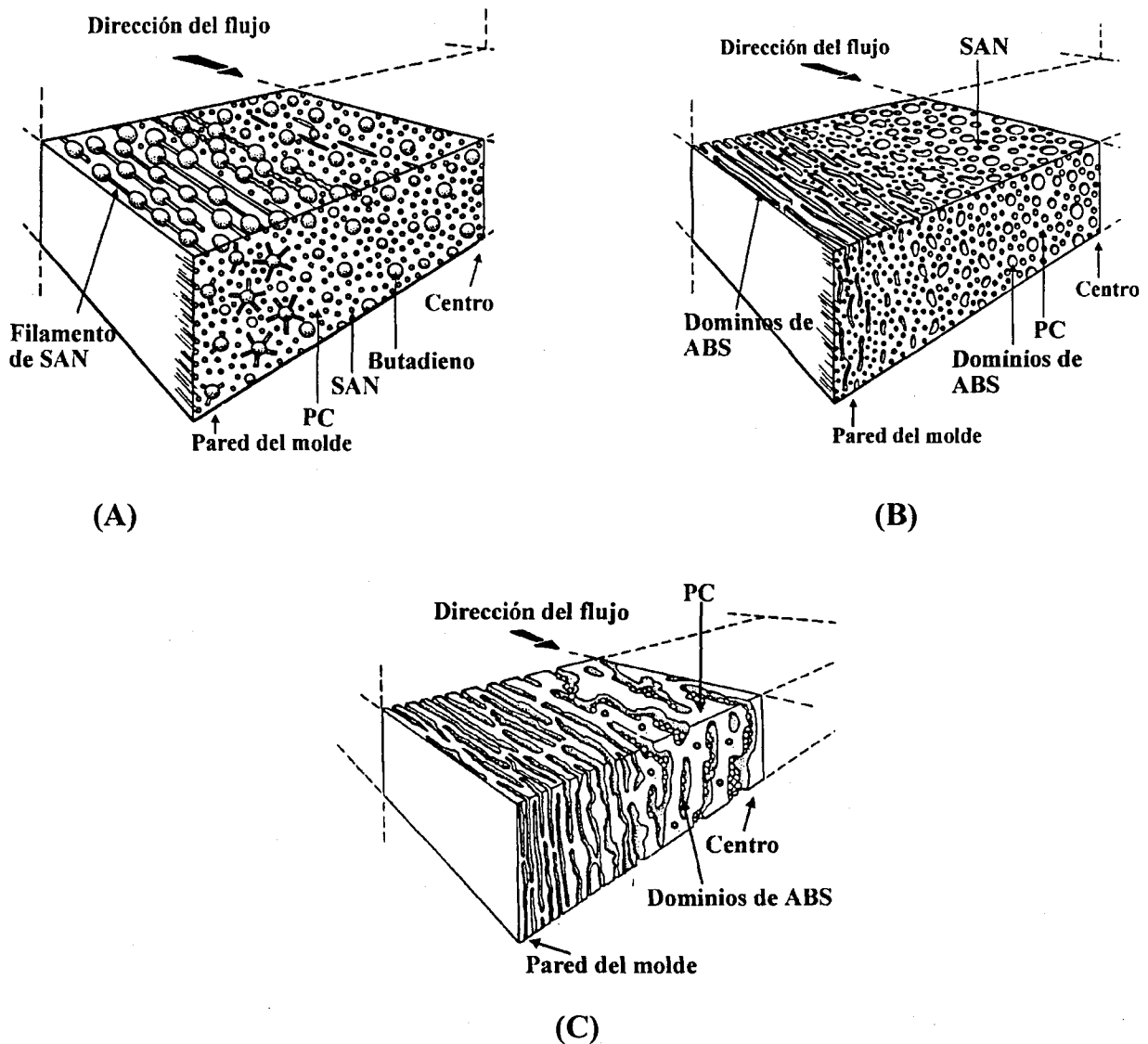


Figura 5.3.18.- Esquemas representativos de los tipos dominantes de gradientes morfológicos encontrados en los sistemas estudiados. (A) corresponde a los sistemas PC-10 y PC-15. (B) PC-20 y (C) PC-40. Tomado y modificado de la referencia [24].

5.4.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de ensayos mecánicos clásicos: a Tracción, Flexión en tres puntos y Compresión. Las discusiones se centrarán en la variación de los diferentes parámetros con la composición de mezcla principalmente. Las metodologías empleadas tanto a nivel operacional como de tratamiento de datos ha sido descrito en el capítulo 4 sección 4.5.

5.4.1.- COMPORTAMIENTO A TRACCIÓN

Como en la mayoría de los ensayos mecánicos, el objetivo principal es la obtención de un registro de la variación de la carga de reacción por unidad de área de sección transversal (Tensión aplicada), que la probeta ejerce frente a la sollicitación que se imponga, en este caso la separación de dos mordazas a una velocidad constante, en función de la deformación que se origine en la probeta.

La primera zona de la curva corresponde al rango elástico del material, siendo la tensión directamente proporcional a la deformación impuesta. La pendiente de esta zona se define como el módulo elástico o de Young (E) del material y nos da una idea de la rigidez del sistema.

Una vez excedido el límite elástico, el material inicia su deformación plástica, donde la tensión deja de ser directamente proporcional a la deformación. En la mayoría de los materiales termoplásticos dúctiles, como es nuestro caso, el valor de tensión alcanza un máximo, denominado límite de cedencia, que en el caso del PC y el ABS es empleado para caracterizar sus respectivas resistencia a tracción.

A continuación el material sufre una estricción como consecuencia de la compensación de la deformación longitudinal, registrándose una disminución en la tensión ingenieril. Este cuello en la mayoría de los casos, se propaga a lo largo de la longitud remanente de la probeta a un nivel de carga constante, dependiendo de la temperatura y velocidad de deformación impuestas.

Finalmente, por lo general, se registra un nuevo aumento de la tensión ingenieril, como consecuencia de un alargamiento extensivo de la zona de proceso.

En el caso del ABS, la aparición de la cedencia y de la formación de cuello y su posterior propagación viene determinado por la composición que éste presente. En nuestro caso, antes de alcanzar su tensión máxima, sobreviene un emblanquecimiento de la zona de

proceso, una estricción y ruptura casi inmediata de la sección, por lo que hablamos de un material con formación de *cuello con baja estabilidad*.

Para el caso de las mezclas la estricción y su propagación se realizan en forma inclinada con respecto al eje de la tensión aplicada, observándose, además, cierto emblanquecimiento de la zona deformada.

La figura 5.4.1 muestra un grupo de curvas tensión-deformación ingenieril, obtenidas en nuestro sistema de mezcla. Se puede observar, en forma general, una disminución tanto de la resistencia a tracción o límite de cedencia como del % de elongación máximo, lo que revertiría en una aparente disminución de la tenacidad (área bajo la curva) por lo menos en este tipo de sollicitación mecánica, a medida que la proporción de ABS aumenta.

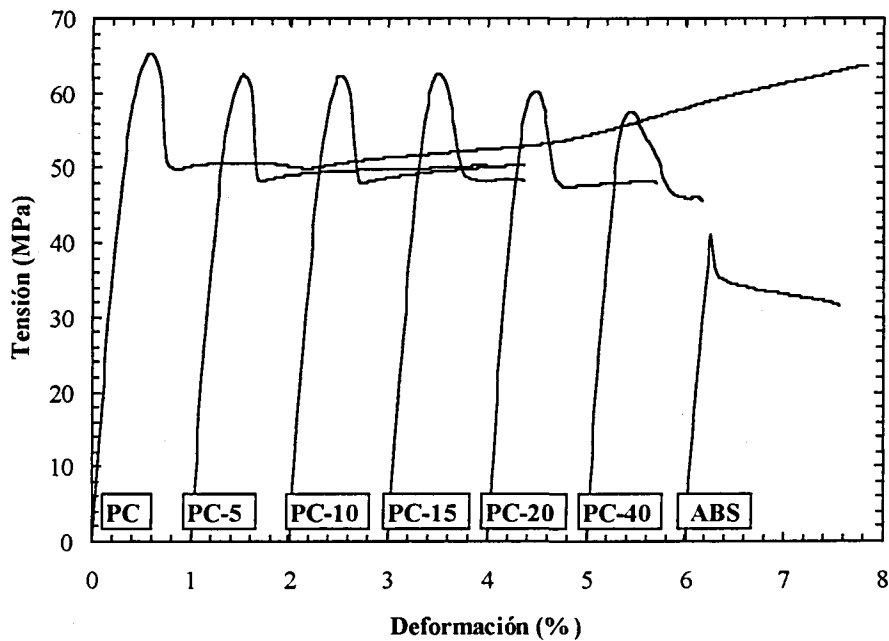


Figura 5.4.1.- Curvas tensión-deformación ingenieriles de las diferentes composiciones de mezclas. Velocidad de separación de mordazas: 100 mm/min.

Con la finalidad de presentar un análisis exhaustivo y coherente, se ha estructurado esta sección en diferentes apartados de acuerdo con los parámetros determinados a partir de estos ensayos.

5.4.1.1.- MÓDULO DE ELASTICIDAD

La Tabla 5.4.1 presenta los valores del módulo elástico obtenido para las diferentes composiciones de mezcla a diferentes velocidades de deformación.

Tabla 5.4.1.- Valores de Módulo de Elasticidad (E) a diferentes velocidades de separación de mordazas.

Sistema	Módulo de Elasticidad, E (GPa)				
	1 (mm/min)	10 (mm/min)	50 (mm/min)	100 (mm/min)	500 (mm/min)
PC	1,99 ± 0,03	2,10 ± 0,05	2,21 ± 0,04	2,25 ± 0,04	2,37 ± 0,06
PC-5	1,98 ± 0,05	2,13 ± 0,06	2,25 ± 0,08	2,29 ± 0,04	2,38 ± 0,01
PC-10	2,01 ± 0,01	2,12 ± 0,06	2,26 ± 0,03	2,29 ± 0,07	2,38 ± 0,04
PC-15	2,03 ± 0,06	2,13 ± 0,09	2,25 ± 0,04	2,30 ± 0,07	2,38 ± 0,05
PC-20	2,01 ± 0,05	2,18 ± 0,02	2,25 ± 0,03	2,30 ± 0,04	2,41 ± 0,03
PC-40	2,02 ± 0,06	2,16 ± 0,05	2,26 ± 0,05	2,32 ± 0,04	2,42 ± 0,04
ABS	2,03 ± 0,05	2,19 ± 0,03	2,32 ± 0,06	2,38 ± 0,03	2,51 ± 0,05

El hecho de añadir una segunda fase de rigidez similar hace suponer que las variaciones de este parámetro no sean muy marcadas. Sin embargo se puede apreciar cierta tendencia a un aumento con el contenido de la segunda fase (figura 5.4.2), pudiendo ser descrito por los modelos más sencillos empleados en la predicción del Módulo de Young en sistemas reforzados: Isodeformación e Isotensión (ecuaciones 5.4.1 y 5.4.2, respectivamente) que al existir una buena adherencia entre las fases convergen a un mismo valor [63]:

$$\text{Isodeformación: } E_m = E_1(1 - v_2) + E_2v_2 \quad (5.4.1)$$

$$\text{Isotensión: } E_m = \frac{E_2E_1}{E_2(1 - v_2) + E_1v_2} \quad (5.4.2)$$

donde v es la fracción volumétrica y los subíndices m , 1 y 2 representan la mezcla, fase 1 (mayoritaria) y fase 2 (minoritaria), respectivamente.

Como se puede observar en la figura 5.4.3, la rigidez del sistema tiende a aumentar de forma logarítmica con la velocidad de deformación impuesta, manteniendo una sensibilidad similar, para el rango de composiciones estudiados, al del componente mayoritario (PC). Si bien en la figura sólo se presentan las tendencias para dos de las

composiciones de mezclas estudiadas por razones de solapamiento de valores, el comportamiento fue igual para todas los demás sistemas.

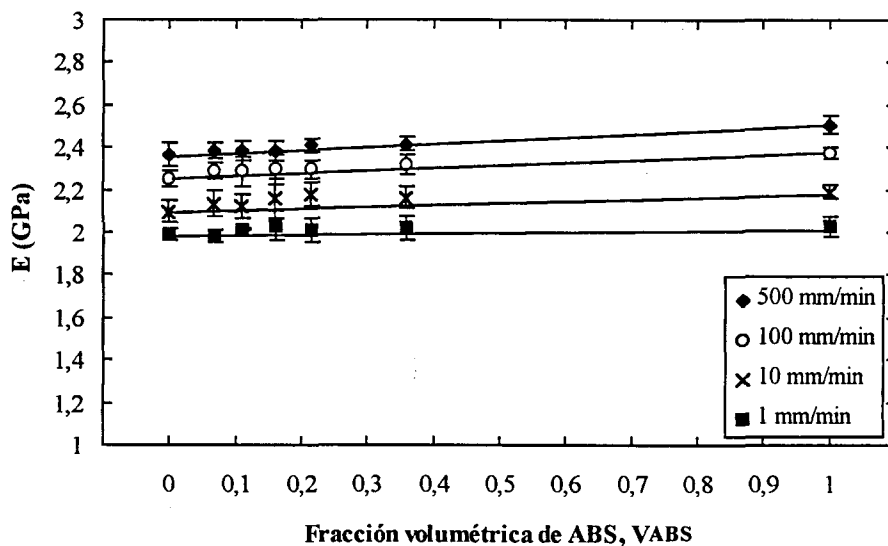


Figura 5.4.2.- Variación del Módulo elástico (E) con la composición de mezcla para las distintas velocidades de separación de mordazas estudiadas.

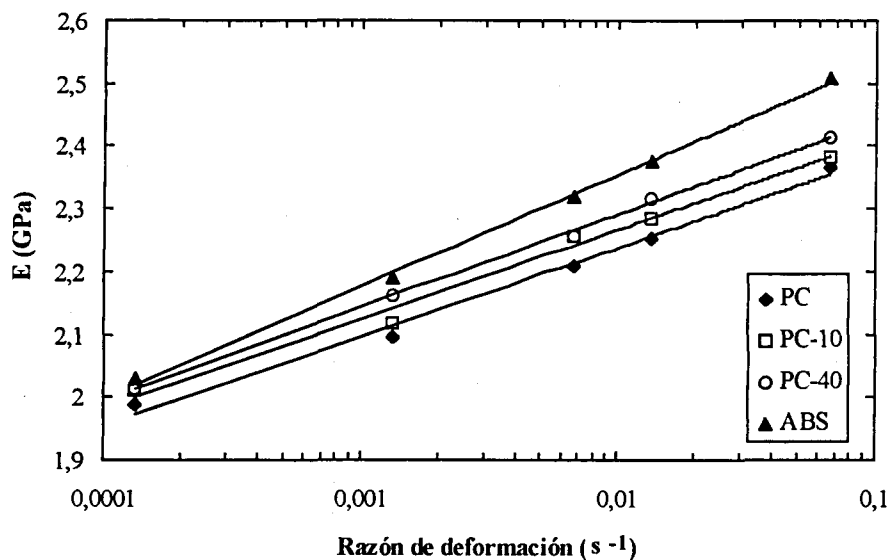


Figura 5.4.3.- Variación del Módulo elástico con la razón de deformación.

5.4.1.1.- TENSION A LA CEDENCIA

Según la norma ASTM D638 [100], la resistencia a tracción de un material viene determinada por la máxima tensión que se registra, que en nuestros sistemas coincide con la *Tensión al límite de cedencia* (σ_y). La Tabla 5.4.2 recoge los valores obtenidos de éste parámetro en función de la composición del sistema a diferentes velocidades de sollicitación.

Tabla 5.4.2.- Tensión a la cedencia (σ_y) a las diferentes velocidades de sollicitación empleadas.

Sistema	Tensión a la cedencia, σ_y (MPa)				
	1 (mm/min)	10 (mm/min)	50 (mm/min)	100 (mm/min)	500 (mm/min)
PC	57,5 ± 0,3	59,9 ± 0,1	61,8 ± 0,4	62,3 ± 0,3	64,4 ± 0,2
PC-5	55,6 ± 0,1	58,2 ± 0,2	60,2 ± 0,2	60,9 ± 0,2	63,1 ± 0,1
PC-10	55,2 ± 0,2	57,6 ± 0,2	59,6 ± 0,2	60,3 ± 0,1	62,4 ± 0,4
PC-15	54,9 ± 0,1	57,3 ± 0,3	59,1 ± 0,1	60,5 ± 0,2	63,1 ± 0,1
PC-20	52,4 ± 0,2	54,7 ± 0,1	57,0 ± 0,1	58,0 ± 0,2	60,4 ± 0,2
PC-40	49,6 ± 0,1	52,3 ± 0,3	54,2 ± 0,3	55,3 ± 0,1	58,2 ± 0,4
ABS	34,2 ± 0,1	36,5 ± 0,3	38,8 ± 0,5	39,5 ± 0,2	41,8 ± 0,2

Es apreciable la disminución de la tensión a la cedencia con el contenido de ABS, lo cual pone de manifiesto algún tipo de coordinación de mecanismos de deformación que intensifique el carácter dúctil del sistema.

La adhesión interfacial y su dependencia con la composición de mezcla puede ser estudiado mediante diversos ensayos que si bien permiten cuantificar la adhesión, no indican si esta es suficiente para la transferencia óptima de tensiones entre las fases durante los proceso involucrados en la deformación plástica extensiva (cedencia y estiramiento) [22].

Una forma indirecta de estimar el grado de transferencia de tensiones entre las fases es mediante el ajuste de una propiedad mecánica característica, en este caso σ_y , a modelos semiempíricos basados en diferentes consideraciones que inmiscuyan la adhesión interfacial.

El más sencillo sería la *Ley básica aditiva de mezclas* [117] donde se considera, asumiendo una transferencia óptima de tensiones y que ambas fases están sometidas a las mismas condiciones de deformación que la respuesta del sistema vendrá determinada por la proporción volumétrica de cada fase, según la expresión siguiente:

$$\sigma_{ym} = \sigma_{y1}(1 - v_2) + \sigma_{y2}v_2 \quad (5.4.2)$$

La figura 5.4.3, muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo. Aparentemente la aplicación es válida para bajos contenidos de ABS, presentándose ciertas desviaciones a partir de un 15 % en peso de terpolímero que se van acentuando a medida que la velocidad de sollicitación incrementa.

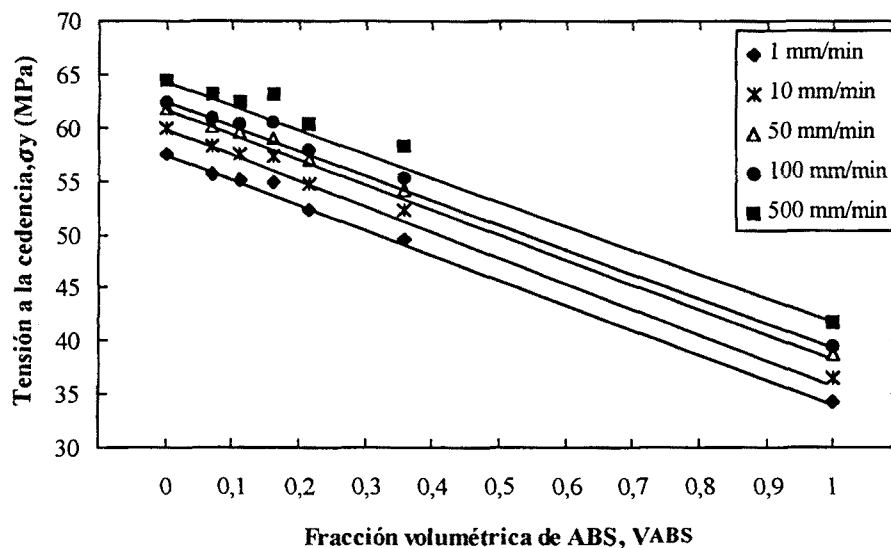


Figura 5.4.4.- Variación de la tensión a la cedencia con el contenido de ABS a diferentes velocidades de sollicitación. Las líneas sólidas representan el modelo la ley aditiva de mezcla.

Una aspecto que hay que considerar es la modificación en la composición y características geométricas de la interfase a medida que se añade mayor proporción de segunda fase. Estas modificaciones traen como consecuencia variaciones importantes en las características mecánicas de la interfase, repercutiendo en la efectividad de transmisión de tensiones entre las fases constituyentes del sistema.

El hecho de añadir un segundo componente hace que la sección transversal de la matriz que soporta el esfuerzo disminuya, por lo que el papel de una adhesión interfacial óptima cobra importancia. *Pukánszky, Turcsányi y Tüdös* [144] han propuesto un modelo en el que consideran, de forma cuantitativa, el efecto de la interacción interfacial entre las

partículas de la segunda fase y la matriz y su dependencia con la proporción de segunda fase (v_2) :

$$\sigma_{ym} = \sigma_{y1} \left(\frac{1 - v_2}{1 + 2,5v_2} \right) \exp(\beta v_2) \quad (5.4.3)$$

donde β es un parámetro relacionado con la capacidad relativa de los componentes de transmitir la fuerza, y que se ha demostrado que varía con el tamaño y resistencia de la interfase según la siguiente expresión [61]:

$$\beta = (1 + A_2 \rho_2 i) \text{Ln} \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{ym}} \right) \quad (5.4.4)$$

siendo A_2 y ρ_2 el área superficial específica y la densidad de la segunda fase, i y σ_i el espesor y la resistencia de la interfase. Es importante acotar que la proposición inicial del modelo fue para sistemas cargados con partículas rígidas, sin embargo Kolarik y Lednicky [22] lo han empleado satisfactoriamente en sistemas PC/SAN para la descripción del comportamiento a la cedencia de estos sistemas.

La representación gráfica de $\text{Ln} [\sigma_{ym}(1+2,5v_2)/\sigma_{y1}(1-v_2)]$ frente a v_2 conduce a una recta cuya pendiente es el valor β . La figura 5.4.5 muestra el ajuste de los datos experimentales para dos de las velocidades de sollicitación aplicadas. Como puede observarse el modelo se ajusta perfectamente hasta un 15 % en peso de ABS en el sistema, a partir de donde se presenta una disminución de la pendiente.

Esta desviación estaría poniendo de manifiesto variaciones importantes en las características de la interfase, siendo quizás el más representativo una disminución del área superficial específica de la segunda fase como consecuencia de un aumento en el tamaño de la fase y del mayor gradiente de morfológico que se presenta en estas composiciones.

En la Tabla 5.4.3 se recogen los valores del factor β para todo el rango de velocidades estudiadas. Se puede apreciar un aumento del factor con la velocidad de deformación, quizás como consecuencia del aumento de la resistencia de la interfase debido a su naturaleza viscoelástica.

Con la finalidad de facilitar la interpretación del fenómeno de cedencia observado, se ha aplicado el modelo de Eyring, que intenta describir el fenómeno de cedencia como un proceso activado tanto por la temperatura como por la velocidad de deformación.

Tabla 5.4.3.- Factor de adhesión interfacial determinado a partir del modelo propuesto por Pukánszky, Turcsányi y Tüdos [144] según las ecuaciones 5.4.3 y 5.4.4.

Velocidad de separación de mordazas (mm/min)	β
1	2,8964
10	2,9156
50	2,9261
100	2,9987
500	2,9991

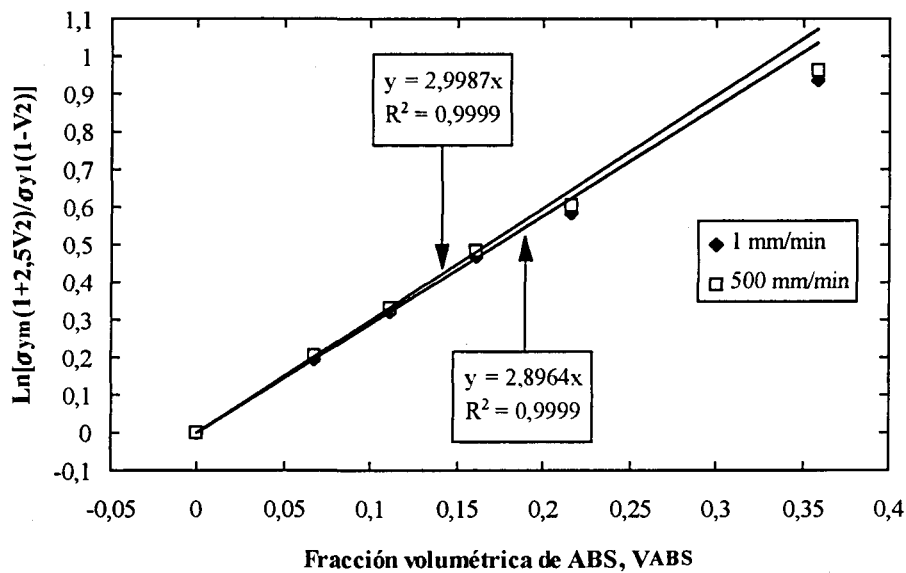


Figura 5.4.5.- Aplicación del modelo de Pukánszky et al. [141] al sistema estudiado.

La figura 5.4.6 muestra la aplicación gráfica del modelo y la Tabla 5.4.4 recoge los valores del ajuste a temperatura ambiente, empleando la tensión verdadera de cedencia (σ_{y-v}) a partir de la Tensión a la cedencia ingenieril (σ_{y-i}) -determinada directamente de las curvas tensión-deformación ingenieril- según la expresión:

$$\sigma_{y-v} = \sigma_{y-i} \left(1 + \frac{\epsilon_y}{100} \right) \quad (5.4.5)$$

y la razón de extensión al momento de la cedencia ($\dot{\epsilon}_y$):

$$\dot{\epsilon}_y = \frac{\epsilon_y}{100 * \Delta L_y} * v \quad (5.4.6)$$

donde ϵ_y representa la deformación al momento de la cedencia expresada en forma porcentual, v la velocidad de separación de mordazas empleada y ΔL_y la diferencia entre la longitud inicial de referencia L_0 y la longitud al momento de la cedencia L_y de separación entre las mordazas. Estos valores fueron determinados a partir de ensayos sin extensómetro y se encuentran reportados en la Tabla 5.4.5.

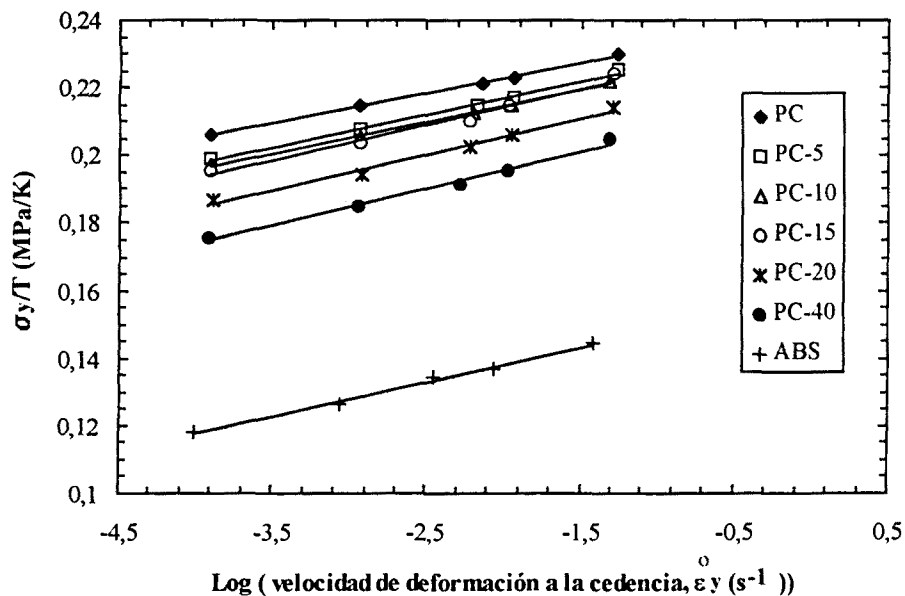


Figura 5.4.6.- Determinación gráfica de los parámetros de ajuste al modelo de Eyring.

Tabla 5.4.4.- Valores del ajuste de los datos experimentales al modelo de Eyring, determinados a 23 °C.

Sistema	Pendiente (x 10 ³)	Intercepto	Coefficiente de regresión (r ²)	Volumen de activación, v* (nm ³)
PC	9,0	0,2410	0,9999	7,07
PC-5	9,3	0,2352	0,9998	6,84
PC-10	9,4	0,2332	0,9989	6,77
PC-15	9,4	0,2357	0,9902	6,77
PC-20	9,9	0,2245	0,9911	6,42
PC-40	10	0,2145	0,9985	6,36
ABS	10,1	0,1584	0,9937	6,30

Tabla 5.4.5.- Porcentaje de alargamiento a la cedencia (ϵ_y) y elongación (ΔL), a diferentes velocidades de deformación a temperatura ambiente.

Sistema	Alargamiento en el límite de cedencia, ϵ_y (%)				
	1 mm/min [ΔL (mm)]	10 mm/min [ΔL (mm)]	50 mm/min [ΔL (mm)]	100 mm/min [ΔL (mm)]	500 mm/min [ΔL (mm)]
PC	5,5 ± 0,1 [7,3 ± 0,1]	5,4 ± 0,1 [7,7 ± 0,2]	5,3 ± 0,3 [7,6 ± 0,2]	5,3 ± 0,2 [7,6 ± 0,4]	5,2 ± 0,1 [8,0 ± 0,1]
PC-5	5,3 ± 0,1 [7,3 ± 0,2]	5,1 ± 0,1 [7,3 ± 0,2]	5,0 ± 0,3 [7,3 ± 0,2]	5,0 ± 0,2 [7,3 ± 0,3]	5,0 ± 0,3 [7,6 ± 0,1]
PC-10	5,1 ± 0,3 [6,8 ± 0,1]	4,9 ± 0,3 [6,9 ± 0,2]	4,8 ± 0,3 [7,0 ± 0,2]	4,7 ± 0,2 [7,1 ± 0,2]	4,5 ± 0,4 [7,6 ± 0,4]
PC-15	4,8 ± 0,2 [6,4 ± 0,2]	4,7 ± 0,2 [6,6 ± 0,1]	4,5 ± 0,2 [6,7 ± 0,1]	4,4 ± 0,2 [6,7 ± 0,2]	4,4 ± 0,2 [7,1 ± 0,1]
PC-20	4,8 ± 0,2 [6,1 ± 0,3]	4,6 ± 0,3 [6,4 ± 0,2]	4,6 ± 0,2 [6,3 ± 0,2]	4,4 ± 0,1 [6,5 ± 0,1]	4,3 ± 0,2 [6,9 ± 0,2]
PC-40	4,2 ± 0,2 [5,7 ± 0,3]	4,0 ± 0,3 [5,9 ± 0,1]	3,9 ± 0,2 [6,0 ± 0,2]	3,9 ± 0,1 [6,0 ± 0,1]	3,6 ± 0,2 [6,2 ± 0,2]
ABS	1,80 ± 0,02 [3,1 ± 0,1]	1,8 ± 0,2 [3,3 ± 0,1]	1,8 ± 0,3 [3,4 ± 0,1]	1,8 ± 0,2 [3,5 ± 0,1]	1,8 ± 0,1 [3,9 ± 0,1]

Todas las composiciones se ajustan al modelo propuesto dado el buen coeficiente de regresión que presentan las curvas. El volumen de activación (v^*) disminuye a medida que el contenido de ABS aumenta, es decir, el número de segmentos de cadena umbral para que se inicie el proceso de cedencia disminuye con el contenido de segunda fase, lo que podría ser consecuencia de la existencia de una interfase menos rígida.

Con respecto a otros parámetros evaluados en esta región se tiene que el porcentaje de deformación en límite de cedencia (ϵ_y) presenta una disminución a medida que el contenido de ABS incrementa, es decir el rango elástico del sistema se reduce aumentando la deformabilidad para un mismo nivel de carga (Tabla 5.4.5 y figura 5.4.7(A)).

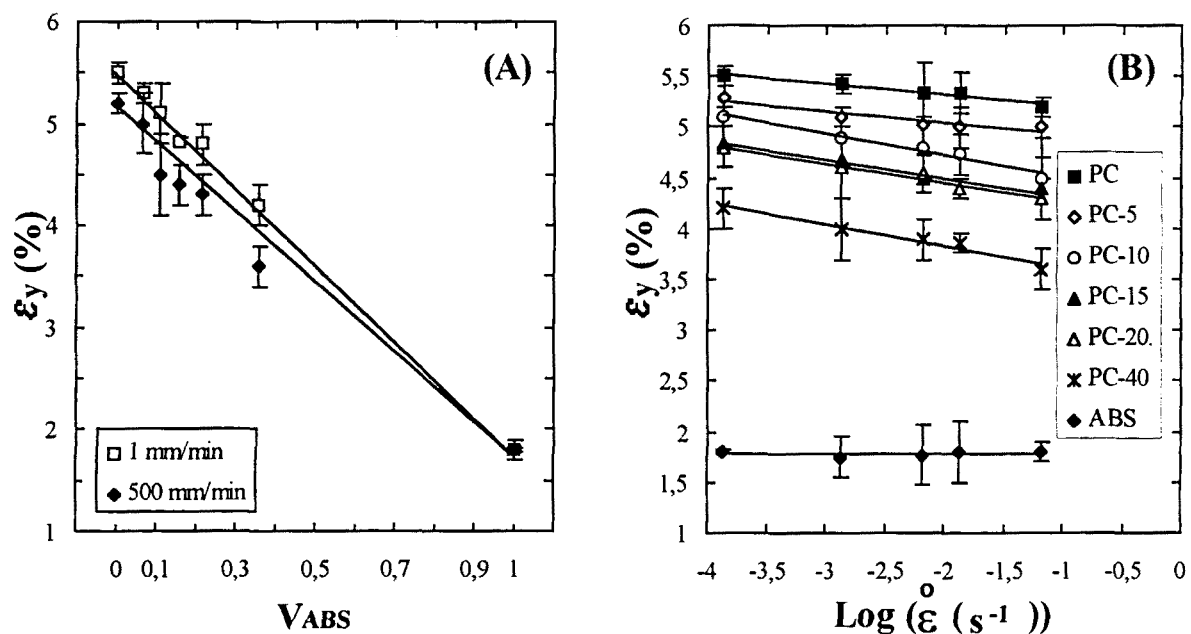


Figura 5.4.7.- Variación del porcentaje de elongación a la cedencia (ϵ_y) con (A) la composición de la mezcla (V_{ABS}) y (B) la velocidad de deformación.

Dicha disminución pareciera seguir una ley aditiva de mezclas simple, sin embargo se va dispersando a medida que la velocidad de deformación aumenta, acentuándose una desviación negativa de la misma.

Si bien el ABS empleado presentó poca sensibilidad de este parámetro en función de la velocidad de sollicitación, las diferentes composiciones se asemejaron al comportamiento

obtenido para el PC, tal y como se presenta en la figura 5.4.7(B), es decir una disminución con la velocidad de deformación, atribuido a una mayor dificultad en el relajamiento molecular del material, consecuencia de su naturaleza viscoelástica.

En cuanto al consumo energético al momento de la cedencia (U_y), los valores obtenidos para las diferentes velocidades de sollicitación se presentan en la Tabla 5.4.6 y representados en función de la composición y la velocidad de deformación en las figuras 5.4.8 (A) y (B), respectivamente.

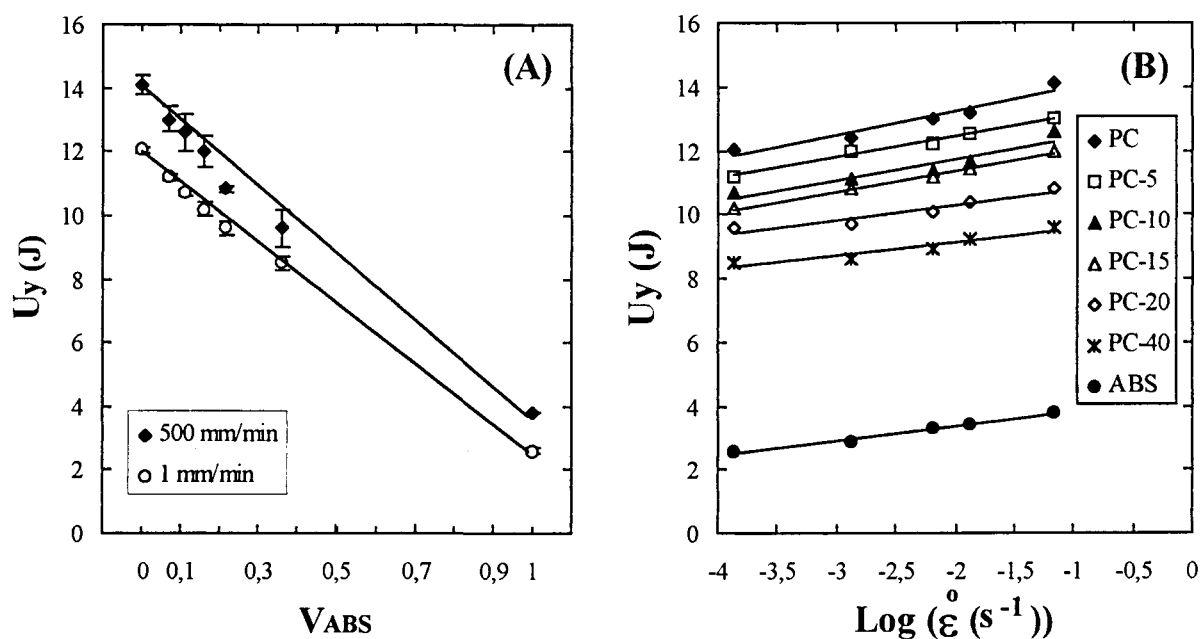


Figura 5.4.8.- Variación del consumo energética a la cedencia (U_y) con: (A) la fracción volumétrica de ABS (V_{ABS}) y (B) la velocidad de deformación.

En general se aprecia una disminución con el contenido de segunda fase, presentando un desviación negativa ligera de la ley aditiva de mezclas, situación que se acentúa a medida que la velocidad de deformación aumenta, sobre todo para las composiciones con mayor contenido de ABS. Pareciera ser que la dispersión en el gradiente morfológico muestran su efecto a medida que las velocidades de sollicitación se incrementan.

Igualmente se puede observar un aumento en este parámetro a medida que la velocidad de sollicitación incrementa, consecuencia del aumento en la tensión a la cedencia. El grado de sensibilidad frente a este parámetro pareciera cambiar a partir de un 20 % en peso de ABS, donde disminuye con respecto al PC y a las composiciones con menores contenidos.

Tabla 5.4.6.- Consumo de energía hasta el momento de la cedencia (U_y).

Sistema	Consumo de energía hasta la cedencia, U_y (J)				
	1 (mm/min)	10 (mm/min)	50 (mm/min)	100 (mm/min)	500 (mm/min)
PC	12,1 ± 0,1	12,4 ± 0,4	13,0 ± 0,3	13,2 ± 0,2	14,1 ± 0,3
PC-5	11,2 ± 0,1	12,0 ± 0,5	12,2 ± 0,3	12,5 ± 0,7	13,0 ± 0,4
PC-10	10,7 ± 0,1	11,1 ± 0,4	11,4 ± 0,2	11,7 ± 0,4	12,6 ± 0,6
PC-15	10,2 ± 0,2	10,8 ± 0,1	11,2 ± 0,2	11,4 ± 0,1	12,0 ± 0,5
PC-20	9,6 ± 0,2	9,7 ± 0,5	10,7 ± 0,2	10,4 ± 0,1	10,8 ± 0,1
PC-40	8,5 ± 0,2	8,6 ± 0,3	8,9 ± 0,3	9,2 ± 0,2	9,6 ± 0,6
ABS	2,6 ± 0,1	2,9 ± 0,1	3,3 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,8 ± 0,1

Este cambio concuerda las observaciones anteriores en cuanto al efecto de interfase, lo que sugiere una situación crítica alrededor de esta composición donde las características de la interfase parecen cambiar, quizás como consecuencia del mayor gradiente morfológico generado en esta composición según lo observado en los estudios morfológicos.

5.4.2.- COMPORTAMIENTO A FLEXIÓN

La caracterización de las propiedades mecánicas a flexión se llevó a cabo mediante la determinación del módulo aparente de elasticidad (E_f), de la tensión máxima en la cara sometida a tracción (σ_f). Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 5.4.7 y se representan en la figura 5.4.8.

El comportamiento en flexión del ABS difiere substancialmente al observado en tracción, se puede observar un módulo elástico menor al reportado en tracción, incluso mucho menor al del PC. La diferencia puede ser consecuencia de diferentes formas de respuesta al momento flector que tiene el ABS [15], además de la modificación del campo de

tensiones por efectos de indentación de los soportes que se puede presentar a raíz de la disposición de la probeta en el ensayo.

El módulo de elasticidad de las mezclas (E_f) no presenta variaciones superiores al 3 %, por lo que consideramos que este parámetro permanece constante. En cuanto a la tensión máxima en la cara de tracción (σ_f), o en nuestro caso la tensión al momento del colapso plástico, puede observarse que la tendencia presenta una desviación positiva de la ley aditiva de mezclas, acentuándose a mayores velocidades de deformación, presentando la misma tendencia a la observada en los ensayos a tracción.

Los valores de (σ_f) resultan aproximadamente el doble que los valores de la tensión máxima obtenidos en los ensayos de tracción, efecto observado igualmente en sistemas cargados con partículas rígidas como PP/talco [63] y que ha sido atribuido a la diferencia de las condiciones de ensayos que se emplean en cada caso, desde tensión plana en el ensayo de tracción que como se sabe favorece la cedencia, hasta condiciones de deformación plana en estos ensayos como consecuencia del alto valor de la relación Ancho/espesor de la probeta prismática empleada ($w/B = 2,17$).

Tabla 5.4.7.- Parámetros determinados por flexión en tres puntos a temperatura ambiente (23°C). E_f : Módulo de elasticidad; σ_f : Tensión máxima en la cara a tracción.

Sistema	1 mm/min		100 mm/min	
	E_f (GPa)	σ_f (MPa)	E_f (GPa)	σ_f (MPa)
PC	$1,97 \pm 0,03$	111 ± 1	$2,04 \pm 0,04$	$122,3 \pm 0,8$
PC-5	$1,99 \pm 0,01$	$108,4 \pm 0,2$	$2,06 \pm 0,02$	$119,6 \pm 0,2$
PC-10	$1,98 \pm 0,03$	109 ± 1	$2,05 \pm 0,02$	$121,7 \pm 0,9$
PC-15	$2,02 \pm 0,01$	$106,7 \pm 0,2$	$2,06 \pm 0,01$	$119,4 \pm 0,7$
PC-20	$2,04 \pm 0,01$	$104,8 \pm 0,3$	$2,08 \pm 0,02$	$119,9 \pm 0,2$
PC-40	$2,06 \pm 0,01$	98 ± 1	$2,08 \pm 0,03$	115 ± 4
ABS	$1,75 \pm 0,01$	69 ± 1	$1,75 \pm 0,01$	$81,6 \pm 0,6$

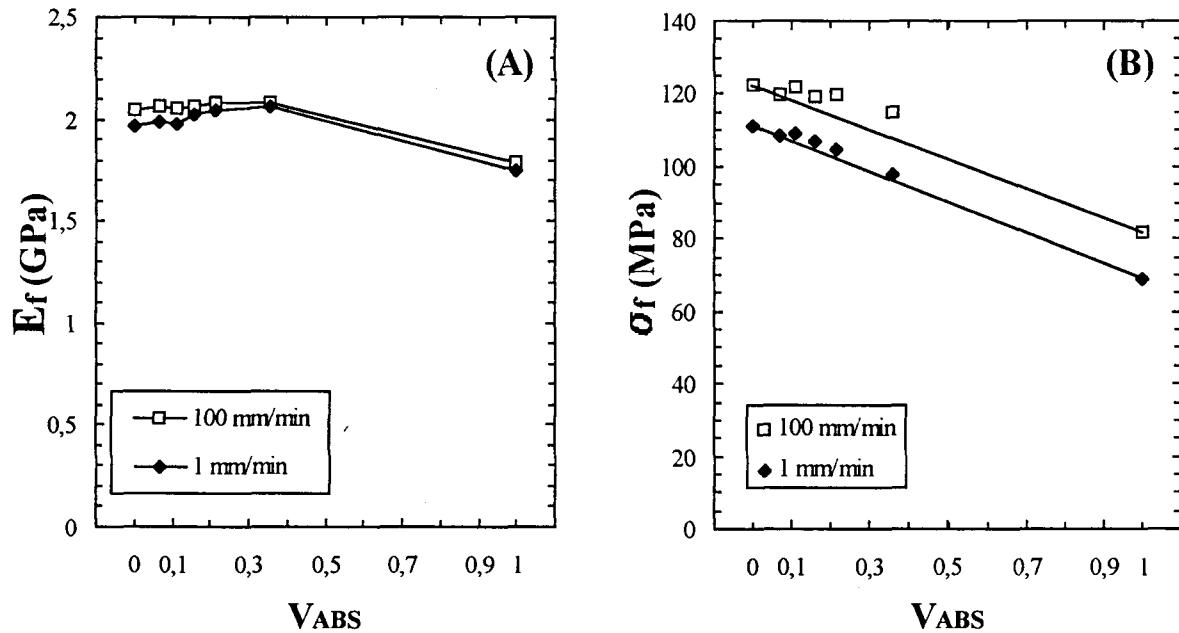


Figura 5.4.8.- Variación de los parámetros obtenidos por flexión por tres puntos con la proporción volumétrica de ABS a las velocidades de sollicitación estudiadas. (A) Módulo de elasticidad aparente (E_f); (B) Tensión máxima en la cara de tracción (σ_f).

5.4.3.- COMPORTAMIENTO A COMPRESIÓN

Como es sabido, la tensión a cedencia en compresión uniaxial (σ_{yC}) es superior a la obtenida en ensayos de tracción como consecuencia de la acción de mecanismos de deformación globales diferentes.

En un ensayo de tracción, la deformación puede ser compensada por la generación de volumen interno en forma de microvacíos, bien sea por cavitación de partículas o generación de pseudomicrogrietas (*Crazes*), además de la formación de un cuello de estricción.

Los mecanismos de compensación anteriormente citados no operan en una sollicitación por compresión, por lo que el colapso plástico se alcanza por cedencia de cadenas, manifestadas en forma de bandas de cizalladura, cuyas interacciones ofrecen un

mecanismo de endurecimiento para el material, manifestándose en un aumento de la tensión registrada.

En la figura 5.4.9 se presentan una serie de curvas típicas carga vs. desplazamiento de soportes obtenidas en los sistemas en estudio. En el análisis se han empleado los valores de tensión máxima o tensión a cedencia en compresión (σ_{yc}) y el valor de deformación en este punto (ϵ_c).

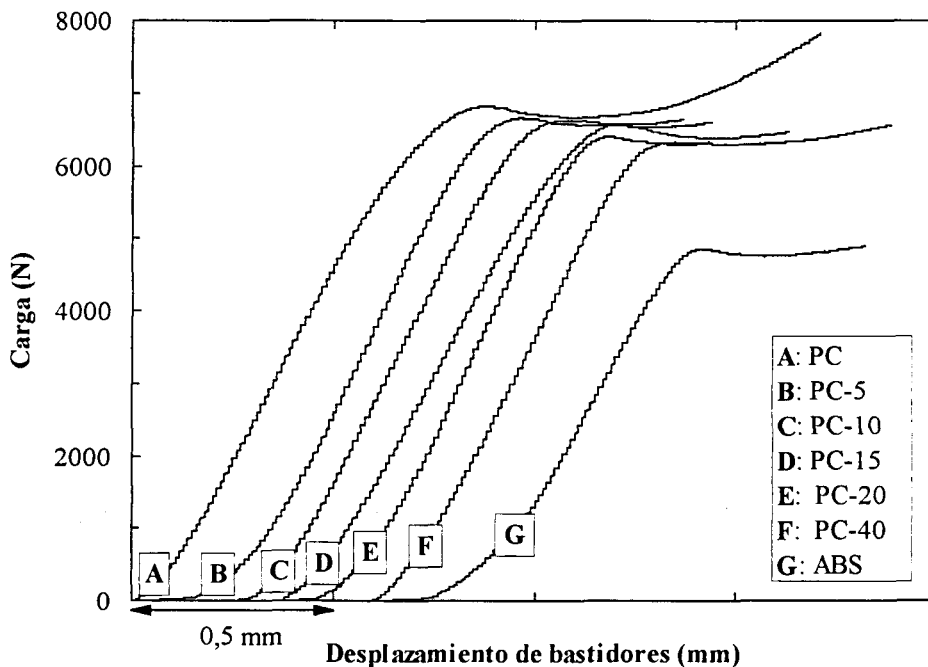


Figura 5.4.9.- Curvas carga-desplazamiento de soportes de los sistemas analizados.

Los ensayos fueron realizados en condiciones geométricas tal que el estado de tensiones fuese de deformación plana, similar al que empleamos en los estudios de mecánica de la fractura, con la finalidad de poder establecer comparaciones. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.4.8 y representados gráficamente en la figura 5.4.10.

La variación de la tensión a la cedencia en compresión (σ_{yc}) en función de la composición del sistema presenta la misma tendencia que en tracción, lo que indicaría que el mecanismo de microdeformación que opera en compresión es el que se presenta en mayor proporción en tracción, es decir cedencia por cizalladura.

En cuanto a la deformación alcanzada en este punto, se observa que el efecto del ABS es muy marcada inclusive para bajas proporciones en la mezcla. A partir de un 15 % el valor se estabiliza y permanece prácticamente constante. Lo que nos hace pensar en que para

este nivel de carga se alcanza el valor crítico de concentración y/o de tamaño y distribución de segunda fase, por encima del cual el efecto es despreciable.

Tabla 5.4.8.- Valores de tensión a la cedencia en compresión (σ_{yc}) y deformación en compresión (ϵ_c) determinados a 1 mm/min.

Sistema	σ_{yc} (MPa)	ϵ_c (%)
PC	85 ± 2	$28,4 \pm 0,9$
PC-5	$82,6 \pm 0,6$	26 ± 1
PC-10	$81,9 \pm 0,7$	$25,0 \pm 0,7$
PC-15	$81,5 \pm 0,2$	$23,9 \pm 0,6$
PC-20	$79,9 \pm 0,9$	$23,7 \pm 0,5$
PC-40	$77,4 \pm 0,4$	$23,5 \pm 0,6$
ABS	59 ± 1	$20,3 \pm 0,9$

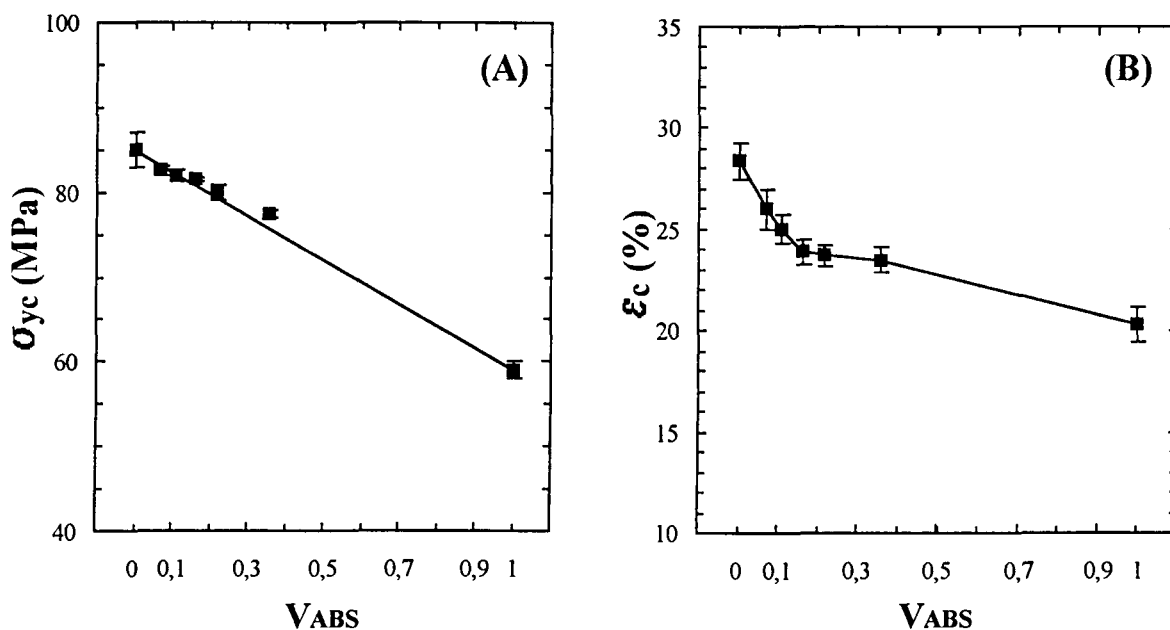


Figura 5.4.10.- Variación de (A) la Tensión a cedencia en compresión (σ_{yc}) y (B) Deformación a la cedencia en compresión (ϵ_c) con la composición de la mezcla.

Esta aparente disminución de la deformación puede pensarse en términos de volumen libre, relativamente alto en el PC si se compara con el ABS. El hecho de añadir la segunda fase hace que el volumen libre del componente principal disminuya con lo que la posibilidad de alcanzar nuevas conformaciones espaciales que compensen o relajen las tensiones impuesta disminuyen.

5.4.4.- RESUMEN

De todas propiedades mecánicas evaluadas, merecen especial atención aquellas obtenidas en tracción uniaxial ya que permiten predecir o ser correlacionados con el comportamiento que se observa en los estudios de fractura debido al modo de apertura de grieta que en estos últimos se presentan.

De todos los parámetros evaluados el que muestra menor sensibilidad con la composición del sistema es el módulo elástico (E), hecho que cabe esperar considerando la similitud existente entre los de los componentes de partida.

A este respecto es importante aclarar la discrepancia encontrada al determinar E en la geometría de flexión por tres puntos. De acuerdo con la disposición de la probeta en los soportes, la modificación del campo tensional por efecto de la indentación va más allá de lo permisible, siendo crítico a medida que la proporción de ABS aumenta. Sin embargo hay que tomar en cuenta que el rango de composiciones analizados correspondía a la región rica en PC, por lo que en las mezclas este efecto puede ser menor, permitiendo el análisis según las ecuaciones mecánicas de vigas simplemente apoyadas.

Quizás la propiedad que ha brindado mayor información ha sido la tensión a cedencia (σ_y). Como se ha visto este parámetro presenta un comportamiento ajustado al modelo de Eyring, por lo que la disminución observada en esta tensión en función de la composición puede ser interpretada en base al concepto de volumen de activación (v^*), es decir a medida que el contenido de ABS aumenta el volumen de moléculas umbral en el sistema para que se inicie la cedencia disminuye como consecuencia de la mayor movilidad que estas adquieren.

Esta disminución puede ser descrita por una Ley básica de mezclas en Isodeformación sólo hasta un 15% de ABS. A partir de esta composición los efectos del gradiente morfológico generado durante el moldeo se hacen evidentes tal y como lo predice el modelo semiempírico de *Pukánszky, Tuřcsányi y Tűdos* [144] y se van intensificando con el aumento de la velocidad de deformación.

La misma tendencia, en cuanto a disminución de σ_y con la composición se refiere, puede ser observada en condiciones de compresión uniaxial en deformación plana, aunque, aparentemente, con menor desviaciones por efecto del gradiente morfológico, esto pone de manifiesto que la orientación preferencial que se ha encontrado a partir de un 15 % de terpolímero juega un papel importante en los mecanismos de deformación en una sollicitación a tracción, hecho que se discutirá en la sección pertinente.

Si bien los valores en compresión son superiores a los obtenidos en tracción, lo cual es común en sistemas poliméricos debido a los diferentes mecanismos de relajación de triaxialidad que cada uno presenta, la similitud entre las tendencias nos permite suponer que el mecanismo mayoritario de deformación en tracción es la cedencia por cizalladura.

Considerando las tendencias observadas en cuanto a la resistencia a tracción y su variación con la composición y su “adecuado” ajuste a la tendencia esperada, se puede decir que entre las fases presentes en los sistemas se presenta un adhesión interfacial óptima que permite la transmisión efectiva de tensiones entre ellas, de lo contrario cabía esperar que la resistencia cayera mas allá de los valores estimados por la ley básica de mezcla.

5.5.- ESTUDIO DE LA DEFORMACIÓN DEL SISTEMA EN PROBETAS SENB.

Al realizar los primeros ensayos de mecánica de la fractura a bajas velocidades de sollicitación, observamos que justo debajo de la entalla se generaba una zona elipsoidal blanquecina y en ciertas ocasiones acompañada de contracción lateral. Esto nos sugirió la idea de aplicar la teoría de la plasticidad tanto a altas como a bajas velocidades de deformación con la finalidad de analizar el campo deformacional generado durante la propagación de la grieta.

Asumiendo que el material se comporta igual tanto en tracción como en compresión, se puede definir la situación tensional en la cual el flujo plástico puede ocurrir a través de las *líneas de campo de cedencia* o *Slipline field* [145].

En el caso de probetas SENB con una entalla en forma de V y ángulo de 45° el *Slipline field* adoptaría la forma que se presenta en la figura 5.5.1 siempre y cuando la relación entre el ancho de la probeta (w) y la longitud de ligamento ($w-a$) no esté por encima de 1,39 [44], en cuyo caso el campo de cedencia retrocedería hacia la entalla y las predicciones del modelo no serían confiables.

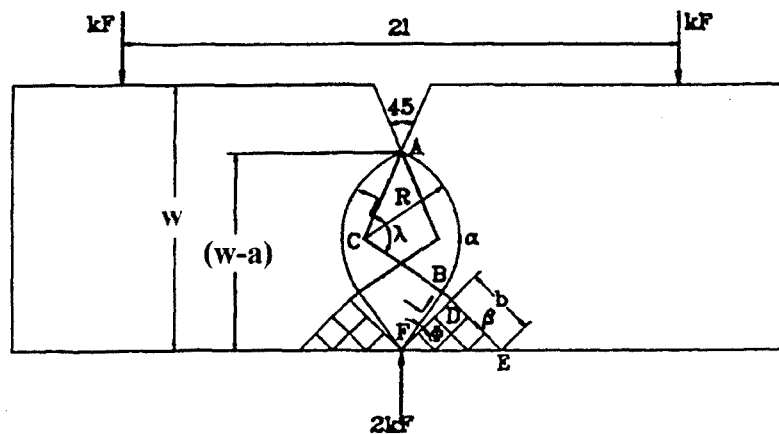


Figura 5.5.1.- Esquema del *Slipline field* generado en una probeta SENB. Tomado de la referencia [46].

Mediante las relaciones geométricas, el balance de fuerzas de acción y reacción y el balance del momento aplicado por esta fuerza, se puede llegar a relacionar la carga máxima observada en un ensayo de flexión por tres puntos en probetas con entalla aguda (SENB) y la tensión a cedencia máxima en un ensayo tensil del mismo material, mediante la siguiente relación [46]:

$$P_{\max} = \gamma \sigma_y (w - a)^2 \quad (5.5.1)$$

$$\gamma \sigma_y = \frac{2fB}{S} k \quad (5.5.2)$$

donde P_{\max} representa la carga máxima alcanzada, σ_y la tensión a la cadencia uniaxial medida a tracción, f es la relación de momentos entre una probeta sin entallar y una con entalla, que en la geometría empleada toma el valor 1,26 [44], k la tensión a cedencia en cizalla pura, S la distancia entre apoyos, B el espesor de la probeta, w ancho de la probeta y a longitud total de entalla. Considerando el criterio de cedencia de Tresca ($\sigma_y = 2k$), el factor γ tomaría el valor de 0,1488.

Es decir, al representar la carga máxima que alcanza el sistema durante el ensayo frente a la longitud de ligamento al cuadrado, debería dar una línea recta centrada en el origen con una pendiente igual a 0,1488 veces la tensión a cedencia en tracción uniaxial.

Ahora bien, la expresión anterior se cumpliría, para el caso de el tipo de ensayos realizados (SENB), si antes de la propagación de la grieta se presentara el colapso plástico del sistema.

La figura 5.5.2 muestra la representación gráfica de la ecuación (5.5.1) para dos de los sistemas estudiados (PC y PC-15) a las velocidades de deformación empleadas en el estudio de la fractura de los sistemas. Las tablas 5.5.1 y 5.5.2, recoge los resultados obtenidos para todas las composiciones de mezclas estudiadas.

Según la Tabla 5.5.1, a una velocidad de sollicitación de 1 mm/min, las condiciones de deformación de todos los sistemas, exceptuando el PC por sus características de fractura frágil, potencialmente pudieran ser descritas por la relación planteada en la teoría de plasticidad, dado el buen ajuste de la regresión lineal obtenido. Sin embargo el factor γ calculado a partir de las respectivas pendientes es inferior al esperado.

Lo anterior permite aseverar que la propagación de la grieta se lleva a cabo antes del colapso plástico del sistema y que a medida que el contenido de ABS incrementa el valor de la tensión para el inicio de la propagación de la grieta se aproxima al del valor para el colapso plástico de la probeta, dado el aumento, no muy significativo, del factor γ . La tendencia se ve interrumpida para la composición PC-40, poniendo de relieve una vez más el cambio morfológico que en esta se presenta.

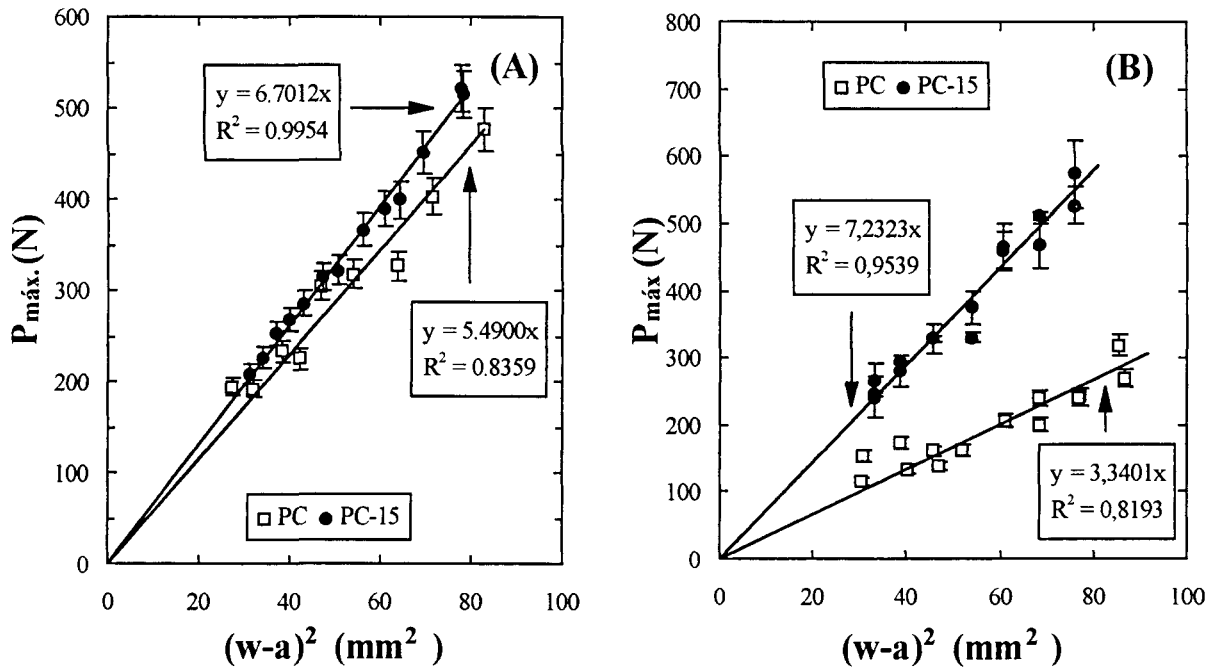


Figura 5.5.2.- Representación gráfica de la ecuación 5.5.1 para los sistemas PC y PC-15 a las velocidades de sollicitación de (A) 1 mm/min y (B) 1 m/s.

Tabla 5.5.1.- Parámetros de ajuste de la aplicación gráfica de la ecuación 5.5.1 a los ensayos a 1 mm/min.

Sistema	Pendiente	r^2	$\sigma_{y(\text{tracción})}$ (MPa)	γ
PC	5,4900	0,8359	57,5	0,095
PC-5	6,5539	0,9906	55,6	0,118
PC-10	6,6742	0,9929	55,2	0,121
PC-15	6,7012	0,9954	54,9	0,122
PC-20	6,4300	0,9978	52,4	0,123
PC-40	5,6574	0,9968	49,6	0,114
ABS	4,0299	0,9963	34,2	0,118

Debido al carácter viscoelástico de los sistemas poliméricos cabría esperar que las desviaciones de la relación planteada fuesen más evidentes a medida que aumenta la velocidad de sollicitación, debido a la disminución de ductilidad que esto conlleva. Dicha tendencia se ve corroborada de acuerdo con los resultados obtenidos en condiciones de impacto (1 m/s) (Tabla 5.5.2), donde los coeficientes de la regresión lineal desmejoran notablemente.

Tabla 5.5.2.- Parámetros de ajuste de la aplicación gráfica de la ecuación 5.5.1 a los ensayos a velocidad de impacto (1 m/s)

Sistema	Pendiente	r^2	$\sigma_{y(\text{tracción})}$ (MPa)*	γ
PC	3,3401	0,8193	68,8	0,0485
PC-5	3,5449	0,8960	68,0	0,0521
PC-10	4,3454	0,9376	67,1	0,0648
PC-15	7,2323	0,9539	66,8	0,1083
PC-20	8,5311	0,9688	65,5	0,1302
PC-40	4,3764	0,6757	63,2	0,0692
ABS	6,7681	0,9792	46,5	0,1455

* Estimados a partir de los parámetros obtenidos aplicando el modelo de Eyring a bajas velocidades de sollicitación.

No obstante, en aquellos sistemas donde la regresión era algo aceptable (PC-20 y ABS) observamos que el factor γ se aproxima al predicho en la teoría, siendo prácticamente igual para el ABS, es decir que la propagación de la grieta tiene lugar muy cerca del colapso plástico del sistema, lo que pareciera no concordar con lo esperado si se considera el efecto que tiene un aumento de la velocidad en las propiedades mecánicas generales.

En relación a lo anterior, habría que considerar el calentamiento adiabático inducido por la alta velocidad de sollicitación en un ensayo de impacto, lo cual se traduciría en un enroscamiento de la punta de la grieta como consecuencia de una disminución de la tensión a la cedencia local por efecto del aumento de la temperatura, según han sugerido *Plati y Williams* [146].

5.6.- ESTUDIO DE LA FRACTURA

5.6.1.- ALTAS VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos durante la caracterización de la fractura a altas velocidades de deformación mediante ensayos de impacto con un equipo pendular instrumentado en geometría CHARPY.

Con la finalidad de obtener una caracterización completa de la fractura los ensayos fueron realizados tanto a temperatura ambiente como en condiciones criogénicas (alrededor de -100 °C), siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.6.2 del Capítulo 4.

5.6.1.1.- ANÁLISIS ELÁSTICO-LINEAL A TEMPERATURA AMBIENTE.

Una de las dificultades presentadas durante la experiencia fue la selección de una velocidad de ensayo tal que minimizara los efectos dinámicos sin que hubiera una pérdida importante de la velocidad durante la fractura, de manera de conseguir las condiciones cuasiestáticas para una correcta aplicación de los postulados de la LEFM.

El compromiso es aún más crítico al tratarse de un conjunto de formulaciones que presentan un amplio rango de comportamiento, desde una alta fragilidad característica del PC con entalla aguda hasta rupturas altamente dúctiles promovidas por la adición del ABS. En este caso se correría el riesgo de que a la velocidad seleccionada se lograra la ruptura del PC pero no se presentara ruptura o por lo menos no fuese completa en los demás sistemas.

La velocidad seleccionada fue de 1 m/s, a la cual todas las formulaciones presentaban ruptura completa, y el registro Carga-tiempo para aquellas composiciones frágiles permitía un análisis aceptable.

Para el grupo de probetas en las que en una primera serie de ensayos mostraron gran cantidad de efectos dinámicos, los ensayos fueron realizados por duplicado en cada serie interponiendo una capa delgada de elastómero con la finalidad de disminuir la rigidez de la interfase impactor-probeta sin modificar el registro de carga máxima, tal y como lo predice el modelo de *Williams* [147,148], en detrimento de la obtención de la energía real invertida en el proceso de ruptura.

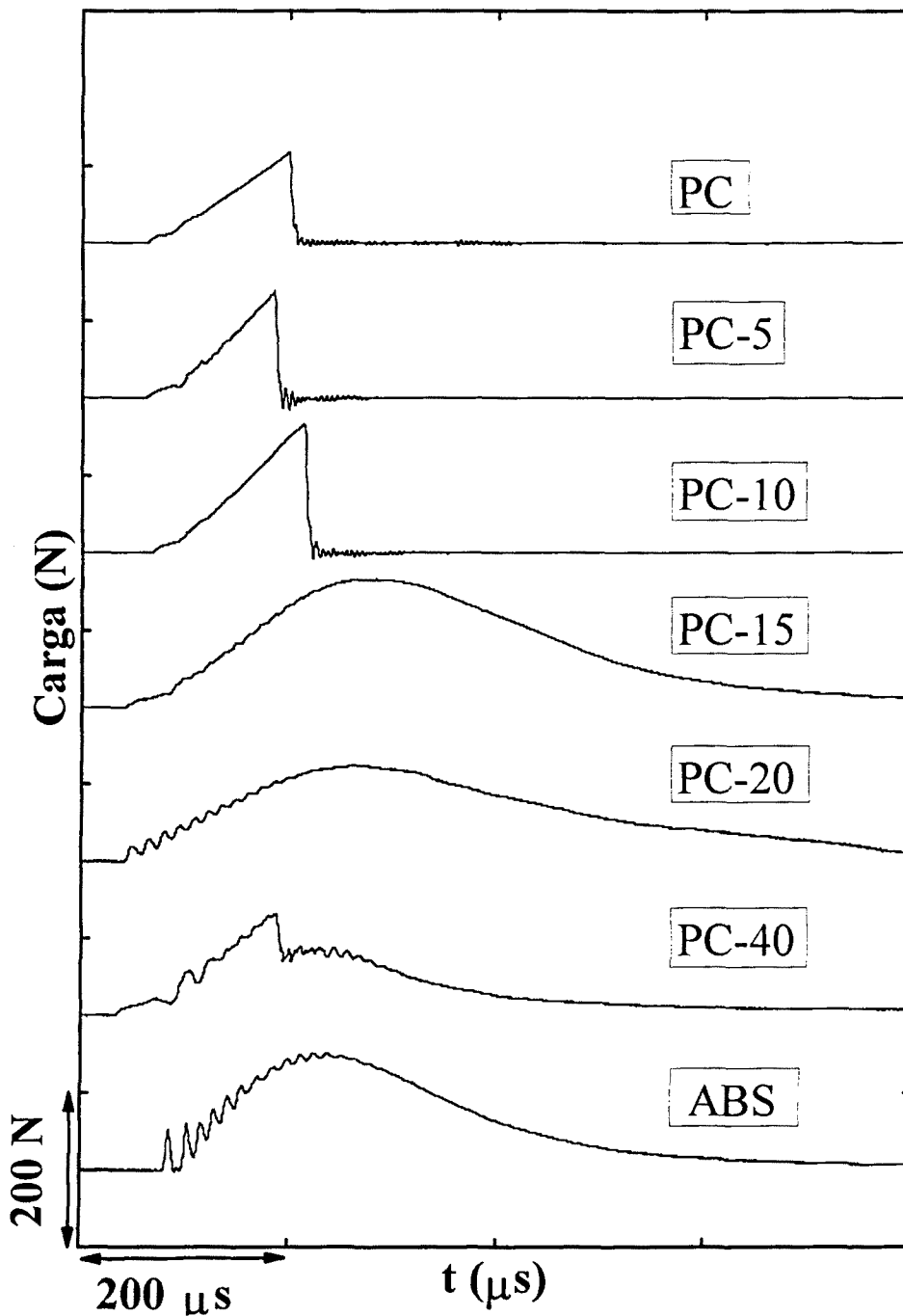


Figura 5.6.1.- Registros Carga-tiempo típicos de las diferentes composiciones de mezcla. Longitud de entalla 6 mm. Velocidad de impacto 1 m/s a temperatura ambiente (20 °C).

En general los registros Carga-tiempo (figura 5.6.1) presentaron una buena linealidad hasta el máximo de carga, por lo menos hasta un 10 % en peso de ABS, acompañados por pérdidas de energía inferiores al 20 %, por lo que en principio se satisfacen las condiciones para un análisis adecuado mediante LEFM. El tipo de fractura presentó características frágiles, con propagación de grieta en forma inestable, dado que las mitades salieron expulsadas en sentido contrario a la dirección del impacto.

A partir de un 15 % en peso de ABS, los registros presentaron desviaciones apreciables de la linealidad, con propagación de grieta en forma estable, dado que las mitades de las probetas quedaron en la zona de proceso y en el peor de los casos se presentó fractura en forma de bisagra con más del 90 % de la superficie separada.

Mención especial merece la composición PC-40 donde se observó un comportamiento mixto, compuesto por una zona inicial lineal hasta el máximo de carga, a partir de donde se registra una caída abrupta hasta cierto nivel de carga para proseguir en forma típicamente dúctil. En este caso, se ha intentado aplicar la LEFM tomando P_Q y U_Q hasta el máximo de la zona lineal.

La linealización de los puntos para el rango de composiciones donde la LEFM es válida se presenta en la figura 5.6.2. En estas se han graficado $P_Q (Bw^{1/2})$ vs $1/[f(a/w)]$ y U_Q vs. $Bw\Phi$ según las ecuaciones 4.6.2 y 4.6.4 respectivamente. La Tabla 5.6.1 recoge los valores K_Q y G_Q obtenidos a partir de estos gráficos.

Es importante acotar que si bien las hipótesis para la aplicación de la LEFM en el resto de las composiciones no se cumplen, fueron determinados igualmente los valores de K_Q y G_Q aparentes a partir de la carga máxima y el consumo de energía hasta este valor de carga, sólo como una vía de comparación que permitiera tener una idea del espectro de tenacidad del sistema, siendo, quizás, el que más sentido pueda cobrar es el término energético.

Según los resultados obtenidos, hasta un 10 % en peso de ABS la aplicación de la LEFM es válida, dada la similitud entre los valores del Módulo de Young estimados según la relación teórica propuesta por *Irwin* [69] entre K_{IC} y G_{IC} ($E_{Teórico}$) y los valores obtenidos de forma experimental aplicando la técnica de rebote (E_{Reb}).

Adicionalmente se ha determinado un valor de Módulo de Young a partir del gráfico de verificación de linealidad entre los valores de energía y carga (U_Q vs. $P_Q^2[f(a/w)]^2\Phi$). Multiplicando el inverso de la pendiente por $(1-\nu^2)/B$, puede estimarse un valor de Módulo de elasticidad al cual denotaremos E_{lin} . Un buen coeficiente de regresión lineal de este gráfico, asegura la validez de la aplicación de la LEFM en el rango de profundidades de entalla empleado.

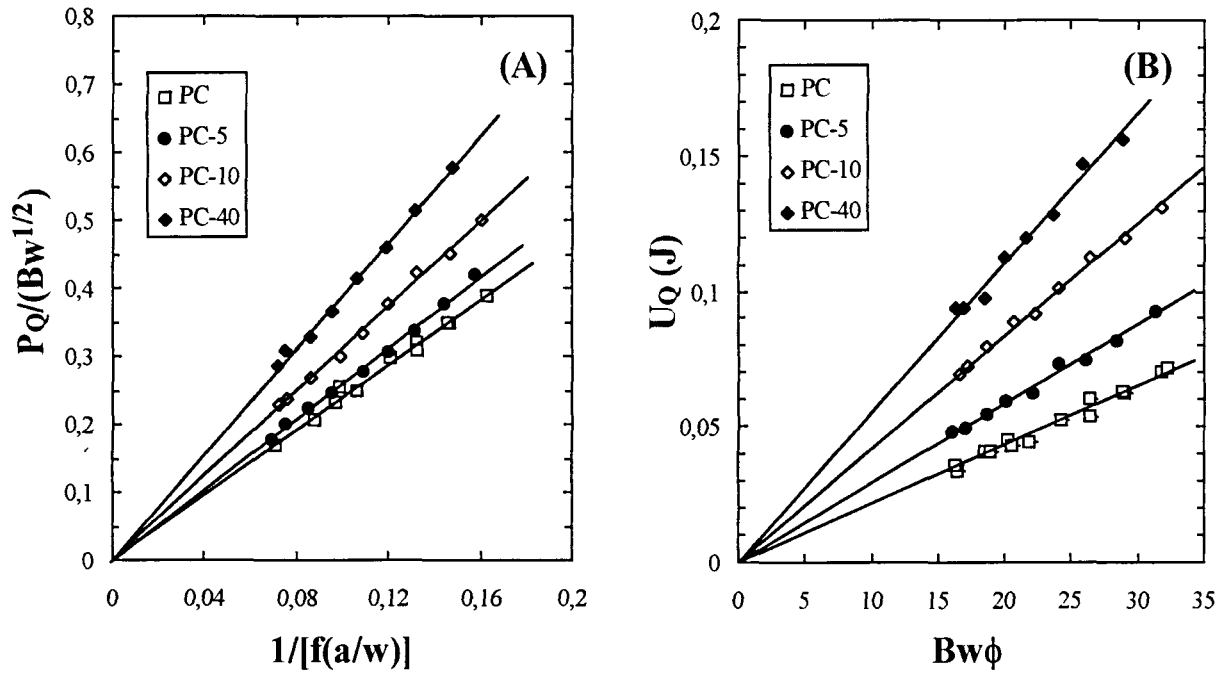


Figura 5.6.2.- Representación gráfica del cálculo de (A) K_Q y (B) G_Q variando la longitud de entalla para las composiciones que cumplan los criterios de linealidad propuestos en el protocolo de norma.

Tabla 5.6.1.- Parámetros de fractura según LEFM, obtenidos por impacto CHARPY. $v=1,06$ m/s. a temperatura ambiente (23 °C)

Sistema	G_Q (kJ/m ²)	K_Q (MPa/m ^{1/2})	E (GPa)				$B_s(W-a), a^*$ (mm)
			E_{Reb}	$E_{Teórico}$	E_{Lin}	Coef. Corr.	
PC	2,20	2,40	2,4	2,38	2,4	0,9987	3,04
PC-5	2,90	2,58	2,0	2,01	2,1	0,9990	3,59
PC-10	4,20	3,12	2,2	2,11	2,1	0,9978	5,40
PC-15	19,7	5,18	2,0	1,24	1,3	0,9886	19,4
PC-20	20,1	5,97	2,5	1,61	1,7	0,9940	22,7
PC-40	5,50*	3,89*	2,6	2,50	2,4	0,9874	9,47
ABS	14,2	4,97	2,3	1,58	1,6	0,9890	28,6

* σ_y estimado a una velocidad de deformación de 150 s^{-1} aplicando el modelo de Eyring.

Para este grupo de composiciones (PC a PC-10) los parámetros determinados pueden ser considerados como los valores en condiciones de deformación plana, ya que los requerimientos dimensionales se cumplen satisfactoriamente (ecuación 2.3.14). En este caso se ha estimado la tensión a cedencia a velocidades de deformación equivalentes a las del impacto considerando los parámetros del modelo de Eyring calculados y reportados en el apartado 5.4.1.1

A partir de un 15 % en peso de ABS, excluyendo PC-40, la relación entre K_Q y G_Q no se cumple, por lo que puede suponerse que en estas composiciones de mezclas, en la punta de la grieta se genera una zona de deformación plástica considerable lo que conlleva a una no-linealidad significativa que impide la aplicación de la LEFM.

Aparentemente para un 40 % de ABS la LEFM se cumple para la zona de iniciación frágil, sin embargo sería aventurado establecer estos valores como los críticos en deformación plana, ya que como puede observarse las dimensiones requeridas para este estado de tensiones no se satisfacen.

En general, los resultados obtenidos sugieren un aumento de la tenacidad del sistema en presencia de ABS, lo cual es apreciable a partir de un 10 % en peso de terpolímero, sin embargo dada la imposibilidad en la determinación de un valor característico del material, se desconoce la tenacidad para los sistemas PC-15, PC-20 y ABS, por lo que para predecir un comportamiento general hemos determinado un G_Q y un K_Q aparentes

La figura 5.6.3 muestra la tendencia obtenida para aquellas composiciones cuyos factores críticos de iniciación de grieta son descritos por la LEFM a estas velocidades de deformación junto con los valores K_Q y G_Q de los sistemas “no lineales”. Pareciera ser que la tendencia ascendente queda interrumpida para un 40 % en peso de ABS en el sistema, donde sufre una caída apreciable como consecuencia de la morfología coalescente que presenta.

El aumento del factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC}) es el resultado de una mayor tensión de fractura, lo que provoca un aumento paralelo de la energía de fractura (G_{IC}), que en el caso de las composiciones con un contenido inferior al 10 % es proporcional al módulo elástico del sistema.

Dicha proporcionalidad pierde sentido a partir de un 15 % en peso de ABS ya que quizás el nivel de intensificación de tensiones sea tan elevado que supere el límite de cedencia antes que se propague la grieta en forma catastrófica, sobreestimándose el valor real de la energía para la iniciación de la grieta.

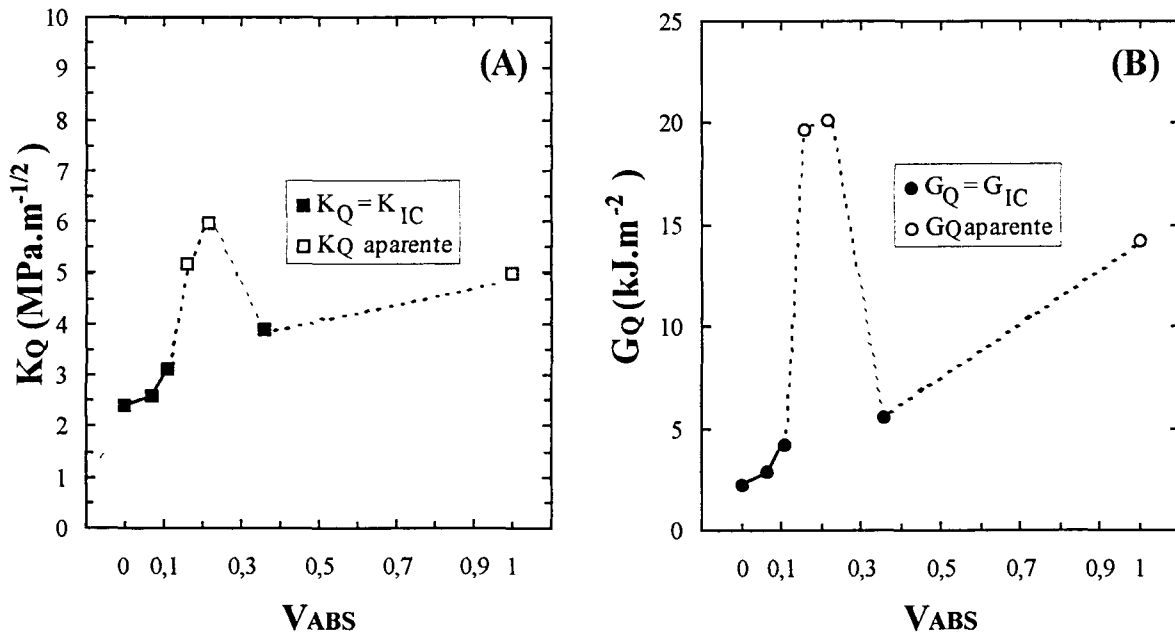


Figura 5.6.3.- Variación de (A) Factor de intensificación de tensiones, K_Q y (B) Rata de liberación de energía, G_Q , determinados a la carga máxima en función de la fracción volumétrica de ABS (v_{ABS}). Los símbolos negros representan los valores críticos en deformación plana (K_{IC} y G_{IC}). Los blancos son valores aparentes. Velocidad de impacto: 1 m/s; $T = 20^\circ\text{C}$.

Los parámetros de fractura obtenidos para el PC puro concuerdan aceptablemente con los reportados en la literatura en condiciones similares a las de nuestros ensayos: $K_{IC} = 2,84$ y $G_{IC} = 3,7$ determinados mediante un péndulo analógico [149], $K_{IC} = 2,24$ y $G_{IC} = 1,5$ en probetas de 5 mm de espesor [150], mediante análisis dinámico en un equipo por caída de dardo $K_{IC} = 2,45$ y $2,2$ según *Kinloch* [59]. Teniendo en cuenta las posibles diferencias en peso moleculares y su distribución, podemos decir que los valores son bastante próximos a los obtenidos en este estudio.

La determinación de algún valor característico de fractura para las composiciones que no cumplieron con LEFM requiere de un análisis elastoplástico, por ejemplo la determinación de la integral J, que además de ser un criterio controversial, presenta grandes dificultades para su determinación en estas condiciones de ensayo.

5.5.1.2.- ANÁLISIS ELÁSTICO-LINEAL EN CONDICIONES CRIOGÉNICAS.

En estas condiciones todas las roturas presentaron características frágiles, con propagación inestable de grieta y un consumo de energía inicial del péndulo menor al 20 %, por lo menos parte de las suposiciones iniciales para la aplicación de la LEFM se cumplen.

El principal inconveniente fue la mayor proporción de efectos dinámicos registrados en los registros Carga-tiempo como consecuencia del aumento de la relación de rigidez probeta-impactor. No obstante pudo apreciarse que estos disminuían a medida que el contenido de ABS aumentaba en el sistema.

En este caso, por razones operativas, la colocación de la interfase elastomérica se vio imposibilitada dada la mayor dispersión en los valores de carga que se obtuvieron como consecuencia de la no sincronización entre probetas, por lo que en este caso las series de ensayo se triplicaron y el valor de carga máxima fue determinado como el valor de la intersección de una recta media entre los valles del patrón de sierra obtenido en las curvas con una recta paralela al eje de carga en el instante de la caída abrupta de carga.

La Tabla 5.6.2 recoge los resultados obtenidos al aplicar la LEFM en estas condiciones y la figura 5.6.4 los presenta en forma gráfica.

Tabla 5.6.2.- Parámetros de fractura según LEFM, obtenidos por impacto CHARPY, en condiciones criogénicas.

Sistema	G_Q (kJ/m ²)	K_Q (MPa/m ^{1/2})	E (GPa)			
			E_{Reb}	$E_{Teórico}$	E_{Lin}	Coef. Corr.
PC	2,20	3,04	3,9	3,82	3,6	0,9990
PC-5	2,50	3,40	4,1	4,21	4,2	0,9987
PC-10	2,30	3,25	4,1	4,17	4,2	0,9975
PC-15	2,30	3,25	4,1	4,17	3,7	0,9990
PC-20	2,40	3,30	4,1	4,13	4,0	0,9989
PC-40	1,20	2,26	4,1	3,87	3,7	0,9898
ABS	1,70	2,76	4,1	4,08	3,6	0,9975

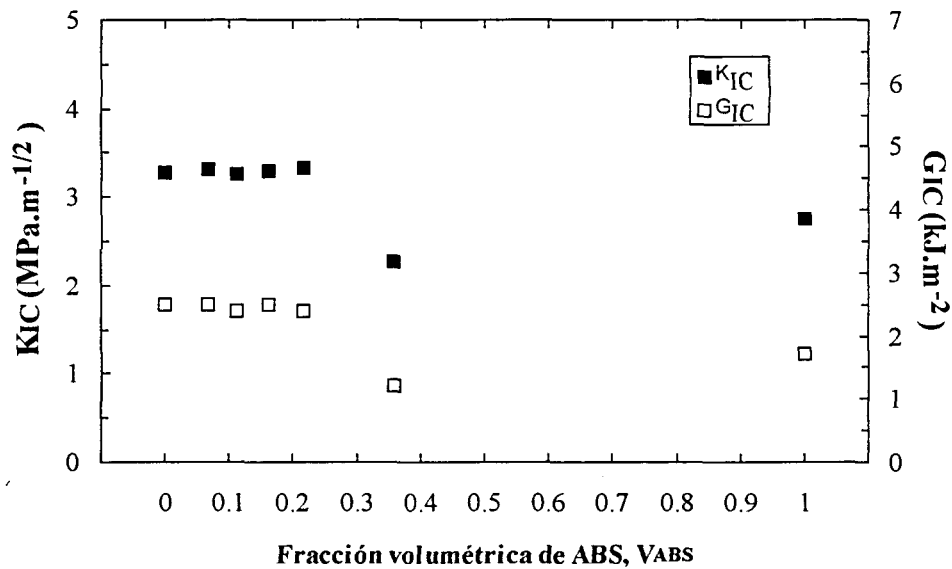


Figura 5.6.4.- Variación del Factor crítico de intensificación de tensiones, K_{IC} y Rata crítica de liberación de energía, G_{IC} , en función de la fracción volumétrica de ABS (v_{ABS}). Velocidad de impacto: 1 m/s; condiciones criogénicas.

Es de esperarse que las condiciones de deformación plana para estas determinaciones se satisfagan ampliamente, debido al aumento considerable que se espera sufra la tensión a cedencia como consecuencia de la disminución de la temperatura.

Se aprecia que los valores de K_{IC} determinados en estas condiciones son superiores a los obtenidos a temperatura ambiente, hecho que se atribuye al aumento de la rigidez del sistema producto de la baja temperatura a la cual se encuentra.

El aumento de tenacidad con el contenido de ABS observado a temperatura ambiente no se presenta en condiciones criogénicas, donde prácticamente permanece constante y muy próximo al valor del PC. En condiciones criogénicas el sistema está por debajo de la temperatura de transición vítrea de la fase elastomérica del ABS (-40°C) y alrededor de la relajación secundaria (β) del PC, también denominada relajación sub-Tg (- 100 °C), responsable aparentemente de la tenacidad de este material [15]. De acuerdo con la tendencia observada en estas condiciones podemos decir que la fractura de las mezclas está regida por el comportamiento del PC.

Igual que a temperatura ambiente, la tendencia general sufre una discontinuidad para la composición con un 40 % en peso de ABS, lo que una vez más pone de manifiesto el efecto de la situación morfológica que se presenta en esta composición.

5.6.2.- COMPORTAMIENTO A BAJAS VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN

5.6.2.1.- ANÁLISIS ELÁSTICO-LINEAL

Como fase inicial se intentó aplicar los criterios de LEFM. Para cada probeta se procedió al análisis de linealidad de las curvas carga-desplazamiento obtenidas, según la relación 4.6.1 propuesta en el protocolo del EGF. Los valores promedio obtenidos de esta relación se reporta en la Tabla 5.6.3 junto con aquellos valores de K_Q y G_Q de los sistemas “linealmente” válidos.

Se debe acotar que si bien el criterio no se satisfacía para los sistemas PC-5 y PC-40, la relación era bastante próxima por lo que se decidió realizar el cálculo como una forma de comprobación del criterio.

En todas ellas, la relación que postula *Irwin* [69] no se cumple, tal y como se observa al comparar el valor del módulo elástico por esta relación con los obtenidos por ensayos a tracción. De nuevo nos encontramos en la situación de haber sobrepasado el límite de cedencia del sistema, conduciendo a una excesiva deformación plástica en la punta de la grieta, por lo que la pérdida de linealidad se ubica más allá de los niveles permisibles por la LEFM.

Tabla 5.6.3.- Resultados del análisis elástico-lineal a 1 mm/min.

Sistema	$P_{\text{máx}}/P_{5\%}$	K_Q (MPa/m ^{1/2})	G_Q (kJ/m ²)	$E_{\text{teórico}}$ (GPa)	$E_{\text{Tracción}}$ (GPa)	$B,(w-a),a$ (mm)
PC	1,04 ± 0,06	4,13	7,2	2,16	1,99	12,8
PC-5	1,16 ± 0,03	4,11	7,3	2,11	1,98	13,7
PC-10	1,28 ± 0,05	---	---	---	---	---
PC-15	1,26 ± 0,02	---	---	---	---	---
PC-20	1,29 ± 0,07	---	---	---	---	---
PC-40	1,16 ± 0,03	3,26	4,4	2,2	2,02	10,3
ABS	1,46 ± 0,03	---	---	---	---	---

Contrario a lo que se esperaba, los valores obtenidos tanto de K_Q como de G_Q para el PC no cumplieron el requerimiento dimensional para ser definidos como valores críticos. Si bien se observa una propagación de grieta catastrófica, analizando la superficie de

fractura obtenida se observó un aspecto rugoso y en algunos casos líneas de flujo plástico muy próximas a los extremos de la superficie.

Estas observaciones revelan una propagación de grieta en estado mixto de tensiones es decir una combinación de triaxialidad en el centro con un estado plano de tensiones hacia las zonas exteriores.

5.6.2.2.- ANÁLISIS ELASTOPLÁSTICO

El hecho de que en ninguna de las composiciones de mezcla fue posible determinar un parámetro característico de la fracturar aplicando LEFM, nos obligó a aplicar la Mecánica de la Fractura Elastoplástica (EPFM) mediante el concepto de integral J, para la caracterización del proceso de fractura a estas velocidades de deformación.

El concepto de la integral J se basa en que la deformación del material puede ser descrita por la *Teoría de Plasticidad*, donde las tensiones y deformaciones son función, únicamente, del punto de medida, lo cual es cierto para una grieta estacionaria sujeta a una carga monótonica, donde las condiciones no se desvían demasiado de la proporcionalidad de la carga.

Sin embargo, para grietas en crecimiento donde existen regiones de descarga elástica y flujo plástico, el comportamiento no es correctamente descrito por esta teoría, como es el caso de las mezclas en estudio según los resultados obtenidos tras aplicar la teoría de la plasticidad reportados en la sección 5.4. No obstante el concepto de J_{IC} ha sido empleado satisfactoriamente en sistemas de este tipo, sin una justificación rigurosa.

Con el objetivo de evaluar los diferentes criterios empleados en la obtención del parámetro J_{IC} , se han construido las curvas $J-\Delta a$ (figura 5.6.5) de cada composición de mezcla siguiendo los procedimientos sugeridos los diferentes protocolos descritos en el Capítulo 2 apartado 2.3.2.2. Igualmente, se ha determinado el valor J_{0-CP} , empleando la metodología de curva patrón, mostradas en la figura 5.6.6.

La Tabla 5.6.4. recoge los diferentes valores de J obtenidos según los diferentes criterios. Para diferenciar entre los distintos parámetros hemos adoptado la siguiente notación. J_{IC-81} y J_{IC-91} corresponden a los valores de J_{IC} obtenidos empleando la línea de enromamiento (ecuación 2.3.30) según lo descrito en los protocolos ASTM E813-81 [79] y ESIS 1991 [81] respectivamente. El valor J_{0-81} corresponde a la intersección con el eje de ordenadas del ajuste lineal de los puntos válidos en la construcción de la curva J vs. Δa según ASTM E813-81. $J_{0,2}$ es el valor de J característico sugerido en la ESIS 1991.

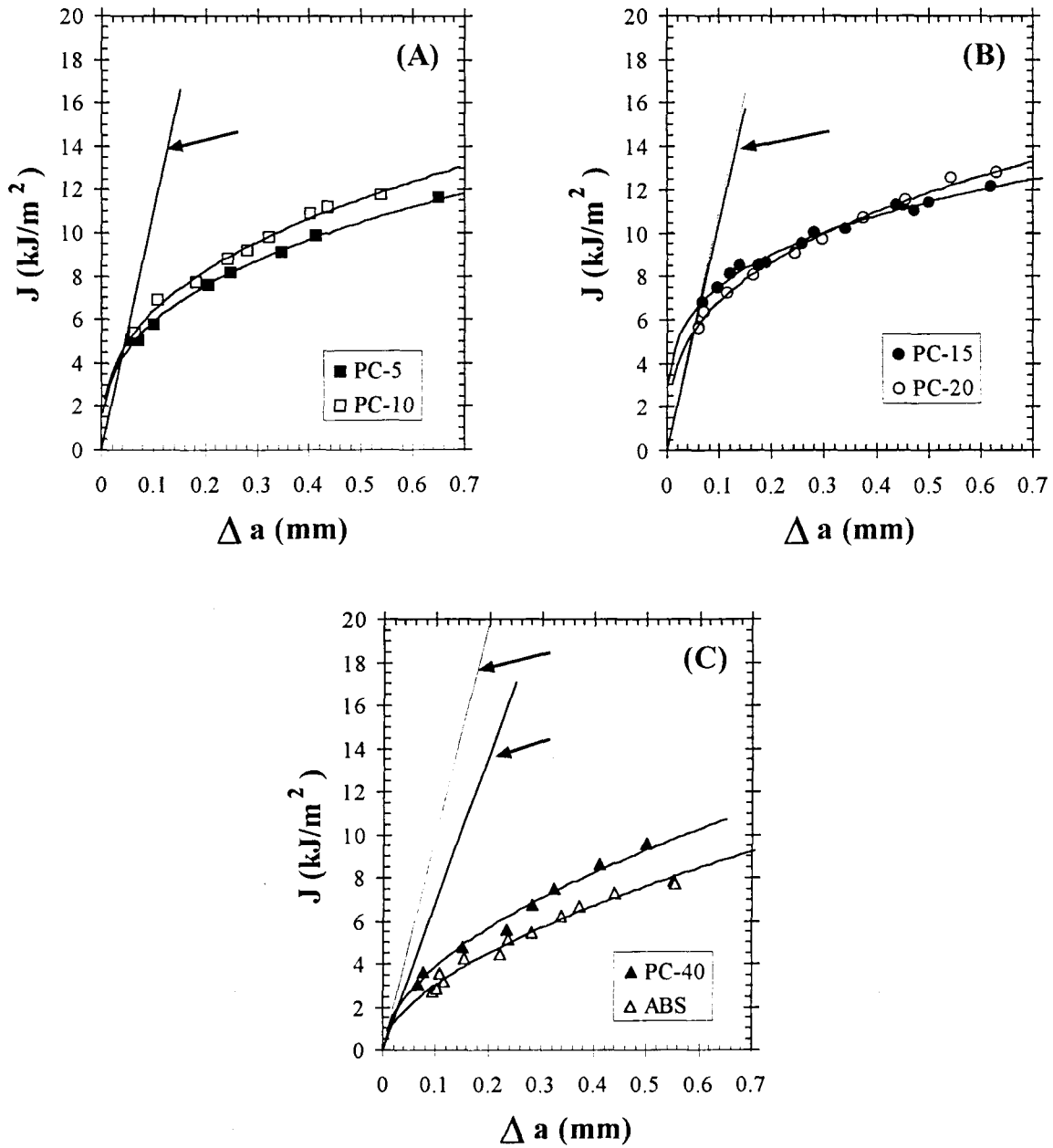


Figura 5.6.5.- Curvas $J-\Delta a$ obtenidas aplicando el protocolo de la norma ESIS 1991 [81] para materiales plásticos. Las flechas señalan las líneas de enromamamiento determinada para cada composición.

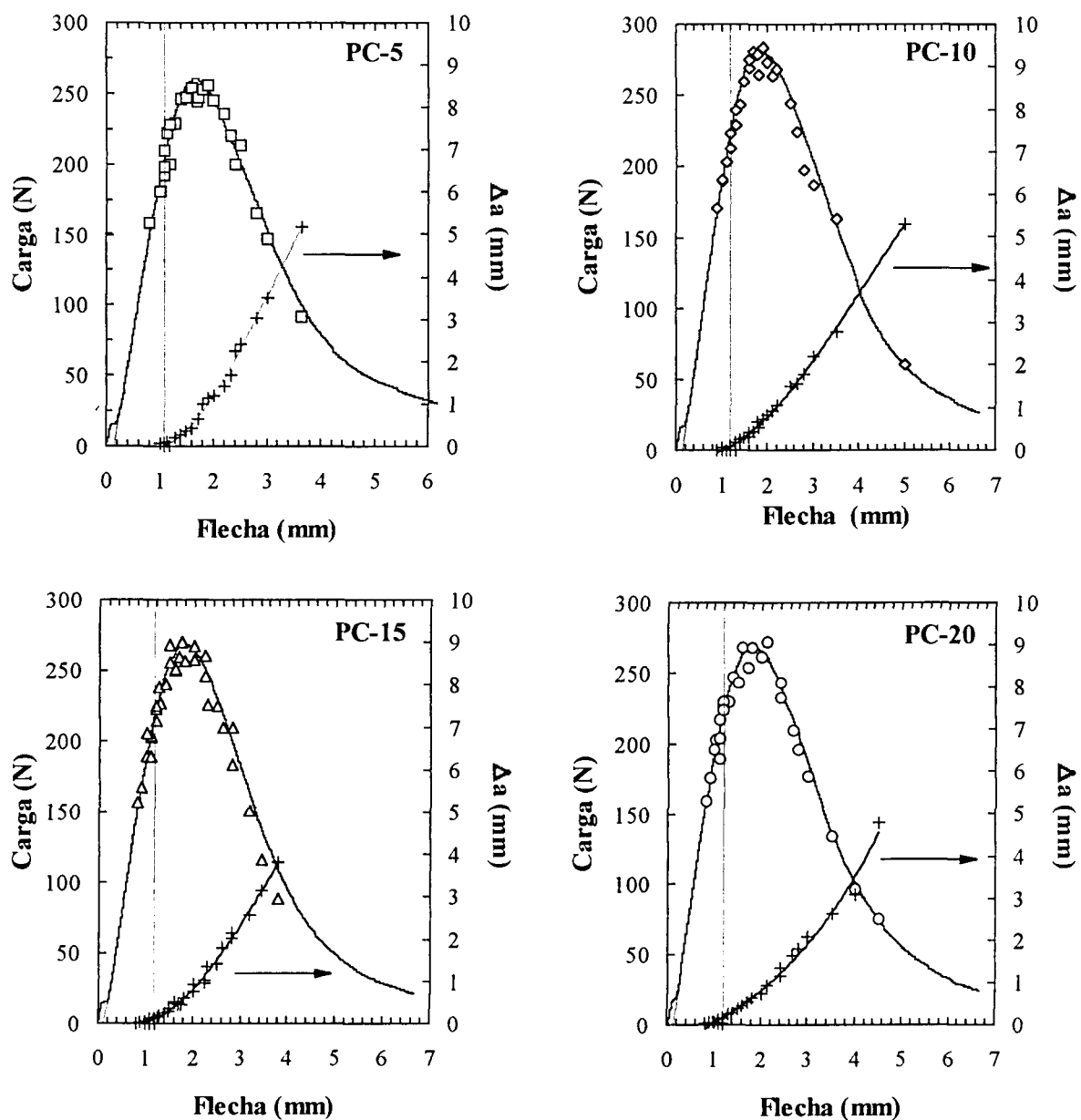


Figura 5.6.6.- Determinación gráfica de J_0 según la metodología de curva patrón. Las líneas paralelas al eje de ordenadas indican el valor de carga de inicio a partir del cual se determinó J_0 .

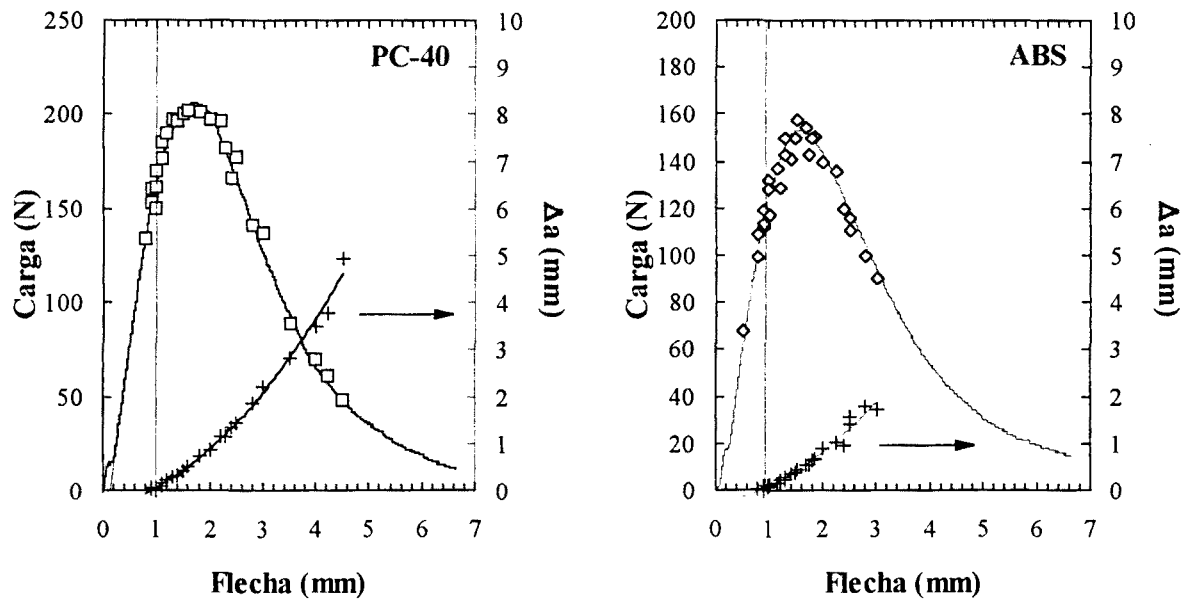


Figura 5.6.6.- Continuación.

Tabla 5.6.4.- Resultados obtenidos mediante el análisis elastoplástico empleando el concepto de Integral J.

Sistema	J_{IC-81} (kJ/m ²)	J_{0-81} (kJ/m ²)	J_{IC-91} (kJ/m ²)	$J_{0.2}$ (kJ/m ²)	J_{0-CP} (kJ/m ²)	Y_0 (mm)	$B,a,(w-a)$ (mm)
PC-5	5,81	5,36	4,07	7,56	5,55	1,00	2,18
PC-10	5,72	5,38	4,74	8,30	6,75	1,03	3,06
PC-15	6,14	5,49	4,40	9,06	7,21	1,08	3,46
PC-20	4,57	4,06	2,16	8,63	6,65	1,10	3,14
PC-40	2,87	2,54	1,29	5,67	3,70	0,90	1,86
ABS	2,70	2,35	0,91	4,41	2,95	0,83	2,16

Se observa que todas las composiciones cumplen satisfactoriamente los requerimientos dimensionales para una propagación de grieta en condiciones de deformación plana según lo establecen las diferentes normas (ecuación 2.3.28.).

Al comparar los valores de J_{IC} obtenidos por los diferentes protocolos, observamos una dispersión entre los mismos, producto de los diferentes criterios de selección de puntos para la construcción de la curvas J vs. Δa . De estos hemos seleccionado, como el más representativo, el obtenido por la metodología de la curva patrón, procedimiento que ha dado buenos resultados en materiales de matriz poliestirénica reforzados con partículas elastoméricas [46] así como en materiales altamente dúctiles [83]

La evaluación de J_0 mediante esta técnica implica la identificación del inicio de propagación de la grieta, es decir, medidas por debajo de las líneas de exclusión que se emplean en el protocolo ESIS 1991 [81] y en la norma ASTM E813-81 [79], obteniéndose un valor más realista del inicio de propagación de la grieta y no de forma indirecta por la linealización del conjunto propagado.

Otro punto a favor es la omisión del uso de la línea de enrromamiento como criterio de inicio, el cual pareciera ser satisfactorio para sistemas que se deforman cumpliendo las predicciones de la teoría de plasticidad, situación no satisfecha por nuestras mezclas.

Pareciera ser que de los protocolos o criterios de construcción de curva J vs. Δa el que mejor representa la situación real es el ASTM E813-81, dada la proximidad de los valores de J_{IC} y J_0 con el obtenido por curva patrón. Los valores determinados por ESIS 1991 carecen de sentido. Por ejemplo, el determinado por uso de la línea de enrromamiento representa valores de carga que caen dentro de la región lineal de las curvas tensión-flecha, por lo que se diría que en estos casos el sistema debería ser descrito por la LFM situación descartada según el análisis realizado (sección 5.5).

El valor de inicio de propagación de grieta (Y_0) se ubica a valores de flecha menores al valor donde se registra la carga máxima, acercándose a medida que el contenido de ABS aumenta. Sin embargo, vuelve a caer para PC-40, poniendo de manifiesto una vez más el efecto del tipo de morfología coalescente que se presenta en esta composición. Esta tendencia concuerda con los resultados obtenidos en el análisis aplicando la teoría de plasticidad (sección 5.5), donde la desviación en el factor γ disminuía a medida que el contenido de ABS aumentaba.

No obstante la dispersión obtenida en el valor de iniciación según los diferentes métodos, la tendencia que siguen en función de la composición del sistema es la misma: aumento del parámetro hasta un 15 % en peso de ABS, a partir de donde se registra un descenso, según se puede apreciar en la figura 5.6.7.

Un aspecto que hay que tomar en cuenta es que el parámetro J_0 representa la iniciación de la extensión de grieta, sin considerar el trabajo invertido durante su propagación en forma estable. A este respecto podría ser útil el estudio tomando en cuenta el parámetro sugerido por *Paris* [28] denominado módulo de desgarro del material (T_m), que según diversos

autores describe la resistencia del material a la “propagación inestable” de una grieta una vez superado el nivel de energía para el inicio de la propagación y que depende de la pendiente de la curva J-R [88].

El concepto de T_m surgió como alternativa para describir la estabilidad del crecimiento dúctil de grieta en términos de la mecánica de la fractura elastoplástica. En este caso el criterio establece que la inestabilidad ocurrirá si el acortamiento elástico del sistema excede el correspondiente alargamiento plástico requerido para la extensión de la grieta [88].

El uso como criterio de inestabilidad del módulo de rasgado no puede emplearse debido a que el inicio de la propagación de grieta se presenta antes del colapso plástico del sistema, sin embargo puede ofrecer información del grado de estabilidad del crecimiento de la grieta.

La Tabla 5.6.5 recoge los valores de T_m aparentes calculados a partir de la ecuación 2.3.31 tomando dJ/da según el procedimiento descrito en la sección 4.6.1.2. Se puede observar que existe un aumento en este parámetro a medida que el contenido de ABS incrementa en el sistema, lo que implicaría una mayor estabilidad en la propagación de la grieta.

Tabla 5.6.5.- Valores de Módulo de rasgado (T_m) y dJ/da según los protocolos de norma empleados. Los parámetros B y C corresponden al ajuste potencial de la curva J vs. Δa ($J = b_p(\Delta a)^C$)

Sistema	ASTM-81		ESIS-91			
	dJ/da	T_m	b_p	C	dJ/da^*	T_m
PC-5	10,136	6,52	13,260	0,3573	13,329	8,58
PC-10	13,628	8,86	14,896	0,3637	15,086	9,80
PC-15	14,581	9,77	16,231	0,4057	17,138	11,49
PC-20	14,890	11,06	16,701	0,5268	18,843	14,00
PC-40	14,519	12,16	13,557	0,5413	15,354	12,86
ABS	12,059	18,04	11,251	0,5825	12,832	19,20

* evaluada a un valor de extensión de grieta correspondiente a 0,2 mm.

No obstante, tras efectuar un estudio fractográfico esta observación carecía de sentido al considerar el patrón de propagación de grieta que se obtuvo en la composición PC-40, donde la superficie mostraba un aspecto irregular, mostrando un perfil de avance no uniforme en el plano de la superficie de fractura. La caracterización exhaustiva de esta superficie se discutirá en el sección 5.8.

Hay que considerar que T_m es un parámetro relativo que sólo describe el grado de inestabilidad de la grieta, más no la resistencia a la propagación. *Lee y Chang* [32] proponen como mejor indicativo el valor de dJ/da . La figura 5.6.7b presenta la variación de dJ/da frente a la composición de mezcla.

Aparentemente existe un aumento continuo hasta un 20 % de ABS, para luego caer en la composición PC-40. A partir de PC-10 este incremento es menos pronunciado, situación que concuerda con el cambio de pendiente de la curva de la tendencia que presenta T_m en la misma figura.

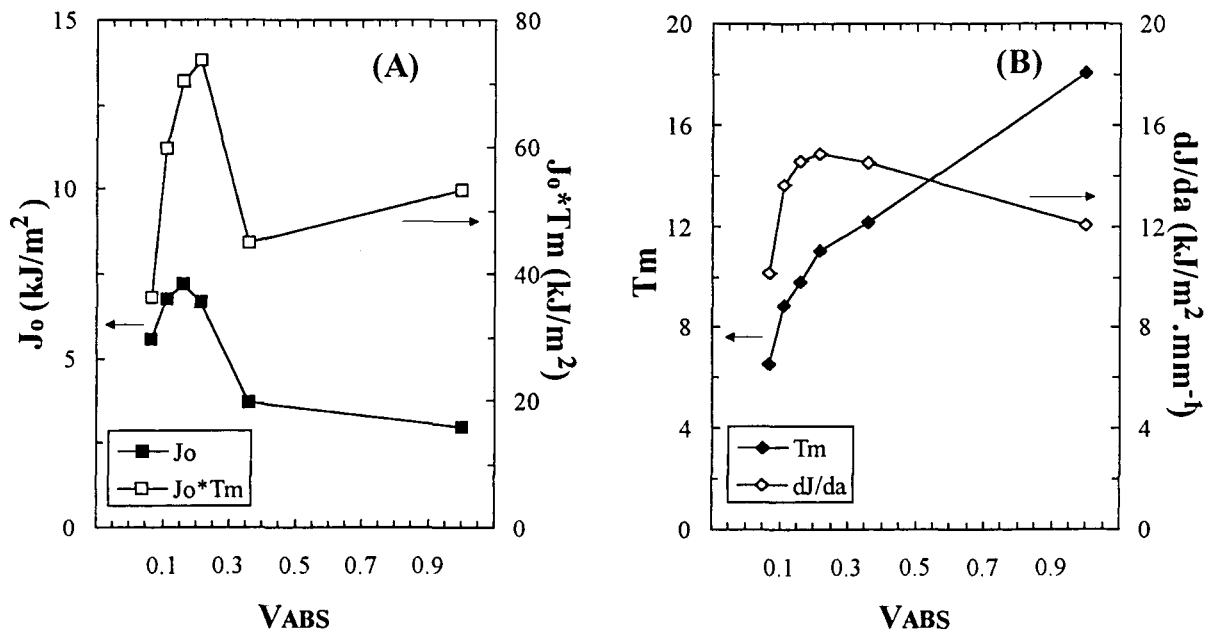


Figura 5.6.7.- Parámetros obtenidos por EPFM en función de la fracción volumétrica de ABS en la mezcla (v_{ABS})

Lo anterior estaría indicando que la mayor efectividad en la estabilización de la propagación de la grieta se alcanza a un 10 % de ABS en el medio, por encima de esta proporción las mejoras inducidas dependerán de factores diferentes a la concentración de ABS.

Según *Seidler y Grellmann* [27] el T_m es muy sensible a cambios morfológicos en el sistema. Como se observó en la sección 5.2, a medida que el contenido de ABS aumentaba, la morfología del sistema adquiría características fibrilares orientadas en el sentido del flujo de llenado de cavidades, siendo apreciables a partir de PC-15. Estas fibrillas podrían actuar modificando los micromecanismos de deformación durante la apertura de la grieta en modo I, acentuando el carácter cedente de esta región lo que contribuiría a la dificultad en la propagación rápida de la grieta.

A nivel morfológico si bien las diferencias en cuanto a forma de los dominios entre PC-15 y PC-20 no son marcadas, si lo son en cuanto proporción de superficie de sección de probeta que presenta la orientación de los dominios, siendo mayor en el caso de un 20 % de ABS (figura 5.3.8). Esta diferencia aumentaría el área efectiva de acción de las fibrillas con la consecuente reducción en la velocidad de propagación de la grieta.

La caída a partir de PC-40 no se correspondería con el valor de T_m observado. En este caso habría que considerar el estado morfológico co-continuo que este presenta, lo cual en vez de contribuir al aumento de la resistencia a la propagación iría en detrimento de la misma.

Los valores de J_{IC} y T_m permiten la caracterización numérica de la iniciación de la grieta y su posibilidad de propagación estable respectivamente, pero no la cuantificación de los procesos disipadores de energía que ocurren durante el crecimiento estable de la grieta. *Will* [151], basado en un balance energético en la grieta, propuso un modelo que incluye los dichos procesos en la evaluación del crecimiento estable de grieta.

De acuerdo con este modelo, el crecimiento de grieta estable ocurre si la energía disipada en forma específica por el material compensa el excedente de energía disponible causado por la propagación de grieta. Consecuentemente, el crecimiento de grieta en forma estable estará controlado por el producto $J \cdot T_m$.

La figura 5.6.7 presenta la variación del parámetro $J_0 \cdot T_m$ con el contenido de ABS. Como se puede observar la tendencia general del comportamiento elastoplástico del sistema varía ligeramente a la obtenida considerando solamente el parámetro J_0 . En este caso se presenta un aumento de la tenacidad global de las mezclas hasta un 20 % de ABS, es decir, un consumo energético mayor para la falla definitiva del sistema.

5.6.3.- APLICACIÓN DEL CONCEPTO DE TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (ω_e)

A continuación se presenta los resultados obtenidos al aplicar el análisis de trabajo esencial de fractura propuesto por *Cotterel, Redel y Mai* [90,91] empleado como método alternativo para determinar un parámetro cuantitativo que caracterizara la fractura a altas velocidades de deformación de aquellas composiciones de mezclas que presentaron una deformación plástica considerable que imposibilitaron la aplicación de la LEFM, de una forma más sencilla que la propuesta en los diferentes protocolos de EPFM.

Como ha sido expuesto en el capítulo 2 apartado 2.3.3 este análisis si bien fue postulado para condiciones geométricas donde el estado de tensiones fuese plano, *Wu, Mai y Cotterel* [29] lo han aplicado satisfactoriamente en mezclas PC/PBT en condiciones de deformación plana empleando la geometría SENB.

Con la finalidad de presentar una discusión de resultados coherente, esta sección se iniciará presentando una validación preliminar de la aplicación del método basado en la geometría de la zona deformada que rodea a la zona del proceso de fractura. Seguidamente se presentará los resultados obtenidos tanto a bajas como a altas velocidades de deformación comparándolos con los obtenidos al aplicar los criterios tradicionales.

5.6.3.1.- COMPORTAMIENTO DE LA ZONA PLÁSTICA

En principio, el análisis pone como limitación inicial que el inicio de propagación de la grieta se efectúe después de la cedencia total del área de ligamento. De esta forma se garantizaría que la propagación de la grieta fuese controlada y en condiciones de deformación plana siendo ω_e , ω_p y β independientes de la longitud de ligamento.

La independencia de los parámetros anteriores con la longitud de ligamento en realidad puede conseguirse si el estado de tensiones y deformaciones fuese único, es decir o bien que se presente sólo tensión plana o deformación plana. Por lo que el área de la zona deformada (A_{zd}) debería cumplir la siguiente relación:

$$A_{zd} = \beta(w - a)^2 \quad (5.6.1)$$

siendo β el factor de forma que define el grado de desviación la zona de deformación relativo a una sección rectangular imaginaria.

Las composiciones que presentaron una alta desviación de linealidad entre la carga y la flecha antes de la fractura, mostraron una zona de emblanquecimiento en forma elíptica.

Siguiendo la metodología descrita en la sección 4.7 del Capítulo 4, se determinaron las dimensiones tanto del eje mayor y menor de cada una de ellas en la región central de las probetas. Aplicando la ecuación del área de una elipse se procedió a calcular el área de la zona de emblanquecimiento (A_{zdp}) y representar su variación con la longitud de ligamento ($w-a$).

La figura 5.6.8 muestra las curvas de $\text{Log } A_{zdp}$ vs $\text{Log } (w-a)$ para cada una de las composiciones analizadas tanto a bajas como a altas velocidades de sollicitación. Los valores del ajuste lineal de las mismas se recogen en la Tabla 5.6.6.

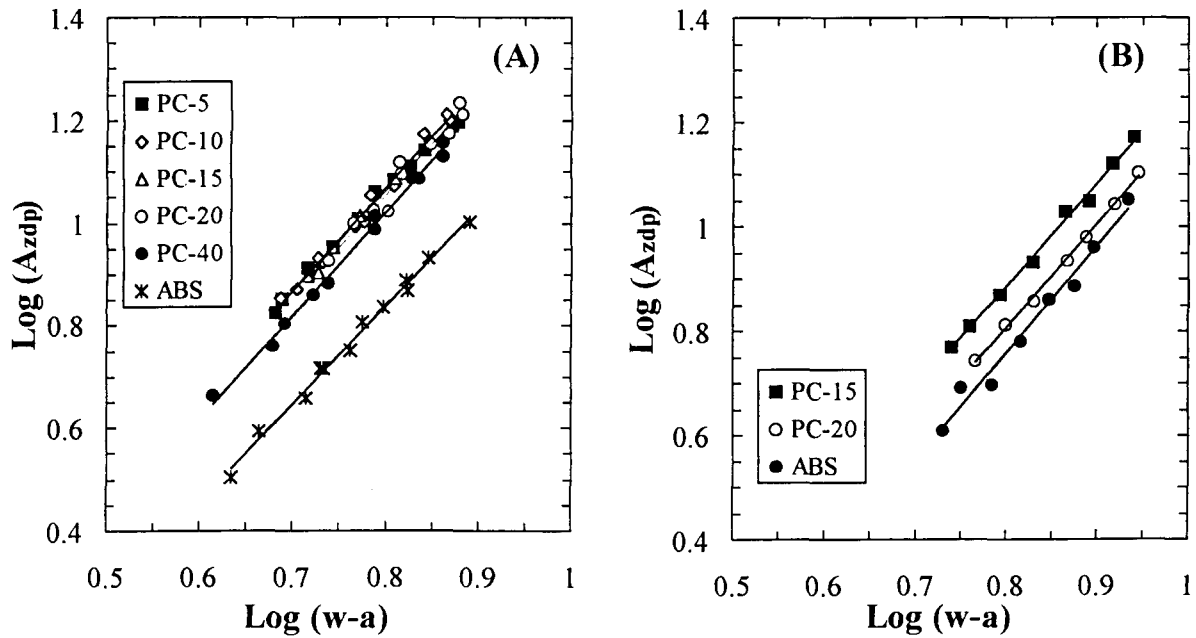


Figura 5.6.8.- Determinación gráfica del factor de forma β a (A) baja velocidad de sollicitación y (B) alta velocidad de deformación. Temperatura ambiente.

Tabla 5.6.6.- Parámetros del ajuste de la variación del área de la zona deformada (emblanquecida) (A_{zd}) con la longitud de ligamento. Los valores entre paréntesis corresponden a los determinados en los ensayos a velocidad de impacto.

Sistema	Pendiente	β	Coef. de la regresión
PC-5	1,918	0,3170	0,9813
PC-10	2,036	0,2549	0,9617
PC-15	2,034 (1,963)	0,2261 (0,2049)	0,9930 (0,9950)
PC-20	2,060 (1,987)	0,2252 (0,1649)	0,9952 (0,9776)
PC-40	2,088	0,2249	0,9626
ABS	1,977 (2,060)	0,1648 (0,1284)	0,9346 (0,9779)

Como se puede observar, el ajuste es muy bueno, obteniéndose una pendiente próxima a 2 tal y como lo predice la ecuación 5.6.1. Esto indica que el factor de forma (β) de la zona de deformación plástica es independiente de la longitud de ligamento en la geometría de probeta empleada, por lo que se esperaría que la representación gráfica de la ecuación enunciativa del modelo (ecuación 2.3.34) se ajustara a una regresión lineal.

5.6.3.2.- APLICACIÓN A BAJAS VELOCIDADES DE SOLICITACIÓN

Las evidencias obtenidas al determinar el valor de J_0 nos indican que la propagación de grieta en nuestros sistemas se inicia antes de alcanzar el colapso plástico, lo que no validaría el uso del concepto de *Trabajo esencial de Fractura* en nuestros sistemas

Sin embargo, Hashemi y O'Brien [95] aplicaron el modelo satisfactoriamente en películas de *Poliéter cetona* (PEEK), donde la propagación de grieta se iniciaba antes de alcanzar el máximo de carga y se propagaba en forma estable mediante desgarro dúctil. Cuando se alcanzaba la carga máxima, la longitud de ligamento presentaba una deformación plástica considerable, situación igualmente observada en nuestros sistemas.

En la figura 5.6.9 se presenta en forma gráfica la aplicación del modelo, cuyos resultados se recogen en la Tabla 5.6.7. Cuando el estado de tensiones que se presenta en el sistema no es único y uniforme, la representación gráfica de la ecuación no cumple la linealidad planteada en el modelo. En nuestro caso, dado el buen ajuste a una recta que se obtuvo, y la similitud entre el valor de trabajo esencial de fractura (ω_e) y el J_0 , podemos decir que por lo menos para el rango de composiciones de mezclas PC/ABS y la geometría empleada, la aplicación del análisis es válida.

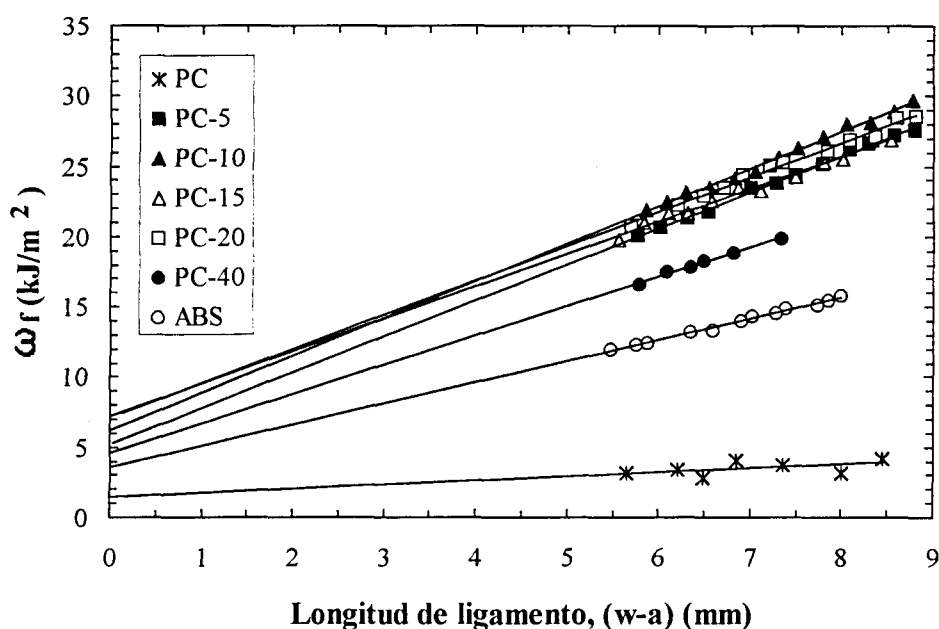


Figura 5.6.9.- Representación gráfica empleada en la obtención del Trabajo esencial de fractura para el sistema estudiado.

Es importante destacar que para efectuar la linealización fue seleccionado el rango de longitudes de ligamento, (w-a), donde las curvas *Energía consumida por unidad de espesor* (U_f/B) vs *longitud de ligamento* (w-a), presentaban un comportamiento lineal. Según *Williams* [150] y *Joe y Kim* [152] en sistemas con ductilidad apreciable, la geometría es mecánicamente inestable cuando se registra un aumento súbito de la energía consumida en la fractura como consecuencia de una inestabilidad en la propagación de la grieta.

En estos casos las curvas U_f/B vs (w-a) presentan desviaciones importantes del comportamiento lineal. Generalmente esta situación se presenta para valores de (w-a) muy altos como consecuencia de la disminución de la intensificación de tensiones debido

a la gran cantidad de deformación plástica que se genera en la punta de la grieta. En una geometría como la nuestra esta situación correspondería a una relación a/w menor a 0,26.

Otra desviación se presenta para valores de $(w-a)$ muy pequeños, donde el valor de energía específica de fractura (U_f/B) presenta una disminución inusual, lo cual ha sido atribuido a un espacio insuficiente en la punta de la entalla para una deformación plástica.

Tabla 5.6.7.- Parámetros del análisis de Trabajo esencial de fractura.

Sistema	ω_e (kJ/m ²)	$\beta\omega_p$ (kJ/m ² mm)	r^2	ω_p	J_0 (kJ/m ²)	$B,(w-a),a$ (mm)*
PC	3,02**	0,0987	0,9906	-----	-----	1,31
PC-5	5,53	2,5269	0,9958	7,97	5,55	2,18
PC-10	6,75	2,5864	0,9915	10,15	6,75	3,06
PC-15	7,26	2,3108	0,9920	10,22	7,21	3,46
PC-20	6,69	2,5035	0,9923	11,12	6,65	3,14
PC-40	3,69	2,2271	0,9874	9,90	3,70	1,86
ABS	2,97	1,599	0,9936	9,70	2,95	2,16

* Aplicando la ecuación 2.3.28, sustituyendo J_{IC} por el valor obtenido de ω_e .

** Representa el valor $2\omega_e$.

Cabe destacar el valor obtenido para el PC. En este caso se observó un valor de pendiente muy bajo, lo que representaría un trabajo plástico o no esencial prácticamente despreciable. En vista de esta situación hemos considerado al sistema dentro del comportamiento elástico-lineal, es decir aplicamos la relación $2\omega_e = G_C$. El valor obtenido además de cumplir los requerimientos dimensionales, es coherente con valores reportados por Kinloch (3,7 kJ/m²) [59] y Williams (3,5 kJ/m²) [149] en condiciones de ensayos similares tomando en cuenta las diferencias existentes en cuanto módulo de Young y peso molecular que estos presentan.

Observando la tendencia general, una vez más se presenta una situación anómala en el caso de PC-40. En este caso el rango de longitudes ligamento válido fue menor al del resto de los sistemas, acompañado de una dispersión de puntos mayor. Esto pone de manifiesto una alta inestabilidad en la propagación de grieta para esta composición de mezcla.

En cuanto a la componente *no esencial*, en vez de hablar de la resistencia a la propagación de grieta como en el caso de las curvas J vs. Δa , se habla del que se invierte en los procesos ajenos a la ruptura del material como sería la deformación plástica y/o generación de múltiples Crazes.

Puede observarse que a medida que el contenido de copolímero aumenta, el trabajo no esencial aumenta, hasta que se alcanza la composición PC-40, donde de nuevo se presenta el salto recurrente en propiedades observado. De acuerdo con este aumento es evidente que la proporción de mecanismos disipadores de energía esta cobrando importancia a nivel volumétrico.

5.6.3.3.- APLICACIÓN A ALTAS VELOCIDADES DE SOLICITACIÓN (IMPACTO)

Tal y como era de esperarse a estas velocidades de sollicitación, las pendientes de los sistemas que presentaron fractura frágil, tanto a temperatura ambiente como en condiciones criogénicas, eran prácticamente nulas (figura 5.6.10), lo que pone de manifiesto la ausencia de deformación plástica alrededor de la punta de la grieta. El valor obtenido de w_e para estos sistemas, cumple con la relación planteada: $G_{IC} = 2w_e$, según se aprecia en la Tabla 5.6.8

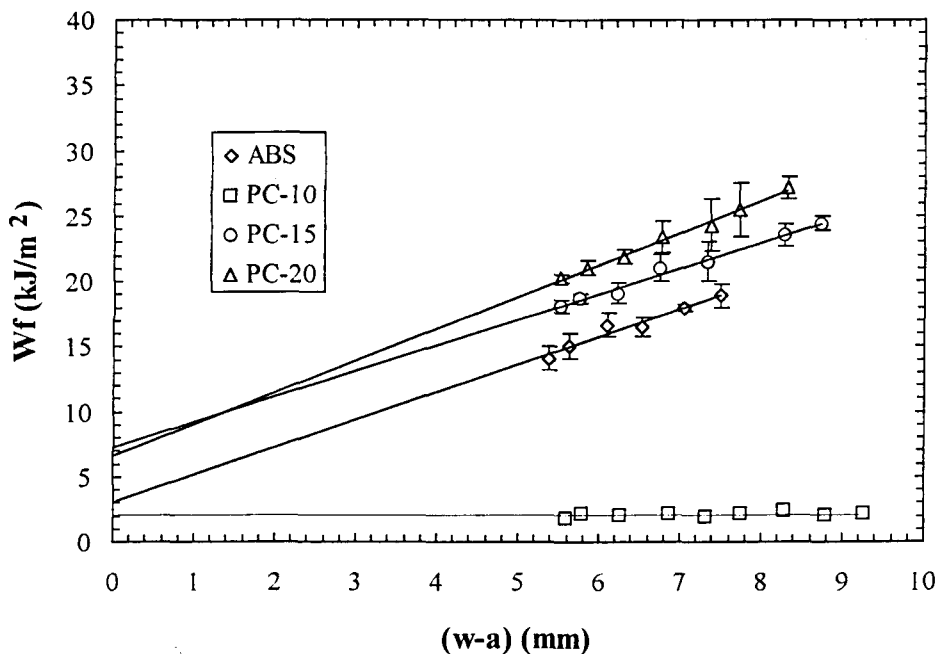


Figura 5.6.10.- Ejemplo de la aplicación del análisis de Trabajo esencial de fractura a altas velocidades de sollicitación y temperatura ambiente.

Tabla 5.6.8.- Resultados obtenidos de la aplicación del análisis de Trabajo esencial de fractura a 1 m/s. Amb.: Temperatura ambiente; Crio.: Condiciones criogénicas.

Sistema	ω_e (kJ/m ²)	$\beta\omega_p$ (kJ/m ² .mm)	ω_p (kJ/m ² .mm)	$2\omega_e=G_{IC}$	B, (w-a), a (mm)
PC Amb.	1,10	----	----	2,20	0,72
Crio.	1,10	----	----	2,20	
PC-5 Amb.	1,46	----	----	2,92	1,07
Crio.	1,20	----	----	2,40	
PC-10 Amb.	2,12	----	----	4,24	1,58
Crio.	1,13	----	----	2,26	
PC-15 Amb.	7,23	1,9698	9,61		2,65
Crio.	1,20	----	----	2,40	
PC-20 Amb.	6,63	2,4472	14,84		3,06
Crio.	1,21	----	----	2,42	
PC-40 Amb.	2,78*	----	----	5,56	2,20
Crio.	0,65	----	----	1,30	
ABS Amb.	3,12	2,1060	16,41		3,47
Crio.	0,80	----	----	1,60	

* Determinados a partir del valor de carga máxima de la zona lineal inicial y su correspondiente energía.

Para el caso de los sistemas donde la fractura era dúctil, se obtuvieron parámetros de iniciación de propagación de grieta razonables y próximos a los obtenidos a bajas velocidades de sollicitación. Es importante destacar que estos valores aparentemente son en condiciones de deformación plana, ya que se satisface los requerimientos dimensionales tanto de espesor, longitud de grieta y ligamento, considerando la ecuación 2.3.28 y la tensión a cedencia estimada a 150 s⁻¹.

En los sistemas PC-20 y ABS se observa un aumento considerable del trabajo no esencial con respecto al obtenido a bajas velocidades de sollicitación, contradiciendo lo que cabría esperar si se considera el carácter viscoelástico del sistema.

En este caso habría que considerar el calentamiento adiabático producto de la alta velocidad de deformación, que dada la baja conductividad térmica de los sistemas poliméricos en general, puede llegar a disminuir la temperatura local hasta alcanzar la temperatura de reblandecimiento generando una disminución local de la tensión a cedencia favoreciéndose una mayor deformación plástica en la zona.

A partir de los valores obtenidos podemos entonces presentar en forma gráfica la tendencia del consumo energético para el inicio de propagación de grieta a altas velocidades de sollicitación, tal y como se muestra en la figura 5.6.11.

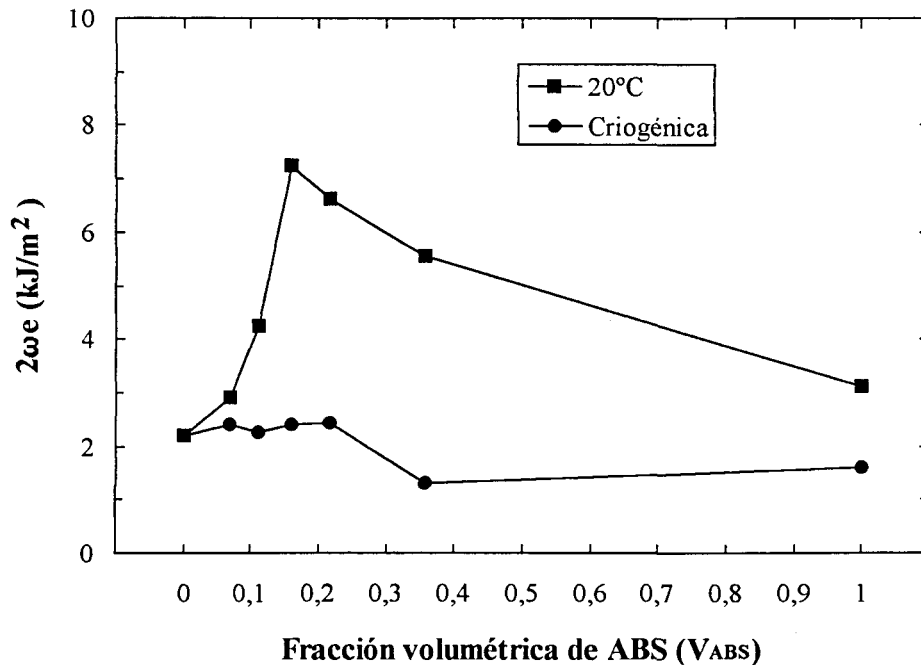


Figura 5.6.11.- Tendencia del consumo energético para el inicio de propagación de grieta en condiciones de impacto CHARPY a temperatura ambiente y en condiciones criogénicas.

5.6.4.- RESUMEN

La aplicación del análisis de trabajo esencial de fractura en las condiciones geométricas empleadas violan, en principio, los requerimientos dimensionales para su correcta aplicación. Sin embargo, el cumplimiento de la dependencia esperada entre la zona de deformación generada y la similitud de los valores obtenidos con aquellos estimados aplicando las metodologías tradicionales (K_{IC} , G_{IC} y J_{IC}), nos permiten considerar la validez de los resultados obtenidos. Gracias a ellos podemos describir la tendencia general en cuanto a consumo energético para el inicio de la propagación de grieta a altas velocidades de deformación.

En líneas generales se puede decir que la adición de ABS promueve un efecto reforzante incrementando el consumo de energía para el inicio de propagación de la grieta, alcanzando el máximo de efectividad para un 15 % de terpolimero en el sistema. Por encima de esta proporción juega un papel importante los aspectos morfológicos, por lo menos hasta el momento que se presenta la inversión morfológica (PC-40).

Comparando los valores del consumo de energía para el inicio de la propagación de la grieta obtenidos a altas velocidades de deformación con los de baja velocidad de deformación, encontramos que para las composiciones minoritarias en ABS (PC-5 y PC10) se observa una disminución con el aumento de la velocidad de sollicitación. Este hecho puede estar relacionado con el carácter viscoelástico de los materiales, que puede estar ocasionando un aumento importante en la tensión a la cedencia del sistema, por lo que antes de llegar a la cedencia se estaría en la tensión crítica de formación de crazes, promoviéndose el carácter frágil del sistema.

A partir de un 15 % de ABS, salvo el sistema PC-40, observamos que las variaciones debido al aumento de este parámetro son imperceptibles. Esto nos sugiere que el sistema, visto desde el punto de vista del PC, pierde sensibilidad a la entalla y sufre una modificación importante en su transición de fractura frágil-dúctil en función de la longitud de la grieta, es decir el tamaño de defecto intrínseco del sistema aumenta.

El aumento observado en el parámetro energético a las velocidades de impacto con respecto a las de baja velocidad de sollicitación para el PC-40 puede estar relacionado a la situación morfológica existente. Es probable que debido a las características coalescentes del sistema el calentamiento adiabático, producto de la baja capacidad conductora de calor que estos presentan y de las altas velocidades de propagación de la grieta, sea más efectivo en la disminución de la cedencia local de la fase más susceptible (SAN), con lo que la energía requerida para la propagación de grieta incrementa.

Un aspecto interesante que hay que considerar son las características de propagación de grieta a bajas velocidades de sollicitación una vez iniciada esta y que, como se ha podido observar encuentra su mejor descriptor en la pendiente de las curvas dJ/da . En este caso si bien el valor de iniciación de propagación de grieta era menor en el PC-20 que en el PC-15, la grieta requiere de mayor trabajo externo para su propagación, lo cual repercute en el comportamiento final a la ruptura del sistema.

Para concluir, en condiciones criogénicas el comportamiento global parece estar regido por la relajación secundaria del PC, responsable de la alta tenacidad del mismo, sin intervención apreciable de la de la fase elastomérica.

5.7.- ESTUDIO FRACTOGRÁFICO

5.7.1.- ALTAS VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN

5.7.1.1.- MATERIALES DE PARTIDA

Tal y como se esperaba, la superficie de fractura observada mediante Microscopía óptica de Reflexión (MOR) del PC (figura 5.7.1) presentó las características de una falla frágil ocasionada por la ruptura central de una craze, generándose una superficie completamente lisa y pulida (Zona I), con cierta irisdiscencia producto de la reflexión de la luz por la existencia de crazes paralelas localizadas debajo de la superficie de fractura.

Adicionalmente puede observarse una zona relativamente más brillante (zona II) que pudiera estar asociada a la zona donde se presenta el patrón "patch" o "mackerel". En esta fractura tiene lugar en la interfase fibrilla/polímero y se presenta como consecuencia de una mayor velocidad de crecimiento de grieta frente a la velocidad de propagación de la craze.

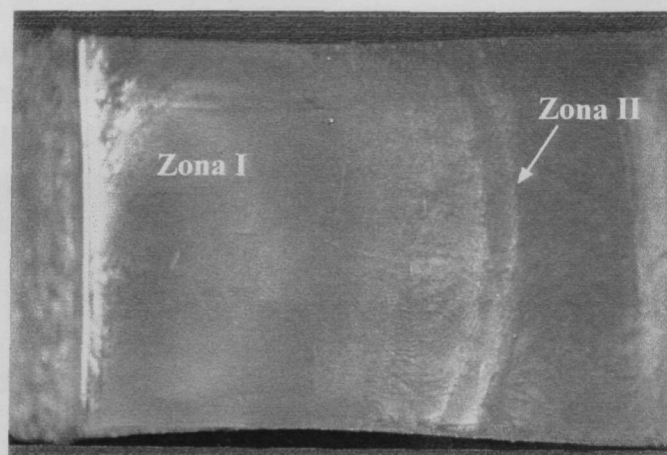


Figura 5.7.1.- Superficie de fractura del PC observada mediante Microscopía óptica de reflexión. I) Zona espejo II) Zona "mackerel".

Estas observaciones, aunadas a la ausencia de contracciones laterales, nos permiten asegurar que el proceso de afilado de la raíz de la entalla mediante la indentación con una hoja de afeitar, no ha generado excesiva deformación plástica en la punta de la entalla o a lo sumo que a estas velocidades de sollicitación la situación no es tan crítica, permitiendo mantener las condiciones de deformación plana durante el inicio de la propagación de la grieta.

En cuanto al ABS (figura 5.7.2.), el aspecto observado en la superficie mediante MOR era totalmente liso, con alto grado de emblanquecimiento, sin líneas de rasgado ni contracciones laterales apreciables. Esta última característica podría asociarse, en un principio, con una ruptura del sistema en condiciones de deformación plana a nivel macroscópico, sin embargo, hay que considerar que el mecanismo de deformación que se presenta en este material, tal y como ha sido ampliamente reportado, es una combinación de cavitación de partículas y múltiples crazes, eventos que contribuyen a que prevalezcan a escala microscópica condiciones de tensión plana, lo que promueve la fractura dúctil del sistema, minimizando los efectos de espesores [153].

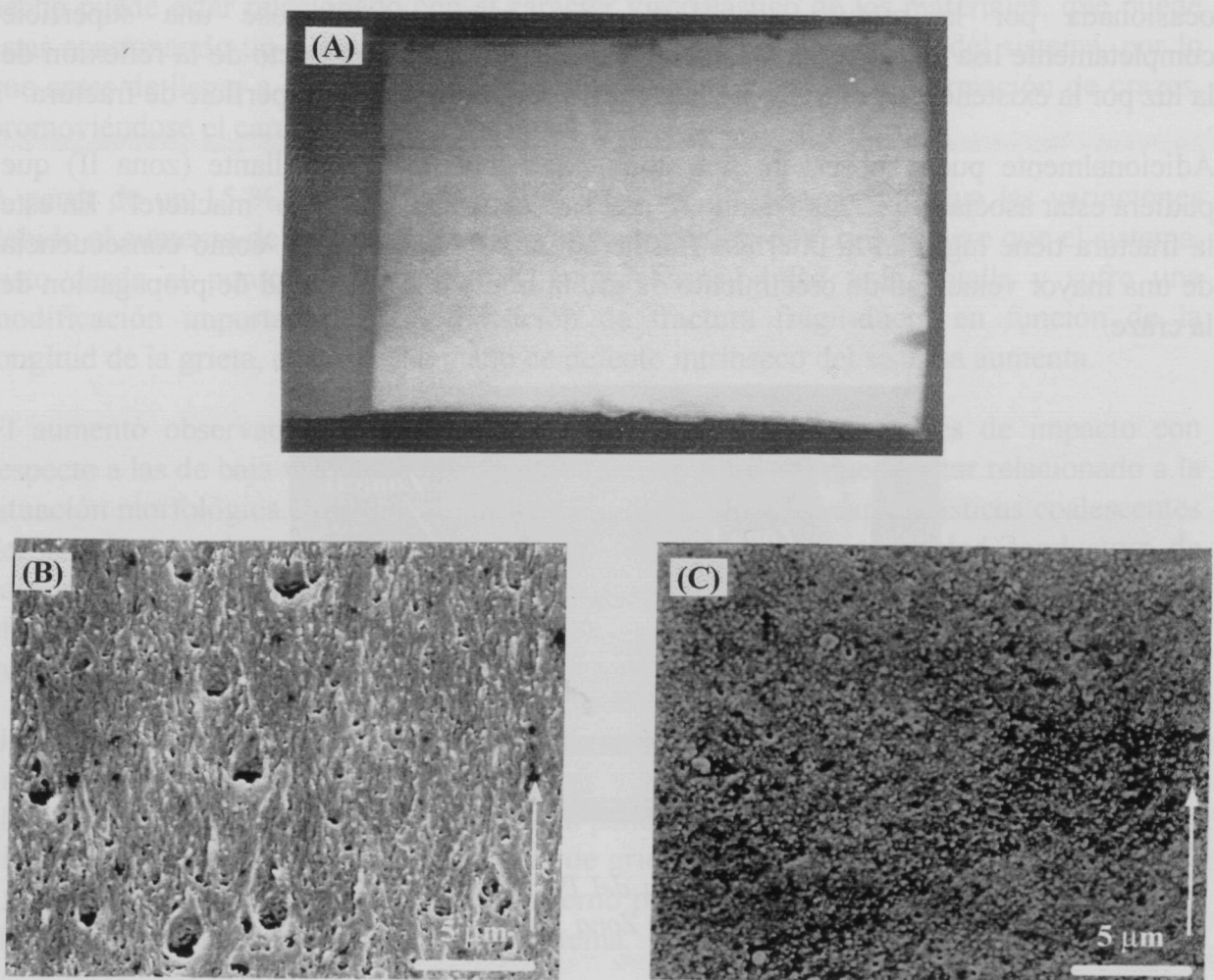


Figura 5.7.2.- Superficie de fractura del ABS a temperatura ambiente (A) MOR; (B) SEM (C) SEM en condiciones criogénicas.

Las figuras 5.7.2A y 5.7.2.C, muestran las superficies de fractura obtenidas a temperatura ambiente y en condiciones criogénicas respectivamente, observadas mediante SEM. Ambas muestran evidencias de cavitación de partículas, diferenciándose principalmente en las dimensiones y proporción de vacíos generados, siendo mayores a temperatura ambiente además de observarse un aspecto altamente deformado de la superficie.

Como es sabido, el proceso de cavitación contribuye a la relajación del estado triaxial que se genera en la sección central de la probeta y se presenta cuando se supera la resistencia al rasgado de las partículas de elastómero o la resistencia de la intercara partícula-matriz. Una vez generado el vacío puede presentar o bien la coalescencia de varios de ellos por colapso plástico de la sección más fina entre ellos o bien la generación de crazes por la concentración de tensiones que se presenta en la intercara cóncava material-vacío.

Según el trabajo en mezclas de PC/ABS de *Ishikawa y Chiba* [35] en probetas SENB con entallas circulares, la zona de deformación que se presenta en la raíz de la entalla puede ser descrita por la teoría de "Slipline field" y aparentemente la fractura ocurre por la formación de una Craze "interna" en la punta de la zona cuando se alcanza un nivel de tensión crítica (σ_{cr}) asociada con una extensión crítica de zona deformada (x_{cr}).

En presencia de múltiples cavitaciones, cada uno de los vacíos actuaría como una nueva entalla circular con capacidad de generar sus respectivas zonas de deformación con capacidad de generación de crazes internos. Dependiendo de la distancia que se presente entre por lo menos dos de estos vacíos cabe esperar entonces la posibilidad de solapamientos de sus campos (figura 5.7.3), con lo que la formación de crazes se vería suprimida ya que no se alcanzaría el nivel de σ_{cr} como consecuencia de la relajación de tensiones, fomentándose, en este caso, la deformación plástica del sistema.

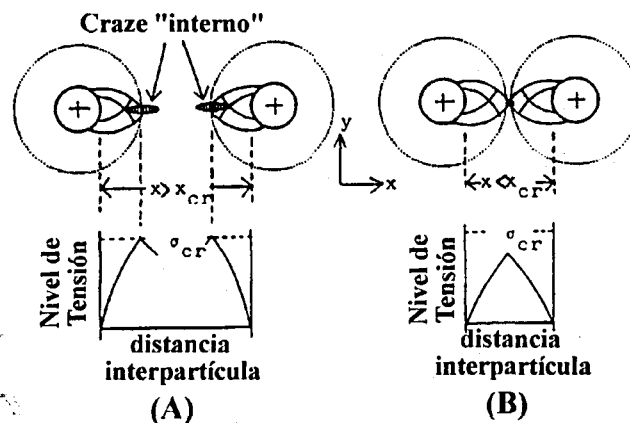


Figura 5.7.3.- Esquema de la formación de una Craze "interna" en la zona de deformación plástica generada en la concavidad del vacío.

Independientemente de que estos campos se llegasen o no a solapar, ya el hecho de presentarse múltiples cavitaciones estaría implicando un aumento en la resistencia del sistema ante una propagación catastrófica de grieta por la generación de una craze interna, ya que antes de su ruptura, el material ya habría iniciado su colapso plástico por la disminución de la tensión a la cedencia que se presenta, con lo que se lograría mayores extensiones estables de crazes [155].

Ahora bien, la eficiencia de esta relajación vendrá determinada por la naturaleza viscoelástica del sistema, siendo menor para altas velocidades de sollicitación y/o bajas temperaturas de ensayo.

En condiciones criogénicas si bien el número de vacíos generados es alto, parece ser que no es suficiente para una disminución local de la tensión a cedencia como consecuencia de la baja temperatura a la que se encuentra el sistema durante el ensayo, por lo que no se presenta un refuerzo efectivo. En este caso valdría decir que se piensa que la cavitación se presenta en las partículas de Butadieno libre, ya que es el dominio que presenta una interacción más débil con respecto a la matriz de SAN mayoritaria.

5.7.1.2.- MEZCLAS

Tal y como se esperaba, las mezclas presentaron variaciones substanciales en las características fractográficas dependiendo de la proporción de ABS que contenían.

Los sistemas PC-5 y PC-10 (figura 5.7.4 A y B), presentan una superficie totalmente lisa, sin contracciones laterales apreciables, con cierto grado de emblanquecimiento en la región cercana a la entalla (zona I), siendo de mayor longitud en el caso del PC-10, seguida de una zona sin cambio aparente en la coloración (zona II). Wu y Mai [156] sugieren que la aparición de esta zona inicial es consecuencia de una propagación inicial de la grieta en forma lenta que se acelera como respuesta de la dinámica del ensayo, y muestra esta coloración como producto de la variación del índice óptico debido a la mayor densidad de vacíos generados.

Al analizar la zona I en ambas composiciones mediante SEM (figura 5.7.4 A.I y B.I) se observó un mayor número de cavitaciones que en la zona II (figura A.II y B.II). En el caso del sistema PC-10 los vacíos generados en la zona I presentaban una proporción y tamaño mayor, con cierto grado de deformación, lo cual cabría esperar si consideramos la interacción existente en el SAN injertado al Butadieno y la fase PC.

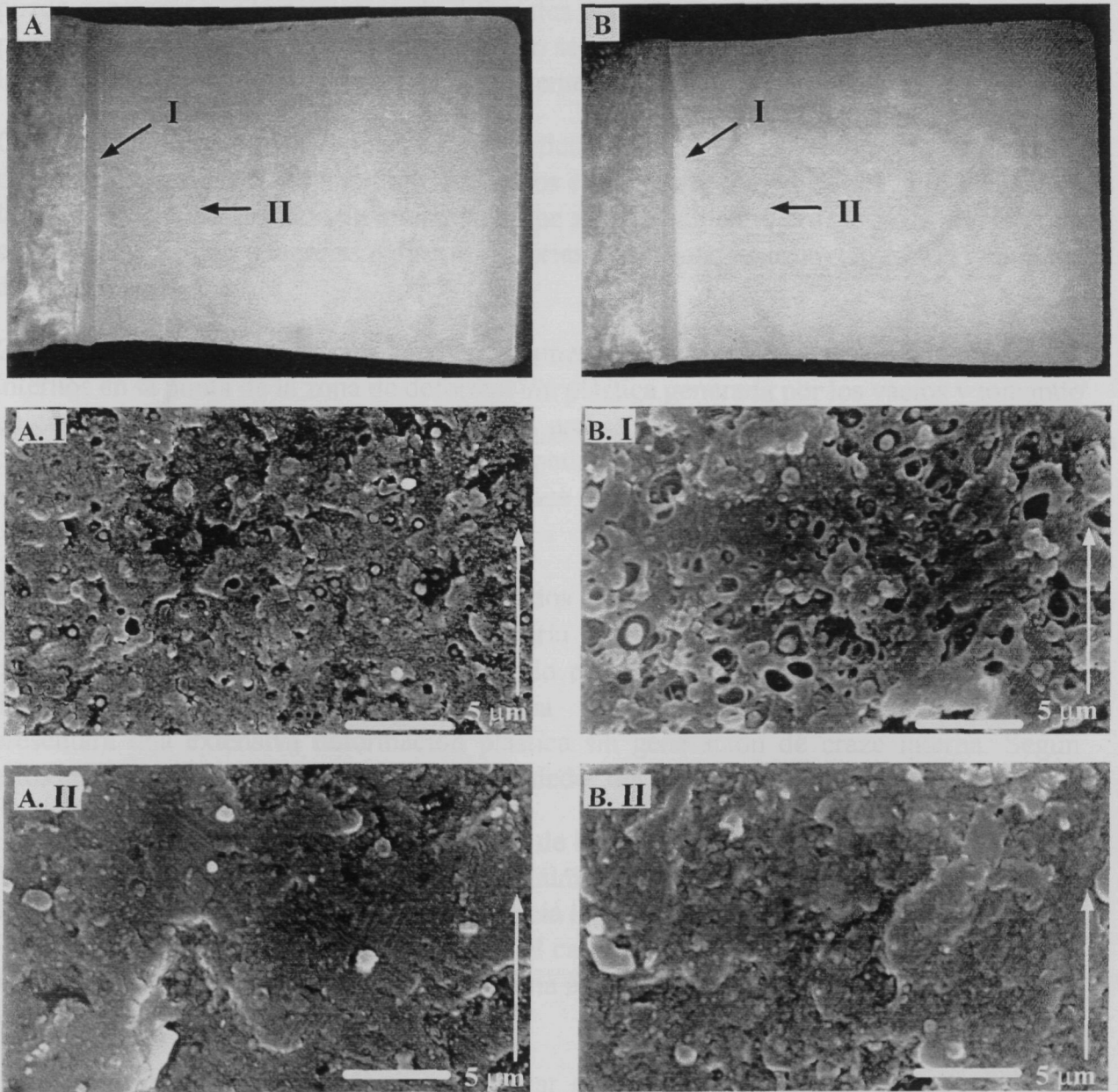


Figura 5.7.4.- Fotografías de la superficies de Fractura de (A) PC-5 y (B) PC-10 obtenidas por MOP y Microfotografías SEM de sus respectivas zonas de fractura I y II. La flecha indica el sentido de la propagación de la grieta.

Hay que acotar que debido a la situación morfológica generada, la aparición de vacíos puede generarse por la cavitación de diferentes tipos de dominios. Por un lado estaría las partículas de butadieno libre, en cuyo caso no se esperaría deformaciones substanciales en la intercara debido a la baja interacción existente entre este y la matriz de PC.

Otra posibilidad sería la cavitación de partículas o bien de SAN libre o bien de los dominios Butadieno-SAN injertado. En ambos casos se esperaría una alta deformación de la intercara debido al grado de interacción que se presenta entre la fase SAN y el PC. No obstante, evidencias concretas o discriminatorias de una con respecto a otra son realmente difíciles de observar.

Considerando el modelo planteado anteriormente referente a la generación de crazes internos en la punta de la zona de deformación plástica generada por los vacíos y tomando en cuenta los valores de K_{IC} obtenidos para ambas composiciones de mezcla, que en el caso del PC-5 es muy próximo al PC, se podría decir que en estas composiciones la longitud crítica para la nucleación de una craze interna (x_{cr}) se ha superado, generándose una fractura frágil de los sistemas.

Esta observación concuerda con los resultados obtenidos por Ishikawa y Chiba [35] en mezclas PC/ABS, donde basados en la teoría del Slipline field y la modificación del criterio de cedencia de Von Mises sugerido por Berg [154] para sistemas con poros, determinaron la fracción volumétrica crítica (v_{cr}) por encima de la cual el sistema presentará una extensiva deformación plástica sin generación de craze interna. Según estos autores, la fracción crítica se ubica alrededor del 8 % en volumen de ABS.

En cuanto a las características fractográficas de los sistemas PC-15 y PC-20 (figura 5.7.5 A y B), apreciamos superficies similares, totalmente emblanquecidas con predominio de líneas de rasgado que tienden a desviarse hacia los extremos, características de la fractura dúctil por cizalladura en tensión plana. En el caso del PC-20 se observó además que las regiones exteriores presentaban marcas de una apertura por decohesión perpendicular al plano de propagación de la grieta.

Un aspecto interesante, observado al realizar el análisis detallado de la superficie de fractura mediante SEM, fue la mayor proporción de desgarro que presentaron las zonas exteriores (e) de la superficie (figura 5.7.5 A.e y B.e) con respecto a las interiores (i) (figura 5.7.5 A.i y B.i), siendo más marcado en el sistema PC-20.

Este hecho está relacionado con la situación morfológica que se presenta en estas regiones, constituidas principalmente por dominios altamente elongados y orientados en la dirección del flujo. Esta disposición sugiere que los dominios de ABS, debido a la apertura en modo I (traccional) que se presenta, entrarían en cedencia antes que el PC como consecuencia de su menor σ_y . Esto hace que se presente un “estiramiento en frío”

de los dominios acentuándose la falla en la intercara ABS-PC, contribuyendo a la relajación del campo de tensiones locales con lo que la cedencia del PC se vería acelerada. De esta forma la marcada triaxialidad de la sección central de la probeta se ve disminuida aumentando la deformación plástica global.

Se puede observar que si bien la proporción de cavitación entre PC-15 y PC-20 son similares a este nivel de magnificación ($\approx 3000x$), la proporción de desgarro que se observó en la zona central cercana a la entalla es superior en el PC-15, lo que parecería ser contradictorio, sin embargo este hecho se refleja, de forma cuantitativa, en los menores valores de energía de iniciación obtenidos en el PC-20 con respecto al PC-15.

En este caso habría que pensar en una competencia de eventos durante la propagación de la grieta producto de la composición y morfología del sistema. Como se ha visto, las dimensiones de los dominios de ABS para el PC-20 son relativamente mayores a los del PC-15, con lo que las probabilidades de inicio de “crazes internas” asociados a la fase SAN del terpolímero y su ruptura serían superiores, debido a la menor tensión crítica de inicio de Crazes que presenta el ABS.

No obstante, la fracción de superficie que presenta condiciones favorables para la existencia de un estado de tensión plana es mayor para PC-20 debido a la orientación preferencial de los dominios, con lo que se estaría contribuyendo a la estabilización de la propagación de la grieta, lo cual explicaría el mayor valor de Trabajo no esencial por unidad de volumen obtenido para esta composición.

En cuanto al sistema PC-40 (figura 5.7.6), la superficie de fractura observada mediante MOR presenta un aspecto bastante heterogéneo. Además de la zona inicial de emblanquecimiento por efecto de la cavitación durante el inicio de la propagación, observamos zonas con escaso emblanquecimiento dispuestas en terrazas, divididas por franjas desgarradas y emblanquecidas.

El número de terrazas observadas dependía de la longitud de la entalla, así se tenía que para las menores longitudes de entallas se observaban hasta 4, en contraste con las mayores longitudes donde sólo se observó a lo sumo dos. Igualmente la longitud de la zona de desgarro intermedia dependía de la longitud de entalla que presentara la probeta.

Estas observaciones nos permite suponer que durante la propagación de la grieta pudiera estarse presentando un proceso cíclico de aceleración-desaceleración, parecido al que presenta materiales compuestos termoestables [47].

Al estudiar en detalle cada una de las zonas mediante SEM, se observa que las zonas relativamente lisas (zona II), asociadas a ruptura frágil, se presenta cavitación en los dominios de segunda fase, mientras que en la zona de transición de deformación plástica (zona III) se observa además de la cavitación la existencia en los vacíos generados de

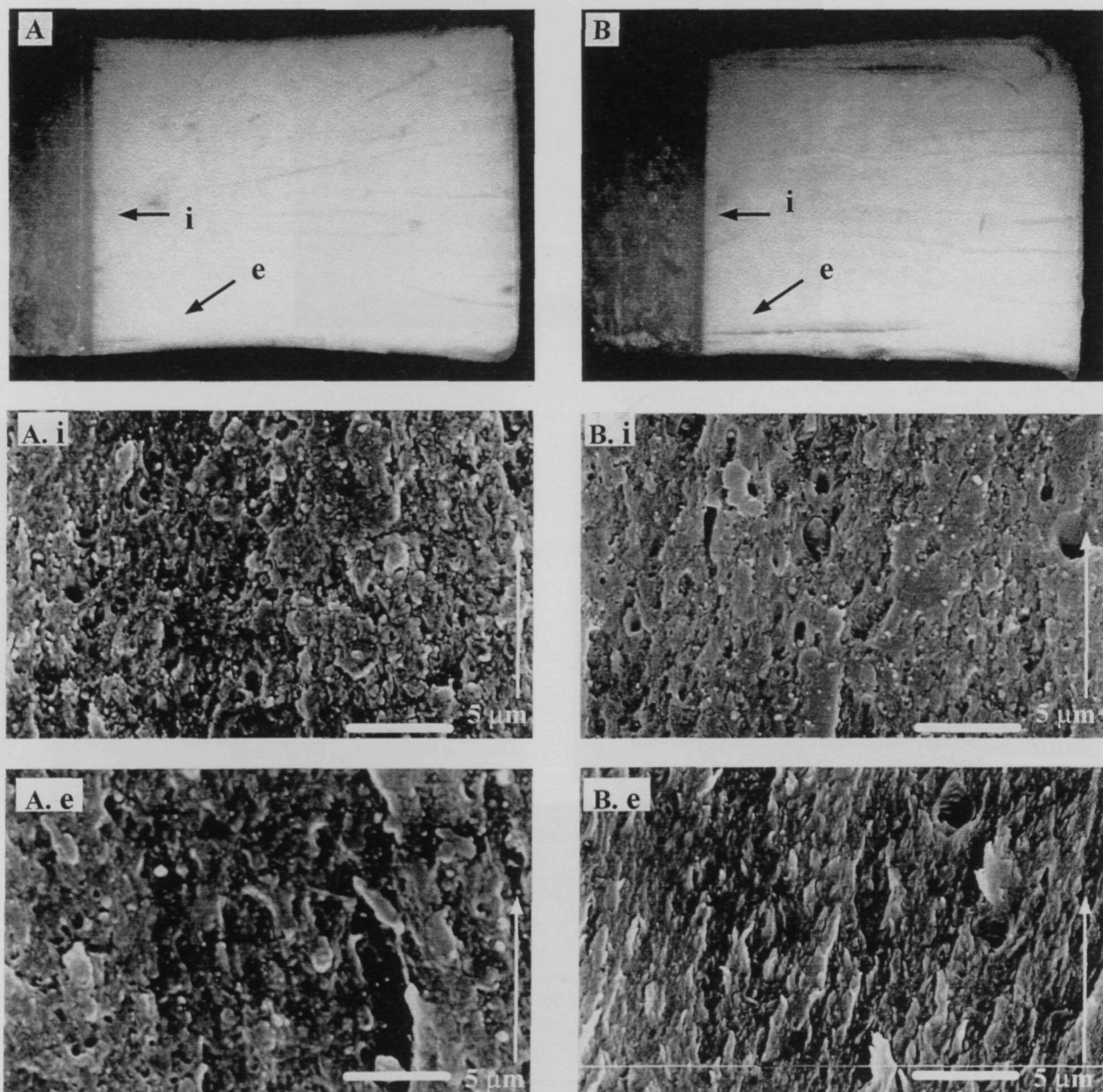


Figura 5.7.5.- Fotografías de la superficies de Fractura de (A) PC-15 y (B) PC-20 obtenidas por MOP y Microfotografías SEM de sus respectivas zonas de fractura interna (i) y externa (e).

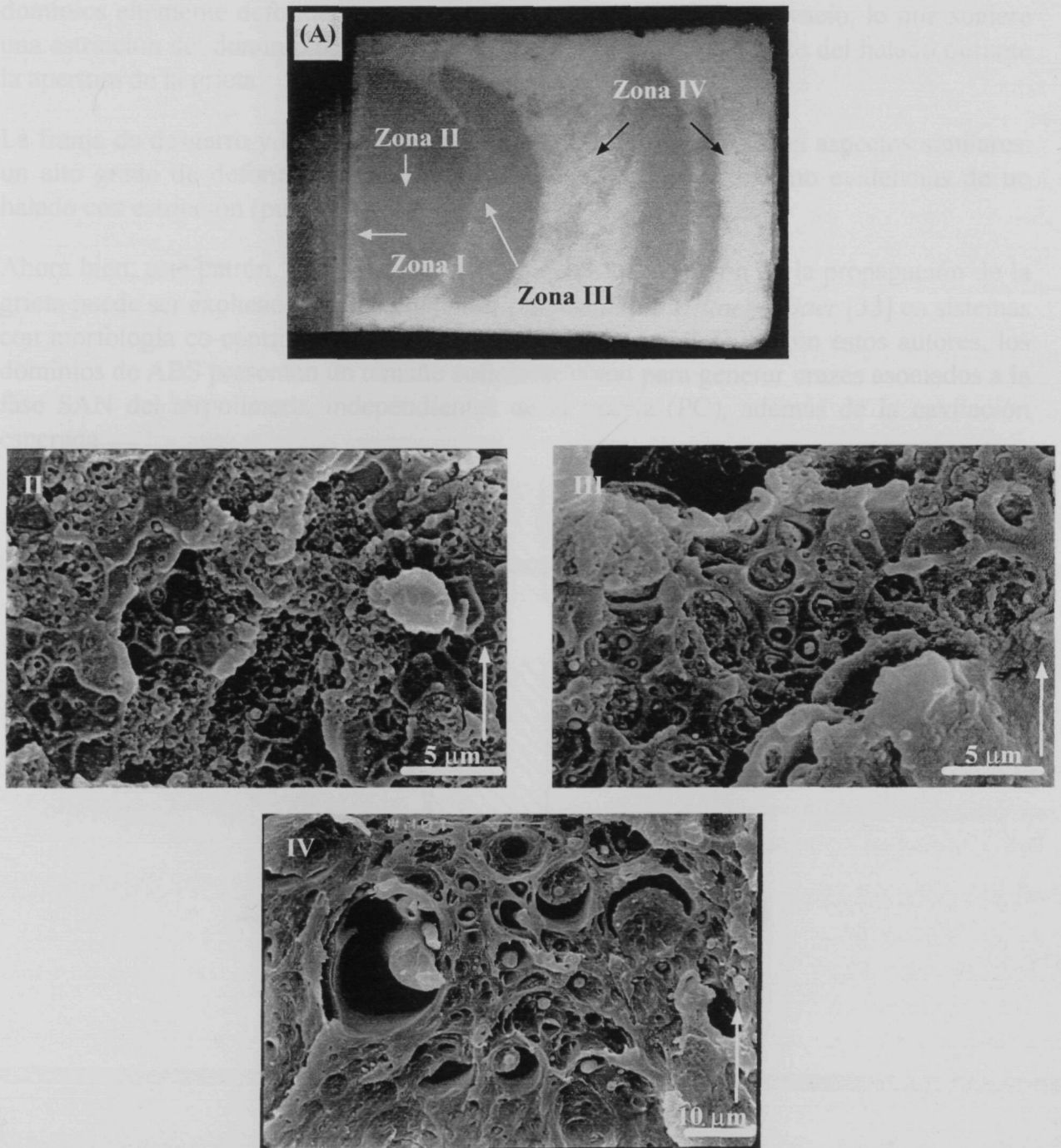


Figura 5.7.6.- Fotografía de la superficie de fractura del PC-40 (A) obtenida por MOR y Microfotografías SEM de sus respectivas zonas II, III y IV.

dominios altamente deformados con sección transversal inferior al vacío, lo que sugiere una estricción del dominio residente por estiramiento en frío producto del halado durante la apertura de la grieta.

La franja de desgarro y la zona exterior (Figura 5.7.6.IV), mostraron aspectos similares: un alto grado de deformación de las zonas intercavidades, así como evidencias de un halado con estricción (pull out) de dominios.

Ahora bien, este patrón “mixto” o de aceleración-desaceleración en la propagación de la grieta puede ser explicado basado en la idea propuesta por *Hiltner y Baer* [33] en sistemas con morfología co-continua de mezclas PC/ABS (figura 5.7.7). Según estos autores, los dominios de ABS presentan un tamaño suficiente como para generar crazes asociados a la fase SAN del terpolímero, independientes de la matriz (PC), además de la cavitación esperada.

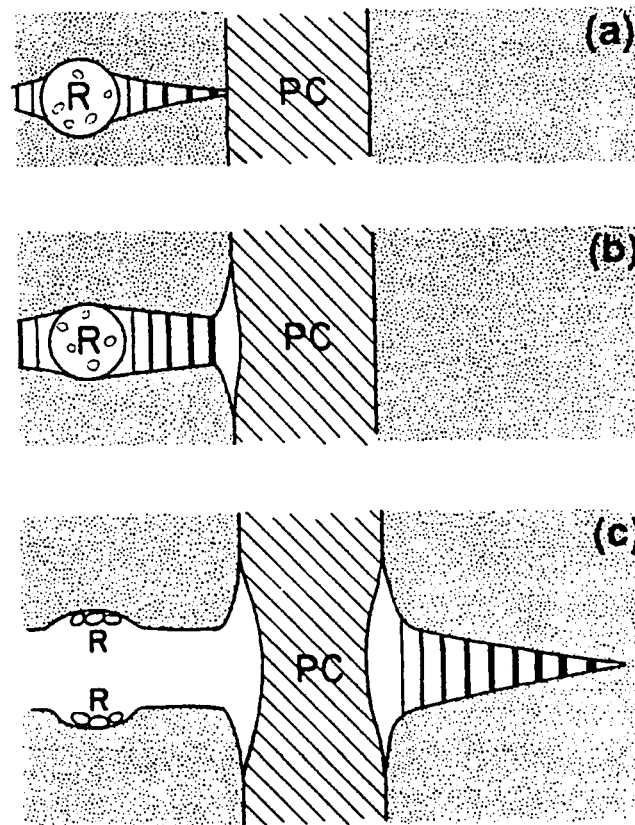


Figura 5.7.7.- Esquema de la propagación de una grieta en sistemas con morfología co-continua.