

Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso Académico 2005/2006

Proyecto de Investigación

**Análisis de la resistencia al crecimiento lento
de grieta en el polietileno de alta densidad
mediante el ensayo PENT para su aplicación en
tuberías.**

Autor: Helena Román Sáenz

Directores: Rafael García Muñoz

Carlos Domínguez Vizcaya

PI-1055

CAMPUS DE MÓSTOLES



BIBLIOTECA

R. 62.956

Proc. Donativo

R. B.

R. E.

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



Ingeniero Químico

Curso Académico 2005/2006

Proyecto de Investigación

Análisis de la resistencia al crecimiento lento de grieta en el polietileno de alta densidad mediante el ensayo PENT para su aplicación en tuberías.

Autor: Helena Román Sáenz

Directores: Rafael García Muñoz

Carlos Domínguez Vizcaya

El presente proyecto fin de carrera ha sido realizado en el laboratorio de tecnología de polímeros situado en la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid, bajo la tutela del doctor D. Rafael García Muñoz y de D. Carlos Domínguez Vizcaya.

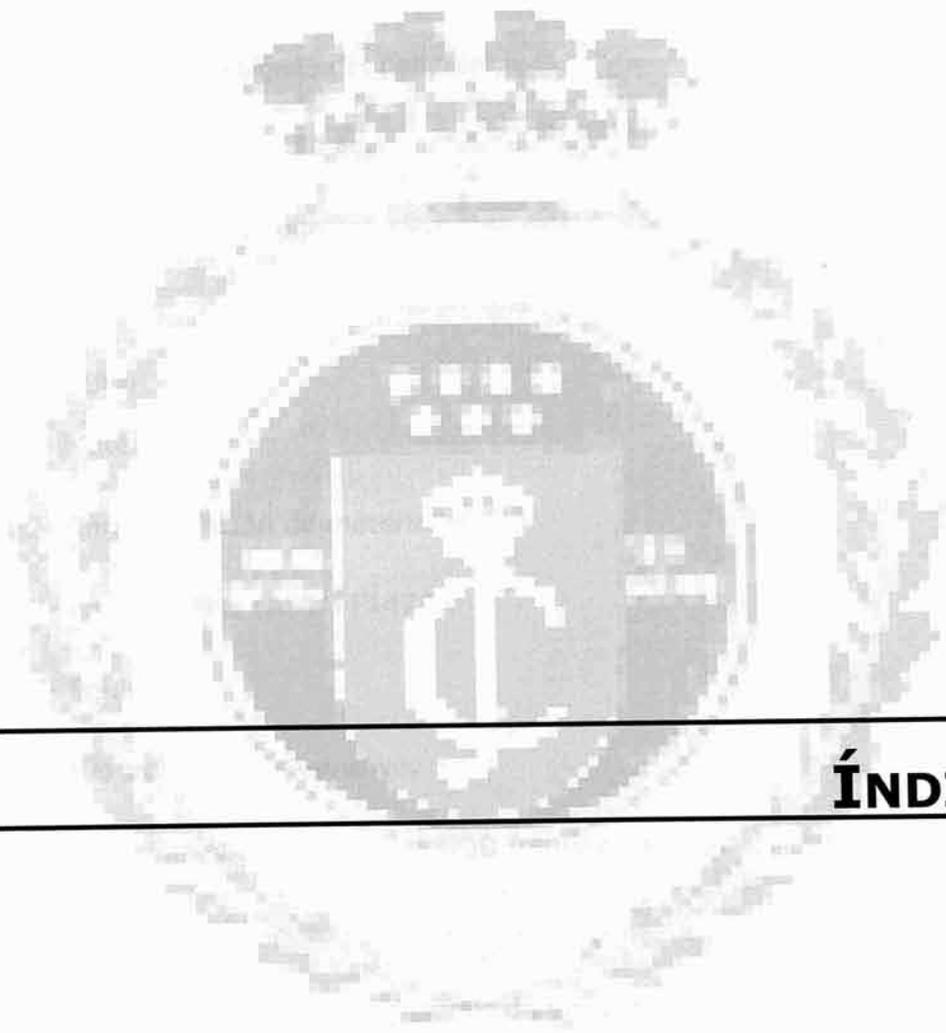
Finalizada esta grata experiencia me gustaría agradecer:

En primer lugar, al Dr. Rafael García Muñoz por su interés, ayuda y consejos para que este trabajo llegara a tener un buen fin.

A Carlos Domínguez Vizcaya por las expectativas e ilusión depositadas en este proyecto.

A Juanma, Silvia y David, por la especial atención que me habéis prestado. Gracias por los consejos, ayuda y buenos momentos que me habéis dado.

Por último, a Miguel, a mi familia y a mis amigas por el cariño y el apoyo que me habéis dedicado durante todos estos años de carrera. Gracias por haber creído en mí.



ÍNDICE.



Índice.	1
1- Resumen.	3
2- Introducción.	
2.1- Polímeros. Introducción histórica.	5
2.2- Polímeros de adición y condensación.	6
2.3- Estructura de los polímeros.	7
2.4- Polietileno.	12
2.5- Usos y aplicaciones del polietileno.	14
2.6- Tuberías de polietileno.	15
2.7- Fractura por crecimiento lento de grieta.	16
3- Objetivos.	20
4- Metodología.	
4.1- Materiales.	22
4.2- Caracterización de materiales.	22
4.3- Ensayo PENT (ASTM F1473).	23
4.4- Equipo.	25
4.5- Procedimiento de ensayo.	28
4.6- Determinación de la curva COD frente a tiempo.	35
4.7- Factores críticos en el ensayo PENT.	36
4.8- Modificación de las condiciones de ensayo.	37
5- Resultados y discusión.	
5.1- Comportamiento de dos grados de PE 80.	39
5.2- Influencia de la carga en el tiempo de fallo para el PE 80a y el PE 100.	51

5.3- Influencia de la temperatura en el tiempo de fallo.	56
5.4- Influencia de la temperatura y la carga en el proceso SCG.	63
6- Conclusiones.	65
7- Trabajos futuros.	67
8- Bibliografía.	68



1- RESUMEN.

Una de las aplicaciones más importantes del polietileno de alta densidad (HDPE) es su utilización en la fabricación de tuberías para la distribución de agua y gas. Para determinar si un material polimérico es válido para esta aplicación es fundamental conocer su resistencia al crecimiento lento de grieta, una de las principales causas de fractura a largo plazo.

El proceso de crecimiento lento de grieta (Slow crack growth, SCG) es aquel por el cual una tubería sometida a un nivel bajo de esfuerzo rompe de una manera frágil, tras un cierto período de tiempo en servicio. Entiéndese por bajo nivel de esfuerzo aquel que se encuentra muy por debajo de su esfuerzo de fluencia. Previamente a este mecanismo de fractura, debe suceder un proceso de formación y crecimiento de una fisura en el interior del material que forma la tubería.

Uno de los ensayos más comunes para estudiar y determinar la resistencia del polietileno es el ensayo PENT, según la norma ASTM F1743. A través de este ensayo puede evaluarse la resistencia a la fractura por crecimiento lento de grieta de una probeta de HDPE a la cual se somete a ciertas condiciones de esfuerzo y temperatura. Previamente, a la muestra se le ha introducido una imperfección mecánica (una entalla), que actúa como punto de concentración de las tensiones y es donde se inicia la grieta que dará lugar posteriormente a la fractura del material.

El problema de estos ensayos es la larga duración que presentan, ya que, para que un HDPE pueda competir actualmente en el mercado ha de tener un valor de resistencia en el ensayo PENT superior a las 500 horas en ciertas condiciones de esfuerzo y temperatura. A esto se le suma el hecho de que actualmente se han mejorado mucho los grados de tuberías poliméricas desarrolladas, ofreciendo una elevada resistencia al crecimiento lento de grieta. De modo que, el ensayo PENT se puede alargar hasta valores por encima de las 500 horas.

Por todo lo anterior, es interés de este trabajo modificar las distintas variables que afectan al ensayo PENT y evaluar su influencia en el valor de resistencia al crecimiento lento de grieta. El tiempo de fractura de una probeta depende de la carga aplicada sobre la muestra, su geometría, la temperatura exterior y la profundidad de la entalla introducida. Por consiguiente, una manera de lograr un incremento en la velocidad de fractura es aumentando la carga y la temperatura de ensayo.

El ensayo PENT se encuentra estandarizado a unas condiciones de 80 °C de temperatura y 2,4 MPa de carga aplicada. En el presente trabajo fin de carrera se ha estudiado la forma de aumentar la velocidad de fractura de las probetas ensayadas realizando diferentes experimentos, donde se incrementan los valores

de la carga aplicada y de la temperatura. De modo que, un aumento del esfuerzo llegando hasta los 3 MPa y una temperatura experimental de 90 °C se ha llegado a reducir el tiempo de fallo hasta un factor de 9. Lo cual, reduce notablemente los tiempos de ensayo de los que se precisa actualmente.

Es importante que, cuando se llevan a cabo variaciones en alguna de las condiciones de ensayo establecidas por la norma debe comprobarse que no se alteran los mecanismos de fractura. La fractura por crecimiento lento de grieta debe producirse a través de un mecanismo de fractura frágil y para ello, es necesario estar en unas condiciones de esfuerzo de deformación plano.



2- INTRODUCCIÓN

2.1- POLÍMEROS. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA.

El hombre desde sus orígenes ha utilizado los polímeros orgánicos naturales en su vida cotidiana. La carne, la fruta, los vegetales o la leche contienen proteínas y celulosa que son materiales orgánicos poliméricos. También, los tejidos que el hombre ha utilizado desde la antigüedad para protegerse del frío, como son las pieles de animales, la lana o el algodón, son materiales pertenecientes a la familia de los polímeros naturales. Posteriormente, cuando la civilización alcanza un mayor desarrollo los polímeros se emplean para la fabricación de papel con celulosa y pergaminos con proteínas.

A pesar de que el hombre viene haciendo uso de estos productos desde el comienzo de su existencia, no ha sido hasta el siglo XX cuando estos materiales han llegado a su apogeo. En los inicios del pasado siglo tienen lugar los primeros descubrimientos científicos sobre la estructura de los polímeros (*Javier Areizaga y cols., 2002*).

En 1926 Herman Staudinger (Premio Nobel de Química) demostró que las propiedades de las soluciones de sustancias poliméricas eran debidas a la existencia de macromoléculas, que significa moléculas de gran tamaño. Para ello, se basó en determinados productos (obtenidos del caucho natural) y llegó a la conclusión de que, la alta viscosidad de las disoluciones diluidas de estas sustancias era causa del elevado peso molecular de las mismas. Su hipótesis fue que ese elevado peso molecular sólo podría explicarse en caso de que las sustancias estuvieran constituidas por largas cadenas de átomos. Estos átomos estarían unidos por enlaces covalentes y la cadena se produciría debido a una repetición de unidades más pequeñas. A estas unidades Staudinger las llamó monómeros y a la estructura resultante polímero (*Raimond Seymour y col., 2002*).

Durante los años veinte y treinta fueron numerosos los estudios sobre productos macromoleculares realizados por eminentes investigadores. De los cuales cabe destacar, en 1936, el trabajo del norteamericano Wallace Carothers sobre la síntesis de nuevos polímeros obtenidos por reacciones de condensación entre dialcoholes y diácidos. A estas sustancias obtenidas por dicha reacción se las llamó poliésteres.

La segunda guerra mundial supuso un gran avance en la investigación de estos materiales. El descubrimiento más importante fue la obtención del caucho sintético y otro material que resultó también interesante, durante estos tiempos de guerra, fue el polietileno que contribuyó al desarrollo del radar.

En la década de los cincuenta el descubrimiento de Ziegler y Natta (Premio Nobel de Química en 1956) sobre catalizadores heterogéneos (del tipo $TiCl_4 / Et_2AlCl$) permitió la obtención de polímeros ordenados estereoespecíficos isotácticos y sindiotácticos. Mediante este tipo de catalizadores se generó un tipo de polímero denominado polipropileno isotáctico que sigue siendo uno de los más vendidos en el mundo.

En los años posteriores se produjo un enorme crecimiento en la producción y transformación de materiales poliméricos, ya conocidos, en objetos de utilidad. Mientras que, los años ochenta trajeron consigo otros tipos de polímeros de características más exigentes, como resistencia a elevadas temperaturas, a disolventes o de altas propiedades mecánicas.

Durante la década de los noventa los catalizadores más empleados fueron los llamados metalocénicos que posibilitan regular la estereoisomería de los polímeros obtenidos, igual que los catalizadores Ziegler-Natta pero funcionan en fase homogénea (*Javier Areizaga y cols., 2002*).

En la actualidad, la ciencia de los polímeros es un campo muy sugestivo para químicos, físicos, ingenieros y bioquímicos por las aplicaciones que ofrecen los materiales poliméricos, algunos tan implantados como el polietileno, el polipropileno o el poliestireno. Aunque la incidencia de estos materiales en el mercado del próximo futuro está todavía por ver (*Raimond Seymour y col., 2002*).

2.2- POLÍMEROS DE ADICCIÓN Y CONDENSACIÓN.

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión repetida, mediante enlaces covalentes, de una o varias moléculas de menor tamaño llamadas monómeros. Cuando se parte de un solo tipo de molécula se habla de **homopolímero**, mientras que cuando son dos o más secuencias las que se repiten en la cadena se habla de **copolímero** (*William F. Smith, 2001*).

Las transformaciones a través de las cuales se obtienen los polímeros se denominan reacciones de polimerización. Éstas se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- Polimerizaciones de adición a un doble enlace.
- Polimerizaciones por condensación de monómeros multifuncionales.

Los **polímeros de adición** se forman a partir de un monómero con doble enlace, generalmente del tipo $C = C$. La reacción comienza por el ataque de algún iniciador a uno de los carbonos del monómero. Esto provoca la ruptura del doble enlace y da lugar, en el otro carbono, a la aparición de un radical, un anión o un catión, que es por donde continuará la reacción, al facilitarse su ataque a otra molécula de monómero. En los polímeros de adición la estructura de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida.

Los **polímeros de condensación** se forman a partir de monómeros multifuncionales en los que existen al menos dos grupos funcionales distintos, capaces de reaccionar entre sí mediante reacciones de condensación. En este tipo de polimerizaciones suele ocurrir la eliminación de una molécula pequeña, tal como el agua (*Javier Areizaga y cols., 2002*).

Algunos polímeros típicos de condensación son el nailon, los poliuretanos y los poliésteres. Entre los polímeros de adición se encuentran el polietileno, el polipropileno, el policloruro de vinilo y el poliestireno ^[1].

2.3- ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS.

El concepto de estructura se puede dividir en dos: la estructura química que se refiere a la construcción de la molécula individual y la estructura física que se trata del ordenamiento de grupos o moléculas unas respecto a otras.

2.3.1- Estados amorfo y cristalino.

Dentro de la estructura física de los polímeros se pueden destacar los términos de **cristalino y amorfo** como indicativos de las regiones ordenadas y desordenadas de los materiales poliméricos, respectivamente. Además, el término semi-cristalino se utiliza para designar a aquellos polímeros que muestran un comportamiento cristalino, ya que casi ningún material lo es completamente.

Al descender la temperatura de un polímero amorfo, en estado fundido, se alcanza un punto conocido como **temperatura de transición vítrea** (T_g), por debajo de la cual el polímero sufre un descenso drástico de su flexibilidad. A temperaturas inferiores a T_g no hay movimiento de los segmentos de la cadena polimérica, ya que para producirse dicho movimiento se requiere de energía térmica y si la temperatura es lo bastante baja no se dispondrá de la cantidad requerida de energía.

Para sólidos cristalinos se emplea el término de **temperatura de fusión** (T_m). Los polímeros con capacidad de cristalización lo hacen al descender la temperatura desde el estado fundido. Dicha cristalización sucede entre las temperaturas de fusión y de transición vítrea, ya que por debajo del valor de T_g los polímeros no cristalizan al cesar el movimiento molecular local (*Raimond Seymour y col., 2002*).

2.3.2- Peso molecular.

Muchas de las propiedades de los polímeros, como resistencia mecánica, temperatura de transición vítrea o temperatura de fusión, se deben a su peso molecular.

El peso molecular medio de un polímero es el producto del número medio de monómeros y el peso molecular de dichas unidades de repetición. Las reacciones de polimerización producen polímeros con pesos moleculares heterogéneos, de modo que, la distribución de estos pesos puede ser relativamente ancha o estrecha (*Raimond Seymour y col., 2002*):

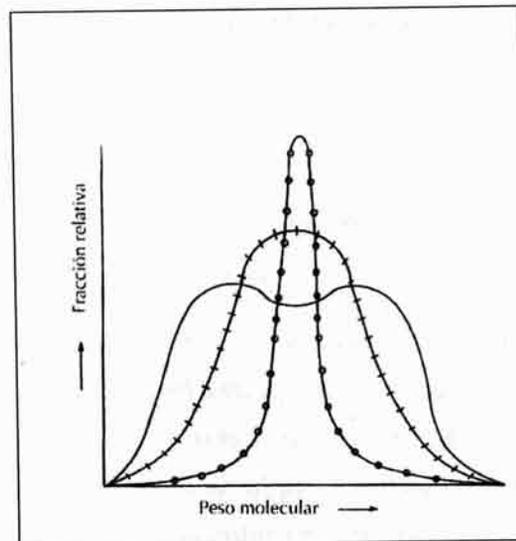


FIGURA 2.1. CURVA DE DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES.

Tal y como se observa en la figura 2.1, además de distribuciones moleculares anchas (+++) o estrechas (-o-o-o-), pueden tenerse polímeros de distribución bimodal (---). Estos últimos son, a menudo, característicos de polimerizaciones que se producen siguiendo dos caminos o en ambientes distintos.

En cualquier muestra de polímero se puede encontrar una distribución de pesos moleculares como la mostrada en la figura 2.2.

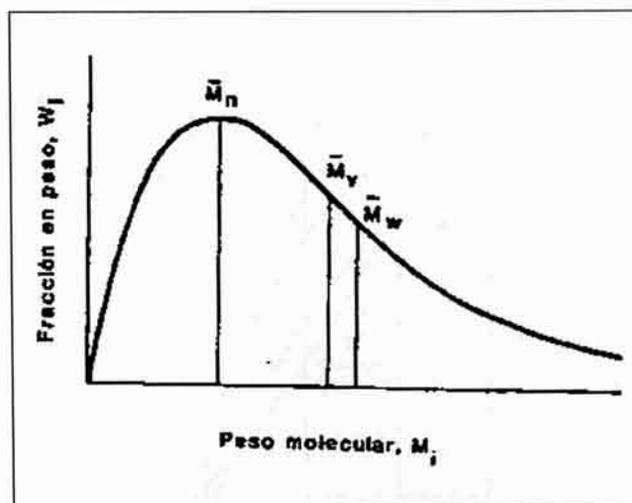


FIGURA 2.2. DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES EN UN POLÍMERO.

Los valores medios más importantes utilizados son:

- El promedio en número (media aritmética):

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad [2.1]$$

- El promedio en peso (media cuadrática):

$$M_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad [2.2]$$

La relación M_w/M_n se denomina índice de polidispersidad y cuanto mayor es su valor más ancha se hace la distribución.

Debido a que las macromoléculas de bajo peso molecular son de naturaleza débil y fácil de atacar con los reactivos apropiados, parece claro pensar que estas propiedades tienen relación con el peso molecular. La viscosidad de los polímeros fundidos es normalmente proporcional al peso molecular medio elevado a 3.4 para valores por encima de un peso molecular crítico necesario para que se produzca el enmarañamiento de las cadenas. Así la viscosidad del producto fundido aumentará rápidamente con el peso molecular, siendo necesaria más energía para el procesamiento y fabricación de moléculas tan grandes. Sin embargo, la resistencia de los polímeros aumenta con el peso molecular hasta que se estabiliza a un cierto nivel (*Raimond Seymour y col., 2002*).

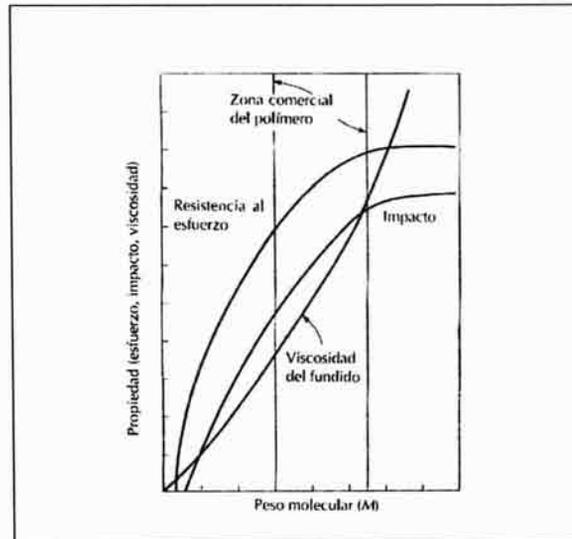


FIGURA 2.3. RELACIONES DE PROPIEDADES DE POLÍMEROS EN FUNCIÓN DEL PESO MOLECULAR.

De manera que, cuando el peso molecular aumenta (*Sedigas, 2004*):

- Disminuye el flujo del polímero (procesabilidad y soldabilidad).
- Mejoran las propiedades mecánicas.
- Aumenta la capacidad de absorción de cargas.
- Aumenta la resistencia química.
- Disminuye la soldabilidad.
- Aumenta la resistencia a la figuración manteniendo constantes todas las demás propiedades.

2.3.3- Ramificaciones y entrecruzamiento.

Si durante las reacciones de polimerización no se producen reacciones secundarias se obtienen polímeros lineales, no ramificados. Mientras que bajo ciertas condiciones de polimerización pueden obtenerse ramificaciones largas o cortas de la cadena principal. Lo cual hace variar considerablemente las propiedades, tanto en disolución como en estado sólido, de estos polímeros. Cuando unas cadenas se unen con otras vecinas a través de otras cadenas de igual o diferente naturaleza se llega a obtener una red tridimensional y se habla de polímeros entrecruzados o reticulados. Estas estructuras, polímeros lineales con o sin ramificaciones y polímeros entrecruzados se corresponden en la práctica con dos grupos de materiales denominados termoplásticos y termoestables.

Un esquema estructural de largas moléculas lineales o ramificadas, unidas entre sí sólo por enlaces secundarios, corresponde al grupo de polímeros que se

conocen como **termoplásticos**. El procesado de este grupo de materiales se realiza calentando el material, hasta que se licue y dejándolo enfriar en un molde, con la forma deseada. Dado el bajo salto de temperatura requerido, típicamente inferior a 200 °C, el proceso de fabricación se realiza con enorme rapidez (*James F. Shackelford, 1998*).

Este tipo de materiales se caracterizan porque al calentarlos no sufren cambios permanentes, aunque sometidos a determinadas condiciones se degradan provocándose una reticulación de las cadenas transformándose en duroplásticos. Además, son autosoldables y el calor debilita sus fuerzas intermoleculares y permite la movilidad de las macromoléculas entre sí, fluyendo como un líquido altamente viscoso (*Sedigas, 2004*).

Los materiales **termoestables** se caracterizan por su bajo alargamiento a rotura y por su infusibilidad e insolubilidad. Son siempre amorfos y tienen una estructura de malla tridimensional con numerosos enlaces secundarios entre unos segmentos de cadena con otros. El procesado de estos materiales consiste en permitir que la masa líquida de un intermedio (plástico endurecible) se adapte a la geometría deseada, y esperar a que se complete la reacción química (*James F. Shackelford, 1998*).

Los polímeros termoestables poseen una estructura muy rígida que no se presta a deformaciones plásticas, ni se reblandece por efecto del calor. Pero superada una temperatura límite se degradan por combustión o pirólisis y no es posible su soldadura (*Sedigas, 2004*).

2.3.4- Comportamiento mecánico.

Una forma de comprender las propiedades mecánicas, que sirven para comparar los polímeros entre sí y con otros materiales, es a través de la curva típica de esfuerzo-deformación (Figura 2.4) que proporciona el ensayo de tracción. Los ensayos de tracción son una medida de la capacidad de un material para soportar unas fuerzas de estiramiento y determinar la deformación que sufre el material antes de romperse (*James F. Shackelford, 1998* y *William F. Smith, 2001*).

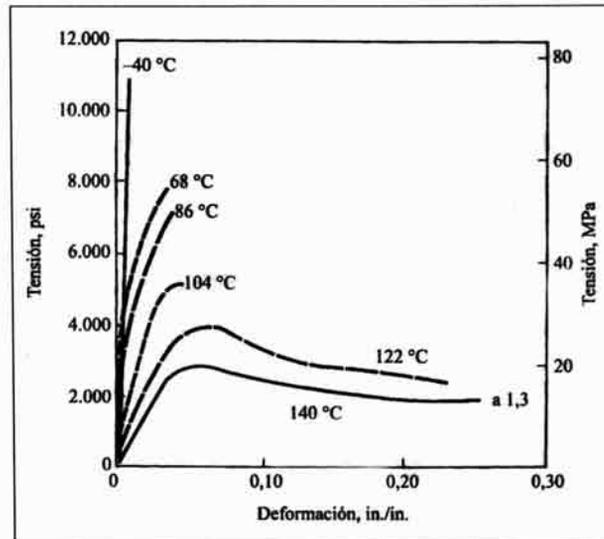


FIGURA 2.4. CURVAS DE TENSIÓN DEFORMACIÓN PARA EL POLIMETACRILATO.

2.4- POLIETILENO.

Los polietilenos son resinas termoplásticas producidas mediante procesos a alta y baja presión en los que se usan varios sistemas catalíticos complejos. Estos polímeros presentan una estructura química fundamental del tipo $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ (*I. Rubin, 1999*).

En general hay dos tipos de polietileno ^[3]:

- De baja densidad (LDPE).
- De alta densidad (HDPE).

2.4.1- Polietileno de baja densidad.

El **polietileno de baja densidad** es un polímero de cadena ramificada. Con una estructura del tipo de la figura 2.5 ^[2].

El LDPE se fabrica comúnmente por polimerización del etileno a alta presión (aproximadamente 1200 atm y 200 °C) con oxígeno o catalizador de peróxido y por mecanismo de radicales libres. El resultado es un polímero termoplástico de cadena larga altamente ramificado con una densidad de 0.915 a 1.925 g/cm³ (*I. Rubin, 1999*).

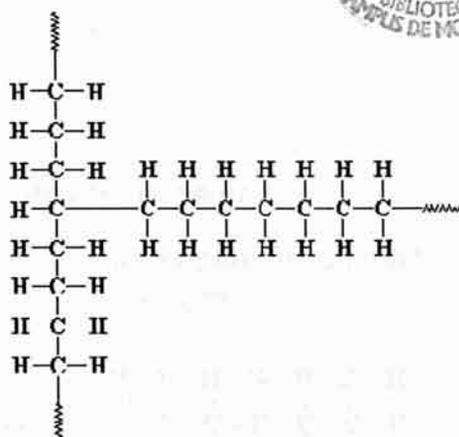
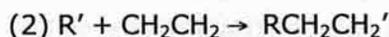


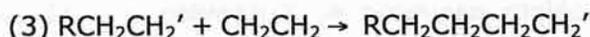
FIGURA 2.5. ESTRUCTURA DEL POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD.

El proceso de polimerización conlleva tres pasos básicos (*I. Rubin, 1999*):

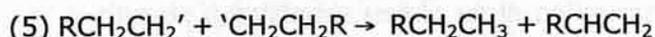
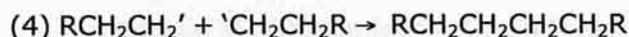
- Iniciación. Esta etapa requiere de un iniciador, normalmente un peróxido, que se descompone térmicamente en radicales libres (1), los cuales reaccionan con el etileno (2):



- Propagación. Ocurre a medida que sucede la reacción (3):



- Terminación. En este paso sucede la terminación de una cadena en crecimiento debido a la combinación de dos grupos de radicales libres (4) o a la transferencia de un radical hidrógeno de una cadena a otra (5):



Se trata de un material plástico que por sus características y bajo coste se utiliza mucho en envasado, revestimiento de cables y en la fabricación de tuberías [2].

Por otro lado, también se puede distinguir el llamado **polietileno lineal de baja densidad** (LLDPE) que se obtiene polimerizando el etileno con un alqueno (generalmente 1-buteno) a baja presión, en disolución, suspensión o fase gaseosa y en presencia de catalizadores. Se trata de un polímero con ramificaciones muy cortas y uniformes que hacen que su temperatura de fusión y su resistencia a la tracción y al agrietamiento sean superiores a las del polietileno de baja densidad.

Se utiliza en el recubrimiento de cables y en la fabricación de objetos moldeados por extrusión o soplado.

2.4.2- Polietileno de alta densidad.

El **polietileno de alta densidad** es un polímero de cadena lineal no ramificada. Con una estructura del tipo ^[2]:

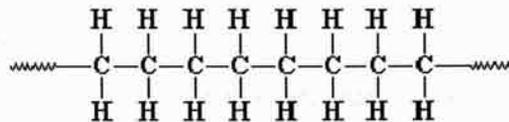


FIGURA 2.6. ESTRUCTURA DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.

El HDPE es un material termoplástico parcialmente amorfo y cristalino. El grado de cristalinidad depende del peso molecular, la cantidad de monomero presente y del tratamiento térmico aplicado (*I. Rubin, 1999*).

Se obtiene por polimerización del etileno a presiones relativamente bajas (1-200 atm), con catalizadores alquilmetálicos del tipo Ziegler/Natta o con óxidos de un metal de transición sobre sílice o alúmina (procesos Phillips y Standard Oil) ^[2].

La distribución de pesos moleculares es una propiedad distintiva del HDPE, de modo que a medida que polimeriza se producen moléculas de polímero de muchas longitudes diferentes (pesos moleculares). Si una resina de HDPE tiene un intervalo estrecho de longitudes moleculares se dice que tiene una distribución de pesos moleculares (DPM) estrecha. La DPM es una gráfica del peso molecular frente al número de frecuencia del peso molecular determinado. A medida que se estrecha la DPM del HDPE se incrementa la procesabilidad y la resistencia a la fusión, en tanto que decrece la resistencia al combamiento. La DPM del HDPE es, en gran parte, controlada por el tipo de catalizados usado en la polimerización y por el tipo de proceso de fabricación empleado (*I. Rubin, 1999*).

Se emplea en la construcción y también para fabricar prótesis, envases, bombonas para gases y contenedores de agua y combustible ^[2].

2.5- USOS Y APLICACIONES DEL POLIETILENO.

El polietileno ha encontrado una amplia aceptación en virtud de su buena resistencia química, falta de olor, no toxicidad, poca permeabilidad para el vapor de agua, excelentes propiedades eléctricas y ligereza de peso. Se emplea en tuberías,

fibras, películas, aislamiento eléctrico, revestimientos, envases, utensilios caseros, aparatos quirúrgicos, juguetes y artículos de fantasía [3].

A continuación, se estudian con más detalles algunos de los usos más importantes de este material [3]:

Cables. Como aislante para los cables submarinos. En esta aplicación, la escasa permitividad y la resistencia al agua son de especial utilidad. En 1940, era usado como aislante en los cables de alta frecuencia usados especialmente en las instalaciones de radar.

Envases. El PE se usa muchos en forma de botellas, vasos y otros recipientes, tanto en la industria para la manipulación de materias corrosivas como en el hogar para diversos líquidos. En esas aplicaciones, las principales ventajas son la inercia, el poco peso y menor probabilidad de que se rompa, comparado al vidrio.

Tuberías. Los tubos de pared gruesa se usan para el transporte de agua, especialmente en las granjas y en las minas, donde la facilidad para colocar las tuberías, la resistencia a las condiciones corrosivas del suelo y el poco peso son factores importantes. Sin embargo, hay que tener en cuenta la oxidación del polímero a temperaturas próximas a 50 °C y posiblemente a temperaturas más bajas.

2.6- TUBERÍAS DE POLIETILENO.

El polietileno es un material inerte que presenta una excelente resistencia a diversas sustancias químicas y disolventes. A temperatura ambiente es resistente a medios ácidos y alcalinos, excepto en el caso de ácidos oxidantes como el nítrico. Además, generalmente es insoluble en disolventes orgánicos por debajo de los 80 °C, aproximadamente. Sin embargo, a temperaturas más altas el polietileno se puede disolver en aceites lubricantes, parafina, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, disolventes clorados, aceites, xileno o tolueno (*Enrique Otero, 1998*).

El polietileno es un buen aislante eléctrico, de modo que se trata de un material insensible a la corrosión electroquímica no necesitando de protección catódica o pasiva. Aunque puede dar lugar a la acumulación localmente de cargas electrostáticas.

Por todo lo anterior, puede decirse que el polietileno se ha impuesto como material básico en las canalizaciones debido principalmente, a las siguientes razones:

- Su uso resuelve los problemas que se derivan de la corrosión y de la fragilidad de otros tipos de tuberías, resistiendo los ataques químicos casi en su totalidad y las agresiones medioambientales.
- Presenta una gran facilidad de manejo y de instalación.
- Ofrece mejores características de soldadura y una excelente resistencia a las agresiones del medio ambiente.
- Por último, para las instalaciones de polietileno se prevé un tiempo de vida mínimo de 50 años a temperaturas de 20 °C.

En el caso de las tuberías de polietileno utilizadas en la industria en España los materiales más utilizados son los que se denominan como PE 100 y PE 80. Estas denominaciones expresan la tensión característica o mínima resistencia requerida (MRS) del material. Así, en el caso de PE 100 el MRS tiene un valor de 10 MPa y en el caso del PE 80 tiene un valor de 8 MPa (*Sedigas, 2004*).

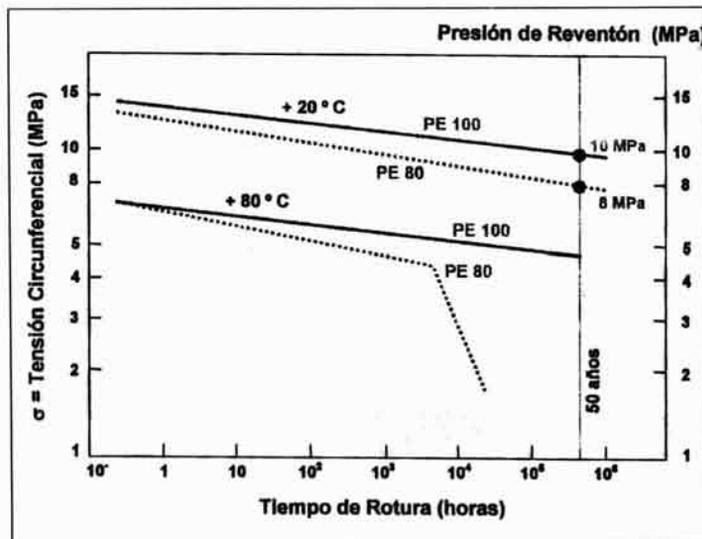


FIGURA 2.7. RESISTENCIA DE LA PRESIÓN INTERNA. PRESIÓN DE REVENTÓN.

2.7- FRACTURA POR CRECIMIENTO LENTO DE GRIETA.

El proceso de crecimiento lento de grieta (Slow crack growth, SCG) es aquel por el cual una tubería sometida a un nivel bajo de esfuerzo rompe de una manera frágil, tras un cierto período de tiempo en servicio. Produciéndose previamente un proceso de formación y crecimiento de una fisura en el interior del material. Se entiende por bajo nivel de esfuerzo aquel que se encuentra muy por debajo de su esfuerzo de fluencia.

Se han realizado muchos esfuerzos para determinar aquellos factores que controlan el crecimiento de grieta frágil a bajo esfuerzo. Debido a que ésta es la mayor causa de fractura en aplicaciones de polietileno de larga duración, como son las tuberías de distribución de gas y agua. Tras numerosos estudios se ha determinado que el factor más importante que controla la fractura frágil es la preexistencia de un punto de concentración de tensiones, sin el cual la fractura sería inevitablemente dúctil. Este punto suele ser una zona dañada del material. De modo que, en general, las tuberías fallaran por inclusiones o arañazos producidos durante su instalación.

2.7.1- Etapas.

El crecimiento lento de grieta por fractura frágil a bajo esfuerzo se desarrolla a través de una serie de etapas características (figura 2.8). Estas etapas son: (a) Preexistencia de una entalla sujeta a una fuerza de apertura, (b) Formación de una fisura y (c) Comienzo de la fractura como ruptura de las fibrillas y formación de la grieta.

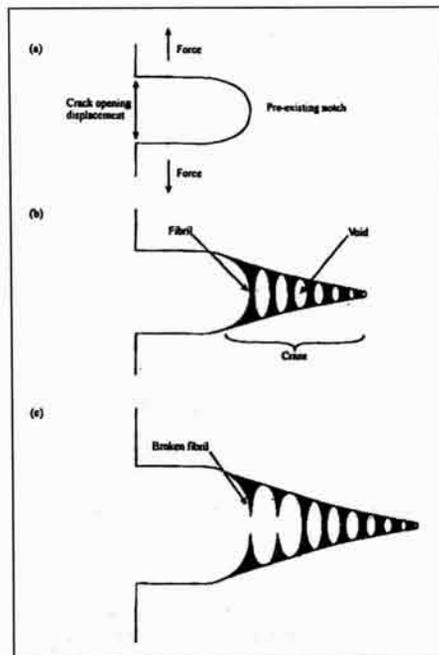


FIGURA 2.8. ETAPAS DEL CRECIMIENTO LENTO DE GRIETA.

Cuando la muestra presenta una entalla en su superficie y se le aplica una carga inicial dicha apertura aumenta. De manera que, en el extremo de la entalla se forma una fisura, consistente en una pequeña región microperforada, sometida a una elevada tensión. La fractura de la muestra se inicia cuando las fibrillas rompen y una nueva fisura se forma tras ellas. Este proceso se repite a intervalos

irregulares y después de un periodo de tiempo, la velocidad de crecimiento de la grieta se acelera y avanza rápidamente, hasta que el área restante es insuficiente para sustentar la carga aplicada. En ese momento, el esfuerzo en el ligamento sobrepasa el punto de fluencia y el material falla de manera dúctil (*Andrew J. Peacock, 2000*).

2.7.2- Curva COD.

La distancia de separación de los labios de la grieta en la superficie de la muestra (crack opening displacement) puede ser usada para seguir el proceso de crecimiento de grieta.

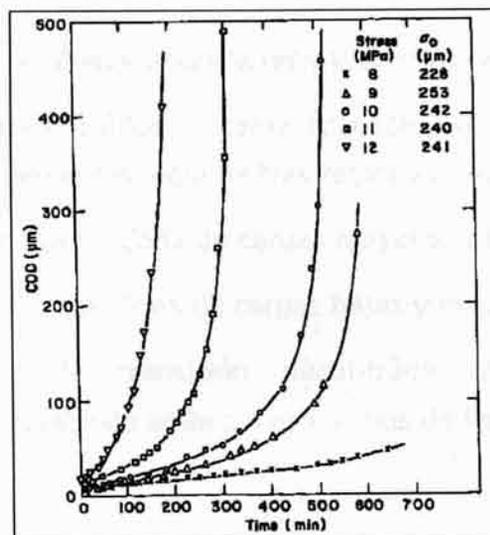


FIGURA 2.9. CURVA DE COD FRENTE AL TIEMPO DE FRACTURA PARA VARIOS VALORES DE CARGA.

La figura 2.9 muestra el efecto del aumento de la carga sobre el tiempo de fractura del polietileno lineal de baja densidad. El crack opening displacement (COD) se mide examinando la entalla con un microscopio óptico orientado hacia a la superficie de la muestra y a la raíz de la entalla (*N. Brown y cols., 1991*).

2.7.3- Curva de carga frente a tiempo de fractura.

La representación gráfica de la carga aplicada sobre la muestra frente al tiempo de fractura en escala doblemente logarítmica (figura 2.10) muestra la transición frágil-dúctil en el modo de fallo del material. Además, es una manera de predecir el tipo de fractura, cuando al material se le aplica una carga constante. Si se observa la respuesta inicial del material a la tensión es posible predecir si la fractura será frágil o dúctil. En general, cuando la grieta se desarrolla

inmediatamente desde el extremo de la entalla la muestra fallará de modo frágil (Andrew J. Peacock, 2000).

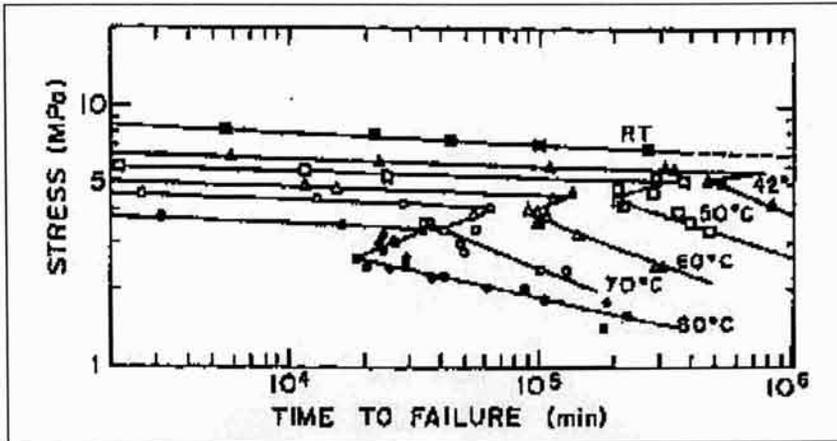


FIGURA 2.10. CURVA DE CARGA FRENTE A TIEMPO DE FRACTURA.

En la representación gráfica de carga aplicada (en MPa) frente al tiempo de fractura (en minutos) pueden distinguirse tres regiones bien diferenciadas:

- Región dúctil. Zona de cargas mayores y pendiente menor.
- Región frágil. Zona de cargas bajas y mayores pendientes.
- Región de transición dúctil-frágil. Zona donde hay una combinación de ambos mecanismos de fractura.



3- OBJETIVOS.

El objetivo principal de esta asignatura es proporcionar al alumno los conocimientos necesarios para el desarrollo de su actividad profesional en el campo de la tecnología de los plásticos, concretamente en el área de los polietileno de alta densidad. Para ello se abordarán los aspectos más relevantes de la síntesis, el procesamiento y las propiedades de este tipo de polímeros, así como su aplicación en diferentes sectores industriales.

Mediante el desarrollo del presente trabajo fin de carrera se pretende profundizar más en el estudio de la resistencia que ofrecen los materiales poliméricos al crecimiento lento de grieta. Concretamente, se busca un mayor conocimiento de las distintas variables que afectan a la resistencia al crecimiento lento de grieta en el ensayo PENT sobre el polietileno de alta densidad.

El ensayo PENT según la norma ASTM F1473 (80 °C y 2.4 MPa) busca acelerar el proceso de fractura por crecimiento lento de grieta que se produce cuando el polímero se encuentra en servicio.

En los últimos 10 años se han mejorado mucho los grados de tuberías poliméricas desarrolladas, ofreciendo una elevada resistencia al crecimiento lento de grieta (SCG). De modo que, el ensayo PENT se alarga hasta valores por encima de las 500 horas siendo objeto de este estudio encontrar las variables a modificar para disminuir el tiempo de ensayo.

Por todo lo anterior, el presente proyecto persigue cubrir dos objetivos básicos:

- El estudio de los mecanismos de fractura que se dan en materiales poliméricos (polietileno) empleados en la fabricación de tuberías.
- La búsqueda de unas condiciones de ensayo más agresivas que aceleren el ensayo PENT sin alterar el mecanismo de fractura de crecimiento lento de grieta.

A través de la realización de los diversos experimentos va a ser posible decidir cual de los diversos polietilenos comerciales utilizados es el mejor para una aplicación determinada. El ensayo PENT sirve como base para la selección de aquellos materiales más adecuados para la realización de diferentes servicios.

Para lograr dichos objetivos se deben satisfacer las siguientes etapas:

- Análisis de la resistencia al crecimiento lento de grieta que ofrecen los materiales en estudio, a unas determinadas condiciones de ensayo normalizadas.
- Modificación de las condiciones de ensayo y análisis de las variaciones en los valores de resistencia obtenidos, en función de estas condiciones establecidas.

- Análisis de la cinética del proceso, es decir, el estudio del mecanismo de crecimiento lento de grieta en función del tiempo de ensayo.
- Búsqueda de correlación entre la variable de ensayo estudiada y la respuesta dada por el material ensayado.



4- METODOLOGÍA.

- Se pesa un tubo con un tubo capilar y estable de diámetro conocido, se enfría con nitrógeno líquido (polioxígeno) a través de un tubo termométrico a una temperatura (145 °C) en la que se separan de los cadenas poliméricas en función de su tamaño (M_n). Posteriormente, se mide cada uno de los volúmenes de los volúmenes (volumen de extracción y condensado) permitiendo determinar el volumen propio en función del tiempo de extracción, en un tubo capilar.
- Se mide el tiempo de extracción con la masa molecular. De esta modo, se puede determinar la distribución de pesos moleculares y a partir de ella, se calculan

4.1- MATERIALES.

Se van a ensayar tres tipos de polietileno de alta densidad (HDPE) para comparar su resistencia al crecimiento lento de grieta (SCG) en función de sus propiedades y estructura (tabla 4.1). Además, se comprobará cómo afectan a su resistencia los cambios en las condiciones de ensayo empleadas. Estos materiales poliméricos objeto de los ensayos serán los denominados como PE 100, PE 80a y PE 80b.

TABLA 4.1. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS ENSAYADOS.

Material	Promedio en peso Mw (kg/mol)	Índice de polidispersión Mw/Mn	Densidad (g/cc)	Esfuerzo de fluencia (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PE 80a	198	16.2	0.9578 ± 0.0002	25.4 ± 0.3	1260 ± 40
PE 80b	155	12.2	0.9527 ± 0.0002	22.4 ± 0.2	982 ± 46
PE 100	222	24.7	0.9580 ± 0.0002	25.7 ± 0.1	1254 ± 46

4.2- CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

Las propiedades de los materiales ensayados (tabla 4.1) han sido determinadas en el laboratorio de tecnología de polímeros (LATEP) donde se ha desarrollado el presente trabajo. Los procedimientos por los cuales se ha llevado a cabo dicha caracterización se describen a continuación:

4.2.1- Cromatografía de permeación de gel de alta temperatura.

El promedio en peso (Mw) junto con el índice de polidispersión (Mw/Mn) han sido determinados por cromatografía de permeación de gel de alta temperatura (GPC).

Este ensayo consiste en que un flujo constante y muy estable de disolvente (1,2,4 triclorobenceno) arrastra una disolución de polímero (poliolefinas) a través de una serie de columnas termostatzadas a alta temperatura (145 °C) en las que se lleva a cabo la separación de las cadenas poliméricas en función de su tamaño en la disolución. Posteriormente, se lleva cabo un análisis mediante los dos detectores incorporados (índice de refracción y viscosidad) permitiendo cuantificar la cantidad de polímero presente en función del tiempo de retención. Un calibrado previo relaciona dicho tiempo de retención con la masa molecular. De este modo, se determina la distribución de masas moleculares y a partir de ella, se calculan

magnitudes fundamentales para los polímeros como las masas moleculares promedio y la polidispersidad.

4.2.2- Columna de gradiente de densidad.

La densidad del material se determina empleando una columna de gradiente de densidad. Es un método en el que la densidad de una muestra sólida se determina por el nivel de flotación que ésta alcanza en una columna, llena de una mezcla de agua y etanol, que presenta un gradiente de densidad a lo largo de la misma. En concreto las columnas miden 100 cm y poseen un gradiente de densidad de 0.025 g/cc. Dada la composición de la mezcla líquida (etanol-agua) la densidad del material debe estar comprendida entre 0.79 y 1 g/cc. Las columnas, una vez preparadas, deben calibrarse con pequeñas esferas sólidas (patrones) de densidad conocida.

4.2.3- Ensayo de tracción.

Los valores del esfuerzo de fluencia (σ_{yield}) y del módulo de Young (E_{young}) se han determinado por el ensayo de tracción. Consiste en estirar una probeta desde sus extremos hasta producir su rotura, registrando continuamente la fuerza aplicada y el alargamiento producido. De modo que, a partir de estas dos magnitudes puede determinarse la relación tensión-deformación característica del comportamiento mecánico de cada material.

4.3- ENSAYO PENT (ASTM F1473).

El polietileno es un material polimérico que posee numerosas aplicaciones, como la fabricación de tuberías para transportar gases o agua, revestimiento para cables de comunicación y producción de envases. El polietileno a temperatura ambiente y por debajo de una intensidad de carga crítica falla por un mecanismo de crecimiento lento de grieta. Este mecanismo de fractura trae consigo la formación de una grieta en el punto donde se concentra la carga y su posterior crecimiento, a lo largo del tiempo de servicio. Este tipo de fractura, por tanto, puede suceder en las diferentes aplicaciones poliméricas provocando el fallo del material durante su tiempo de vida (X. Lu y N. Brown, 1992).

Para determinar los tipos de polietileno más adecuados, en la construcción de estas aplicaciones, es necesario realizar un ensayo que establezca la resistencia

del material a la fractura por crecimiento lento de grieta. Uno de los ensayos más comunes es el ensayo PENT (ASTM F1473) y éste será el empleado en el presente proyecto.

El método de ensayo PENT simula el proceso de fractura que sufre el polietileno durante largo tiempo mientras está en servicio. Se realiza de modo que acelera el fallo del material, probablemente más rápidamente que cualquier otro ensayo, usando una carga constante y empleando como medio el aire. De manera que, con este ensayo se determina la resistencia al crecimiento lento de grieta de los materiales poliméricos cuando están bajo unas condiciones de trabajo normalizadas (X. Lu y N. Brown, 1992).

El ensayo PENT se realiza bajo unas condiciones de 80 °C de temperatura y aplicando 2,4 MPa de carga al material. Se sabe que, generalmente, el polietileno cuando se encuentra a 80 °C falla de manera frágil por crecimiento lento de grieta, siempre que el esfuerzo al que esté sometido sea constante y se encuentre por debajo de los 2.4 MPa. De modo que, una de las metas de este estudio es conocer mejor las variables que influyen en la fractura frágil de las especies poliméricas ensayadas (ASTM F 1473, 2001).

Otro parámetro a tener en cuenta y que también está estandarizado es la geometría de las probetas a ensayar, ya que de las dimensiones de éstas dependerá la profundidad de la entalla impresa. Las probetas son moldeadas por compresión en placas planas del polietileno deseado. La geometría de una probeta con sus correspondientes medidas es la representada en la figura 4.1 (ASTM F 1473, 2001).

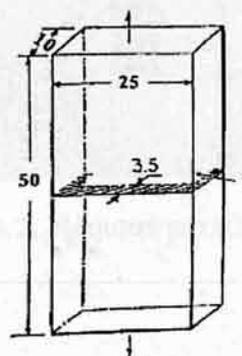


FIGURA 4.1. GEOMETRÍA DE LA PROBETA POLIMÉRICA.

4.4- EQUIPO.

La realización del ensayo PENT se lleva a cabo haciendo uso de un equipo específico para este proceso. Éste fue, en su mayoría, desarrollado por el profesor Norman Brown para realizar sus estudios sobre la fractura por crecimiento lento de grieta. Consta fundamentalmente de dos elementos, que son:

4.4.1- Entalladora.

Esta máquina (Figura 4.2) se utiliza para producir un corte transversal en tres de las cuatro caras de la probeta polimérica a ensayar. Para ello, la entalladora posee una cuchilla que, una vez sobre la probeta y por presión, introduce un corte sobre el material a una velocidad menor de 0,25 mm/min. La máquina ha sido diseñada para asegurar que las entallas de los tres lados sean coplanares y el plano del corte perpendicular a las mordazas, que posteriormente sujetaran la muestra. Además, la profundidad de la entalla impresa debe tener una precisión de $\pm 0,01$ mm y el grosor de la cuchilla debe ser de, aproximadamente, 0,2 mm (X. Lu y N. Brown, 1992).

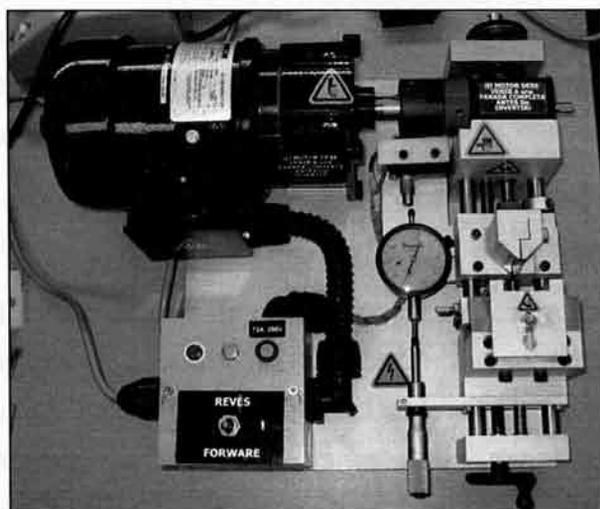


FIGURA 4.2. MÁQUINA ENTALLADORA.

4.4.2- Equipo de PENT.

El equipo de PENT donde se desarrolla este ensayo consta de los siguientes elementos (ASTM F 1473, 2001):

- **Palanca de carga.** Consiste en un brazo metálico de elevada resistencia y con una proporción adecuada de 5:1. El peso de carga que soporta este elemento se aplica directamente, usando

pesos o cualquier otro método que produzca una carga constante. Además, es importante que en su unión con las mordazas no provoque el pandeo de la probeta a ensayar.

- **Horno.** Consiste en una cámara hueca recubierta de un material aislante y provista de unas bombillas. De modo que, cuando éstas se encienden producen el calor suficiente para alcanzar la temperatura de trabajo a la que debe encontrarse el material de ensayo.
- **Controlador de temperatura.** Dispositivo que, en función del punto de consigna introducido por el analista, mantendrá la temperatura constante. Para ello, cuando la temperatura sea menor a la deseada el controlador encenderá las bombillas, hasta que el calor desprendido por las mismas logre alcanzar la temperatura fijada. Cuando la temperatura sea mayor de la esperada se apagarán las bombillas, hasta que se disipe el calor suficiente para alcanzar su punto de consigna.
- **Dispositivo de medida de la temperatura.** Consiste en un termómetro o un termopar que indica al controlador la temperatura a la que se encuentra la cámara en todo momento. Su precisión debe ser de unos 0,5 °C.
- **Temporizador.** Consiste en un cronómetro que contabiliza el tiempo que tarda en romper la probeta ensayada.
- **Mordazas.** Son una especie de cepos metálicos con los que se agarra la probeta por los extremos, uniéndola a la palanca de carga para que le sea aplicado el esfuerzo deseado. La cara interna de estas mordazas debe ser estriada para evitar el deslizamiento de la muestra cuando se le aplica la carga.

Por último, completando el equipo se cuenta con una guía de alineación, que sirve para asegurar la correcta colocación de las mordazas sobre la probeta. Consiste en un recipiente metálico con topes, para así situar las mordazas a una distancia adecuada la una respecto de la otra y la línea de la entalla en el medio de ambas. De esta manera, se asegura que la distancia entre el final de las mordazas y la entalla es al menos 10 mm y que las mordazas estén centradas respecto al eje longitudinal de la probeta.

Todo equipo de PENT debe constar de estos elementos para una ejecución adecuada de los ensayos, sin embargo, puede tener diferentes formas y tamaños.

Para la realización de los ensayos del presente proyecto se disponía de dos tipos de equipos, que son:

1. Equipo Equitrol.

Este equipo (Figura 4.3) está basado en el diseño original que el profesor Norman Brown ideó para realizar sus investigaciones en la universidad de Pensilvania. Posee todas las partes descritas anteriormente, además, de un pequeño ventilador en el interior del horno, que asegura una temperatura homogénea en su interior. Se caracteriza por presentar un ojo de buey en la parte delantera del horno, donde se sitúa la tapa de apertura para introducir la muestra. En el laboratorio se dispone de tres equipos como este, cada uno de los cuales presenta dos estaciones completas en su interior con sus palancas de carga independientes y mordazas propias, luego es posible realizar en su interior y simultáneamente dos ensayos de PENT.

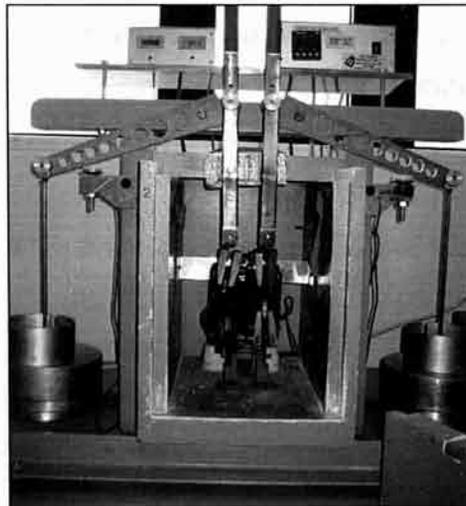


FIGURA 4.3. EQUIPO DE PENT EQUITROL.

Debido a la presencia de esta ventana característica es un equipo muy útil para observar, tanto directamente como a través de una cámara, el crecimiento de grieta de la probeta en estudio. Las mordazas poseen la longitud adecuada para que la probeta se sitúe frente a la ventana cuando se está llevando a cabo el ensayo, de modo que, deja a la vista todo el proceso de fractura.

2. Equipo Instron.

Es el equipo estandarizado (Figura 4.4) que según la norma ASTM F1473 debe emplearse para realizar el ensayo PENT correctamente. Este equipo, a

diferencia del anterior, está constituido por 12 estaciones de ensayo, en cada una de las cuales pueden desarrollarse los correspondientes experimentos.



FIGURA 4.4. EQUIPO DE PENT INSTRON.

Este equipo se compone de un horno cerrado de gran tamaño que mantiene constante la temperatura de trabajo y en su interior alberga doce estaciones de ensayo completas. Además, posee anexo un panel de control con los temporizadores de las estaciones y un indicador de la temperatura alcanzada por el equipo.

Por último, ambos equipos disponen, para producir un esfuerzo constante sobre la probeta, de una serie de pesas de diferente masa que pueden colgarse sobre la palanca de carga. Además, para ajustar el peso, que se aplica, al esfuerzo deseado (en MPa) se dispone de unas bolitas metálicas que, colocadas sobre un recipiente especial, se suman a las pesas aportando una mayor precisión.

4.5- PROCEDIMIENTO DE ENSAYO.

Los pasos que deben seguirse para realizar el ensayo PENT son: Preparación de la muestra, ajuste de las mordazas, colocación de la carga, preparación de la cámara y desmontaje.

4.5.1- Preparación de la muestra.

Las probetas empleadas en el ensayo PENT son fabricadas en el mismo laboratorio donde se desarrolló el presente proyecto. Este proceso es fundamental para que los experimentos realizados sean satisfactorios, ya que la geometría de la

probeta es un factor muy determinante para que el ensayo se lleve a cabo según la norma.

La fabricación de las probetas de polietileno se realiza a partir de la granza del mismo material por medio de los siguientes procesos: Homogeneización, moldeo y fresado, explicados a continuación.

1. Homogeneización.

Este proceso consiste en fundir y mezclar el material polimérico cuando está en forma de granza para constituir una torta homogénea llamada crepé. Este proceso se lleva a cabo empleando los rodillos de laboratorio IQAP-LAP RLS-110 (figura 4.5) diseñados para la investigación de plásticos y cauchos.

Este equipo se compone de un panel de mando y dos rodillos metálicos (uno fijo y otro móvil) de 110 mm de diámetro y 300 mm de longitud, que son giratorios y pueden alcanzar elevadas temperaturas. El calentamiento regular y rápido de la superficie de los rodillos se efectúa mediante dos cartuchos eléctricos especiales, que tienen una mayor potencia calefactora en los extremos para compensar la pérdida de calor por disipación superior a la zona centro. El desplazamiento del rodillo móvil se realiza de forma manual y con la ayuda de dos llaves de chicharra unidas a unos pomos delanteros.

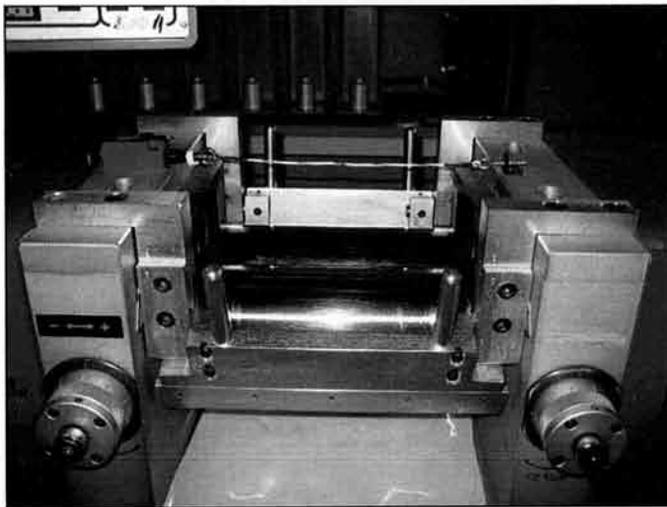


FIGURA 4.5. RODILLOS DE HOMOGENEIZACIÓN.

La homogeneización del polietileno se comienza pesando 150 gramos de dicho material empleando una balanza analítica. Este polímero se deposita sobre los rodillos unidos y sin girar, que se encuentran a unos 160 °C temperatura a la que comienza a fundir el polímero. A continuación, se esperan unos minutos hasta que el material se reblandezca y pasado este tiempo se hacen girar los rodillos,

separándolos gradualmente para que la granza se mezcle y forme una banda homogénea y continua. Con el material ya mezclado se da a la masa una forma rectangular apropiada para ajustar en el hueco del molde metálico que proporciona la forma de la placa.

2. Moldeo.

En este proceso el crepé formado en el proceso anterior es prensado para conseguir que tome una forma de placa rectangular lo más regular posible. Para ello, se emplea una prensa de platos calientes modelo PLA-30 (Figura 4.6) disponible en el laboratorio.



FIGURA 4.6. PRENSA DE MOLDEO.

La prensa se compone de:

- Bancada: construida en chapa de acero, con protección anticorrosión y que contiene cuatro columnas porta-platos de acero cromado.
- Grupo hidráulico: constituido por un cilindro de doble efecto que se encuentra integrado en la propia bancada.
- Platos porta-moldes: construidos en acero templado. El plato superior es fijo mientras que el inferior es móvil y ambos se encuentran calefaccionados por cartuchos eléctricos que alcanzan una temperatura de trabajo máxima de 250 °C.
- Circuito de refrigeración: integrado en los platos porta-moldes y conexionado al sistema integral de acondicionamiento mediante

mangueras flexibles de teflón/acero inoxidable. Este grupo utiliza aceite térmico como líquido refrigerante.

- Cuadro de control y regulación: situado en la parte lateral de la máquina para controlar su funcionamiento, que puede ser manual o automático.

Una vez que se han obtenidos tres crepés de material polimérico se introducen en los huecos del molde y se les coloca unos contra-moldes separados por papel melinés, para evitar que la muestra se pegue al metal. Este conjunto se lleva a la prensa y se le aplica un tratamiento manual consistente en cinco pasos:

Primero. Se eleva la temperatura del plato superior en inferior hasta 180 °C y se aplica sobre los moldes una presión de 5 kg/cm² durante 15 minutos.

Segundo. A la misma temperatura de antes se aplican sobre la muestra tres golpes de presión de 20 segundos a 50 kg/cm².

Tercero. A igual temperatura se aplican otros tres golpes de presión de 20 segundos a 200 kg/cm².

Cuarto. Se repite el paso segundo.

Quinto. A 30 °C y presión de 50 kg/cm² se deja descender la temperatura durante 5 horas, de manera que se produce un enfriamiento manual.

Una vez realizados estos pasos se retiran las placas y se desmoldan, dejándolas reposar bajo peso durante un día.

3. Fresado.

El fresado consiste en taladrar con una broca las placas de polímero para definir la forma de las probetas de ensayo (figura 4.7). Las probetas se fresan de cuatro en cuatro y para separarlas de esta placa se emplean unas tijeras de podar.

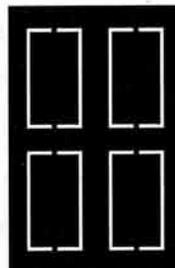


FIGURA 4.7. DIBUJO DE UNA PLACA CON LAS PROBETAS FRESADAS.

Cuando la probeta ha tomado la forma geométrica buscada (Figura 4.1) se mide su espesor con un calibre, que debe ser de unos 10 mm. En función de éste, se realizará una profundidad de entalla principal determinada (Tabla 4.2), de modo que, cuanto mayor es el espesor mayor es la entalla impresa. Luego, el corte de la cara principal es variable, mientras que las dos entallas de las caras laterales son siempre de 1 mm.

TABLA 4.2. PROFUNDIDAD DE ENTALLA EN FUNCIÓN DEL ESPESOR DE PROBETA.

Grueso probeta (mm)	Profundidad de entalla (mm)
6,00	2,50
7,00	2,80
8,00	3,09
9,00	3,30
10,00	3,50
11,00	3,70
12,00	3,90
13,00	4,18
14,00	4,39

La realización de las tres entallas se hace empleando la máquina entalladora ya descrita. Para ello, se toma la probeta y se comprueban las diferentes posiciones que puede adoptar en la máquina, de modo que, se consiga un corte más recto y limpio, para así asegurar que las tres entallas sean coplanares.

Cuando la muestra ya está colocada en la entalladora se ajusta con un tornillo de fijación. A continuación, se pone a cero el contador con una rueda para su efecto y girando esta misma se marcan los milímetros de corte calculados según la tabla 4.2, para la cara principal y de 1 mm, para las laterales.

4.5.2- Ajuste de las mordazas.

La probeta entallada se agarra, por arriba y abajo, con las mordazas dentro de las guías de alineación y teniendo en cuenta las marcas indicadas para su posición. A continuación y sobre las guías de alineación, se aprietan los tornillos de fijación de las mordazas usando una llave allen. Para asegurar que están bien apretadas, el conjunto mordazas-probeta se lleva al banco de trabajo y utilizando una llave dinamométrica de carraca se aplican 10 y 60 N·m de fuerza en los tornillos de las mordazas del equipo Instron y Equitrol, respectivamente.

Una vez que se han colocado adecuadamente las mordazas se introducen en el horno del equipo PENT. Se pone a cero el temporizador del equipo y se espera a

que marque una hora para que la probeta se adapte a la temperatura del horno. La temperatura debe controlarse cada cierto tiempo con un termopar, para asegurar que el controlador aplica de forma correcta el calor necesario en el horno. Para ello, se introduce el medidor en el interior del equipo lo más cercano a la probeta y se espera a que el valor del termopar se estabilice. Si la temperatura marcada es superior a lo deseado se disminuye el punto de consigna hasta que se alcance el valor fijado. En caso de que la temperatura sea menor de lo esperado se hace lo contrario.

Es importante que durante este proceso se tenga especial cuidado en no activar la entalla de la muestra. Esto puede suceder por el pandeo o giro de la probeta mientras se ajustan las mordazas y mientras éstas se enganchan a la palanca de carga.

4.5.3- Colocación de la carga.

El cálculo del esfuerzo que se va a aplicar sobre la muestra se realiza en función de las dimensiones de la probeta. Por ello, debe medirse con un calibre, además del espesor, el ancho de la muestra. Cuanto mayores sean estos valores más elevado será el peso que debe aplicarse para conseguir una misma carga.

Para realizar el cálculo del peso que lleva asociada la palanca de carga, en cada uno de los ensayos, se necesita conocer las dimensiones de la probeta y la carga a aplicar, junto con otros parámetros relativos a la estación de ensayo. Estos valores se sustituyen en la siguiente ecuación [4.1] y se despeja el peso:

$$P = \frac{(Espesor)(Ancho)(Esfuerzo)(101,95)}{Factor_{EST.}} \cdot (Peso_{EST.}) \quad [4.1]$$

Donde: P es el peso a aplicar (en kg); espesor y ancho son las dimensiones de la probeta; esfuerzo es la carga que se desea aplicar (en MPa); 101,95 es una constante de la ecuación; $Peso_{EST}$ hace referencia al peso de la palanca de carga de cada estación de ensayo; y $Factor_{EST}$ es un factor de corrección de cada estación.

Una vez que se conoce el valor del peso a aplicar sobre la palanca de carga debe decidirse el número y el tamaño de las pesas necesarias. Se pueden usar diversas pesas con diferentes masas, de manera que se seleccionan tantas como sean necesarias con el fin de alcanzar el peso buscado. Además, se dispone de unas esferas metálicas que colocadas sobre un recipiente y sumadas a las pesas añadidas afinan mejor el valor buscado.

Una vez que ha pasado una hora desde que se introdujo la muestra en el horno, se toman las pesas antes seleccionadas y se cuelgan lentamente de la palanca de carga. Este proceso debe realizarse con cuidado de no dejar caer el peso bruscamente, para no activar la entalla antes de tiempo y para que el valor de tiempo de fractura sea representativo del real en las tuberías.

Inmediatamente después de esto, se pone a cero el temporizador del equipo para que éste contabilice el tiempo que transcurre hasta que la probeta rompa. La fractura ocurre cuando las dos partes de la muestra se separan completamente o cuando se produce una gran deformación de la probeta por la zona entallada. Mientras esto sucede, las mordazas se van separando y la palanca de carga descendiendo hasta que acciona un dispositivo, que al estar conectado al temporizador lo detiene. Este tiempo marcado por el temporizador será el considerado como tiempo de fractura y no es necesario que el analista esté presente durante todo el ensayo, ya que el temporizador guarda el tiempo de fractura hasta que se necesite.

4.5.4- Preparación de la cámara.

Si se busca determinar la curva de COD frente a tiempo se emplea el equipo de PENT Equitrol y a través de la mirilla se fotografía el desarrollo, de la fractura por crecimiento lento de grieta, utilizando una cámara microscópica. Dicha cámara está conectada a un ordenador a través de un puerto USB y se maneja con el programa IM50 de tratamiento de imágenes.

Una vez que se ha realizado el montaje del experimento se ajusta el enfoque, el brillo, el contraste y los colores de las imágenes que se van a tomar. Para ello, se visualiza la imagen a través del monitor del ordenador y se modifican los parámetros disponibles hasta mejorar la calidad de la fotografía lo máximo posible. En este proceso se busca conseguir una perfecta visión de las fibrillas de fractura para poder medir la apertura de la grieta.

El seguimiento de la fractura por crecimiento lento de grieta se puede realizar gracias a la posibilidad que ofrece IM50 de programar el disparo de una foto cada cierto intervalo de tiempo fijado por el analista.

4.5.5- Desmontaje.

Cuando el experimento ha finalizado se anota el tiempo de fractura y se desarma el montaje ensayado. Para ello, se retiran las pesas de la palanca de carga

y se extraen las mordazas con la probeta fracturada. A continuación, se deja enfriar el conjunto hasta temperatura ambiente y se libera la probeta aflojando los tornillos de las mordazas con las llaves allen y dinamométrica.

Durante este proceso es muy importante anotar correctamente el tiempo de fractura, no dañar la zona de rotura de las probetas mientras se sueltan de las mordazas e identificar adecuadamente cada muestra en su bolsita correspondiente. Para conseguir esto último, se anota sobre las bolsas clasificadoras con un rotulador indeleble el nombre de la probeta (que hace referencia al material del que está compuesta), la fecha de moldeo, el número de la estación de ensayo, la fecha de experimentación, el tiempo de rotura y el esfuerzo aplicado.

4.6- DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE COD FRENTE A TIEMPO.

La evaluación del proceso de apertura de la grieta para así determinar la curva de COD en función del tiempo se realiza mediante el uso de un microscopio estereoscópico unido a una cámara digital (Figura 4.8). Este es capaz de realizar fotos a la entalla de la probeta mientras se está fracturando por causa de la carga aplicada.

Además, esta cámara descansa sobre una mesa móvil que permite situar el aparato en la posición más adecuada para fotografiar el desarrollo de la entalla. De modo que, esto permite medir la distancia entre los puntos AA (figura 4.8) de la probeta y con ellos realizar la curva COD frente a tiempo de rotura.

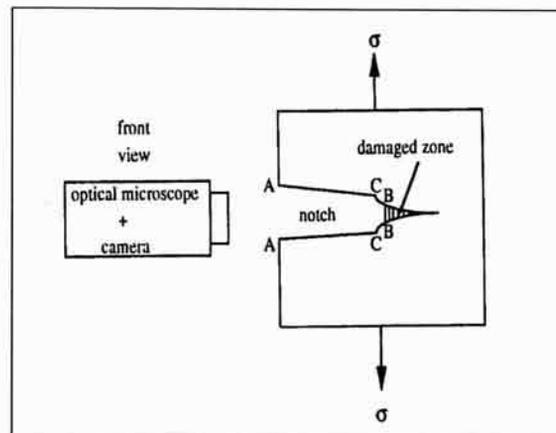
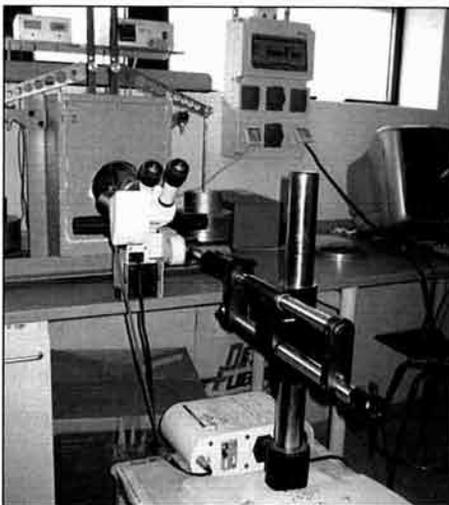


FIGURA 4.8. EQUIPO DE PENT EQUITROL CON CÁMARA DE COD.

4.7- FACTORES CRÍTICOS EN EL ENSAYO PENT.

Durante el desarrollo de los diferentes pasos del experimento se debe tener especial cuidado con algunos de ellos, como son la geometría de la muestra o la realización de la entalla en la probeta. Ambos factores son fundamentales para que, cada experimento llevado a cabo sea reproducible y los resultados proporcionados permitan conocer un poco mejor el mecanismo de fractura de las tuberías de polietileno.

4.7.1- Moldeo.

Durante este proceso previo al ensayo se define la geometría y las dimensiones de las probetas fabricadas. Luego, se trata de una actividad crítica y debe desempeñarse con el máximo cuidado para asegurar una normalización en lo que respecta a la geometría y dimensiones de la probeta.

Para ello, es muy importante que la cantidad de granza pesada durante este proceso sea la adecuada. Ya que, si el material se excede mucho en cantidad puede haber una mezcla de compuestos entre los diferentes crepés que se están moldeando. Para asegurar el peso de polímero requerido por crepé se emplea la ecuación siguiente:

$$masa \text{ granza} = \frac{(ancho)(longitud)(espesor)(densidad)}{1000} + 30\% \quad [4.2]$$

Siendo el ancho, la longitud y el espesor las medidas de los huecos del molde reservados para el crepé; densidad la del acero igual a 1; 1000 una constante y a este valor se le suma un 30 % más por las pérdidas de material sufridas durante el proceso.

4.7.2- Entalla.

Una velocidad de entallado elevada produce daños significativos sobre la entalla de la cara principal. Luego, es aconsejable que dicha velocidad sea de unas 300 μ /min, para así no perjudicar la entalla y tener unos tiempos de fractura razonablemente largos (X. Lu y N. Brown, 1992).

Los aspectos más críticos en la realización de la entalla son:

- Que la profundidad sea la adecuada. Es fundamental que de acuerdo al tamaño de la probeta se imprima la profundidad de

entalla correspondiente calculada por extrapolación de la tabla 4.2.

- El estado de la cuchilla. El número de probetas entalladas con la misma cuchilla debe ser de tres.
- Asegurar que los tres cortes impresos sobre la probeta sean coplanares.

Además, para confirmar que la profundidad de entalla es la deseada se hacen dos cosas: 1) Antes del ensayo se medía la entalla usando un microscopio con pantalla de televisión, de modo que probetas con valores de entalla muy bajos podían volver a entallarse un poco más hasta el valor buscado y; 2) Tras el experimento se fotografiaba la superficie de fractura de la probeta con la cámara del COD para medir las dimensiones de la entalla con el programa IM50.

4.8- MODIFICACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ENSAYO.

El tiempo de fractura de una probeta depende de la carga aplicada sobre la muestra, su geometría, la temperatura exterior y la profundidad de la entalla. Por consiguiente, la manera de lograr un incremento en la velocidad de fractura es aumentando la carga, la temperatura y la profundidad de la entalla o modificando la forma de la probeta (*ASTM F 1473, 2001* y *X. Lu y N. Brown, 1992*).

Cuando se llevan a cabo variaciones en alguna de las condiciones de ensayo establecidas por la norma debe comprobarse que no se alteran los mecanismos de fractura envueltos en el proceso de fallo por crecimiento lento de grieta. La fractura por SCG debe producirse a través de un mecanismo de rotura frágil y para ello, es necesario estar en unas condiciones de esfuerzo de deformación plano. Esto, se basa en la relación existente entre la anchura, el espesor y la profundidad de la entalla, luego para no alterar el mecanismo de fractura se ha considerado oportuno no modificar los parámetros mencionados.

Por todo lo anterior, las condiciones de ensayo que van a modificarse son el valor de la carga aplicada sobre la muestra y la temperatura del horno.

4.8.1- Carga.

La norma ASTM establece que aplicar una carga de 2,4 MPa sobre la muestra de polietileno asegura una rotura frágil de la misma, por crecimiento lento

de grieta. Aunque si se aplican esfuerzos menores este mecanismo de fractura también estaría asegurado (*ASTM F 1473, 2001*).

La modificación de esta carga hace posible conocer el valor máximo de esfuerzo que es capaz de soportar una probeta de HDPE sin fracturarse de manera dúctil. Aumentando la carga aplicada sobre la probeta se consiguen reducir los tiempos de ensayo necesarios para desempeñar este experimento y, así, optimizar el uso de los equipos. Cuanto menos se tarde en realizar cada experiencia más ensayos podrán llevarse a cabo y de más estaciones vacías se dispondrá.

Debido a la construcción del equipo Instron la carga máxima que podía aplicarse sobre la probeta era de 3,7 MPa, ya que no cabía un mayor número de pesas en la palanca de carga. Mientras que sobre las muestras del equipo Equitrol podía aplicarse un esfuerzo de hasta 5,4 MPa. Una carga mayor proporcionaría tiempos de fractura muy pequeños y una deformación significativa del material, ya que éste se fracturaría por un mecanismo de rotura dúctil.

De la misma manera, se disminuye la carga aplicada sobre la muestra y se comprueba el aumento del tiempo de ensayo que supone disminuir el peso.

4.8.2- Temperatura.

El método de ensayo PENT estandarizado según la norma ASTM debe realizarse a una temperatura de 80 °C, que asegura la fractura frágil del material. No es recomendable que el polietileno se encuentre muy por encima de esta temperatura porque pueden ocurrir cambios significativos en su morfología durante el ensayo. Generalmente, un cambio de 1 °C en la temperatura de ensayo cambiará el tiempo de fractura en un 10-15 %, aproximadamente (*X. Lu y N. Brown, 1992*).

En el presente proyecto se estudia un aumento de la temperatura de trabajo hasta 90 °C buscando acelerar el proceso de fractura. Aunque, siempre teniendo en cuenta que se quiere ensayar un mecanismo de ruptura frágil por crecimiento lento de grieta. Es importante no superar esta temperatura porque puede provocar un cambio en la morfología y el reblandecimiento del material polimérico.



5- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Un exhaustivo análisis de los resultados experimentales, obtenidos durante la parte experimental del presente trabajo fin de carrera, hace posible obtener los siguientes datos comentados a continuación.

5.1- COMPORTAMIENTO DE DOS GRADOS DE PE 80.

5.1.1- Fractura dúctil y frágil de los materiales PE 80a y PE 80b.

El polietileno tiene dos modos de fractura, una dúctil, que se produce cuando el material se deforma y fluye hasta que se produce su fallo, y la otra frágil. Esta última, se da con la fractura del material por un mecanismo de deformación en ausencia de ductilidad apreciable, es decir, cuando el polietileno no se deforma antes de romper (*James F. Shackelford, 1998*).

Cuando sobre el polietileno se aplican cargas de bajo nivel sucede un fenómeno que se conoce como 'fractura frágil de largo periodo'. Este modo de ruptura se diferencia de la dúctil en que la deformación se sitúa en una zona microscópica del material. La fractura por baja carga se inicia en la superficie de los materiales con heterogeneidades, que actúan como puntos donde se concentran las tensiones. Estas tensiones se reúnen fundamentalmente en arañazos, entallas o incisiones de la superficie del material (*Andrew J. Peacock, 2000*).

El tipo de fractura de un material polimérico puede diferenciarse a simple vista si se observa la superficie donde se produce el fallo de la muestra. En el caso de una fractura dúctil el polietileno estira y fluye deformándose a lo largo del proceso. Mientras que para una fractura frágil se produce con la formación de unas fibrillas que rompen a la vez que la grieta avanza en la ruptura del material.

Entre estos dos tipos de fractura existe una región de transición dúctil-frágil en la que el fallo del material tiene un comportamiento intermedio. En esta región las fibrillas propias de la fractura frágil se estiran y deforman como lo haría una probeta en el caso dúctil.

Para estudiar y comparar estos dos comportamientos en el polietileno de alta densidad PE 80a se han tomado diferentes imágenes del material durante su proceso de fractura en el ensayo PENT (figuras 5.1 y 5.2). Aplicando dos cargas diferentes de 2.2 y 5.4 MPa se puede apreciar el cambio de comportamiento en la probeta ensayada.

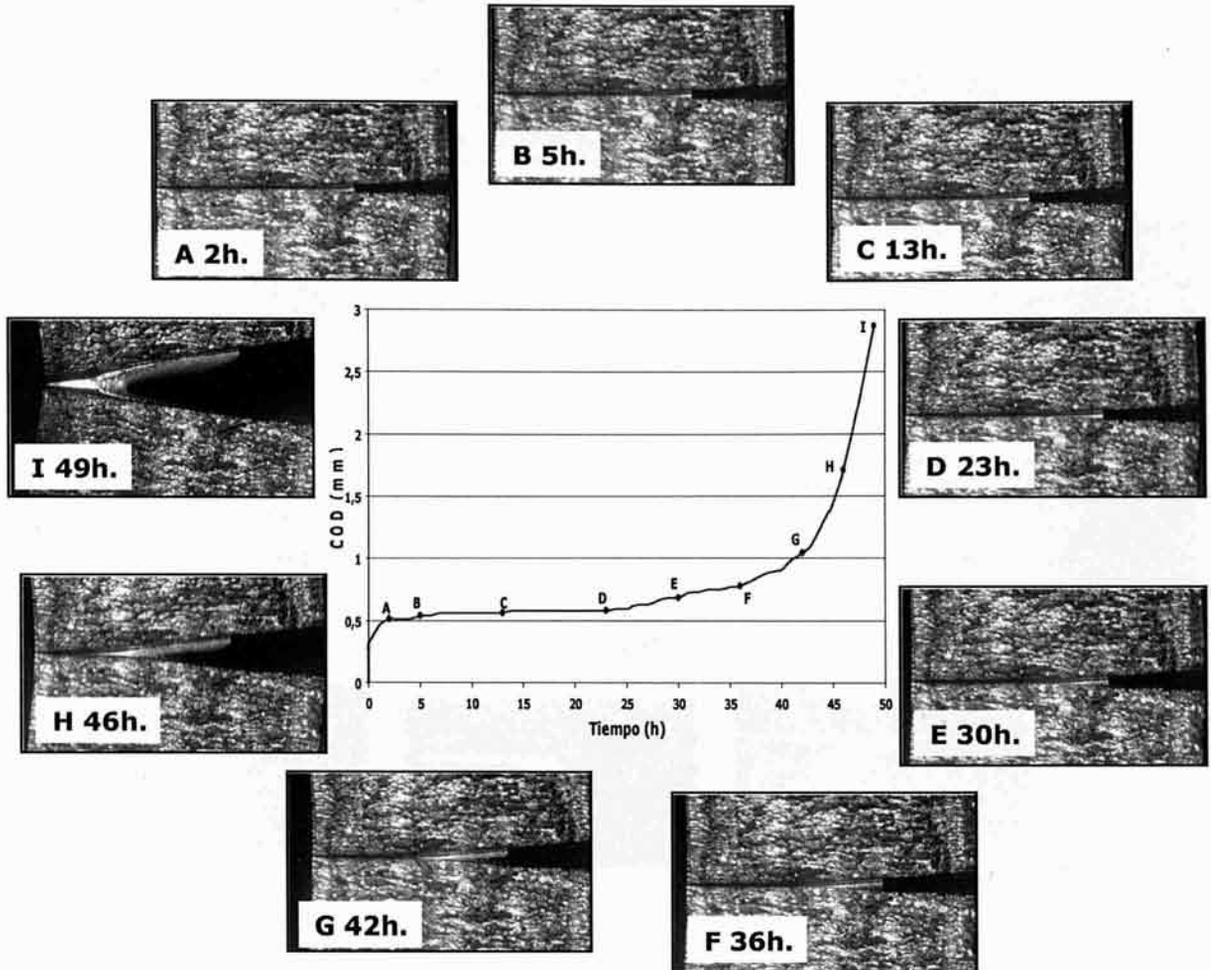


FIGURA 5.1. FRACTURA DEL MATERIAL PE 80A.

A una carga aplicada de 2.2 MPa el material PE 80a se fractura a través de un comportamiento frágil. La abertura de la probeta va creciendo con la formación y ruptura de unas fibrillas en la cara de fractura del polietileno.

En la fractura por crecimiento lento de grieta (SCG) el material se va abriendo por la entalla sin estiramiento del material. La fractura viene precedida por la formación de una fisura formada por fibrillas y el comienzo de la fractura sucede con la ruptura de estas fibrillas que da lugar a la formación y crecimiento de la grieta.

Además, en la figura 5.1 se puede observar el estado de la fractura en diferentes puntos de la gráfica de 'crack opening displacement'. En ella puede comprobarse como la velocidad de abertura de la entalla aumenta para tiempos cercanos a la fractura de la probeta. Mientras que al principio del ensayo la grieta avanza lentamente.

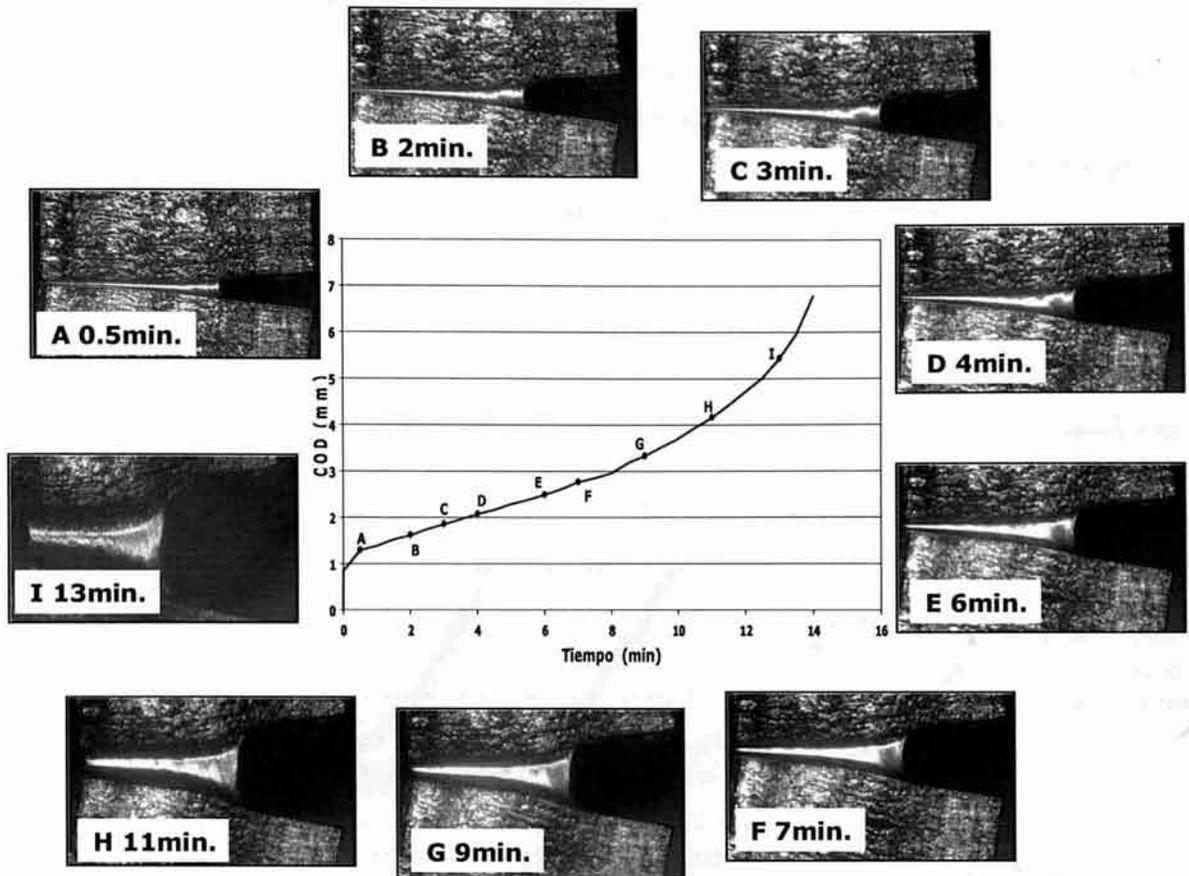


FIGURA 5.2. FRACTURA DEL MATERIAL PE 80B.

Cuando la carga aplicada es de 5.4 MPa la fractura se produce de forma dúctil (figura 5.2). En este caso no hay formación de fibrillas, sino que se produce la fluencia macroscópica del ligamento. Según va avanzando el tiempo de ensayo el material estira más y el ligamento se hace más estrecho.

En la fractura dúctil la representación gráfica de la curva de COD presenta un perfil menos curvado y de mayor pendiente. Esto es porque la abertura de la entalla aumenta a una velocidad mayor que en el caso de fractura frágil. El tiempo de fractura para la carga de 5.4 MPa es mucho menor y se tiene que representar en minutos. Además, los valores de distancia entre las caras de fractura son mayores para este mecanismo de fractura.

Luego, la aplicación de una mayor carga sobre la muestra provoca que la fractura se produzca a través del estiramiento del material de un modo dúctil. Además de deformar en mayor medida las caras de la probeta provocando un redondeamiento del ángulo de fractura.

5.1.2- Curva COD para los materiales PE 80a y PE 80b.

Empleando el equipo de PENT equitrol y la cámara que se conecta a él, se realizan los ensayos del polietileno de alta densidad PE 80a. A una temperatura de 80 °C y con cargas aplicadas desde los 2.2 a los 5.4 MPa se realizan los nueve ensayos que forman las diferentes curvas de COD.

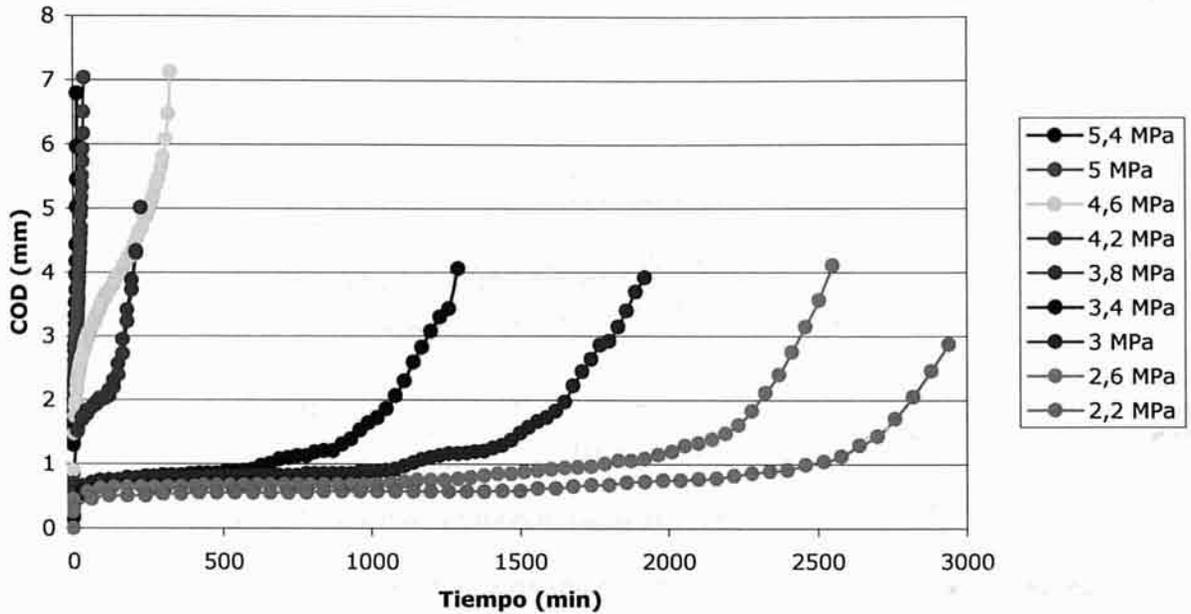


FIGURA 5.3. CURVA COD DEL MATERIAL PE 80A.

Si se observan las probetas ensayadas y se estudia la cara de fractura de las mismas, puede decirse que para cargas entre los 2.2 y 3.4 MPa el material se fractura de manera frágil. Aunque para las cargas de 3 y 3.4 MPa puede observarse una ligera transición a dúctil, ya que hay partes del ligamento que han estirado. Mientras que, el fallo puramente dúctil de la probeta con la fluencia total del ligamento sucede con las tensiones comprendidas entre los valores de 3.8 a 5.4 MPa.

Comparando estos hechos con la gráfica de COD (figura 5.3) del polímero estudiado, se puede concluir que la fractura dúctil se caracteriza por presentar pendientes iniciales pronunciadas. Ya que, según aumenta el esfuerzo aplicado (parte izquierda de la gráfica) las curvas van haciéndose más pronunciadas y las pendientes más elevadas. Mientras que, cuando la fractura del polímero es frágil las curvas son más suaves en la región inicial y la apertura de la entalla sucede con mayor lentitud que para esfuerzos elevados.

Las curvas de COD para una fractura frágil se caracterizan por presentar dos zonas diferenciadas (figura 5.4): una de crecimiento lento, que se corresponde con

la formación de la fisura; y otra de crecimiento rápido que se debe a la formación de la grieta, lo cual acelera el proceso de fractura hasta el fallo final.

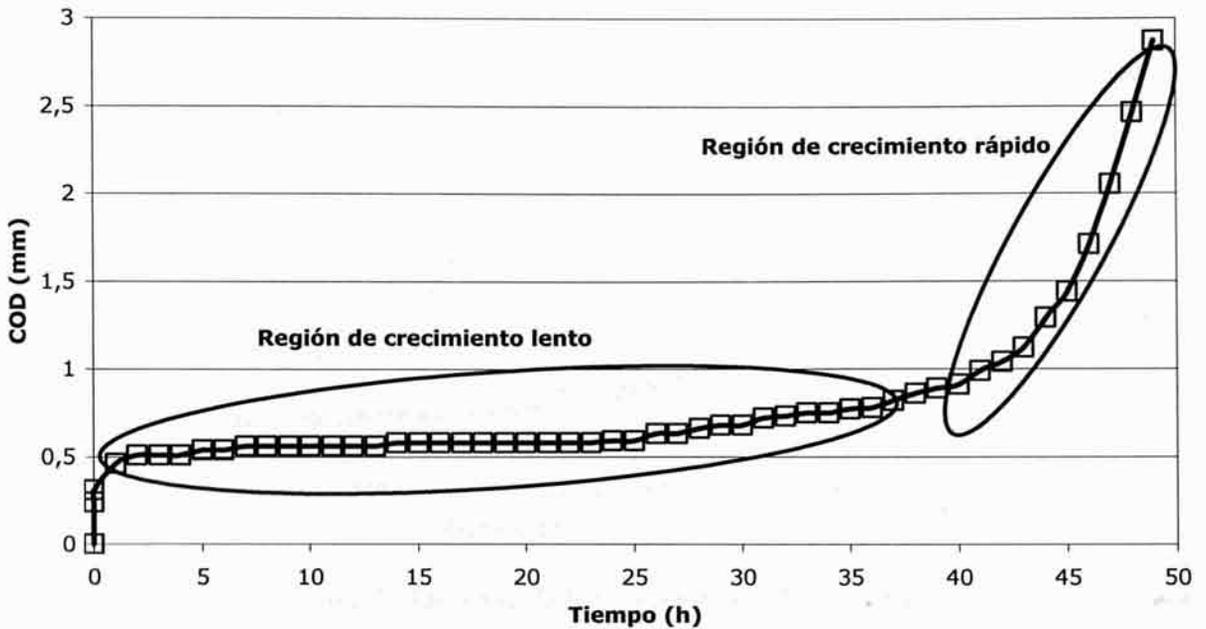


FIGURA 5.4. REGIONES DIFERENCIADAS DE LA CURVA DE COD.

Los ensayos del PE 80a que presentan un comportamiento frágil poseen tiempos de fallo superiores a los de fractura dúctil. Lo cual se explica con el hecho de que, a menores cargas aplicadas el tiempo de fractura de un material será inferior que cuando se emplean tensiones mayores. Un aumento de carga produce un descenso de los tiempos de fallo del material.

Por último, los valores de apertura de la entalla son mayores en el caso de fractura dúctil. Cuando una probeta rompe de forma dúctil se produce la fluencia del ligamento y su valor del COD (mm) es mayor. Mientras que, en el caso de una fractura frágil donde el avance de la grieta se produce sin el estiramiento de las fibrillas el valor del COD es menor. Se puede comprobar que cuanto más aumenta la carga, es decir, desplazándose más a la izquierda del gráfico las distancias del COD van incrementándose.

Los ensayos del PE 80b para cargas aplicadas entre los mismos valores de 2.2 y 5.4 MPa a una temperatura de 80 °C proporcionaron unos resultados que se recogen en la figura 5.5.

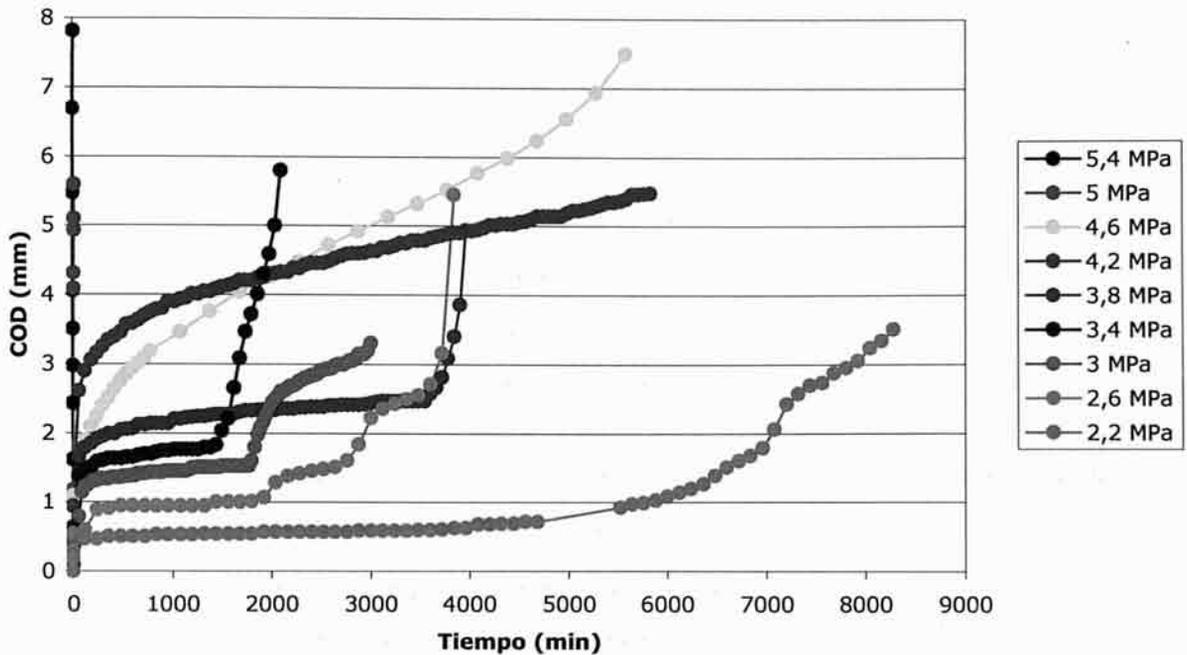


FIGURA 5.5. CURVA COD DEL MATERIAL PE 80B.

Si de nuevo se examinan las probetas ensayadas y su modo de fractura, puede decirse que para valores de cargas comprendidos entre los 2.2 y 3.0 MPa se produce una fractura frágil de la muestra. Para las cargas de 3.2 a 3.8 MPa se observa cierto estiramiento del material, lo que hace pensar que se ha alcanzado la región de transición frágil-dúctil. Mientras que, la fractura se hace puramente dúctil cuando se superan los 3.8 MPa de esfuerzo.

Observando la figura 5.5 puede decirse que existe un incremento en la pendiente inicial cuando los esfuerzos aplicados son mayores. Aunque en el caso de este material la tendencia no está tan definida. Ello se debe a que en la región de transición las curvas aumentan sus tiempos de fallo, debido a la combinación de los mecanismos de fractura frágil y dúctil.

Si se comparan ambos materiales se pueden apreciar claras diferencias tanto entre sus tiempos de fractura como entre sus valores de COD.

En la región de fractura frágil los tiempos de fallo del material PE 80b son claramente superiores a los presentados por el PE 80a, donde la escala de la figura 5.3 es del orden de tres veces menor que la curva de la figura 5.5.

Los valores de COD para los dos materiales se encuentran comprendidos entre los mismos límites de 0 y 8 mm, sin embargo las distancias son muy distintas. Los valores de COD del PE 80b son superiores a los alcanzados por el PE 80a y esto se debe a la distinta rigidez de los materiales. Tal y como se puede ver

en la tabla 4.1 la densidad para la muestra PE 80a es superior y por lo tanto es un material más rígido y más resistente al alargamiento y al estirado. Así, sucede que el PE 80a alcanza valores menores de COD para una misma carga aplicada.

5.1.3- Carga frente a tiempo para los materiales PE 80a y PE 80b.

La gráfica de carga frente a tiempo de fractura (figura 2.10) es una manera de poder analizar el tipo de fractura del material, cuando a éste se le aplica una carga constante. Si se observa la respuesta inicial del material a la tensión es posible predecir si la fractura será frágil o dúctil. De modo que, cuando la grieta se desarrolla inmediatamente desde el extremo de la entalla la muestra fallará, a la larga, de modo frágil (*Andrew J. Peacock, 2000*).

Los primeros ensayos que van a estudiarse son los realizados a 80 °C y aplicando diferentes cargas. Con ello, se busca analizar el comportamiento del polietileno de alta densidad a diferentes esfuerzos y la influencia de estos sobre el crecimiento lento de grieta. Así se podrán comparar los tiempos de fractura de los materiales poliméricos PE 80a y PE 80b.

Según la bibliografía que trata este tema, en su mayoría del autor Norman Brown, la representación gráfica del esfuerzo aplicado frente al tiempo de fallo del material debe realizarse en escala doblemente logarítmica. Esto es debido a que la relación existente entre el esfuerzo y el tiempo es de tipo potencial, de modo que, la única manera de linealizarla es tomando logaritmos. Por ello, todos los gráficos que van a llevarse a cabo en este estudio se van a realizar representando el logaritmo decimal de la carga frente al logaritmo del tiempo, en escala lineal. Esto también se hace para poder comparar con una mayor facilidad los resultados experimentales con los bibliográficos. Aunque, para una mejor comprensión del comportamiento de las probetas los comentarios se realizaran haciendo referencia a las cargas sin tomar logaritmos.

Los ensayos PENT que se realizaron a 80 °C con el PE 80a para valores de tensión entre 1.8 y 5.4 MPa proporcionaron unos resultados de tiempos de fractura cuya representación gráfica puede observarse en la figura 5.6. Para cargas muy bajas de 1 y 1.4 MPa los tiempos de fractura son superiores a las 2000 horas, de modo que, se ha tomado como valor mínimo de tensión aplicada 1.8 MPa por alargarse demasiado los ensayos en caso contrario.

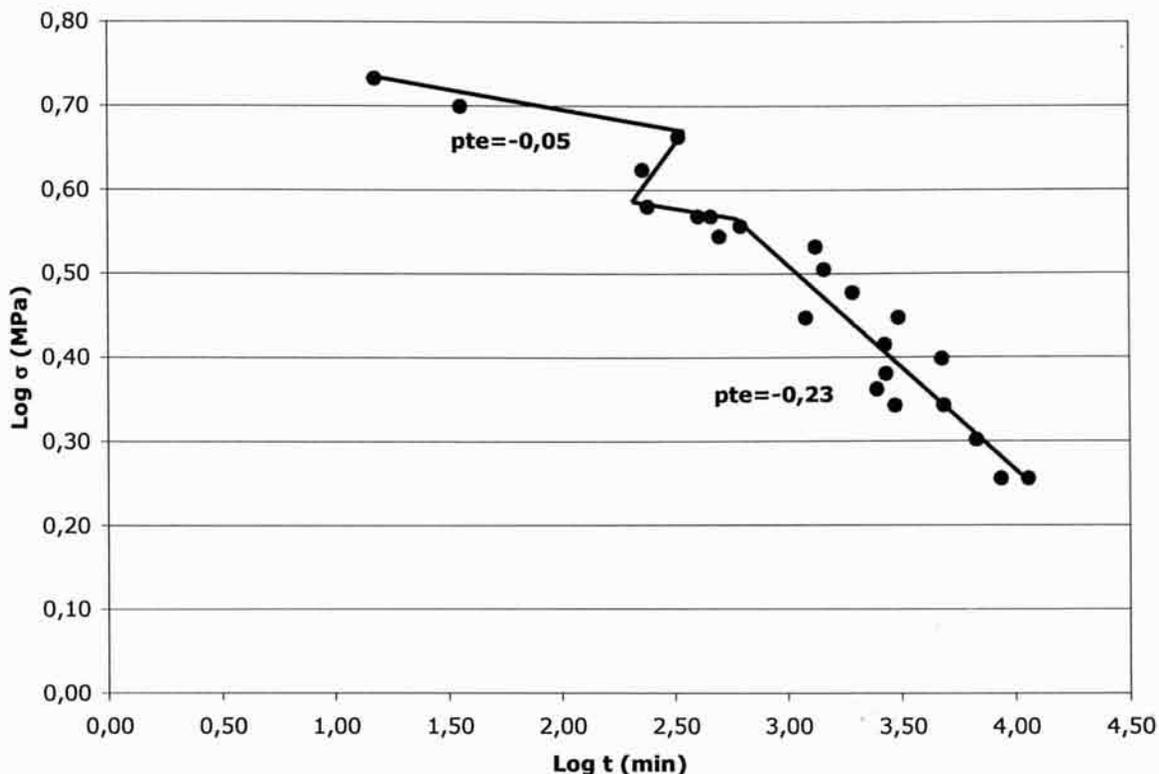


FIGURA 5.6. CARGA FRENTE A TIEMPO DE FRACTURA PARA EL PE 80A.

Si se observa la figura 5.6, de nuevo puede verse que a una mayor carga aplicada los tiempos de fractura se reducen sustancialmente. Cuanto mayor es el esfuerzo que soporta la probeta menos tiempo tarda la misma en fracturarse por el plano donde se efectuaron las entallas. Sin embargo, hay unos valores de carga para los cuales el tiempo aumenta ligeramente para luego seguir descendiendo. Este hecho sucede en la región de transición donde el paso de fractura frágil a dúctil hace mejorar la resistencia del material al esfuerzo aplicado. En esta zona la fractura del material deja de producirse por el proceso de crecimiento lento de grieta, ya que el fallo no se produce de manera frágil.

La representación gráfica de los resultados experimentales obtenidos proporciona una curva similar a la esperada según la bibliografía. De modo que, se pueden distinguir tres zonas de fractura bien diferenciadas: 1) Región dúctil entre los 4.6 y 5.4 MPa, donde se da la fluencia generalizada del material y depende del esfuerzo de Yield (σ_{Yield}); 2) Región frágil por debajo de los 3.6 MPa, donde la fractura se produce por crecimiento lento de grieta; y 3) Zona de transición entre ambos modos de fractura para valores de esfuerzo entre los 3.6 y 4.2 MPa, en esta región se produce la combinación de ambos mecanismos de fallo.

En la figura 5.7 se muestran las diferentes regiones de la curva que corresponden a los distintos mecanismos de fallo.

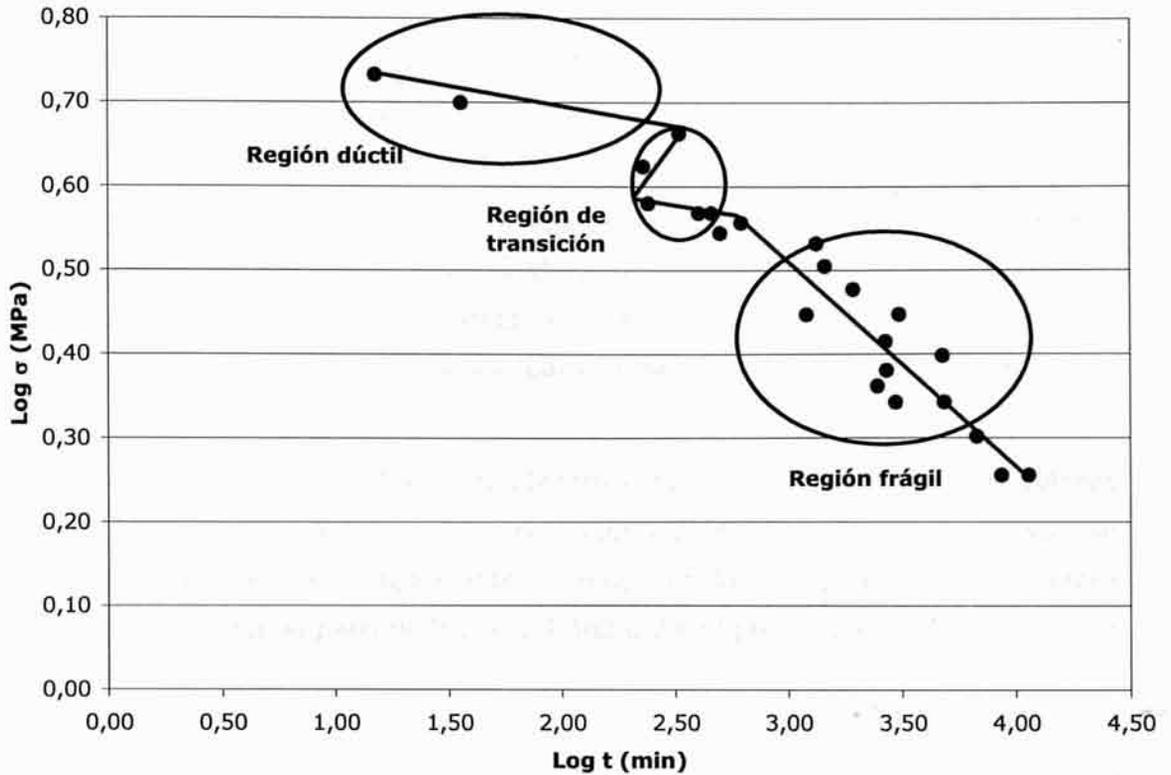


FIGURA 5.7. REGIONES DE FRACTURA PARA EL PE 80A.

Cuando los valores de esfuerzos aplicados son bajos, la fractura frágil sucede por crecimiento lento de grieta y la relación entre la carga y el tiempo de fractura se da a través de la expresión:

$$t_{fractura} = B \cdot \sigma^{-n} \quad [5.1]$$

En la región frágil los homopolímeros poseen valores de n igual a 5 y éste es independiente de la temperatura. Mientras que para el caso de los copolímeros el valor de n varía de 2 a 7 dependiendo del tipo de material y su grado de cristalinidad, pero en general para un determinado material dado, n varía ligeramente con el cambio de temperatura. La región de fractura dúctil se caracteriza por presentar valores de n entre los 20 y 27. Mientras que, si el valor de n es negativo, de modo que, el tiempo de fallo aumenta con el incremento del esfuerzo el modo de fractura se encuentra en la región de transición (*N. Brown y cols., 1991* y *N. Brown y cols., 1987*).

Los valores de n (tabla 5.1) correspondientes a las dos regiones de fractura dúctil y frágil se calculan realizando un ajuste lineal de los puntos experimentales obtenidos y haciendo la inversa del valor de la pendiente obtenida.

TABLA 5.1. VALORES DE N PARA EL MATERIAL PE 80A.

Región	Pendiente	n
Dúctil	-0.05	20
Frágil	-0.23	4.3

En la región frágil el material PE 80a posee valores de n que se encuentran comprendidos entre 2 y 7 correspondiendo a los valores típicos de un copolímero. Mientras que, la región dúctil presenta un n igual a 20. Lo cual, indica que los valores obtenidos experimentalmente para n se encuentran dentro del rango esperado.

Para el polietileno PE 80b se realizaron ensayos PENT a 80 °C para valores de cargas entre 1.8 y 5.4 MPa. Los resultados obtenidos en estos ensayos se representan gráficamente, carga frente a tiempo de fallo (figura 5.8), de manera que pueda observarse el paso de fractura frágil a dúctil por el aumento del esfuerzo aplicado.

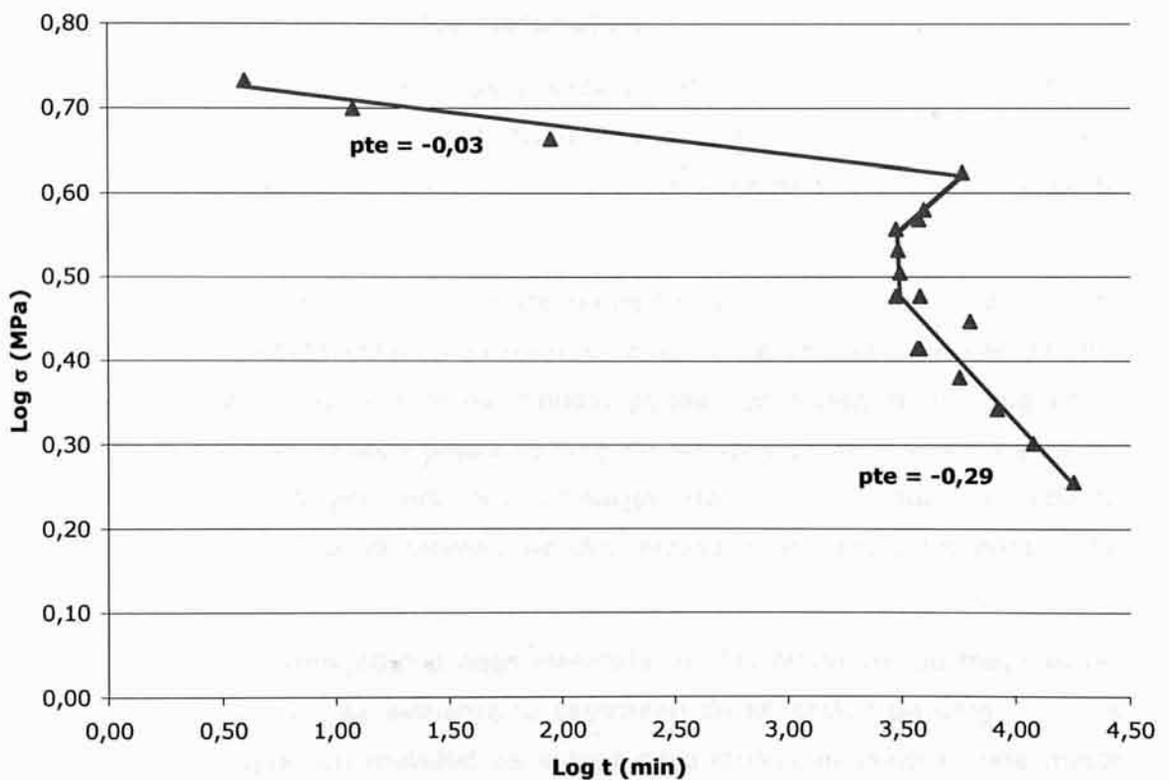


FIGURA 5.8. CARGA FRENTE A TIEMPO DE ROTURA PARA EL PE 80B.

La curva carga-tiempo de fractura (figura 5.8) de los resultados obtenidos para el material PE 80b muestra una región dúctil entre los 4.2 y 5.4 MPa, otra frágil por debajo de los 3.0 MPa y otra zona de transición entre los 3.2 y 3.8 MPa.

En este caso también sucede que los tiempos de fractura se acortan a medida que la carga es mayor, excepto en la región de transición.

Realizando un ajuste de los datos y calculando la pendiente de cada una de las regiones de fractura se obtiene el valor de n para este material polimérico (tabla 5.2).

TABLA 5.2. VALORES DE n PARA EL MATERIAL PE 80B.

Región	Pendiente	n
Dúctil	-0.03	33
Frágil	-0.29	3.4

Los valores de n para el material PE 80b en la región frágil se encuentran comprendidos entre 2 y 7 correspondiendo a los valores típicos de un copolímero para la región de fractura frágil. Por el contrario, el valor de n en la región dúctil es un poco superior.

5.1.4- Comparación de los materiales.

Si los resultados obtenidos para ambos materiales (PE 80a y PE 80b) se comparan gráficamente entre sí puede comprobarse el distinto comportamiento que presentan. Esto es debido fundamentalmente a las diferencias en la estructura de los dos polímeros.

En la figura 5.9 ambas curvas poseen una tendencia parecida con valores de tiempos de fractura comprendidos en un mismo rango de valores. A pesar de ello, si se observa la posición relativa de ambas, puede verse claramente que en la región frágil el material PE 80b posee valores de tiempos de fallo superiores a los obtenidos para el otro polímero. Sin embargo, en la región dúctil sucede lo contrario y los tiempos se aproximan siendo, incluso, más favorables para el PE 80a.

En general, al aumentar el peso molecular de los polímeros se mejoran las propiedades mecánicas y se aumenta la capacidad de absorción de cargas de los mismos. De modo que, un material de mayor peso molecular poseerá una mejor resistencia al proceso de crecimiento lento de grieta. El material PE 80a posee una distribución y un peso molecular superiores a los del PE 80b. Sin embargo, como ya se ha comentado, los resultados son favorables al segundo de ellos. Esto se debe al importante efecto de la densidad de los dos polímeros: $0.9578 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ el PE 80a y $0.9527 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ el PE 80b. Generalmente, cuanto menor es la densidad del material polimérico mejor es su resistencia al proceso de crecimiento lento de grieta. Luego,

el PE 80b presentará tiempos de fractura mayores al tener una densidad bastante menor a la del otro material. Por lo tanto, la densidad resulta ser la variable más crítica en estas muestras.

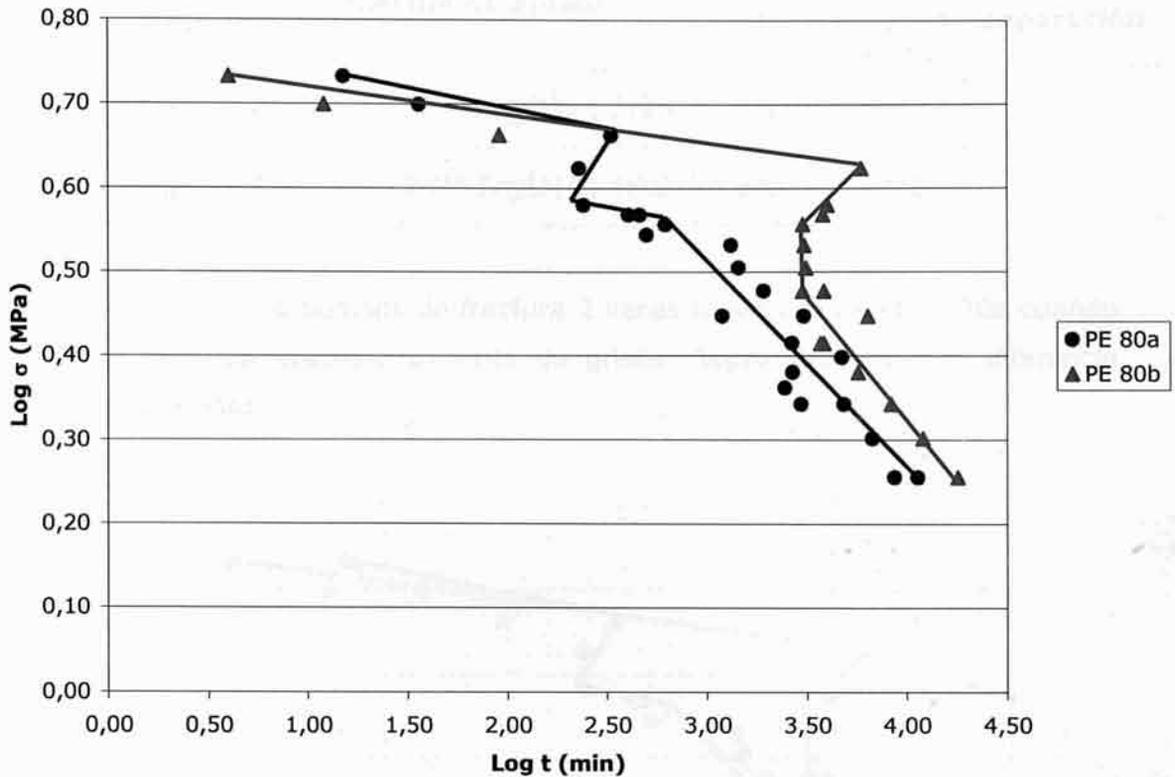


FIGURA 5.9. CARGA FRENTA A TIEMPO PARA LOS MATERIALES PE 80A Y PE 80B.

El punto crítico por encima del cual la fractura deja de ser por crecimiento lento de grieta y comienza a ser una fractura dúctil aparece a menor esfuerzo en el PE 80b que en el PE 80a. La región de transición para el PE 80a es entre los 4.2 y 3.6 MPa, mientras que para el PE 80b es entre los 3.8 y 3.2 MPa. Esto se debe, de nuevo, a la densidad del material ensayado. La densidad del PE 80b es menor y por consiguiente su valor del esfuerzo de fluencia (σ_{yield}) también es más pequeño. Lo cual, se traduce en una menor resistencia a la fractura dúctil de este material. Este hecho, también se ve reflejado en la región dúctil donde sucede que el tiempo de fallo es más bajo para el PE 80b porque su esfuerzo de fluencia es menor.

Para comprobar cuanto mayor es el valor de los tiempos de fractura relativos entre los materiales estudiados se va a realizar el cálculo del factor de separación (figura 5.10). Este factor es la relación entre los dos tiempos de fallo de ambos materiales para una misma carga constante aplicada (ecuación [5.2]).

$$\text{Factor Separación} = \frac{t_{\text{FRACTURA PE80b}}}{t_{\text{FRACTURA PE80a}}} \quad [5.2]$$

Los resultados de este cálculo se recogen en la siguiente tabla:

TABLA 5.3. FACTORES DE SEPARACIÓN DE LOS MATERIALES PE 80A Y PE 80B.

Material	Región de fractura	Ecuación de ajuste	Carga (MPa)	Tiempo de fractura (min)	Factor de separación
PE 80a	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.2356 \cdot \text{Log}(t) + 1.2128$	2.5	2818	2
PE 80b	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.2875 \cdot \text{Log}(t) + 1.4803$	2.5	5722	

El PE 80b posee tiempos de fractura 2 veces mayores que el PE 80a cuando el material falla por crecimiento lento de grieta. Representando esta diferencia gráficamente queda:

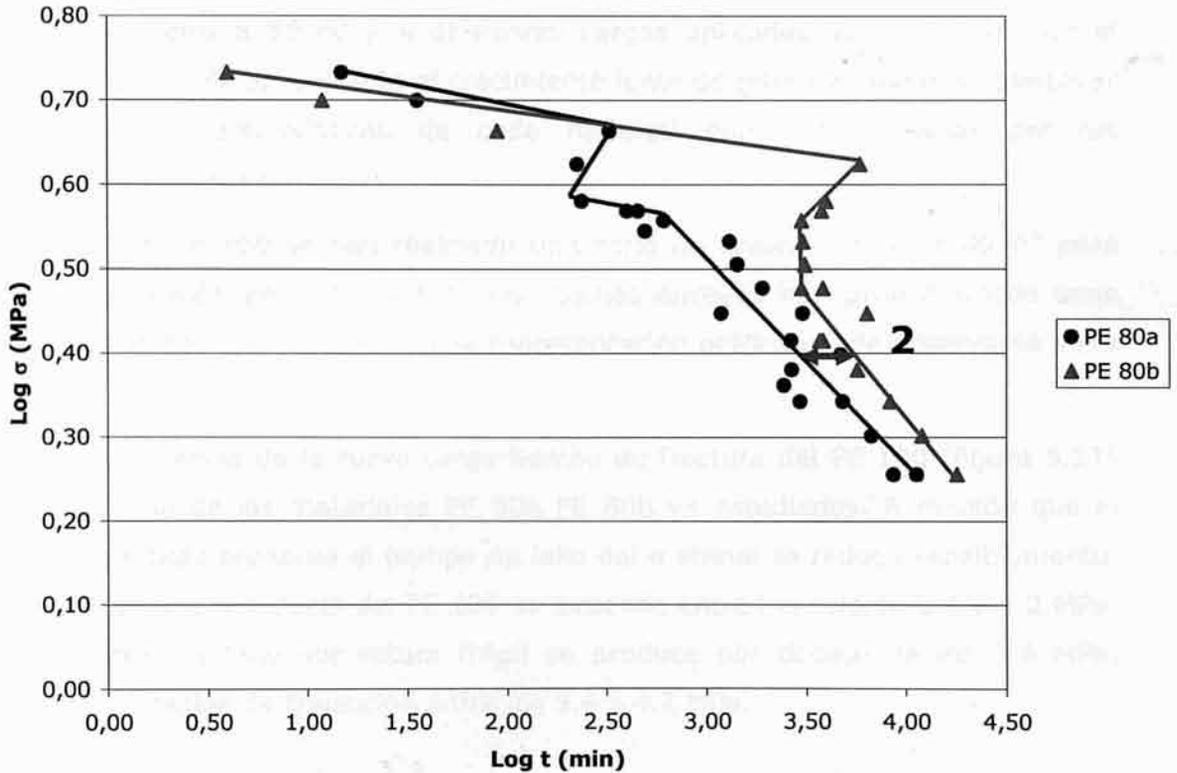


FIGURA 5.10. FACTOR DE SEPARACIÓN ENTRE LOS MATERIALES PE 80A Y PE 80B.

5.2- INFLUENCIA DE LA CARGA EN EL TIEMPO DE FALLO PARA EL PE 80a Y EL PE 100.

De igual modo que en el apartado 5.1 se ha estudiado y comparado el comportamiento de los dos grados PE 80, ante la aplicación de una carga

constante, ahora se va a analizar el comportamiento del polietileno de alta densidad PE 100. Para ello, se han realizado diversos ensayos PENT a una temperatura de 80 °C y aplicando varios valores de esfuerzo.

Además, para completar este estudio también se han realizado los ensayos PENT a una temperatura de 90 °C con los materiales PE 80a y PE 100. De modo que, va a comprobarse el efecto sobre el tiempo de fallo de los polímeros, que produce un cambio de la variable temperatura, ya que objetivo de este proyecto se busca un modo de acelerar el proceso de fractura frágil por crecimiento lento de grieta.

5.2.1- Carga frente a tiempo para los materiales PE 80a y PE 100.

Los materiales poliméricos PE 80a y PE 100 son dos polietilenos de alta densidad que presentan diferentes propiedades físicas. De modo que, ensayando ambos materiales a 80 °C y a diferentes cargas aplicadas se busca estudiar el comportamiento de ambos ante el crecimiento lento de grieta y, además, comparar las diferentes características de cada material que son causadas por las propiedades de cada uno.

Con el PE 100 se han realizado una serie de ensayos PENT a 80 °C para valores de tensión entre 1.9 y 5.4 MPa. Dichos ensayos han proporcionado unos resultados de tiempos de rotura cuya representación gráfica puede observarse en la figura 5.11.

La tendencia de la curva carga-tiempo de fractura del PE 100 (figura 5.11) es similar a la de los materiales PE 80a PE 80b ya estudiados. A medida que el esfuerzo aplicado aumenta el tiempo de fallo del material se reduce sensiblemente. La región de fractura dúctil del PE 100 se extiende entre los valores 5.4 y 4.2 MPa. Mientras que, el fallo por rotura frágil se produce por debajo de los 3.4 MPa, quedando la región de transición entre los 3.4 y 4.2 MPa.

La mayor resistencia del PE 100 al proceso de SCG se debe fundamentalmente al peso molecular de este material. Los polímeros de mayor peso molecular y polidispersión poseen una mejor resistencia al proceso de crecimiento lento de grieta, por la incorporación de cadenas de alto peso molecular. Mientras que el PE 80a tiene un peso molecular de 198 (kg/mol) el PE 100 posee un peso de 222 (kg/mol). Lo cual, hace que el PE 100 tenga un mejor comportamiento frente al proceso de fractura frágil por crecimiento lento de grieta.

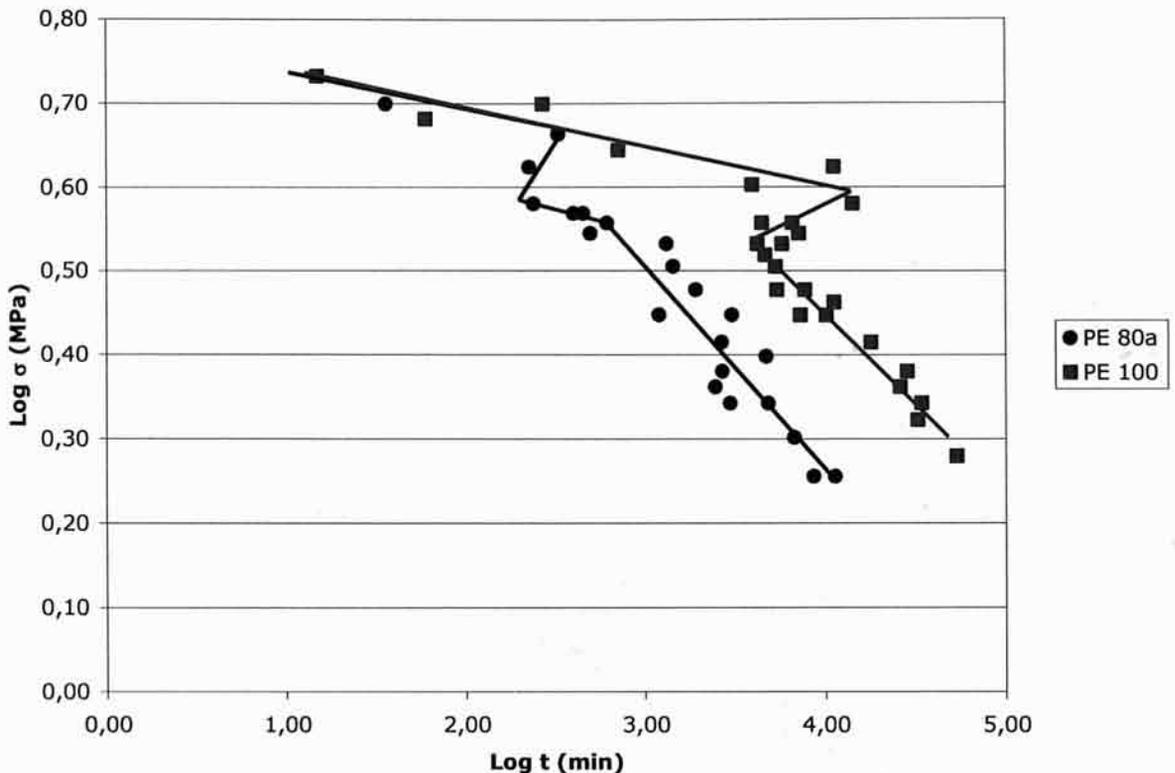


FIGURA 5.12. CARGA FRENTE A TIEMPO PARA LOS MATERIALES PE 100 Y PE 80A.

En la región de fractura dúctil los tiempos de fallo se van igualando para los valores de carga estudiados. Esto se debe a que, las densidades de los dos polímeros son muy parecidas (tabla 4.1). De manera que, el esfuerzo de fluencia (σ_{yield}) que poseen ambos materiales también es muy similar y por ello, la resistencia a la fluencia será parecida en los materiales ensayados.

La región crítica por encima del cual la fractura comienza a ser dúctil aparece a igual esfuerzo en el PE 100 que en el PE 80a. La región de transición para ambos materiales se produce en torno a un mismo valor de 3.6 MPa. Esto también se debe, a la similitud de los esfuerzos de fluencia de ambos materiales.

Para comprobar cuanto mayor son los tiempos de fractura del PE 100 que los del PE 80a se realiza el cálculo del factor de separación (figura 5.13) entre las líneas de tendencia en la región frágil. Las diferencias en los tiempos de fallo para los esfuerzos mayores son despreciables.

TABLA 5.5. FACTORES DE SEPARACIÓN DE LOS MATERIALES PE 80A Y PE 100.

Material	Región de fractura	Ecuación de ajuste	Carga (MPa)	Tiempo de fractura (min)	Factor de separación
PE 80a	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.2356 \cdot \text{Log}(t) + 1.2128$	2.5	2818	6
PE 100	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.1997 \cdot \text{Log}(t) + 1.2449$	2.5	17015	

Los tiempos de fractura para el material PE 100 son 6 veces superiores a los del PE 80a. Esto supone un aumento significativo de la resistencia al crecimiento lento de grieta con el cambio de un material a otro.

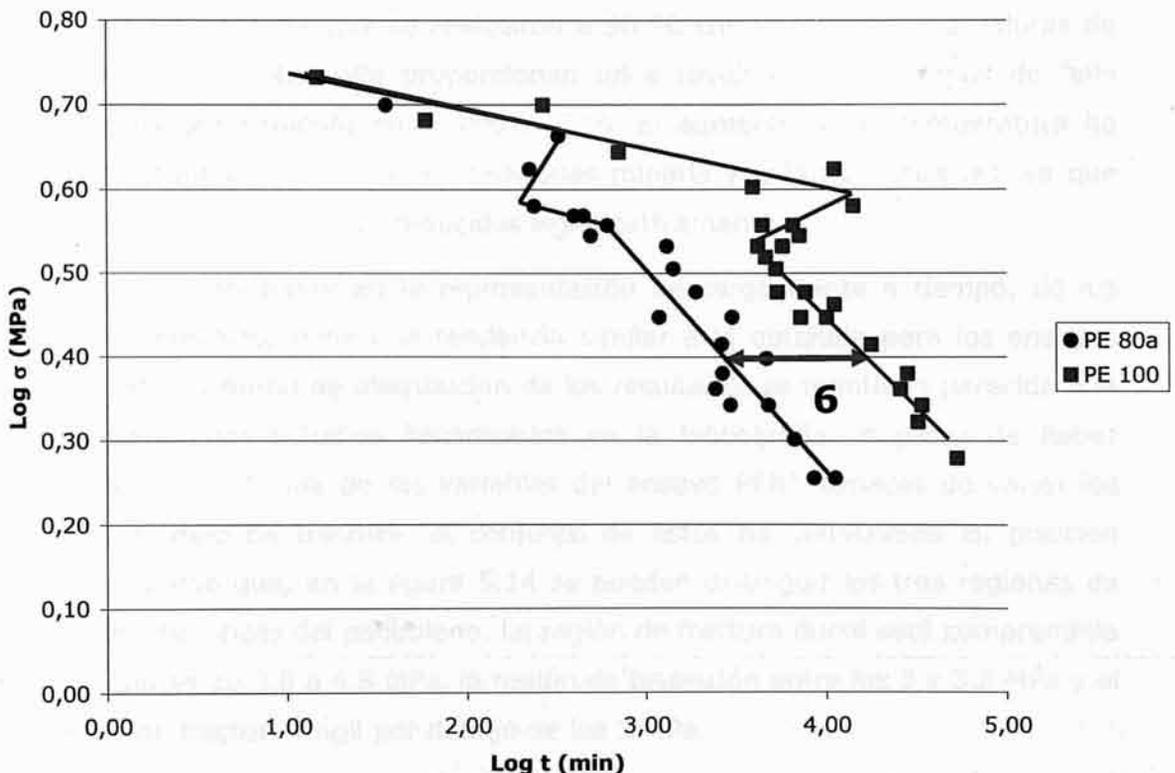


FIGURA 5.13. FACTOR DE SEPARACIÓN ENTRE LOS MATERIALES PE 80A Y PE 100.

Si se compara este gráfico con el de la figura 5.10 se puede comprobar como la separación entre estos dos materiales es significativamente superior. De

modo que, el PE 100 posee una elevada resistencia al SCG, superior a la del PE 80a y PE 80b.

5.3- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL TIEMPO DE FALLO.

El aumento de la temperatura de ensayo actuará como un elemento activante del proceso de SCG. Para estudiar este efecto se han realizado diversos ensayos a una temperatura de 90 °C, 10 °C más que los marcados por la norma ASTM F1473. De modo que, con estos ensayos PENT se busca comprobar si una mayor temperatura produce un aumento en la velocidad de fractura del material.

Es importante no superar los 90 °C porque una mayor temperatura puede provocar un cambio en la morfología del material ensayado y el reblandecimiento del mismo. Ya que, la temperatura de fusión para el polietileno es de 130 °C y acercarse demasiado a ese valor conduciría a dichos cambios.

De nuevo, se va a estudiar y comparar el comportamiento de los polímeros PE 100 y PE 80a en el ensayo PENT, para estas nuevas condiciones experimentales.

Los ensayos PENT que se realizaron a 90 °C con el PE 80a para valores de tensión entre 1.4 y 4.6 MPa proporcionan unos resultados de tiempos de fallo representados gráficamente en la figura 5.14. El aumento de la temperatura ha obligado a disminuir los valores de tensiones mínima y máxima aplicadas, ya que los tiempos de fractura se ven reducidos significativamente.

La curva resultante en la representación de carga frente a tiempo, de los datos experimentales, tiene una tendencia similar a la obtenida para los ensayos PENT a 80 °C. La forma de distribución de los resultados se mantiene parecida a la esperada según los estudios encontrados en la bibliografía. A pesar de haber modificado en 10 °C una de las variables del ensayo PENT capaces de variar los valores de tiempo de fractura, el conjunto de éstos ha conservado su posición relativa. De modo que, en la figura 5.14 se pueden distinguir las tres regiones de fractura características del polietileno. La región de fractura dúctil está comprendida entre los valores de 3.8 a 4.6 MPa, la región de transición entre los 3 y 3.8 MPa y el mecanismo de fractura frágil por debajo de los 3 MPa.

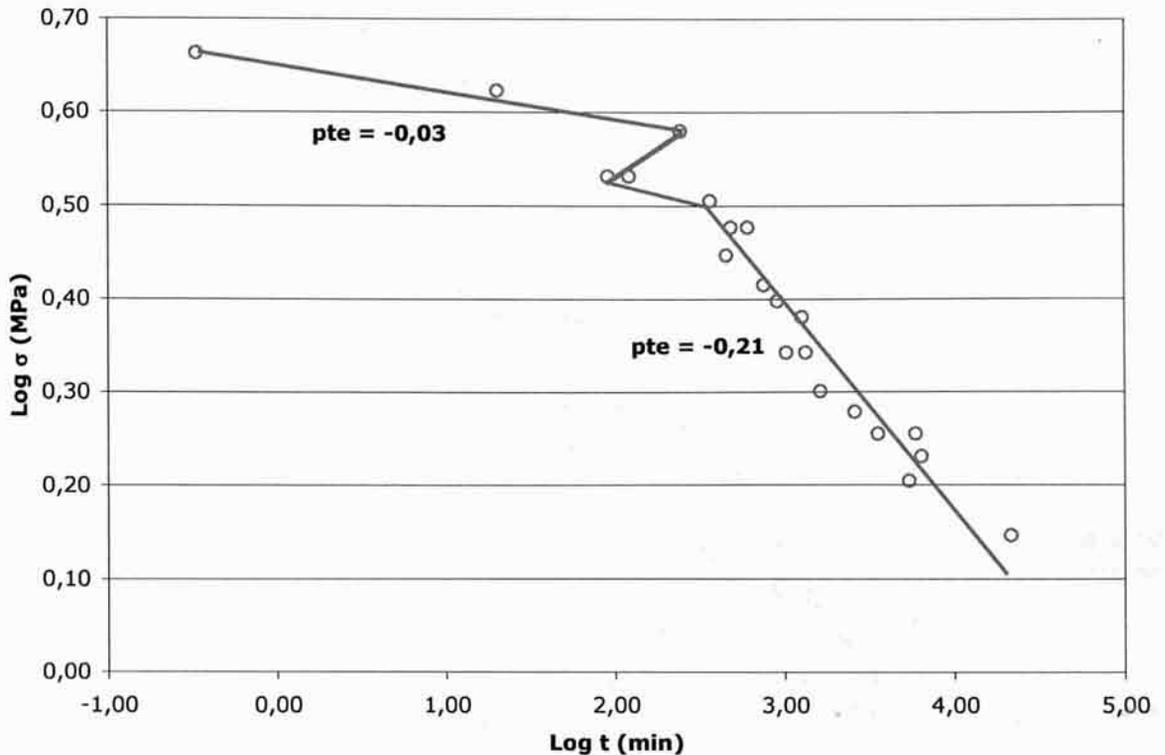


FIGURA 5.14. CARGA FRENTE A TIEMPO A 90 °C PARA EL MATERIAL PE 80A.

El aumento de la temperatura de trabajo hasta lo 90 °C, buscando acelerar el proceso de fractura, no ha modificado el mecanismo de ruptura frágil por crecimiento lento de grieta. Lo cual, hace que la relación entre la carga y el tiempo de fallo siga siendo la expresión de la ecuación [5.1] Así, realizando un ajuste de los datos y calculando la pendiente de cada una de las regiones de fractura se obtiene el valor de n para el PE 80a a 90 °C (tabla 5.6).

TABLA 5.6. VALORES DE N PARA EL MATERIAL PE 80A.

Región	Pendiente	n
Dúctil	-0.03	33
Frágil	-0.21	4.7

Ambos valores de n son ligeramente superiores a los esperados teóricamente para las regiones de fractura correspondientes. Pero a pesar del cambio de la temperatura de ensayo, la n procedente de cada una de las regiones se encuentra dentro de los valores normales. En la zona de fractura frágil el valor de n para el material PE 80a se encuentran comprendido entre 2 y 7 correspondiendo a los valores típicos de un copolímero.

Tomando los resultados experimentales obtenidos para este mismo material PE 80a a 80 °C y comparándolos con los resultantes a 90 °C podrá comprobarse el efecto que ha producido el aumento de la temperatura. La figura 5.15 muestra la representación de ambos resultados en un mismo gráfico.

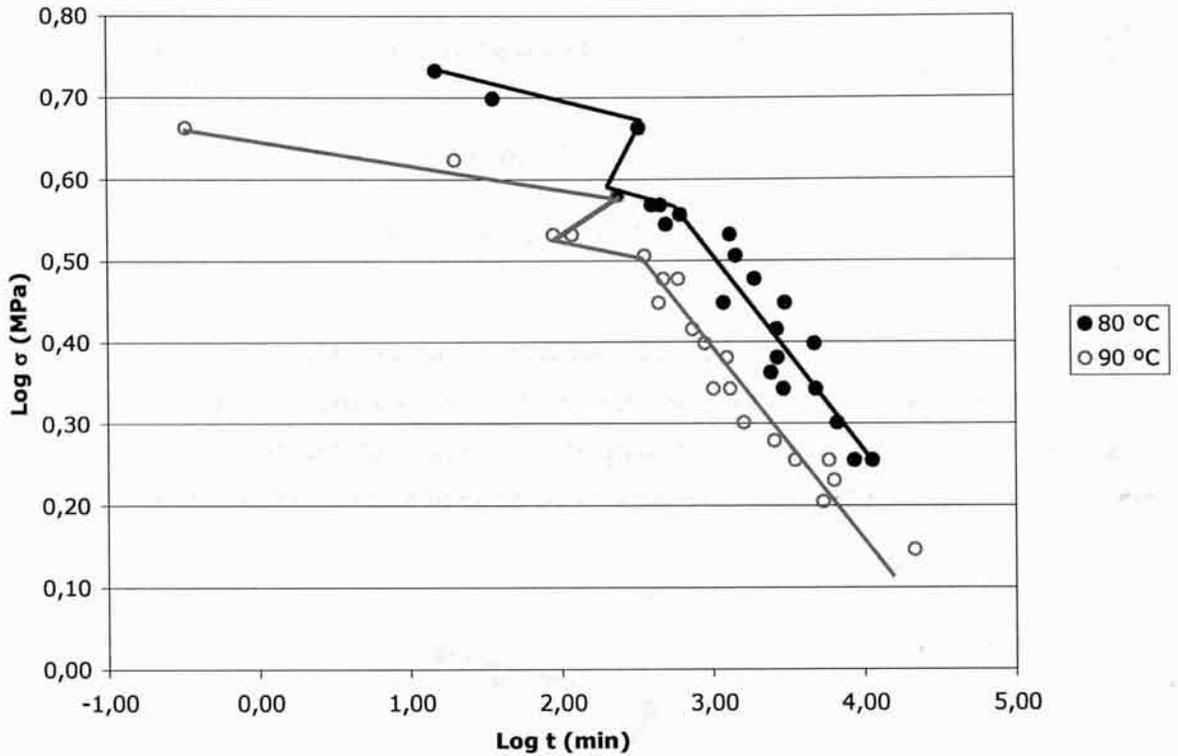


FIGURA 5.15. CARGA FRENTE A TIEMPO A 80 Y 90 °C PARA EL MATERIAL PE 80A.

El aumento de la temperatura de ensayo ha producido una significativa reducción en los tiempos de fractura del PE 80a. Cuando a un mismo material se le somete a un aumento de la temperatura su microestructura se ve modificada, de modo que, su resistencia al esfuerzo aplicado es menor.

En la figura 5.15 se puede observar que las curvas casi son completamente paralelas y su tendencia es idéntica. Esto es indicativo de que la aceleración del proceso no ha afectado al mecanismo de fractura. Luego, el proceso de fractura en la región frágil sigue produciéndose por crecimiento lento de grieta.

De la misma manera que los tiempos de ensayo se han reducido también han disminuido los esfuerzos de la región de transición. El paso de frágil a dúctil para una temperatura de 80 °C se produce entre los 4.2 y 3.6 MPa, mientras que para 90 °C es entre los 3.8 y 3 MPa.

Para comprobar en cuanto se han reducido los tiempos de fallo del material se calcula el factor de reducción del tiempo de fractura, que también se hace con la ecuación [5.2]. Los resultados de este cálculo se recogen en la tabla 5.7.

TABLA 5.7. FACTOR DE REDUCCIÓN PARA EL MATERIAL PE 80A.

Material PE 80a	Región de fractura	Ecuación de ajuste	Carga (MPa)	Tiempo de fractura (min)	Factor de reducción
80 °C	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.2356 \cdot \text{Log}(t) + 1.2128$	2.5	2818	3
90 °C	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.2073 \cdot \text{Log}(t) + 1.0088$	2.5	864	

Un aumento de 10 °C en la temperatura de ensayo produce una aceleración en un factor 3 de los tiempos de fractura por crecimiento lento de grieta. Este incremento en la velocidad de fallo es significativamente menor al obtenido para la región de fractura dúctil, aunque este no es el objeto del presente estudio.

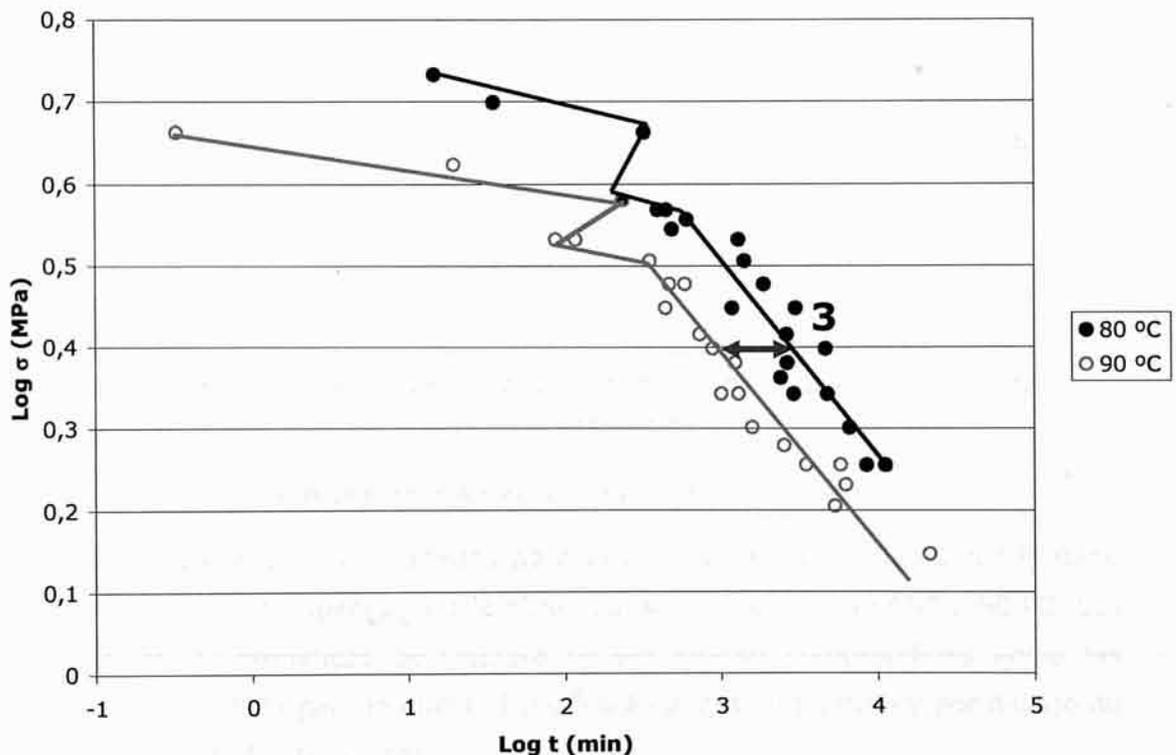


FIGURA 5.16. FACTORES DE REDUCCIÓN DEL TIEMPO DE FRACTURA PARA EL PE 80A.

Para un valor intermedio de carga aplicada el tiempo de ensayo se reduce 3 veces en la región frágil. Este factor puede considerarse como un valor medio, ya que las dos curvas son prácticamente paralelas (figura 5.16). La aceleración del

proceso de fractura para cargas bajas se mantiene por el mecanismo de crecimiento lento de grieta.

Los ensayos PENT a 90 °C también se realizaron para el material PE 100, en el equipo equitrol aplicando esfuerzos entre los valores 1.8 y 5 MPa. Los límites de carga inferior y superior son mayores a los aplicados en el caso del PE 80a. Cargas de más de 5 MPa producirían valores de fractura inferiores a los 13 minutos y menos de 1.8 MPa supondrían tiempos de ensayo excesivamente largos, con más de 500 horas. Los resultados para esta serie de ensayos se pueden estudiar en la representación de carga frente a tiempo de fractura de la figura 5.17.

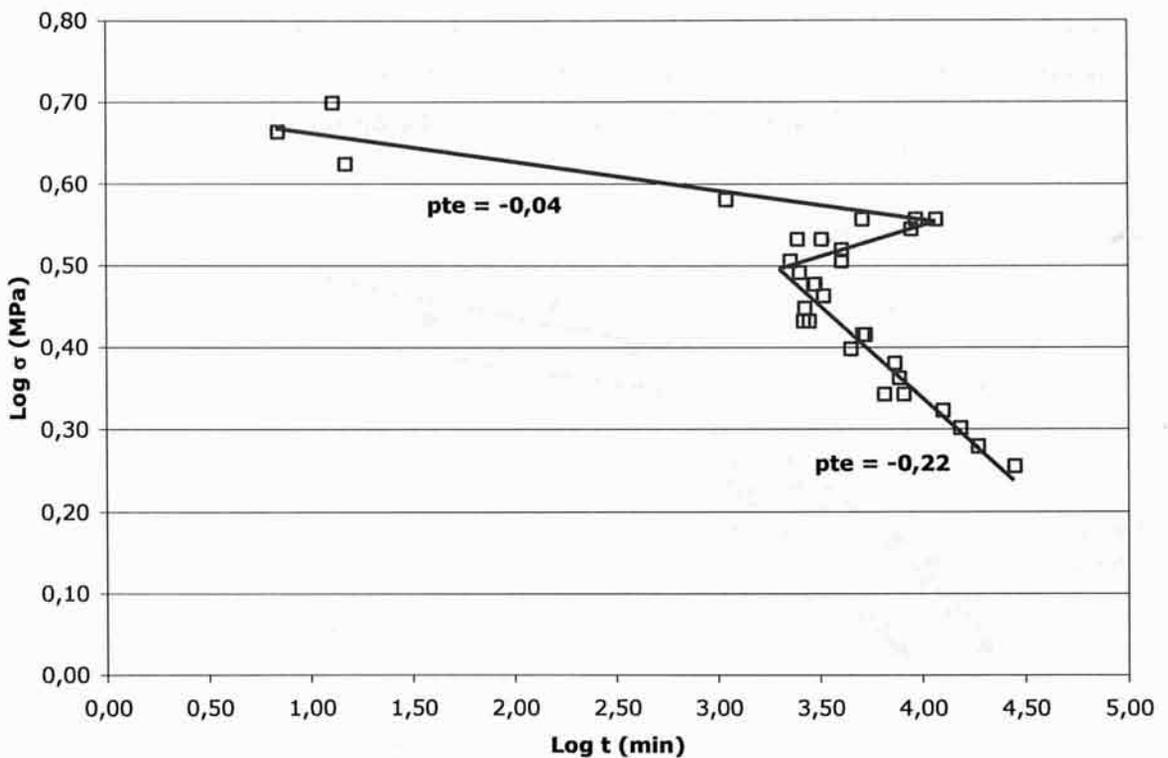


FIGURA 5.17. CARGA FRENTE A TIEMPO A 90 °C PARA EL MATERIAL PE 100.

La tendencia de los resultados para el material PE 100 (figura 5.17) tiene una forma similar a la esperada y a la obtenida para los ensayos PENT a 80 °C. Las tres regiones características de fractura se encuentran comprendidas entre los valores de 3.6 y 5 MPa para la dúctil, 3.2 y 3.6 MPa la de transición y por debajo de los 3.2 MPa para la fractura frágil.

De igual modo que en el material PE 80a, el mecanismo de fractura para el PE 100 se ha mantenido por crecimiento lento de grieta para valores bajos de carga. El incremento de la temperatura de ensayo en 10 °C no ha modificado significativamente el comportamiento del polietileno estudiado.

La relación entre la carga y el tiempo de fallo sigue siendo la expresión de la ecuación [5.1]. Luego, calculando la pendiente de cada una de las regiones de fractura se obtiene el valor de n para el PE 100 a 90 °C (tabla 5.8).

TABLA 5.8. VALORES DE n PARA EL MATERIAL PE 100.

Región	Pendiente	n
Dúctil	-0.04	25
Frágil	-0.22	4.5

Los valores de n para el material PE 100 se encuentran comprendidos entre el intervalo esperado.

La modificación de las condiciones de ensayo busca un incremento en la velocidad de fractura y para comparar los resultados obtenidos en ambos casos se representan los datos de carga y tiempo para 80 y 90 °C en la figura 5.18.

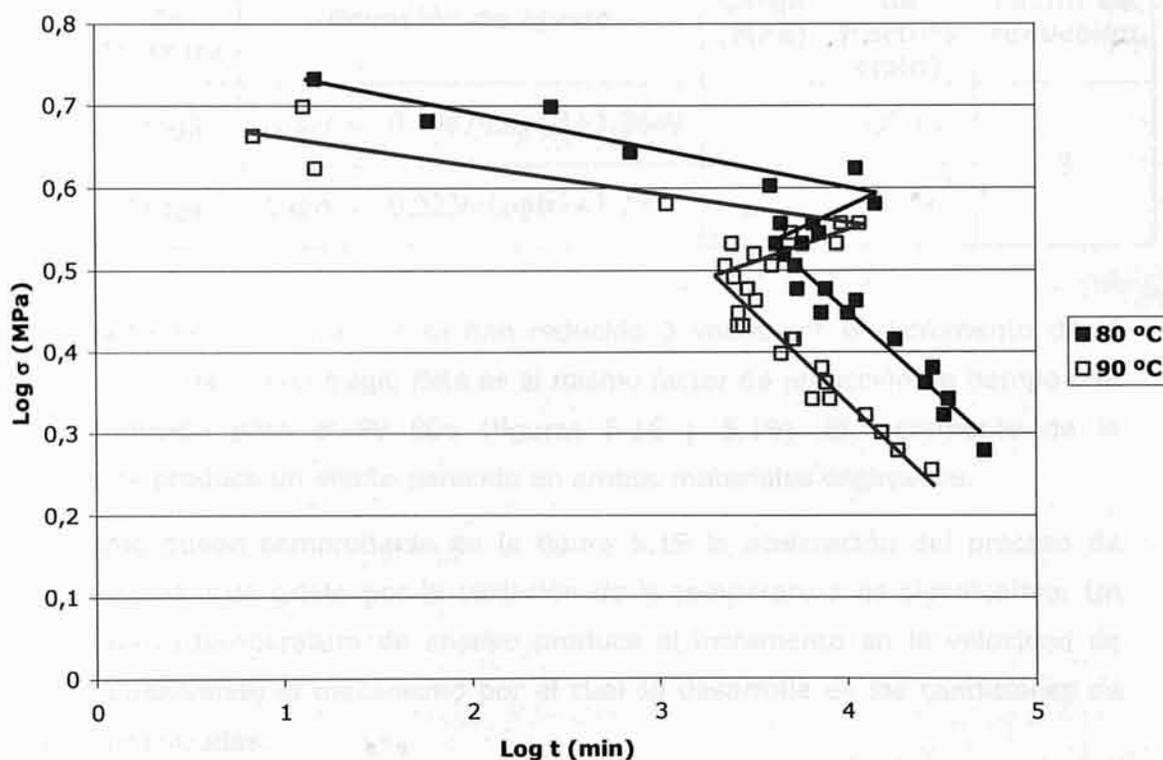


FIGURA 5.18. CARGA FRENTE A TIEMPO A 80 Y 90 °C PARA EL MATERIAL PE 100.

La figura 5.18 muestra que los resultados para una temperatura de ensayo de 90 °C se sitúan más a la izquierda, donde los tiempos son menores. De nuevo, un incremento de 10 °C en la temperatura produce una notable reducción de los tiempos de ensayo, manteniéndose la mecánica de fractura por crecimiento lento de grieta. A bajas cargas aplicadas la dispersión de los datos es parecida para

ambos valores de temperatura, lo que es indicativo de que el proceso de fractura se ha conservado.

El punto crítico a partir del cuál, la fractura es dúctil se sitúa en una posición menor para los ensayos a mayor temperatura. A 80 °C la región de transición se produce para unos valores de carga entre 3.6 y 4.2 MPa y para los ensayos a 90 °C entre los 3.2 y 3.6 MPa. Un mayor reblandecimiento del PE 100 provocado por el mayor calentamiento de la muestra hace que el material fluya antes y se comporte de manera dúctil para cargas inferiores.

El factor de reducción de los tiempos de ensayos puede calcularse tomando las ecuaciones de ajuste de los datos y despejando el valor tiempo para la misma carga en las dos regiones de fractura (tabla 5.9).

TABLA 5.9. FACTOR DE REDUCCIÓN PARA EL MATERIAL PE 100.

Material PE 100	Región de fractura	Ecuación de ajuste	Carga (MPa)	Tiempo de fractura (min)	Factor de reducción
80 °C	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.1997 \cdot \text{Log}(t) + 1.2449$	2.5	17015	3
90 °C	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.2236 \cdot \text{Log}(t) + 1.2372$	2.5	5549	

Los tiempos de fractura se han reducido 3 veces por el incremento de la temperatura en la región frágil. Este es el mismo factor de reducción de tiempo que se ha producido para el PE 80a (figuras 5.16 y 5.19). El incremento de la temperatura produce un efecto parecido en ambos materiales ensayados.

Como puede comprobarse en la figura 5.19 la aceleración del proceso de crecimiento lento de grieta por la variación de la temperatura es significativa. Un aumento de la temperatura de ensayo produce el incremento en la velocidad de fractura conservando el mecanismo por el cual se desarrolla en las condiciones de ensayo normalizadas.

Condiciones de ensayo	PE 80a	PE 100
80 °C y 2.5 MPa	2700 min	2800 min
90 °C y 2.0 MPa	900 min	2670 min

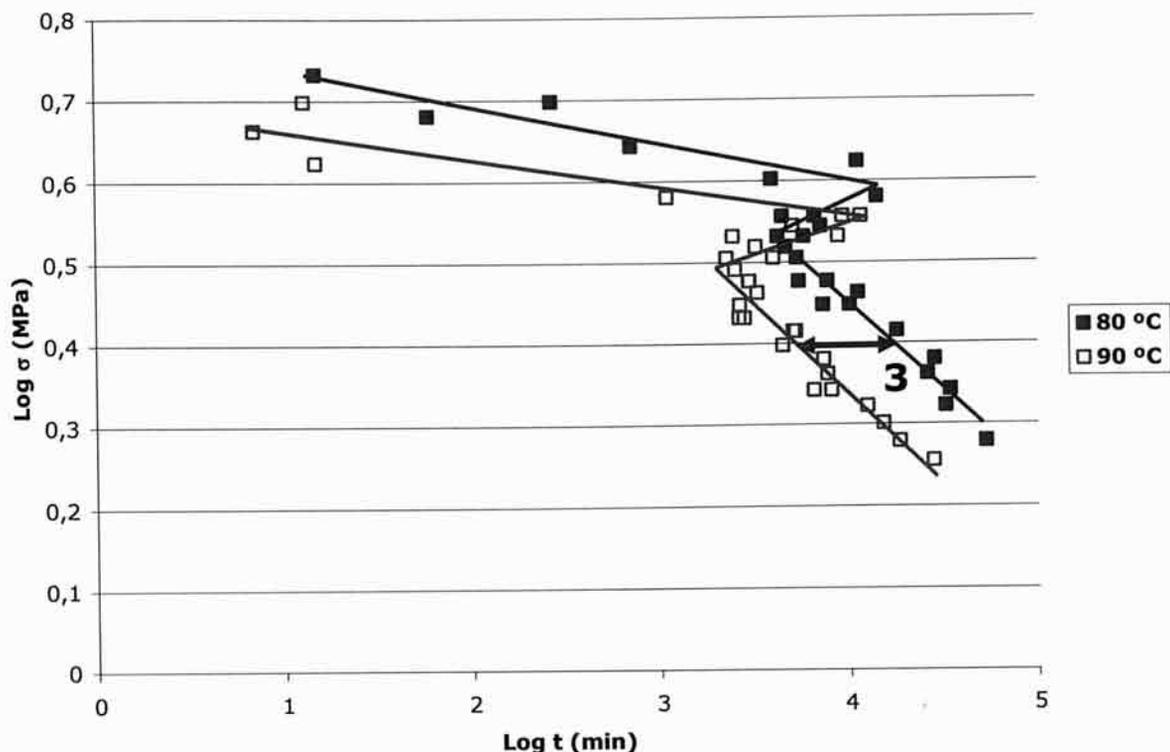


FIGURA 5.19. FACTORES DE REDUCCIÓN DEL TIEMPO DE FRACTURA PARA EL PE 100.

5.4- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y LA CARGA EN EL PROCESO SCG.

El tiempo de fractura de una probeta polimérica depende de la carga aplicada sobre la muestra, su geometría, la temperatura exterior y la profundidad de la entalla. Por consiguiente, la manera de lograr un incremento en la velocidad de fractura es aumentando la carga, la temperatura y la profundidad de la entalla o modificando la forma de la probeta (*ASTM F 1473, 2001* y *X. Lu y N. Brown, 1992*).

Los incrementos de carga aplicada a la muestra y de temperatura de ensayo producen una aceleración del proceso de fractura con respecto al obtenido con las condiciones establecidas por la norma ASTM F1473. Los polietilenos de alta densidad PE 80a y PE 100 han sido estudiados para diferentes valores de esfuerzo y dos temperaturas de ensayo, de manera que puede comprobarse cuánto han acelerado el ensayo PENT estos cambios de condiciones experimentales.

TABLA 5.10. TIEMPOS DE FRACTURA PARA LOS MATERIALES PE 80A Y PE 100.

Condiciones de ensayo	PE 80a	PE 100
80 °C y 2.4 MPa	2700 min.	28680 min.
90 °C y 3.0 MPa	480 min.	2970 min.

A la vista de los resultados obtenidos para ambos materiales en las condiciones detalladas en la tabla 5.10, se puede decir que el tiempo de fractura se ha reducido en un factor de 5.6 para el PE 80a y de 9.6 para el PE 100, teniendo en cuenta el efecto conjunto de la temperatura y de la carga.

Si este factor de reducción conseguido para las dos modificaciones de las condiciones de ensayo se representa gráficamente (figura 5.20 y 5.21), se puede ver que el ensayo PENT puede reducir su tiempo sensiblemente sin modificar el mecanismo de fractura de los materiales ensayados. Un aumento de 10 °C y 0.6 MPa supone una considerable reducción en los tiempos del ensayos PENT.

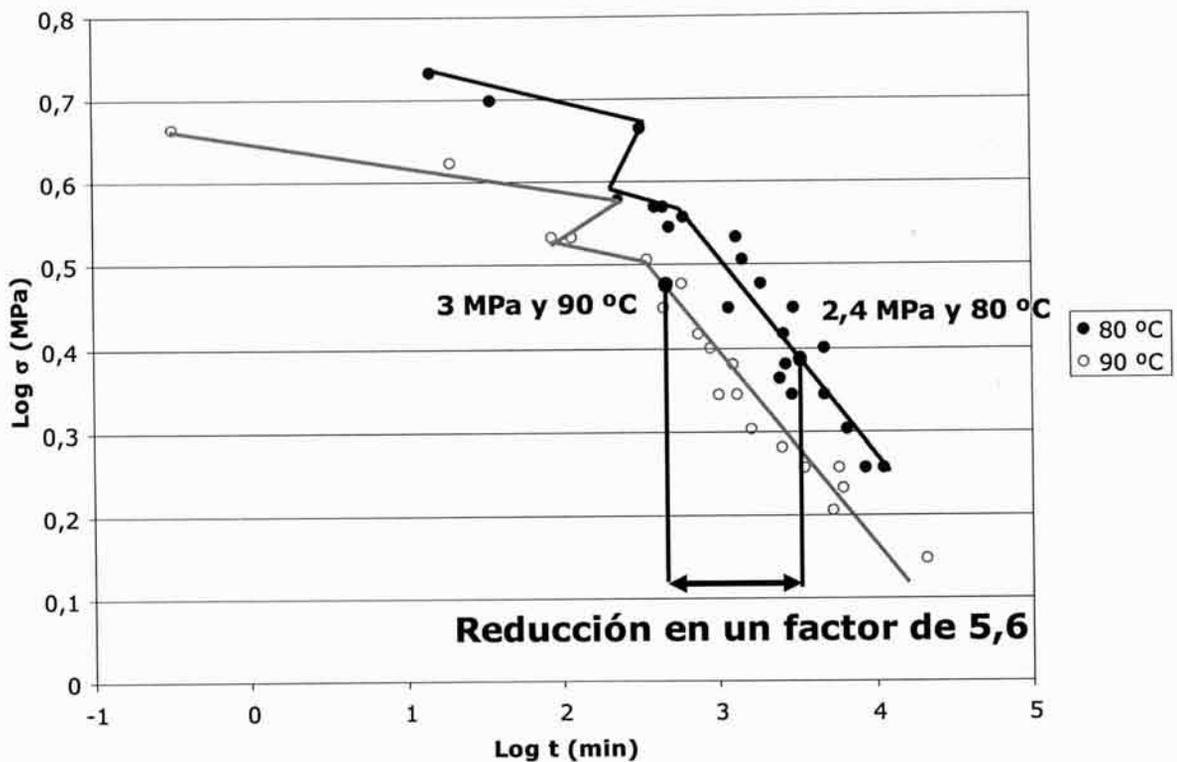


FIGURA 5.20. FACTOR DE REDUCCIÓN ABSOLUTO DEL TIEMPO DE FRACTURA PARA EL PE 80A.

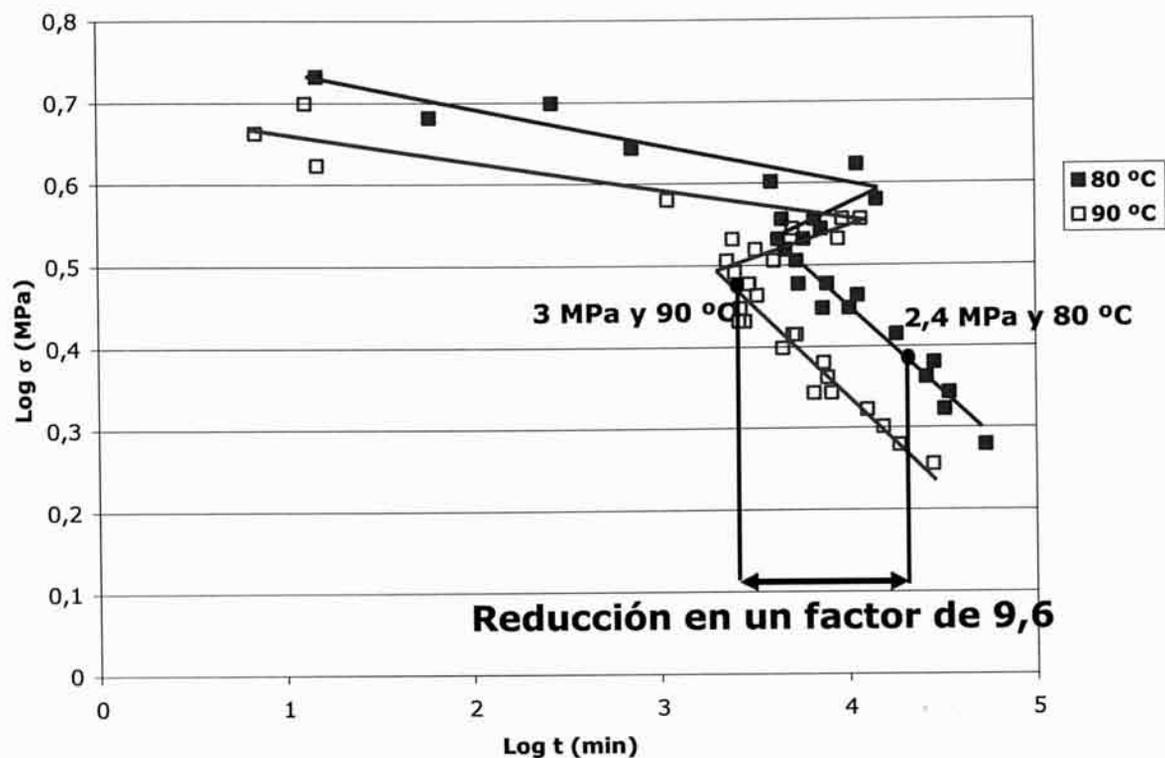


FIGURA 5.21. FACTOR DE REDUCCIÓN ABSOLUTO DEL TIEMPO DE FRACTURA PARA EL PE 100.



6- CONCLUSIONES.

Una vez finalizada la experimentación y realizado un minucioso análisis de los resultados obtenidos, las conclusiones que pueden extraerse del presente proyecto fin de carrera son las siguientes:

- A través del ensayo PENT se ha observado que en el HDPE existen dos mecanismos diferentes de fractura, que pueden identificarse a simple vista. Ya que, en el caso de una fractura dúctil el polietileno estira y el ligamento fluye a lo largo del proceso. Mientras que, una fractura frágil se produce con la formación de una fisura compuesta de unas fibrillas que al rompen dan lugar a una grieta, que crecerá provocando la fractura del material. Además, entre estos dos tipos de fractura existe una combinación de ambos que se denomina como región de fractura de transición.
- Representando en escala doble logarítmica los valores de esfuerzo frente a tiempo de fractura se observan diversas tendencias que se pueden asociar a diferentes mecanismos de fractura. Las representaciones de los materiales PE 80a, PE 80b y PE 100 muestran que todos poseen estas tres regiones de fractura diferenciadas. Además, dichos gráficos muestran como al aumentar la carga se reduce el tiempo de ensayo. Pasando de una fractura por crecimiento lento de grieta a una fractura dúctil según asciende el esfuerzo aplicado.
- La comparación de las curvas obtenidas para los dos grados de PE 80 muestra como ambos poseen una tendencia parecida. A pesar de ello, puede observarse claramente que en la región frágil el material PE 80b posee tiempos de rotura superiores a los del PE 80a. Mientras que, en la región dúctil sucede lo contrario y los tiempos son más favorables para el PE 80a. En general, un material de mayor peso molecular poseerá una mejor resistencia al proceso de crecimiento lento de grieta. Sin embargo, aunque el PE 80a posee una distribución y un peso molecular superiores a los del PE 80b, los resultados son favorables al segundo de ellos. Esto se debe a que es mayor el efecto de la densidad que el del peso molecular. Luego, el PE 80b presentará tiempos de fractura mayores al tener una densidad bastante menor a la del otro material.
- De la comparación entre los comportamientos de los dos polietilenos de alta densidad PE 80a y PE 100 se deduce que: En la región de fractura frágil los tiempos de fractura del PE 100 son notablemente superiores, debido fundamentalmente al elevado valor de peso molecular y polidispersión de este material que le proporcionan una mejor resistencia

al proceso de crecimiento lento de grieta. Mientras que, en la región dúctil los tiempos de ensayo se igualan y esto se debe a que, las densidades y los esfuerzos de fluencia (σ_{Yield}) de los dos polímeros son muy parecidos así, la resistencia a la fluencia será parecida en ambos.

- El aumento de la temperatura de ensayo produce una significativa reducción en los tiempos de fractura de los HDPE PE 80a y PE 100, un aumento de 10 °C produce una aceleración en un factor 3 para ambos. En general, la temperatura actúa como un elemento activante del proceso de SCG. Además, las representaciones gráficas de carga frente a tiempo de fallo muestran que las curvas a 80 y 90 °C casi son completamente paralelas y su tendencia es idéntica. Esto es indicativo de que la aceleración del proceso no ha afectado al mecanismo de fractura, luego el proceso de fractura en la región frágil sigue produciéndose por crecimiento lento de grieta.
- Los incrementos de carga aplicada a la muestra y de temperatura de ensayo producen una significativa aceleración del proceso de fractura por crecimiento lento de grieta, con respecto al obtenido con las condiciones establecidas por la norma ASTM F1473 (2 MPa y 80 °C). A la vista de los resultados obtenidos para los materiales PE 80a y PE 100 en las condiciones de 90 °C y 3 MPa, se puede decir que el tiempo de fractura se ha reducido en un factor de 5.6 y de 9.6, respectivamente.



7- TRABAJOS FUTUROS.

Con la finalidad de continuar avanzando en el estudio del ensayo PENT y la resistencia a la fractura por crecimiento lento de grieta de los materiales poliméricos, sería interesante profundizar, en futuros trabajos, en la investigación de una serie de aspectos relacionados con el presente proyecto y citados a continuación:

- Realización de los ensayos PENT a otras temperaturas no estudiadas. Se puede aumentar la temperatura hasta los 100 °C y disminuir hasta los 70 °C para comprobar la influencia en los tiempos de ensayo.
- Desarrollo de las curvas de COD para temperaturas diferentes a los 80 °C, establecidos por la norma ASTM F1473. Se puede observar microscópicamente el cambio morfológico que sufren las probetas ensayadas a través del uso de la cámara de COD.
- Estudio de la influencia de la profundidad de la entalla. Se puede incrementar la profundidad de la entalla introducida en cada una de las probetas ensayadas, que según la norma es de 3.5 mm. De igual modo, se pueden probar entallas de valores inferiores.

B- BIBLIOGRAFIA.



8- BIBLIOGRAFÍA.

- Javier Areizaga, M^a Milagros Cortázar, José M^a Elorza y Juan J. Iruin. *Polímeros*. Editorial Síntesis. Año 2002.
- Andrew J. Peacock. *Handbook of polyethylene. Structures, properties and applications*. Editorial Marcel Dekker. Año 2000.
- Irvin I. Rubin. *Materiales plásticos, propiedades y aplicaciones*. Editorial Limusa, S.A. Año 1999.
- Raimond B. Seymour y Charles E. Carraher Jr. *Introducción a la química de los polímeros*. Editorial reverté, S.A. Año 2002.
- James F. Shackelford y traducido por Alfredo Güemes. *Introducción a la ciencia de los materiales para ingenieros*. Prentice Hall. Año 1998.
- Enrique Otero Huerta. *Corrosión y degradación de materiales*. Editorial síntesis. Año 1998.
- William F. Smith. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Mc Graw Hill. Año 2001.
- Sedigas. *Especificaciones técnicas de sedigas para la manipulación y soldadura de tuberías de PE para distribución de gas. Parte 1: Generalidades sobre conducciones con tuberías de polietileno*. Año 2004.
- ASTM F 1473. *Standard test method for notch tensile test to measure the resistance to slow crack growth of polyethylene pipes and resins*. 2001.
- Norman Brown, Xici Lu, Yan-Ling Huang y Ruzheng Qian. *Show crack growth in polyethylene – A review*. Makromol, 1991. Vol. 41, 55-67.
- Xici Lu y Norman Brown. *A test for slow crack growth failure in polyethylene under a constant load*. Polymer testing, 1992. Vol. 11, 309-319.
- Norman Brown, J. Donofrio y X. Lu. *The transition between ductile and slow crack growth failure in polyethylene*. Departamento de ciencias materiales e ingeniería de la Universidad de Pensilvania. Polymer, 1987. Vol. 28, 1326-1330.
- Norman Brown y Xici Lu. *The transition from ductile to slow crack growth failure in a copolymer of polyethylene*. Journal of materials science, 1990. Vol. 25, 411-416.

- E. Nezbedova, J. Kucera, A. Zahradnickova. *Relation of slow crack growth failure time to structure of HDPE*. *Mechanics of Time-dependent Materials*, 2001. Vol. 5, 67-78.
- Y-L Huang, N. Brown. *The effect of molecular weight on slow crack growth in linear polyethylene homopolymers*. *Journal of Materials Science*, 1988. Vol. 23, 36-48.
- Z. Zhou, X. Lu, N. Brown. *The effect of blending high-density and linear low-density polyethylenes on slow crack growth*. *Polymer*, 1993. Vol. 34, 2520-2523.
- Lu, X.; McGhie, A.; Brown, N. *The dependence of slow crack growth in a polyethylene copolymer on test temperature and morphology*. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 1992. Vol. 30, 1207-1214.
- Brown, N. Lu, X, Huang, Y-L. *Slow crack growth in polyethylene – A review*. *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 1991. Vol. 41, 55-67.
- F. L. Scholten, H. J. M. Rijpkema. *Proceedings of Plastics Pipes VIII*. The Plastic and Rubber Institute, London, 1992.

Páginas Web:

[1] <http://mx.encarta.msn.com/>

[2] <http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/polietileno.htm>

[3] <http://www.textoscientificos.com/polimeros>

[4] http://www.latep.urjc.es/acceso_normal.php?url=paginas/index.php

Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso Académico 2005/2006

Proyecto de Investigación

**Análisis de la resistencia al crecimiento lento
de grieta en el polietileno de alta densidad
mediante el ensayo PENT para su aplicación en
tuberías.**

Autor: Helena Román Sáenz

Directores: Rafael García Muñoz

Carlos Domínguez Vizcaya

PI-1055

CAMPUS DE MÓSTOLES



BIBLIOTECA

R. 62.956

Proc. Donativo

R. B.

R. E.

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



Ingeniero Químico

Curso Académico 2005/2006

Proyecto de Investigación

Análisis de la resistencia al crecimiento lento de grieta en el polietileno de alta densidad mediante el ensayo PENT para su aplicación en tuberías.

Autor: Helena Román Sáenz

Directores: Rafael García Muñoz

Carlos Domínguez Vizcaya

El presente proyecto fin de carrera ha sido realizado en el laboratorio de tecnología de polímeros situado en la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid, bajo la tutela del doctor D. Rafael García Muñoz y de D. Carlos Domínguez Vizcaya.

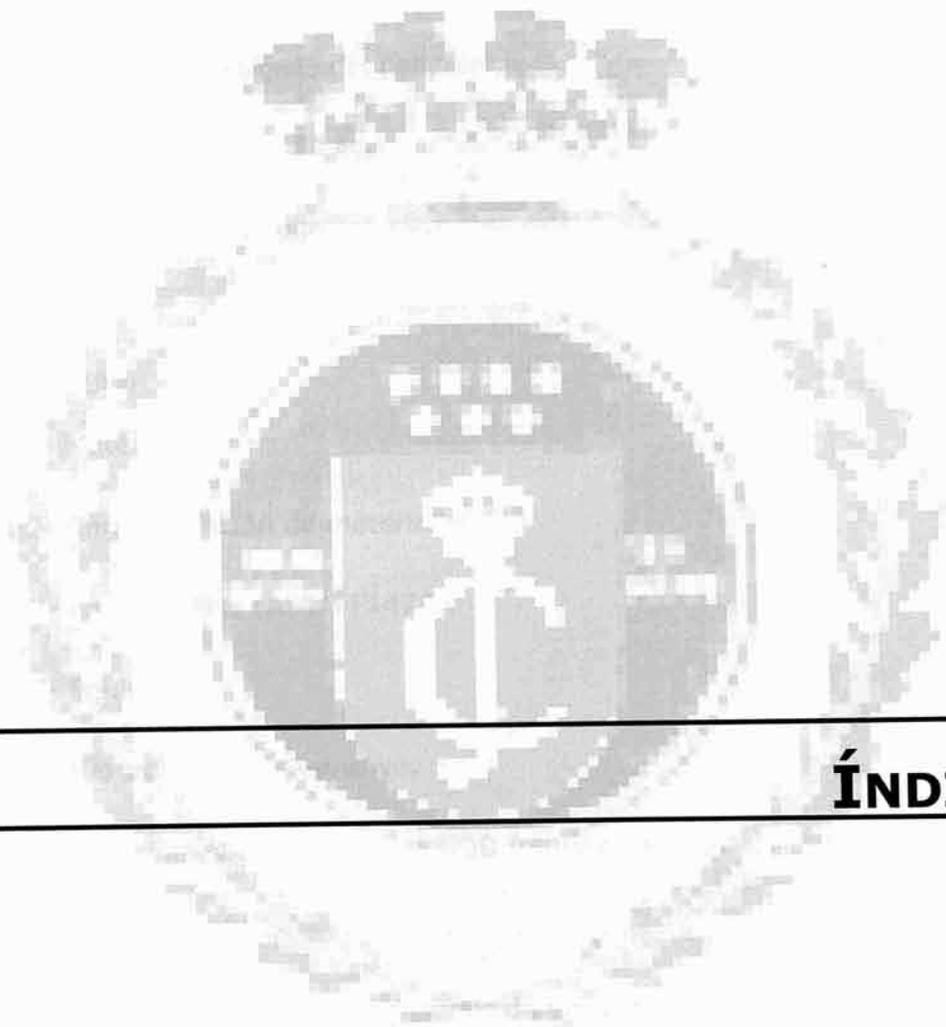
Finalizada esta grata experiencia me gustaría agradecer:

En primer lugar, al Dr. Rafael García Muñoz por su interés, ayuda y consejos para que este trabajo llegara a tener un buen fin.

A Carlos Domínguez Vizcaya por las expectativas e ilusión depositadas en este proyecto.

A Juanma, Silvia y David, por la especial atención que me habéis prestado. Gracias por los consejos, ayuda y buenos momentos que me habéis dado.

Por último, a Miguel, a mi familia y a mis amigas por el cariño y el apoyo que me habéis dedicado durante todos estos años de carrera. Gracias por haber creído en mí.



ÍNDICE.

Índice.	1
1- Resumen.	3
2- Introducción.	
2.1- Polímeros. Introducción histórica.	5
2.2- Polímeros de adición y condensación.	6
2.3- Estructura de los polímeros.	7
2.4- Polietileno.	12
2.5- Usos y aplicaciones del polietileno.	14
2.6- Tuberías de polietileno.	15
2.7- Fractura por crecimiento lento de grieta.	16
3- Objetivos.	20
4- Metodología.	
4.1- Materiales.	22
4.2- Caracterización de materiales.	22
4.3- Ensayo PENT (ASTM F1473).	23
4.4- Equipo.	25
4.5- Procedimiento de ensayo.	28
4.6- Determinación de la curva COD frente a tiempo.	35
4.7- Factores críticos en el ensayo PENT.	36
4.8- Modificación de las condiciones de ensayo.	37
5- Resultados y discusión.	
5.1- Comportamiento de dos grados de PE 80.	39
5.2- Influencia de la carga en el tiempo de fallo para el PE 80a y el PE 100.	51

5.3- Influencia de la temperatura en el tiempo de fallo.	56
5.4- Influencia de la temperatura y la carga en el proceso SCG.	63
6- Conclusiones.	65
7- Trabajos futuros.	67
8- Bibliografía.	68



1- RESUMEN.

Una de las aplicaciones más importantes del polietileno de alta densidad (HDPE) es su utilización en la fabricación de tuberías para la distribución de agua y gas. Para determinar si un material polimérico es válido para esta aplicación es fundamental conocer su resistencia al crecimiento lento de grieta, una de las principales causas de fractura a largo plazo.

El proceso de crecimiento lento de grieta (Slow crack growth, SCG) es aquel por el cual una tubería sometida a un nivel bajo de esfuerzo rompe de una manera frágil, tras un cierto período de tiempo en servicio. Entiéndese por bajo nivel de esfuerzo aquel que se encuentra muy por debajo de su esfuerzo de fluencia. Previamente a este mecanismo de fractura, debe suceder un proceso de formación y crecimiento de una fisura en el interior del material que forma la tubería.

Uno de los ensayos más comunes para estudiar y determinar la resistencia del polietileno es el ensayo PENT, según la norma ASTM F1743. A través de este ensayo puede evaluarse la resistencia a la fractura por crecimiento lento de grieta de una probeta de HDPE a la cual se somete a ciertas condiciones de esfuerzo y temperatura. Previamente, a la muestra se le ha introducido una imperfección mecánica (una entalla), que actúa como punto de concentración de las tensiones y es donde se inicia la grieta que dará lugar posteriormente a la fractura del material.

El problema de estos ensayos es la larga duración que presentan, ya que, para que un HDPE pueda competir actualmente en el mercado ha de tener un valor de resistencia en el ensayo PENT superior a las 500 horas en ciertas condiciones de esfuerzo y temperatura. A esto se le suma el hecho de que actualmente se han mejorado mucho los grados de tuberías poliméricas desarrolladas, ofreciendo una elevada resistencia al crecimiento lento de grieta. De modo que, el ensayo PENT se puede alargar hasta valores por encima de las 500 horas.

Por todo lo anterior, es interés de este trabajo modificar las distintas variables que afectan al ensayo PENT y evaluar su influencia en el valor de resistencia al crecimiento lento de grieta. El tiempo de fractura de una probeta depende de la carga aplicada sobre la muestra, su geometría, la temperatura exterior y la profundidad de la entalla introducida. Por consiguiente, una manera de lograr un incremento en la velocidad de fractura es aumentando la carga y la temperatura de ensayo.

El ensayo PENT se encuentra estandarizado a unas condiciones de 80 °C de temperatura y 2,4 MPa de carga aplicada. En el presente trabajo fin de carrera se ha estudiado la forma de aumentar la velocidad de fractura de las probetas ensayadas realizando diferentes experimentos, donde se incrementan los valores

de la carga aplicada y de la temperatura. De modo que, un aumento del esfuerzo llegando hasta los 3 MPa y una temperatura experimental de 90 °C se ha llegado a reducir el tiempo de fallo hasta un factor de 9. Lo cual, reduce notablemente los tiempos de ensayo de los que se precisa actualmente.

Es importante que, cuando se llevan a cabo variaciones en alguna de las condiciones de ensayo establecidas por la norma debe comprobarse que no se alteran los mecanismos de fractura. La fractura por crecimiento lento de grieta debe producirse a través de un mecanismo de fractura frágil y para ello, es necesario estar en unas condiciones de esfuerzo de deformación plano.



2- INTRODUCCIÓN

2.1- POLÍMEROS. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA.

El hombre desde sus orígenes ha utilizado los polímeros orgánicos naturales en su vida cotidiana. La carne, la fruta, los vegetales o la leche contienen proteínas y celulosa que son materiales orgánicos poliméricos. También, los tejidos que el hombre ha utilizado desde la antigüedad para protegerse del frío, como son las pieles de animales, la lana o el algodón, son materiales pertenecientes a la familia de los polímeros naturales. Posteriormente, cuando la civilización alcanza un mayor desarrollo los polímeros se emplean para la fabricación de papel con celulosa y pergaminos con proteínas.

A pesar de que el hombre viene haciendo uso de estos productos desde el comienzo de su existencia, no ha sido hasta el siglo XX cuando estos materiales han llegado a su apogeo. En los inicios del pasado siglo tienen lugar los primeros descubrimientos científicos sobre la estructura de los polímeros (*Javier Areizaga y cols., 2002*).

En 1926 Herman Staudinger (Premio Nobel de Química) demostró que las propiedades de las soluciones de sustancias poliméricas eran debidas a la existencia de macromoléculas, que significa moléculas de gran tamaño. Para ello, se basó en determinados productos (obtenidos del caucho natural) y llegó a la conclusión de que, la alta viscosidad de las disoluciones diluidas de estas sustancias era causa del elevado peso molecular de las mismas. Su hipótesis fue que ese elevado peso molecular sólo podría explicarse en caso de que las sustancias estuvieran constituidas por largas cadenas de átomos. Estos átomos estarían unidos por enlaces covalentes y la cadena se produciría debido a una repetición de unidades más pequeñas. A estas unidades Staudinger las llamó monómeros y a la estructura resultante polímero (*Raimond Seymour y col., 2002*).

Durante los años veinte y treinta fueron numerosos los estudios sobre productos macromoleculares realizados por eminentes investigadores. De los cuales cabe destacar, en 1936, el trabajo del norteamericano Wallace Carothers sobre la síntesis de nuevos polímeros obtenidos por reacciones de condensación entre dialcoholes y diácidos. A estas sustancias obtenidas por dicha reacción se las llamó poliésteres.

La segunda guerra mundial supuso un gran avance en la investigación de estos materiales. El descubrimiento más importante fue la obtención del caucho sintético y otro material que resultó también interesante, durante estos tiempos de guerra, fue el polietileno que contribuyó al desarrollo del radar.

En la década de los cincuenta el descubrimiento de Ziegler y Natta (Premio Nobel de Química en 1956) sobre catalizadores heterogéneos (del tipo $TiCl_4 / Et_2AlCl$) permitió la obtención de polímeros ordenados estereoespecíficos isotácticos y sindiotácticos. Mediante este tipo de catalizadores se generó un tipo de polímero denominado polipropileno isotáctico que sigue siendo uno de los más vendidos en el mundo.

En los años posteriores se produjo un enorme crecimiento en la producción y transformación de materiales poliméricos, ya conocidos, en objetos de utilidad. Mientras que, los años ochenta trajeron consigo otros tipos de polímeros de características más exigentes, como resistencia a elevadas temperaturas, a disolventes o de altas propiedades mecánicas.

Durante la década de los noventa los catalizadores más empleados fueron los llamados metalocénicos que posibilitan regular la estereoisomería de los polímeros obtenidos, igual que los catalizadores Ziegler-Natta pero funcionan en fase homogénea (*Javier Areizaga y cols., 2002*).

En la actualidad, la ciencia de los polímeros es un campo muy sugestivo para químicos, físicos, ingenieros y bioquímicos por las aplicaciones que ofrecen los materiales poliméricos, algunos tan implantados como el polietileno, el polipropileno o el poliestireno. Aunque la incidencia de estos materiales en el mercado del próximo futuro está todavía por ver (*Raimond Seymour y col., 2002*).

2.2- POLÍMEROS DE ADICCIÓN Y CONDENSACIÓN.

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión repetida, mediante enlaces covalentes, de una o varias moléculas de menor tamaño llamadas monómeros. Cuando se parte de un solo tipo de molécula se habla de **homopolímero**, mientras que cuando son dos o más secuencias las que se repiten en la cadena se habla de **copolímero** (*William F. Smith, 2001*).

Las transformaciones a través de las cuales se obtienen los polímeros se denominan reacciones de polimerización. Éstas se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- Polimerizaciones de adición a un doble enlace.
- Polimerizaciones por condensación de monómeros multifuncionales.

Los **polímeros de adición** se forman a partir de un monómero con doble enlace, generalmente del tipo $C = C$. La reacción comienza por el ataque de algún iniciador a uno de los carbonos del monómero. Esto provoca la ruptura del doble enlace y da lugar, en el otro carbono, a la aparición de un radical, un anión o un catión, que es por donde continuará la reacción, al facilitarse su ataque a otra molécula de monómero. En los polímeros de adición la estructura de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida.

Los **polímeros de condensación** se forman a partir de monómeros multifuncionales en los que existen al menos dos grupos funcionales distintos, capaces de reaccionar entre sí mediante reacciones de condensación. En este tipo de polimerizaciones suele ocurrir la eliminación de una molécula pequeña, tal como el agua (*Javier Areizaga y cols., 2002*).

Algunos polímeros típicos de condensación son el nailon, los poliuretanos y los poliésteres. Entre los polímeros de adición se encuentran el polietileno, el polipropileno, el policloruro de vinilo y el poliestireno ^[1].

2.3- ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS.

El concepto de estructura se puede dividir en dos: la estructura química que se refiere a la construcción de la molécula individual y la estructura física que se trata del ordenamiento de grupos o moléculas unas respecto a otras.

2.3.1- Estados amorfo y cristalino.

Dentro de la estructura física de los polímeros se pueden destacar los términos de **cristalino y amorfo** como indicativos de las regiones ordenadas y desordenadas de los materiales poliméricos, respectivamente. Además, el término semi-cristalino se utiliza para designar a aquellos polímeros que muestran un comportamiento cristalino, ya que casi ningún material lo es completamente.

Al descender la temperatura de un polímero amorfo, en estado fundido, se alcanza un punto conocido como **temperatura de transición vítrea** (T_g), por debajo de la cual el polímero sufre un descenso drástico de su flexibilidad. A temperaturas inferiores a T_g no hay movimiento de los segmentos de la cadena polimérica, ya que para producirse dicho movimiento se requiere de energía térmica y si la temperatura es lo bastante baja no se dispondrá de la cantidad requerida de energía.

Para sólidos cristalinos se emplea el término de **temperatura de fusión** (T_m). Los polímeros con capacidad de cristalización lo hacen al descender la temperatura desde el estado fundido. Dicha cristalización sucede entre las temperaturas de fusión y de transición vítrea, ya que por debajo del valor de T_g los polímeros no cristalizan al cesar el movimiento molecular local (*Raimond Seymour y col., 2002*).

2.3.2- Peso molecular.

Muchas de las propiedades de los polímeros, como resistencia mecánica, temperatura de transición vítrea o temperatura de fusión, se deben a su peso molecular.

El peso molecular medio de un polímero es el producto del número medio de monómeros y el peso molecular de dichas unidades de repetición. Las reacciones de polimerización producen polímeros con pesos moleculares heterogéneos, de modo que, la distribución de estos pesos puede ser relativamente ancha o estrecha (*Raimond Seymour y col., 2002*):

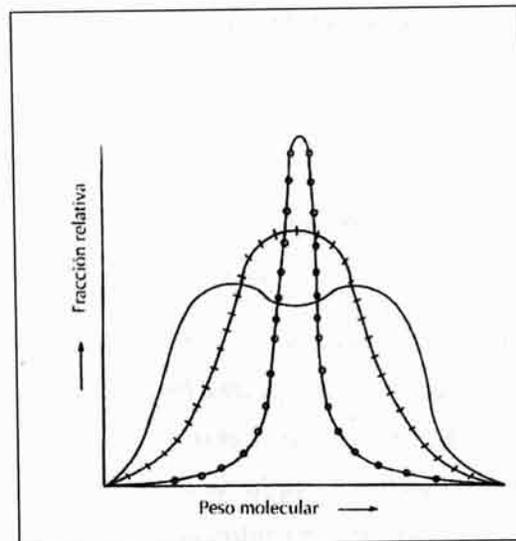


FIGURA 2.1. CURVA DE DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES.

Tal y como se observa en la figura 2.1, además de distribuciones moleculares anchas (+++) o estrechas (-o-o-o-), pueden tenerse polímeros de distribución bimodal (---). Estos últimos son, a menudo, característicos de polimerizaciones que se producen siguiendo dos caminos o en ambientes distintos.

En cualquier muestra de polímero se puede encontrar una distribución de pesos moleculares como la mostrada en la figura 2.2.

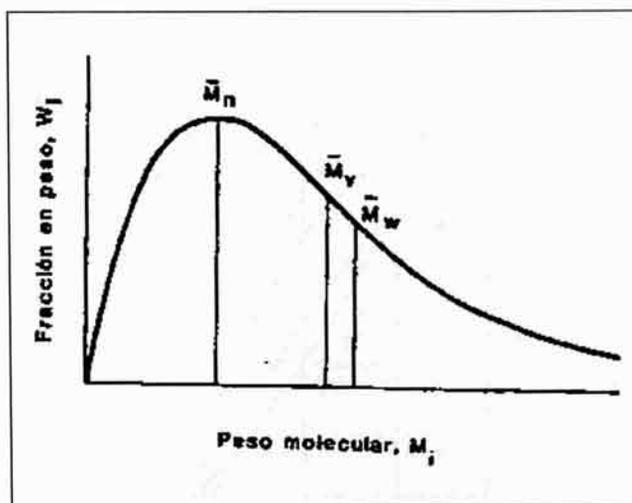


FIGURA 2.2. DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES EN UN POLÍMERO.

Los valores medios más importantes utilizados son:

- El promedio en número (media aritmética):

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad [2.1]$$

- El promedio en peso (media cuadrática):

$$M_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad [2.2]$$

La relación M_w/M_n se denomina índice de polidispersidad y cuanto mayor es su valor más ancha se hace la distribución.

Debido a que las macromoléculas de bajo peso molecular son de naturaleza débil y fácil de atacar con los reactivos apropiados, parece claro pensar que estas propiedades tienen relación con el peso molecular. La viscosidad de los polímeros fundidos es normalmente proporcional al peso molecular medio elevado a 3.4 para valores por encima de un peso molecular crítico necesario para que se produzca el enmarañamiento de las cadenas. Así la viscosidad del producto fundido aumentará rápidamente con el peso molecular, siendo necesaria más energía para el procesamiento y fabricación de moléculas tan grandes. Sin embargo, la resistencia de los polímeros aumenta con el peso molecular hasta que se estabiliza a un cierto nivel (*Raimond Seymour y col., 2002*).

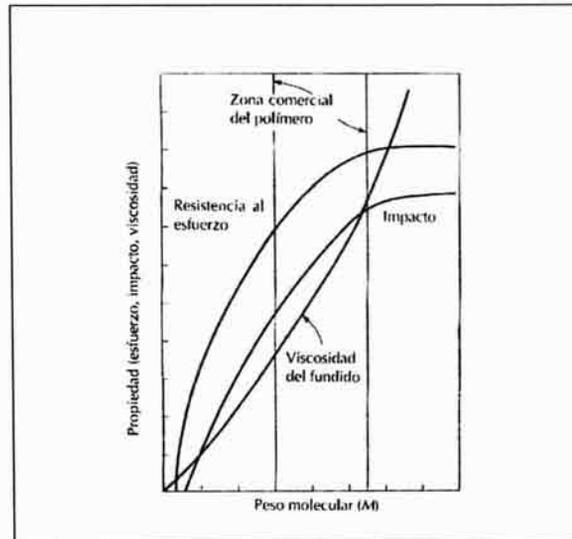


FIGURA 2.3. RELACIONES DE PROPIEDADES DE POLÍMEROS EN FUNCIÓN DEL PESO MOLECULAR.

De manera que, cuando el peso molecular aumenta (*Sedigas, 2004*):

- Disminuye el flujo del polímero (procesabilidad y soldabilidad).
- Mejoran las propiedades mecánicas.
- Aumenta la capacidad de absorción de cargas.
- Aumenta la resistencia química.
- Disminuye la soldabilidad.
- Aumenta la resistencia a la figuración manteniendo constantes todas las demás propiedades.

2.3.3- Ramificaciones y entrecruzamiento.

Si durante las reacciones de polimerización no se producen reacciones secundarias se obtienen polímeros lineales, no ramificados. Mientras que bajo ciertas condiciones de polimerización pueden obtenerse ramificaciones largas o cortas de la cadena principal. Lo cual hace variar considerablemente las propiedades, tanto en disolución como en estado sólido, de estos polímeros. Cuando unas cadenas se unen con otras vecinas a través de otras cadenas de igual o diferente naturaleza se llega a obtener una red tridimensional y se habla de polímeros entrecruzados o reticulados. Estas estructuras, polímeros lineales con o sin ramificaciones y polímeros entrecruzados se corresponden en la práctica con dos grupos de materiales denominados termoplásticos y termoestables.

Un esquema estructural de largas moléculas lineales o ramificadas, unidas entre sí sólo por enlaces secundarios, corresponde al grupo de polímeros que se

conocen como **termoplásticos**. El procesado de este grupo de materiales se realiza calentando el material, hasta que se licue y dejándolo enfriar en un molde, con la forma deseada. Dado el bajo salto de temperatura requerido, típicamente inferior a 200 °C, el proceso de fabricación se realiza con enorme rapidez (*James F. Shackelford, 1998*).

Este tipo de materiales se caracterizan porque al calentarlos no sufren cambios permanentes, aunque sometidos a determinadas condiciones se degradan provocándose una reticulación de las cadenas transformándose en duroplásticos. Además, son autosoldables y el calor debilita sus fuerzas intermoleculares y permite la movilidad de las macromoléculas entre sí, fluyendo como un líquido altamente viscoso (*Sedigas, 2004*).

Los materiales **termoestables** se caracterizan por su bajo alargamiento a rotura y por su infusibilidad e insolubilidad. Son siempre amorfos y tienen una estructura de malla tridimensional con numerosos enlaces secundarios entre unos segmentos de cadena con otros. El procesado de estos materiales consiste en permitir que la masa líquida de un intermedio (plástico endurecible) se adapte a la geometría deseada, y esperar a que se complete la reacción química (*James F. Shackelford, 1998*).

Los polímeros termoestables poseen una estructura muy rígida que no se presta a deformaciones plásticas, ni se reblandece por efecto del calor. Pero superada una temperatura límite se degradan por combustión o pirólisis y no es posible su soldadura (*Sedigas, 2004*).

2.3.4- Comportamiento mecánico.

Una forma de comprender las propiedades mecánicas, que sirven para comparar los polímeros entre sí y con otros materiales, es a través de la curva típica de esfuerzo-deformación (Figura 2.4) que proporciona el ensayo de tracción. Los ensayos de tracción son una medida de la capacidad de un material para soportar unas fuerzas de estiramiento y determinar la deformación que sufre el material antes de romperse (*James F. Shackelford, 1998* y *William F. Smith, 2001*).

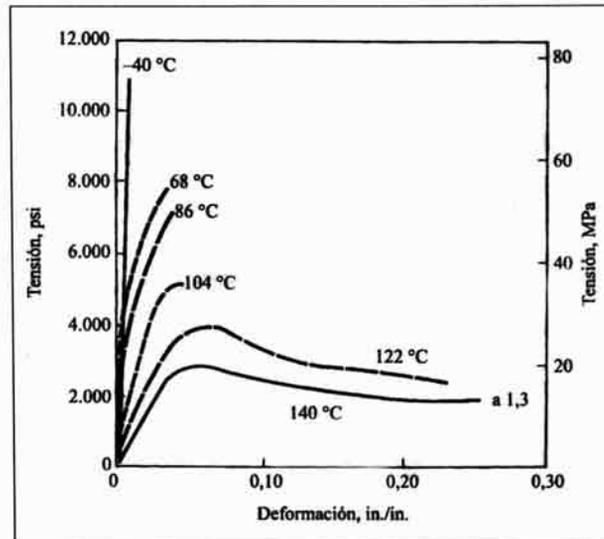


FIGURA 2.4. CURVAS DE TENSIÓN DEFORMACIÓN PARA EL POLIMETACRILATO.

2.4- POLIETILENO.

Los polietilenos son resinas termoplásticas producidas mediante procesos a alta y baja presión en los que se usan varios sistemas catalíticos complejos. Estos polímeros presentan una estructura química fundamental del tipo $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ (*I. Rubin, 1999*).

En general hay dos tipos de polietileno ^[3]:

- De baja densidad (LDPE).
- De alta densidad (HDPE).

2.4.1- Polietileno de baja densidad.

El **polietileno de baja densidad** es un polímero de cadena ramificada. Con una estructura del tipo de la figura 2.5 ^[2].

El LDPE se fabrica comúnmente por polimerización del etileno a alta presión (aproximadamente 1200 atm y 200 °C) con oxígeno o catalizador de peróxido y por mecanismo de radicales libres. El resultado es un polímero termoplástico de cadena larga altamente ramificado con una densidad de 0.915 a 1.925 g/cm³ (*I. Rubin, 1999*).

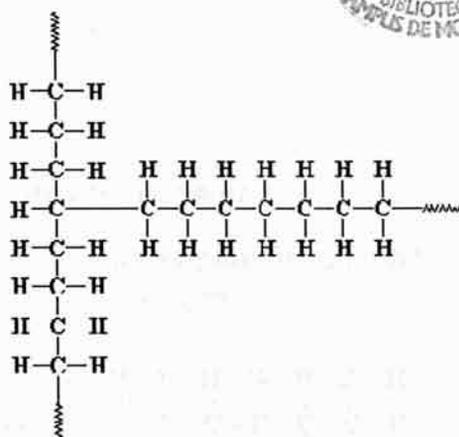
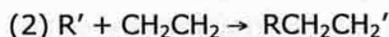
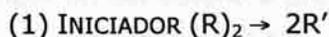


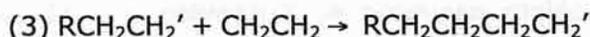
FIGURA 2.5. ESTRUCTURA DEL POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD.

El proceso de polimerización conlleva tres pasos básicos (*I. Rubin, 1999*):

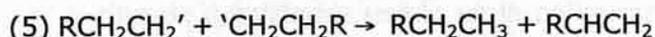
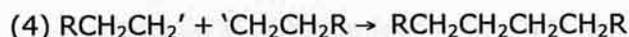
- **Iniciación.** Esta etapa requiere de un iniciador, normalmente un peróxido, que se descompone térmicamente en radicales libres (1), los cuales reaccionan con el etileno (2):



- **Propagación.** Ocurre a medida que sucede la reacción (3):



- **Terminación.** En este paso sucede la terminación de una cadena en crecimiento debido a la combinación de dos grupos de radicales libres (4) o a la transferencia de un radical hidrógeno de una cadena a otra (5):



Se trata de un material plástico que por sus características y bajo coste se utiliza mucho en envasado, revestimiento de cables y en la fabricación de tuberías [2].

Por otro lado, también se puede distinguir el llamado **polietileno lineal de baja densidad** (LLDPE) que se obtiene polimerizando el etileno con un alqueno (generalmente 1-buteno) a baja presión, en disolución, suspensión o fase gaseosa y en presencia de catalizadores. Se trata de un polímero con ramificaciones muy cortas y uniformes que hacen que su temperatura de fusión y su resistencia a la tracción y al agrietamiento sean superiores a las del polietileno de baja densidad.

Se utiliza en el recubrimiento de cables y en la fabricación de objetos moldeados por extrusión o soplado.

2.4.2- Polietileno de alta densidad.

El **polietileno de alta densidad** es un polímero de cadena lineal no ramificada. Con una estructura del tipo ^[2]:

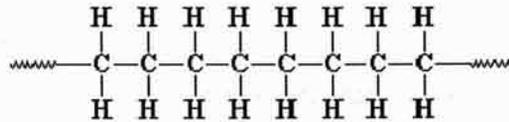


FIGURA 2.6. ESTRUCTURA DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.

El HDPE es un material termoplástico parcialmente amorfo y cristalino. El grado de cristalinidad depende del peso molecular, la cantidad de monomero presente y del tratamiento térmico aplicado (*I. Rubin, 1999*).

Se obtiene por polimerización del etileno a presiones relativamente bajas (1-200 atm), con catalizadores alquilmetálicos del tipo Ziegler/Natta o con óxidos de un metal de transición sobre sílice o alúmina (procesos Phillips y Standard Oil) ^[2].

La distribución de pesos moleculares es una propiedad distintiva del HDPE, de modo que a medida que polimeriza se producen moléculas de polímero de muchas longitudes diferentes (pesos moleculares). Si una resina de HDPE tiene un intervalo estrecho de longitudes moleculares se dice que tiene una distribución de pesos moleculares (DPM) estrecha. La DPM es una gráfica del peso molecular frente al número de frecuencia del peso molecular determinado. A medida que se estrecha la DPM del HDPE se incrementa la procesabilidad y la resistencia a la fusión, en tanto que decrece la resistencia al combamiento. La DPM del HDPE es, en gran parte, controlada por el tipo de catalizados usado en la polimerización y por el tipo de proceso de fabricación empleado (*I. Rubin, 1999*).

Se emplea en la construcción y también para fabricar prótesis, envases, bombonas para gases y contenedores de agua y combustible ^[2].

2.5- USOS Y APLICACIONES DEL POLIETILENO.

El polietileno ha encontrado una amplia aceptación en virtud de su buena resistencia química, falta de olor, no toxicidad, poca permeabilidad para el vapor de agua, excelentes propiedades eléctricas y ligereza de peso. Se emplea en tuberías,

fibras, películas, aislamiento eléctrico, revestimientos, envases, utensilios caseros, aparatos quirúrgicos, juguetes y artículos de fantasía [3].

A continuación, se estudian con más detalles algunos de los usos más importantes de este material [3]:

Cables. Como aislante para los cables submarinos. En esta aplicación, la escasa permitividad y la resistencia al agua son de especial utilidad. En 1940, era usado como aislante en los cables de alta frecuencia usados especialmente en las instalaciones de radar.

Envases. El PE se usa muchos en forma de botellas, vasos y otros recipientes, tanto en la industria para la manipulación de materias corrosivas como en el hogar para diversos líquidos. En esas aplicaciones, las principales ventajas son la inercia, el poco peso y menor probabilidad de que se rompa, comparado al vidrio.

Tuberías. Los tubos de pared gruesa se usan para el transporte de agua, especialmente en las granjas y en las minas, donde la facilidad para colocar las tuberías, la resistencia a las condiciones corrosivas del suelo y el poco peso son factores importantes. Sin embargo, hay que tener en cuenta la oxidación del polímero a temperaturas próximas a 50 °C y posiblemente a temperaturas más bajas.

2.6- TUBERÍAS DE POLIETILENO.

El polietileno es un material inerte que presenta una excelente resistencia a diversas sustancias químicas y disolventes. A temperatura ambiente es resistente a medios ácidos y alcalinos, excepto en el caso de ácidos oxidantes como el nítrico. Además, generalmente es insoluble en disolventes orgánicos por debajo de los 80 °C, aproximadamente. Sin embargo, a temperaturas más altas el polietileno se puede disolver en aceites lubricantes, parafina, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, disolventes clorados, aceites, xileno o tolueno (*Enrique Otero, 1998*).

El polietileno es un buen aislante eléctrico, de modo que se trata de un material insensible a la corrosión electroquímica no necesitando de protección catódica o pasiva. Aunque puede dar lugar a la acumulación localmente de cargas electrostáticas.

Por todo lo anterior, puede decirse que el polietileno se ha impuesto como material básico en las canalizaciones debido principalmente, a las siguientes razones:

- Su uso resuelve los problemas que se derivan de la corrosión y de la fragilidad de otros tipos de tuberías, resistiendo los ataques químicos casi en su totalidad y las agresiones medioambientales.
- Presenta una gran facilidad de manejo y de instalación.
- Ofrece mejores características de soldadura y una excelente resistencia a las agresiones del medio ambiente.
- Por último, para las instalaciones de polietileno se prevé un tiempo de vida mínimo de 50 años a temperaturas de 20 °C.

En el caso de las tuberías de polietileno utilizadas en la industria en España los materiales más utilizados son los que se denominan como PE 100 y PE 80. Estas denominaciones expresan la tensión característica o mínima resistencia requerida (MRS) del material. Así, en el caso de PE 100 el MRS tiene un valor de 10 MPa y en el caso del PE 80 tiene un valor de 8 MPa (*Sedigas, 2004*).

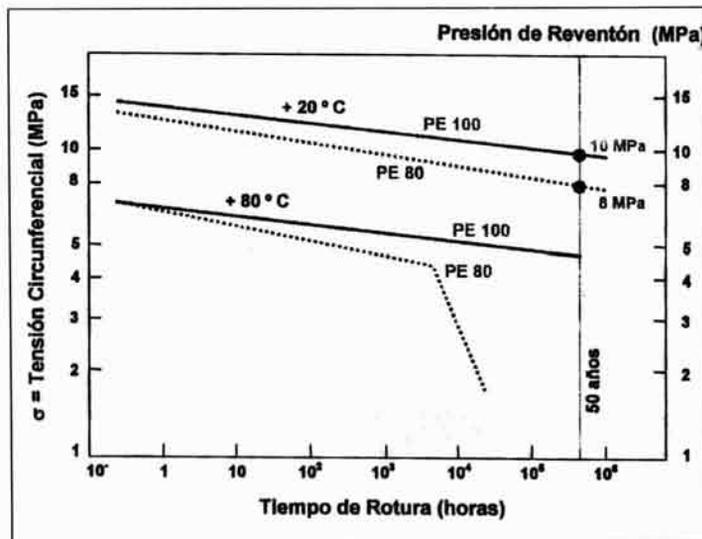


FIGURA 2.7. RESISTENCIA DE LA PRESIÓN INTERNA. PRESIÓN DE REVENTÓN.

2.7- FRACTURA POR CRECIMIENTO LENTO DE GRIETA.

El proceso de crecimiento lento de grieta (Slow crack growth, SCG) es aquel por el cual una tubería sometida a un nivel bajo de esfuerzo rompe de una manera frágil, tras un cierto período de tiempo en servicio. Produciéndose previamente un proceso de formación y crecimiento de una fisura en el interior del material. Se entiende por bajo nivel de esfuerzo aquel que se encuentra muy por debajo de su esfuerzo de fluencia.

Se han realizado muchos esfuerzos para determinar aquellos factores que controlan el crecimiento de grieta frágil a bajo esfuerzo. Debido a que ésta es la mayor causa de fractura en aplicaciones de polietileno de larga duración, como son las tuberías de distribución de gas y agua. Tras numerosos estudios se ha determinado que el factor más importante que controla la fractura frágil es la preexistencia de un punto de concentración de tensiones, sin el cual la fractura sería inevitablemente dúctil. Este punto suele ser una zona dañada del material. De modo que, en general, las tuberías fallaran por inclusiones o arañazos producidos durante su instalación.

2.7.1- Etapas.

El crecimiento lento de grieta por fractura frágil a bajo esfuerzo se desarrolla a través de una serie de etapas características (figura 2.8). Estas etapas son: (a) Preexistencia de una entalla sujeta a una fuerza de apertura, (b) Formación de una fisura y (c) Comienzo de la fractura como ruptura de las fibrillas y formación de la grieta.

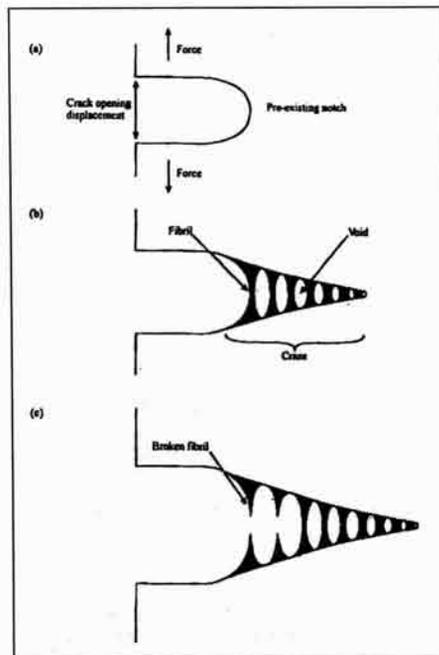


FIGURA 2.8. ETAPAS DEL CRECIMIENTO LENTO DE GRIETA.

Cuando la muestra presenta una entalla en su superficie y se le aplica una carga inicial dicha apertura aumenta. De manera que, en el extremo de la entalla se forma una fisura, consistente en una pequeña región microperforada, sometida a una elevada tensión. La fractura de la muestra se inicia cuando las fibrillas rompen y una nueva fisura se forma tras ellas. Este proceso se repite a intervalos

irregulares y después de un periodo de tiempo, la velocidad de crecimiento de la grieta se acelera y avanza rápidamente, hasta que el área restante es insuficiente para sustentar la carga aplicada. En ese momento, el esfuerzo en el ligamento sobrepasa el punto de fluencia y el material falla de manera dúctil (*Andrew J. Peacock, 2000*).

2.7.2- Curva COD.

La distancia de separación de los labios de la grieta en la superficie de la muestra (crack opening displacement) puede ser usada para seguir el proceso de crecimiento de grieta.

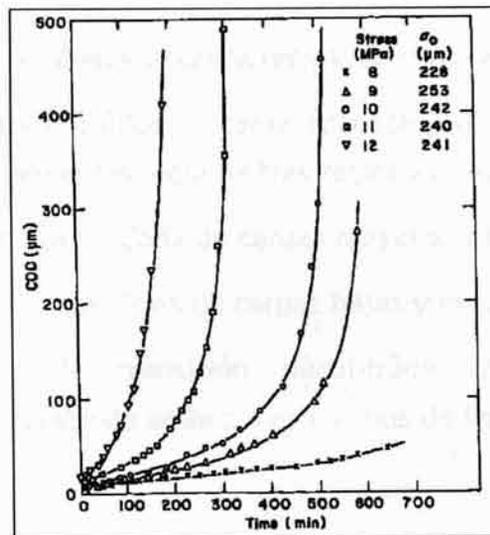


FIGURA 2.9. CURVA DE COD FRENTE AL TIEMPO DE FRACTURA PARA VARIOS VALORES DE CARGA.

La figura 2.9 muestra el efecto del aumento de la carga sobre el tiempo de fractura del polietileno lineal de baja densidad. El crack opening displacement (COD) se mide examinando la entalla con un microscopio óptico orientado hacia a la superficie de la muestra y a la raíz de la entalla (*N. Brown y cols., 1991*).

2.7.3- Curva de carga frente a tiempo de fractura.

La representación gráfica de la carga aplicada sobre la muestra frente al tiempo de fractura en escala doblemente logarítmica (figura 2.10) muestra la transición frágil-dúctil en el modo de fallo del material. Además, es una manera de predecir el tipo de fractura, cuando al material se le aplica una carga constante. Si se observa la respuesta inicial del material a la tensión es posible predecir si la fractura será frágil o dúctil. En general, cuando la grieta se desarrolla

inmediatamente desde el extremo de la entalla la muestra fallará de modo frágil (Andrew J. Peacock, 2000).

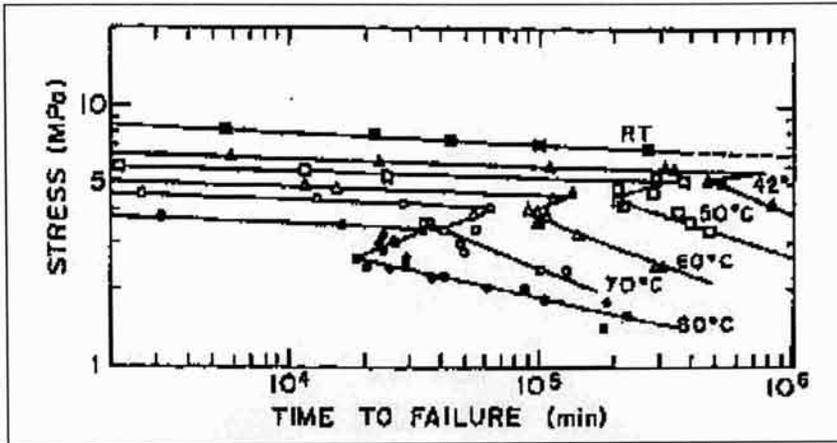


FIGURA 2.10. CURVA DE CARGA FRENTE A TIEMPO DE FRACTURA.

En la representación gráfica de carga aplicada (en MPa) frente al tiempo de fractura (en minutos) pueden distinguirse tres regiones bien diferenciadas:

- Región dúctil. Zona de cargas mayores y pendiente menor.
- Región frágil. Zona de cargas bajas y mayores pendientes.
- Región de transición dúctil-frágil. Zona donde hay una combinación de ambos mecanismos de fractura.



3- OBJETIVOS.

El objetivo principal de esta asignatura es proporcionar al alumno los conocimientos necesarios para comprender y aplicar los principios de la física de los sólidos, con especial énfasis en la mecánica de los materiales. Se abordarán temas como la elasticidad, la plasticidad, la fractura y la fatiga, así como la influencia de los defectos en las propiedades mecánicas de los materiales. El alumno deberá ser capaz de analizar y diseñar componentes sometidos a diferentes tipos de carga, así como interpretar los resultados de ensayos mecánicos.

Mediante el desarrollo del presente trabajo fin de carrera se pretende profundizar más en el estudio de la resistencia que ofrecen los materiales poliméricos al crecimiento lento de grieta. Concretamente, se busca un mayor conocimiento de las distintas variables que afectan a la resistencia al crecimiento lento de grieta en el ensayo PENT sobre el polietileno de alta densidad.

El ensayo PENT según la norma ASTM F1473 (80 °C y 2.4 MPa) busca acelerar el proceso de fractura por crecimiento lento de grieta que se produce cuando el polímero se encuentra en servicio.

En los últimos 10 años se han mejorado mucho los grados de tuberías poliméricas desarrolladas, ofreciendo una elevada resistencia al crecimiento lento de grieta (SCG). De modo que, el ensayo PENT se alarga hasta valores por encima de las 500 horas siendo objeto de este estudio encontrar las variables a modificar para disminuir el tiempo de ensayo.

Por todo lo anterior, el presente proyecto persigue cubrir dos objetivos básicos:

- El estudio de los mecanismos de fractura que se dan en materiales poliméricos (polietileno) empleados en la fabricación de tuberías.
- La búsqueda de unas condiciones de ensayo más agresivas que aceleren el ensayo PENT sin alterar el mecanismo de fractura de crecimiento lento de grieta.

A través de la realización de los diversos experimentos va a ser posible decidir cual de los diversos polietilenos comerciales utilizados es el mejor para una aplicación determinada. El ensayo PENT sirve como base para la selección de aquellos materiales más adecuados para la realización de diferentes servicios.

Para lograr dichos objetivos se deben satisfacer las siguientes etapas:

- Análisis de la resistencia al crecimiento lento de grieta que ofrecen los materiales en estudio, a unas determinadas condiciones de ensayo normalizadas.
- Modificación de las condiciones de ensayo y análisis de las variaciones en los valores de resistencia obtenidos, en función de estas condiciones establecidas.

- Análisis de la cinética del proceso, es decir, el estudio del mecanismo de crecimiento lento de grieta en función del tiempo de ensayo.
- Búsqueda de correlación entre la variable de ensayo estudiada y la respuesta dada por el material ensayado.

4.1- MATERIALES.

Se van a ensayar tres tipos de polietileno de alta densidad (HDPE) para comparar su resistencia al crecimiento lento de grieta (SCG) en función de sus propiedades y estructura (tabla 4.1). Además, se comprobará cómo afectan a su resistencia los cambios en las condiciones de ensayo empleadas. Estos materiales poliméricos objeto de los ensayos serán los denominados como PE 100, PE 80a y PE 80b.

TABLA 4.1. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS ENSAYADOS.

Material	Promedio en peso Mw (kg/mol)	Índice de polidispersión Mw/Mn	Densidad (g/cc)	Esfuerzo de fluencia (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PE 80a	198	16.2	0.9578 ± 0.0002	25.4 ± 0.3	1260 ± 40
PE 80b	155	12.2	0.9527 ± 0.0002	22.4 ± 0.2	982 ± 46
PE 100	222	24.7	0.9580 ± 0.0002	25.7 ± 0.1	1254 ± 46

4.2- CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

Las propiedades de los materiales ensayados (tabla 4.1) han sido determinadas en el laboratorio de tecnología de polímeros (LATEP) donde se ha desarrollado el presente trabajo. Los procedimientos por los cuales se ha llevado a cabo dicha caracterización se describen a continuación:

4.2.1- Cromatografía de permeación de gel de alta temperatura.

El promedio en peso (Mw) junto con el índice de polidispersión (Mw/Mn) han sido determinados por cromatografía de permeación de gel de alta temperatura (GPC).

Este ensayo consiste en que un flujo constante y muy estable de disolvente (1,2,4 triclorobenceno) arrastra una disolución de polímero (poliolefinas) a través de una serie de columnas termostatazadas a alta temperatura (145 °C) en las que se lleva a cabo la separación de las cadenas poliméricas en función de su tamaño en la disolución. Posteriormente, se lleva cabo un análisis mediante los dos detectores incorporados (índice de refracción y viscosidad) permitiendo cuantificar la cantidad de polímero presente en función del tiempo de retención. Un calibrado previo relaciona dicho tiempo de retención con la masa molecular. De este modo, se determina la distribución de masas moleculares y a partir de ella, se calculan

magnitudes fundamentales para los polímeros como las masas moleculares promedio y la polidispersidad.

4.2.2- Columna de gradiente de densidad.

La densidad del material se determina empleando una columna de gradiente de densidad. Es un método en el que la densidad de una muestra sólida se determina por el nivel de flotación que ésta alcanza en una columna, llena de una mezcla de agua y etanol, que presenta un gradiente de densidad a lo largo de la misma. En concreto las columnas miden 100 cm y poseen un gradiente de densidad de 0.025 g/cc. Dada la composición de la mezcla líquida (etanol-agua) la densidad del material debe estar comprendida entre 0.79 y 1 g/cc. Las columnas, una vez preparadas, deben calibrarse con pequeñas esferas sólidas (patrones) de densidad conocida.

4.2.3- Ensayo de tracción.

Los valores del esfuerzo de fluencia (σ_{yield}) y del módulo de Young (E_{young}) se han determinado por el ensayo de tracción. Consiste en estirar una probeta desde sus extremos hasta producir su rotura, registrando continuamente la fuerza aplicada y el alargamiento producido. De modo que, a partir de estas dos magnitudes puede determinarse la relación tensión-deformación característica del comportamiento mecánico de cada material.

4.3- ENSAYO PENT (ASTM F1473).

El polietileno es un material polimérico que posee numerosas aplicaciones, como la fabricación de tuberías para transportar gases o agua, revestimiento para cables de comunicación y producción de envases. El polietileno a temperatura ambiente y por debajo de una intensidad de carga crítica falla por un mecanismo de crecimiento lento de grieta. Este mecanismo de fractura trae consigo la formación de una grieta en el punto donde se concentra la carga y su posterior crecimiento, a lo largo del tiempo de servicio. Este tipo de fractura, por tanto, puede suceder en las diferentes aplicaciones poliméricas provocando el fallo del material durante su tiempo de vida (X. Lu y N. Brown, 1992).

Para determinar los tipos de polietileno más adecuados, en la construcción de estas aplicaciones, es necesario realizar un ensayo que establezca la resistencia

del material a la fractura por crecimiento lento de grieta. Uno de los ensayos más comunes es el ensayo PENT (ASTM F1473) y éste será el empleado en el presente proyecto.

El método de ensayo PENT simula el proceso de fractura que sufre el polietileno durante largo tiempo mientras está en servicio. Se realiza de modo que acelera el fallo del material, probablemente más rápidamente que cualquier otro ensayo, usando una carga constante y empleando como medio el aire. De manera que, con este ensayo se determina la resistencia al crecimiento lento de grieta de los materiales poliméricos cuando están bajo unas condiciones de trabajo normalizadas (X. Lu y N. Brown, 1992).

El ensayo PENT se realiza bajo unas condiciones de 80 °C de temperatura y aplicando 2,4 MPa de carga al material. Se sabe que, generalmente, el polietileno cuando se encuentra a 80 °C falla de manera frágil por crecimiento lento de grieta, siempre que el esfuerzo al que esté sometido sea constante y se encuentre por debajo de los 2.4 MPa. De modo que, una de las metas de este estudio es conocer mejor las variables que influyen en la fractura frágil de las especies poliméricas ensayadas (ASTM F 1473, 2001).

Otro parámetro a tener en cuenta y que también está estandarizado es la geometría de las probetas a ensayar, ya que de las dimensiones de éstas dependerá la profundidad de la entalla impresa. Las probetas son moldeadas por compresión en placas planas del polietileno deseado. La geometría de una probeta con sus correspondientes medidas es la representada en la figura 4.1 (ASTM F 1473, 2001).

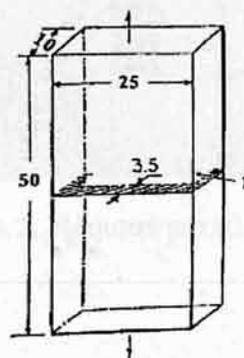


FIGURA 4.1. GEOMETRÍA DE LA PROBETA POLIMÉRICA.

4.4- EQUIPO.

La realización del ensayo PENT se lleva a cabo haciendo uso de un equipo específico para este proceso. Éste fue, en su mayoría, desarrollado por el profesor Norman Brown para realizar sus estudios sobre la fractura por crecimiento lento de grieta. Consta fundamentalmente de dos elementos, que son:

4.4.1- Entalladora.

Esta máquina (Figura 4.2) se utiliza para producir un corte transversal en tres de las cuatro caras de la probeta polimérica a ensayar. Para ello, la entalladora posee una cuchilla que, una vez sobre la probeta y por presión, introduce un corte sobre el material a una velocidad menor de 0,25 mm/min. La máquina ha sido diseñada para asegurar que las entallas de los tres lados sean coplanares y el plano del corte perpendicular a las mordazas, que posteriormente sujetaran la muestra. Además, la profundidad de la entalla impresa debe tener una precisión de $\pm 0,01$ mm y el grosor de la cuchilla debe ser de, aproximadamente, 0,2 mm (X. Lu y N. Brown, 1992).

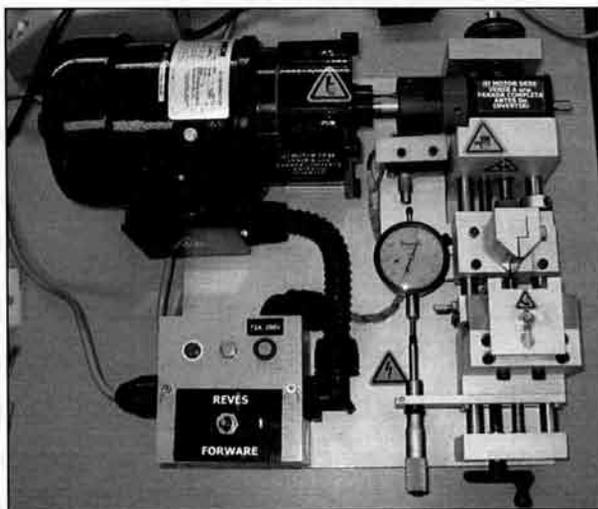


FIGURA 4.2. MÁQUINA ENTALLADORA.

4.4.2- Equipo de PENT.

El equipo de PENT donde se desarrolla este ensayo consta de los siguientes elementos (ASTM F 1473, 2001):

- **Palanca de carga.** Consiste en un brazo metálico de elevada resistencia y con una proporción adecuada de 5:1. El peso de carga que soporta este elemento se aplica directamente, usando

pesos o cualquier otro método que produzca una carga constante. Además, es importante que en su unión con las mordazas no provoque el pandeo de la probeta a ensayar.

- **Horno.** Consiste en una cámara hueca recubierta de un material aislante y provista de unas bombillas. De modo que, cuando éstas se encienden producen el calor suficiente para alcanzar la temperatura de trabajo a la que debe encontrarse el material de ensayo.
- **Controlador de temperatura.** Dispositivo que, en función del punto de consigna introducido por el analista, mantendrá la temperatura constante. Para ello, cuando la temperatura sea menor a la deseada el controlador encenderá las bombillas, hasta que el calor desprendido por las mismas logre alcanzar la temperatura fijada. Cuando la temperatura sea mayor de la esperada se apagarán las bombillas, hasta que se disipe el calor suficiente para alcanzar su punto de consigna.
- **Dispositivo de medida de la temperatura.** Consiste en un termómetro o un termopar que indica al controlador la temperatura a la que se encuentra la cámara en todo momento. Su precisión debe ser de unos 0,5 °C.
- **Temporizador.** Consiste en un cronómetro que contabiliza el tiempo que tarda en romper la probeta ensayada.
- **Mordazas.** Son una especie de cepos metálicos con los que se agarra la probeta por los extremos, uniéndola a la palanca de carga para que le sea aplicado el esfuerzo deseado. La cara interna de estas mordazas debe ser estriada para evitar el deslizamiento de la muestra cuando se le aplica la carga.

Por último, completando el equipo se cuenta con una guía de alineación, que sirve para asegurar la correcta colocación de las mordazas sobre la probeta. Consiste en un recipiente metálico con topes, para así situar las mordazas a una distancia adecuada la una respecto de la otra y la línea de la entalla en el medio de ambas. De esta manera, se asegura que la distancia entre el final de las mordazas y la entalla es al menos 10 mm y que las mordazas estén centradas respecto al eje longitudinal de la probeta.

Todo equipo de PENT debe constar de estos elementos para una ejecución adecuada de los ensayos, sin embargo, puede tener diferentes formas y tamaños.

Para la realización de los ensayos del presente proyecto se disponía de dos tipos de equipos, que son:

1. Equipo Equitrol.

Este equipo (Figura 4.3) está basado en el diseño original que el profesor Norman Brown ideó para realizar sus investigaciones en la universidad de Pensilvania. Posee todas las partes descritas anteriormente, además, de un pequeño ventilador en el interior del horno, que asegura una temperatura homogénea en su interior. Se caracteriza por presentar un ojo de buey en la parte delantera del horno, donde se sitúa la tapa de apertura para introducir la muestra. En el laboratorio se dispone de tres equipos como este, cada uno de los cuales presenta dos estaciones completas en su interior con sus palancas de carga independientes y mordazas propias, luego es posible realizar en su interior y simultáneamente dos ensayos de PENT.

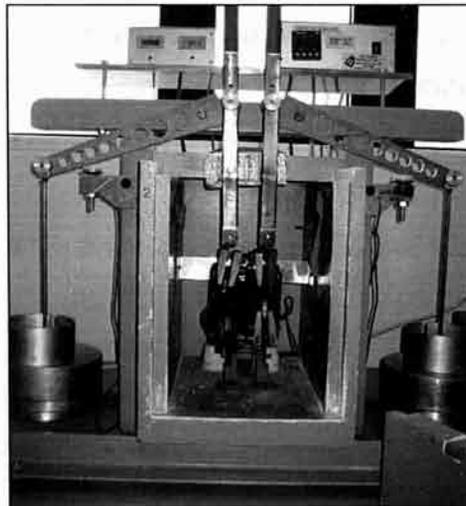


FIGURA 4.3. EQUIPO DE PENT EQUITROL.

Debido a la presencia de esta ventana característica es un equipo muy útil para observar, tanto directamente como a través de una cámara, el crecimiento de grieta de la probeta en estudio. Las mordazas poseen la longitud adecuada para que la probeta se sitúe frente a la ventana cuando se está llevando a cabo el ensayo, de modo que, deja a la vista todo el proceso de fractura.

2. Equipo Instron.

Es el equipo estandarizado (Figura 4.4) que según la norma ASTM F1473 debe emplearse para realizar el ensayo PENT correctamente. Este equipo, a

diferencia del anterior, está constituido por 12 estaciones de ensayo, en cada una de las cuales pueden desarrollarse los correspondientes experimentos.



FIGURA 4.4. EQUIPO DE PENT INSTRON.

Este equipo se compone de un horno cerrado de gran tamaño que mantiene constante la temperatura de trabajo y en su interior alberga doce estaciones de ensayo completas. Además, posee anexo un panel de control con los temporizadores de las estaciones y un indicador de la temperatura alcanzada por el equipo.

Por último, ambos equipos disponen, para producir un esfuerzo constante sobre la probeta, de una serie de pesas de diferente masa que pueden colgarse sobre la palanca de carga. Además, para ajustar el peso, que se aplica, al esfuerzo deseado (en MPa) se dispone de unas bolitas metálicas que, colocadas sobre un recipiente especial, se suman a las pesas aportando una mayor precisión.

4.5- PROCEDIMIENTO DE ENSAYO.

Los pasos que deben seguirse para realizar el ensayo PENT son: Preparación de la muestra, ajuste de las mordazas, colocación de la carga, preparación de la cámara y desmontaje.

4.5.1- Preparación de la muestra.

Las probetas empleadas en el ensayo PENT son fabricadas en el mismo laboratorio donde se desarrolló el presente proyecto. Este proceso es fundamental para que los experimentos realizados sean satisfactorios, ya que la geometría de la

probeta es un factor muy determinante para que el ensayo se lleve a cabo según la norma.

La fabricación de las probetas de polietileno se realiza a partir de la granza del mismo material por medio de los siguientes procesos: Homogeneización, moldeo y fresado, explicados a continuación.

1. Homogeneización.

Este proceso consiste en fundir y mezclar el material polimérico cuando está en forma de granza para constituir una torta homogénea llamada crepé. Este proceso se lleva a cabo empleando los rodillos de laboratorio IQAP-LAP RLS-110 (figura 4.5) diseñados para la investigación de plásticos y cauchos.

Este equipo se compone de un panel de mando y dos rodillos metálicos (uno fijo y otro móvil) de 110 mm de diámetro y 300 mm de longitud, que son giratorios y pueden alcanzar elevadas temperaturas. El calentamiento regular y rápido de la superficie de los rodillos se efectúa mediante dos cartuchos eléctricos especiales, que tienen una mayor potencia calefactora en los extremos para compensar la pérdida de calor por disipación superior a la zona centro. El desplazamiento del rodillo móvil se realiza de forma manual y con la ayuda de dos llaves de chicharra unidas a unos pomos delanteros.

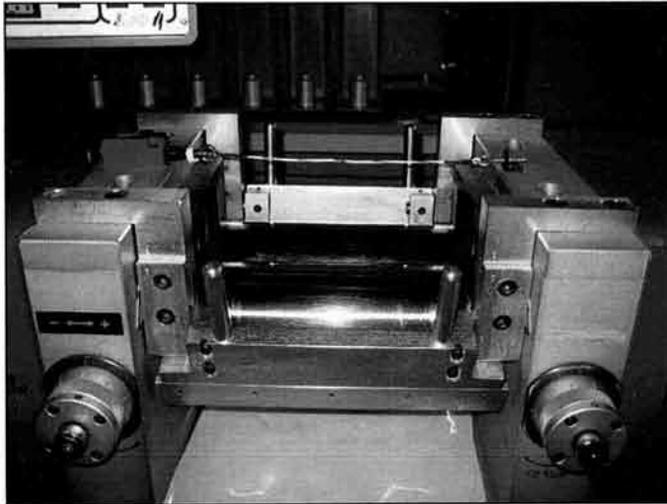


FIGURA 4.5. RODILLOS DE HOMOGENEIZACIÓN.

La homogeneización del polietileno se comienza pesando 150 gramos de dicho material empleando una balanza analítica. Este polímero se deposita sobre los rodillos unidos y sin girar, que se encuentran a unos 160 °C temperatura a la que comienza a fundir el polímero. A continuación, se esperan unos minutos hasta que el material se reblandezca y pasado este tiempo se hacen girar los rodillos,

separándolos gradualmente para que la granza se mezcle y forme una banda homogénea y continua. Con el material ya mezclado se da a la masa una forma rectangular apropiada para ajustar en el hueco del molde metálico que proporciona la forma de la placa.

2. Moldeo.

En este proceso el crepé formado en el proceso anterior es prensado para conseguir que tome una forma de placa rectangular lo más regular posible. Para ello, se emplea una prensa de platos calientes modelo PLA-30 (Figura 4.6) disponible en el laboratorio.



FIGURA 4.6. PRENSA DE MOLDEO.

La prensa se compone de:

- Bancada: construida en chapa de acero, con protección anticorrosión y que contiene cuatro columnas porta-platos de acero cromado.
- Grupo hidráulico: constituido por un cilindro de doble efecto que se encuentra integrado en la propia bancada.
- Platos porta-moldes: contruidos en acero templado. El plato superior es fijo mientras que el inferior es móvil y ambos se encuentran calefaccionados por cartuchos eléctricos que alcanzan una temperatura de trabajo máxima de 250 °C.
- Circuito de refrigeración: integrado en los platos porta-moldes y conexionado al sistema integral de acondicionamiento mediante

mangueras flexibles de teflón/acero inoxidable. Este grupo utiliza aceite térmico como líquido refrigerante.

- Cuadro de control y regulación: situado en la parte lateral de la máquina para controlar su funcionamiento, que puede ser manual o automático.

Una vez que se han obtenidos tres crepés de material polimérico se introducen en los huecos del molde y se les coloca unos contra-moldes separados por papel melinés, para evitar que la muestra se pegue al metal. Este conjunto se lleva a la prensa y se le aplica un tratamiento manual consistente en cinco pasos:

Primero. Se eleva la temperatura del plato superior en inferior hasta 180 °C y se aplica sobre los moldes una presión de 5 kg/cm² durante 15 minutos.

Segundo. A la misma temperatura de antes se aplican sobre la muestra tres golpes de presión de 20 segundos a 50 kg/cm².

Tercero. A igual temperatura se aplican otros tres golpes de presión de 20 segundos a 200 kg/cm².

Cuarto. Se repite el paso segundo.

Quinto. A 30 °C y presión de 50 kg/cm² se deja descender la temperatura durante 5 horas, de manera que se produce un enfriamiento manual.

Una vez realizados estos pasos se retiran las placas y se desmoldan, dejándolas reposar bajo peso durante un día.

3. Fresado.

El fresado consiste en taladrar con una broca las placas de polímero para definir la forma de las probetas de ensayo (figura 4.7). Las probetas se fresan de cuatro en cuatro y para separarlas de esta placa se emplean unas tijeras de podar.

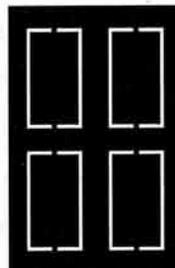


FIGURA 4.7. DIBUJO DE UNA PLACA CON LAS PROBETAS FRESADAS.

Cuando la probeta ha tomado la forma geométrica buscada (Figura 4.1) se mide su espesor con un calibre, que debe ser de unos 10 mm. En función de éste, se realizará una profundidad de entalla principal determinada (Tabla 4.2), de modo que, cuanto mayor es el espesor mayor es la entalla impresa. Luego, el corte de la cara principal es variable, mientras que las dos entallas de las caras laterales son siempre de 1 mm.

TABLA 4.2. PROFUNDIDAD DE ENTALLA EN FUNCIÓN DEL ESPESOR DE PROBETA.

Grueso probeta (mm)	Profundidad de entalla (mm)
6,00	2,50
7,00	2,80
8,00	3,09
9,00	3,30
10,00	3,50
11,00	3,70
12,00	3,90
13,00	4,18
14,00	4,39

La realización de las tres entallas se hace empleando la máquina entalladora ya descrita. Para ello, se toma la probeta y se comprueban las diferentes posiciones que puede adoptar en la máquina, de modo que, se consiga un corte más recto y limpio, para así asegurar que las tres entallas sean coplanares.

Cuando la muestra ya está colocada en la entalladora se ajusta con un tornillo de fijación. A continuación, se pone a cero el contador con una rueda para su efecto y girando esta misma se marcan los milímetros de corte calculados según la tabla 4.2, para la cara principal y de 1 mm, para las laterales.

4.5.2- Ajuste de las mordazas.

La probeta entallada se agarra, por arriba y abajo, con las mordazas dentro de las guías de alineación y teniendo en cuenta las marcas indicadas para su posición. A continuación y sobre las guías de alineación, se aprietan los tornillos de fijación de las mordazas usando una llave allen. Para asegurar que están bien apretadas, el conjunto mordazas-probeta se lleva al banco de trabajo y utilizando una llave dinamométrica de carraca se aplican 10 y 60 N·m de fuerza en los tornillos de las mordazas del equipo Instron y Equitrol, respectivamente.

Una vez que se han colocado adecuadamente las mordazas se introducen en el horno del equipo PENT. Se pone a cero el temporizador del equipo y se espera a

que marque una hora para que la probeta se adapte a la temperatura del horno. La temperatura debe controlarse cada cierto tiempo con un termopar, para asegurar que el controlador aplica de forma correcta el calor necesario en el horno. Para ello, se introduce el medidor en el interior del equipo lo más cercano a la probeta y se espera a que el valor del termopar se estabilice. Si la temperatura marcada es superior a lo deseado se disminuye el punto de consigna hasta que se alcance el valor fijado. En caso de que la temperatura sea menor de lo esperado se hace lo contrario.

Es importante que durante este proceso se tenga especial cuidado en no activar la entalla de la muestra. Esto puede suceder por el pandeo o giro de la probeta mientras se ajustan las mordazas y mientras éstas se enganchan a la palanca de carga.

4.5.3- Colocación de la carga.

El cálculo del esfuerzo que se va a aplicar sobre la muestra se realiza en función de las dimensiones de la probeta. Por ello, debe medirse con un calibre, además del espesor, el ancho de la muestra. Cuanto mayores sean estos valores más elevado será el peso que debe aplicarse para conseguir una misma carga.

Para realizar el cálculo del peso que lleva asociada la palanca de carga, en cada uno de los ensayos, se necesita conocer las dimensiones de la probeta y la carga a aplicar, junto con otros parámetros relativos a la estación de ensayo. Estos valores se sustituyen en la siguiente ecuación [4.1] y se despeja el peso:

$$P = \frac{(Espesor)(Ancho)(Esfuerzo)(101,95)}{Factor_{EST.}} \cdot (Peso_{EST.}) \quad [4.1]$$

Donde: P es el peso a aplicar (en kg); espesor y ancho son las dimensiones de la probeta; esfuerzo es la carga que se desea aplicar (en MPa); 101,95 es una constante de la ecuación; $Peso_{EST}$ hace referencia al peso de la palanca de carga de cada estación de ensayo; y $Factor_{EST}$ es un factor de corrección de cada estación.

Una vez que se conoce el valor del peso a aplicar sobre la palanca de carga debe decidirse el número y el tamaño de las pesas necesarias. Se pueden usar diversas pesas con diferentes masas, de manera que se seleccionan tantas como sean necesarias con el fin de alcanzar el peso buscado. Además, se dispone de unas esferas metálicas que colocadas sobre un recipiente y sumadas a las pesas añadidas afinan mejor el valor buscado.

Una vez que ha pasado una hora desde que se introdujo la muestra en el horno, se toman las pesas antes seleccionadas y se cuelgan lentamente de la palanca de carga. Este proceso debe realizarse con cuidado de no dejar caer el peso bruscamente, para no activar la entalla antes de tiempo y para que el valor de tiempo de fractura sea representativo del real en las tuberías.

Inmediatamente después de esto, se pone a cero el temporizador del equipo para que éste contabilice el tiempo que transcurre hasta que la probeta rompa. La fractura ocurre cuando las dos partes de la muestra se separan completamente o cuando se produce una gran deformación de la probeta por la zona entallada. Mientras esto sucede, las mordazas se van separando y la palanca de carga descendiendo hasta que acciona un dispositivo, que al estar conectado al temporizador lo detiene. Este tiempo marcado por el temporizador será el considerado como tiempo de fractura y no es necesario que el analista esté presente durante todo el ensayo, ya que el temporizador guarda el tiempo de fractura hasta que se necesite.

4.5.4- Preparación de la cámara.

Si se busca determinar la curva de COD frente a tiempo se emplea el equipo de PENT Equitrol y a través de la mirilla se fotografía el desarrollo, de la fractura por crecimiento lento de grieta, utilizando una cámara microscópica. Dicha cámara está conectada a un ordenador a través de un puerto USB y se maneja con el programa IM50 de tratamiento de imágenes.

Una vez que se ha realizado el montaje del experimento se ajusta el enfoque, el brillo, el contraste y los colores de las imágenes que se van a tomar. Para ello, se visualiza la imagen a través del monitor del ordenador y se modifican los parámetros disponibles hasta mejorar la calidad de la fotografía lo máximo posible. En este proceso se busca conseguir una perfecta visión de las fibrillas de fractura para poder medir la apertura de la grieta.

El seguimiento de la fractura por crecimiento lento de grieta se puede realizar gracias a la posibilidad que ofrece IM50 de programar el disparo de una foto cada cierto intervalo de tiempo fijado por el analista.

4.5.5- Desmontaje.

Cuando el experimento ha finalizado se anota el tiempo de fractura y se desarma el montaje ensayado. Para ello, se retiran las pesas de la palanca de carga

y se extraen las mordazas con la probeta fracturada. A continuación, se deja enfriar el conjunto hasta temperatura ambiente y se libera la probeta aflojando los tornillos de las mordazas con las llaves allen y dinamométrica.

Durante este proceso es muy importante anotar correctamente el tiempo de fractura, no dañar la zona de rotura de las probetas mientras se sueltan de las mordazas e identificar adecuadamente cada muestra en su bolsita correspondiente. Para conseguir esto último, se anota sobre las bolsas clasificadoras con un rotulador indeleble el nombre de la probeta (que hace referencia al material del que está compuesta), la fecha de moldeo, el número de la estación de ensayo, la fecha de experimentación, el tiempo de rotura y el esfuerzo aplicado.

4.6- DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE COD FRENTE A TIEMPO.

La evaluación del proceso de apertura de la grieta para así determinar la curva de COD en función del tiempo se realiza mediante el uso de un microscopio estereoscópico unido a una cámara digital (Figura 4.8). Este es capaz de realizar fotos a la entalla de la probeta mientras se está fracturando por causa de la carga aplicada.

Además, esta cámara descansa sobre una mesa móvil que permite situar el aparato en la posición más adecuada para fotografiar el desarrollo de la entalla. De modo que, esto permite medir la distancia entre los puntos AA (figura 4.8) de la probeta y con ellos realizar la curva COD frente a tiempo de rotura.

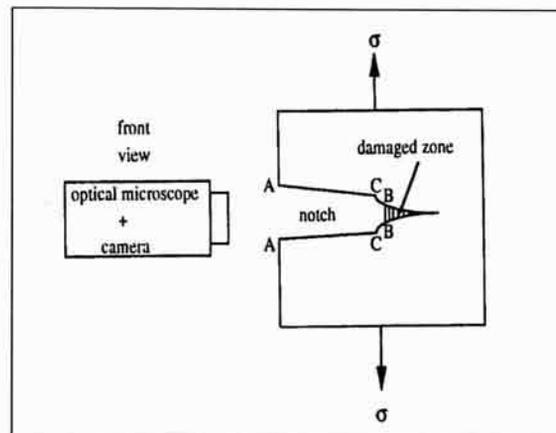
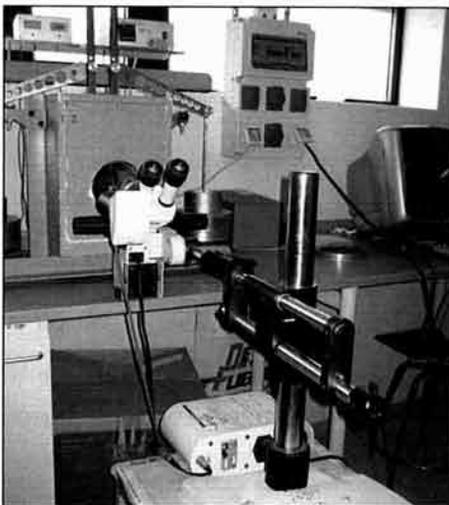


FIGURA 4.8. EQUIPO DE PENT EQUITROL CON CÁMARA DE COD.

4.7- FACTORES CRÍTICOS EN EL ENSAYO PENT.

Durante el desarrollo de los diferentes pasos del experimento se debe tener especial cuidado con algunos de ellos, como son la geometría de la muestra o la realización de la entalla en la probeta. Ambos factores son fundamentales para que, cada experimento llevado a cabo sea reproducible y los resultados proporcionados permitan conocer un poco mejor el mecanismo de fractura de las tuberías de polietileno.

4.7.1- Moldeo.

Durante este proceso previo al ensayo se define la geometría y las dimensiones de las probetas fabricadas. Luego, se trata de una actividad crítica y debe desempeñarse con el máximo cuidado para asegurar una normalización en lo que respecta a la geometría y dimensiones de la probeta.

Para ello, es muy importante que la cantidad de granza pesada durante este proceso sea la adecuada. Ya que, si el material se excede mucho en cantidad puede haber una mezcla de compuestos entre los diferentes crepés que se están moldeando. Para asegurar el peso de polímero requerido por crepé se emplea la ecuación siguiente:

$$masa \text{ granza} = \frac{(ancho)(longitud)(espesor)(densidad)}{1000} + 30\% \quad [4.2]$$

Siendo el ancho, la longitud y el espesor las medidas de los huecos del molde reservados para el crepé; densidad la del acero igual a 1; 1000 una constante y a este valor se le suma un 30 % más por las pérdidas de material sufridas durante el proceso.

4.7.2- Entalla.

Una velocidad de entallado elevada produce daños significativos sobre la entalla de la cara principal. Luego, es aconsejable que dicha velocidad sea de unas 300 μ /min, para así no perjudicar la entalla y tener unos tiempos de fractura razonablemente largos (*X. Lu y N. Brown, 1992*).

Los aspectos más críticos en la realización de la entalla son:

- Que la profundidad sea la adecuada. Es fundamental que de acuerdo al tamaño de la probeta se imprima la profundidad de

entalla correspondiente calculada por extrapolación de la tabla 4.2.

- El estado de la cuchilla. El número de probetas entalladas con la misma cuchilla debe ser de tres.
- Asegurar que los tres cortes impresos sobre la probeta sean coplanares.

Además, para confirmar que la profundidad de entalla es la deseada se hacen dos cosas: 1) Antes del ensayo se medía la entalla usando un microscopio con pantalla de televisión, de modo que probetas con valores de entalla muy bajos podían volver a entallarse un poco más hasta el valor buscado y; 2) Tras el experimento se fotografiaba la superficie de fractura de la probeta con la cámara del COD para medir las dimensiones de la entalla con el programa IM50.

4.8- MODIFICACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ENSAYO.

El tiempo de fractura de una probeta depende de la carga aplicada sobre la muestra, su geometría, la temperatura exterior y la profundidad de la entalla. Por consiguiente, la manera de lograr un incremento en la velocidad de fractura es aumentando la carga, la temperatura y la profundidad de la entalla o modificando la forma de la probeta (*ASTM F 1473, 2001* y *X. Lu y N. Brown, 1992*).

Cuando se llevan a cabo variaciones en alguna de las condiciones de ensayo establecidas por la norma debe comprobarse que no se alteran los mecanismos de fractura envueltos en el proceso de fallo por crecimiento lento de grieta. La fractura por SCG debe producirse a través de un mecanismo de rotura frágil y para ello, es necesario estar en unas condiciones de esfuerzo de deformación plano. Esto, se basa en la relación existente entre la anchura, el espesor y la profundidad de la entalla, luego para no alterar el mecanismo de fractura se ha considerado oportuno no modificar los parámetros mencionados.

Por todo lo anterior, las condiciones de ensayo que van a modificarse son el valor de la carga aplicada sobre la muestra y la temperatura del horno.

4.8.1- Carga.

La norma ASTM establece que aplicar una carga de 2,4 MPa sobre la muestra de polietileno asegura una rotura frágil de la misma, por crecimiento lento

de grieta. Aunque si se aplican esfuerzos menores este mecanismo de fractura también estaría asegurado (*ASTM F 1473, 2001*).

La modificación de esta carga hace posible conocer el valor máximo de esfuerzo que es capaz de soportar una probeta de HDPE sin fracturarse de manera dúctil. Aumentando la carga aplicada sobre la probeta se consiguen reducir los tiempos de ensayo necesarios para desempeñar este experimento y, así, optimizar el uso de los equipos. Cuanto menos se tarde en realizar cada experiencia más ensayos podrán llevarse a cabo y de más estaciones vacías se dispondrá.

Debido a la construcción del equipo Instron la carga máxima que podía aplicarse sobre la probeta era de 3,7 MPa, ya que no cabía un mayor número de pesas en la palanca de carga. Mientras que sobre las muestras del equipo Equitrol podía aplicarse un esfuerzo de hasta 5,4 MPa. Una carga mayor proporcionaría tiempos de fractura muy pequeños y una deformación significativa del material, ya que éste se fracturaría por un mecanismo de rotura dúctil.

De la misma manera, se disminuye la carga aplicada sobre la muestra y se comprueba el aumento del tiempo de ensayo que supone disminuir el peso.

4.8.2- Temperatura.

El método de ensayo PENT estandarizado según la norma ASTM debe realizarse a una temperatura de 80 °C, que asegura la fractura frágil del material. No es recomendable que el polietileno se encuentre muy por encima de esta temperatura porque pueden ocurrir cambios significativos en su morfología durante el ensayo. Generalmente, un cambio de 1 °C en la temperatura de ensayo cambiará el tiempo de fractura en un 10-15 %, aproximadamente (*X. Lu y N. Brown, 1992*).

En el presente proyecto se estudia un aumento de la temperatura de trabajo hasta 90 °C buscando acelerar el proceso de fractura. Aunque, siempre teniendo en cuenta que se quiere ensayar un mecanismo de ruptura frágil por crecimiento lento de grieta. Es importante no superar esta temperatura porque puede provocar un cambio en la morfología y el reblandecimiento del material polimérico.



5- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Un exhaustivo análisis de los resultados experimentales, obtenidos durante la parte experimental del presente trabajo fin de carrera, hace posible obtener los siguientes datos comentados a continuación.

5.1- COMPORTAMIENTO DE DOS GRADOS DE PE 80.

5.1.1- Fractura dúctil y frágil de los materiales PE 80a y PE 80b.

El polietileno tiene dos modos de fractura, una dúctil, que se produce cuando el material se deforma y fluye hasta que se produce su fallo, y la otra frágil. Esta última, se da con la fractura del material por un mecanismo de deformación en ausencia de ductilidad apreciable, es decir, cuando el polietileno no se deforma antes de romper (*James F. Shackelford, 1998*).

Cuando sobre el polietileno se aplican cargas de bajo nivel sucede un fenómeno que se conoce como 'fractura frágil de largo periodo'. Este modo de ruptura se diferencia de la dúctil en que la deformación se sitúa en una zona microscópica del material. La fractura por baja carga se inicia en la superficie de los materiales con heterogeneidades, que actúan como puntos donde se concentran las tensiones. Estas tensiones se reúnen fundamentalmente en arañazos, entallas o incisiones de la superficie del material (*Andrew J. Peacock, 2000*).

El tipo de fractura de un material polimérico puede diferenciarse a simple vista si se observa la superficie donde se produce el fallo de la muestra. En el caso de una fractura dúctil el polietileno estira y fluye deformándose a lo largo del proceso. Mientras que para una fractura frágil se produce con la formación de unas fibrillas que rompen a la vez que la grieta avanza en la ruptura del material.

Entre estos dos tipos de fractura existe una región de transición dúctil-frágil en la que el fallo del material tiene un comportamiento intermedio. En esta región las fibrillas propias de la fractura frágil se estiran y deforman como lo haría una probeta en el caso dúctil.

Para estudiar y comparar estos dos comportamientos en el polietileno de alta densidad PE 80a se han tomado diferentes imágenes del material durante su proceso de fractura en el ensayo PENT (figuras 5.1 y 5.2). Aplicando dos cargas diferentes de 2.2 y 5.4 MPa se puede apreciar el cambio de comportamiento en la probeta ensayada.

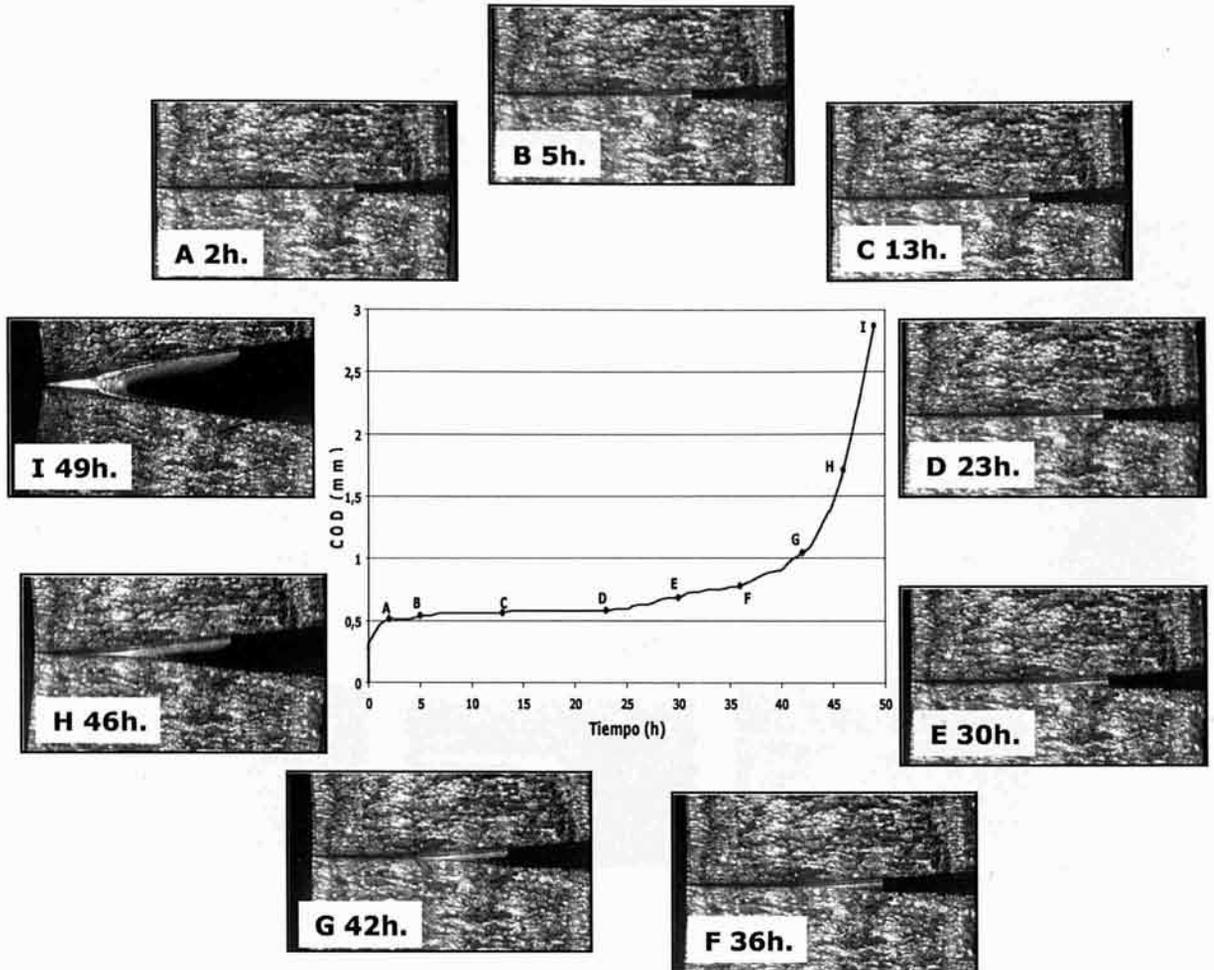


FIGURA 5.1. FRACTURA DEL MATERIAL PE 80A.

A una carga aplicada de 2.2 MPa el material PE 80a se fractura a través de un comportamiento frágil. La abertura de la probeta va creciendo con la formación y ruptura de unas fibrillas en la cara de fractura del polietileno.

En la fractura por crecimiento lento de grieta (SCG) el material se va abriendo por la entalla sin estiramiento del material. La fractura viene precedida por la formación de una fisura formada por fibrillas y el comienzo de la fractura sucede con la ruptura de estas fibrillas que da lugar a la formación y crecimiento de la grieta.

Además, en la figura 5.1 se puede observar el estado de la fractura en diferentes puntos de la gráfica de 'crack opening displacement'. En ella puede comprobarse como la velocidad de abertura de la entalla aumenta para tiempos cercanos a la fractura de la probeta. Mientras que al principio del ensayo la grieta avanza lentamente.

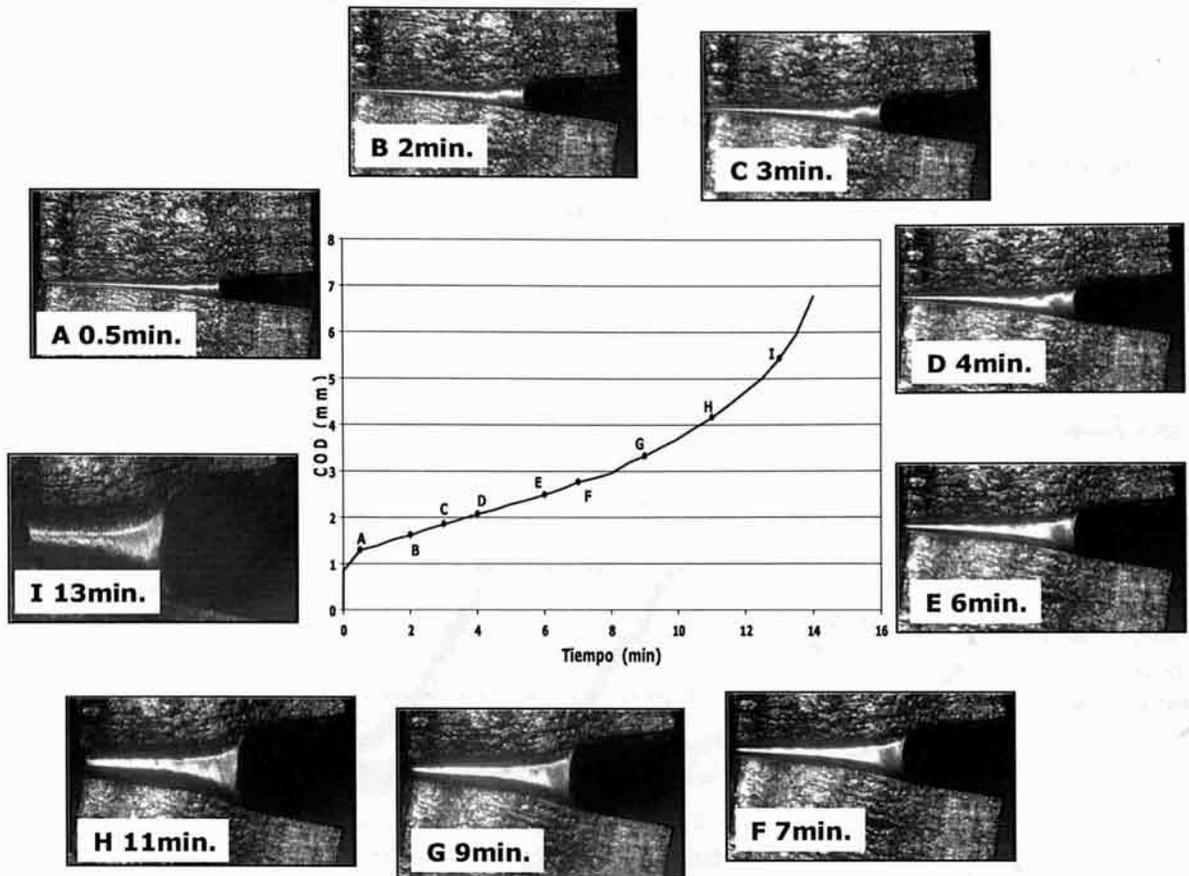


FIGURA 5.2. FRACTURA DEL MATERIAL PE 80B.

Cuando la carga aplicada es de 5.4 MPa la fractura se produce de forma dúctil (figura 5.2). En este caso no hay formación de fibrillas, sino que se produce la fluencia macroscópica del ligamento. Según va avanzando el tiempo de ensayo el material estira más y el ligamento se hace más estrecho.

En la fractura dúctil la representación gráfica de la curva de COD presenta un perfil menos curvado y de mayor pendiente. Esto es porque la abertura de la entalla aumenta a una velocidad mayor que en el caso de fractura frágil. El tiempo de fractura para la carga de 5.4 MPa es mucho menor y se tiene que representar en minutos. Además, los valores de distancia entre las caras de fractura son mayores para este mecanismo de fractura.

Luego, la aplicación de una mayor carga sobre la muestra provoca que la fractura se produzca a través del estiramiento del material de un modo dúctil. Además de deformar en mayor medida las caras de la probeta provocando un redondeamiento del ángulo de fractura.

5.1.2- Curva COD para los materiales PE 80a y PE 80b.

Empleando el equipo de PENT equitrol y la cámara que se conecta a él, se realizan los ensayos del polietileno de alta densidad PE 80a. A una temperatura de 80 °C y con cargas aplicadas desde los 2.2 a los 5.4 MPa se realizan los nueve ensayos que forman las diferentes curvas de COD.

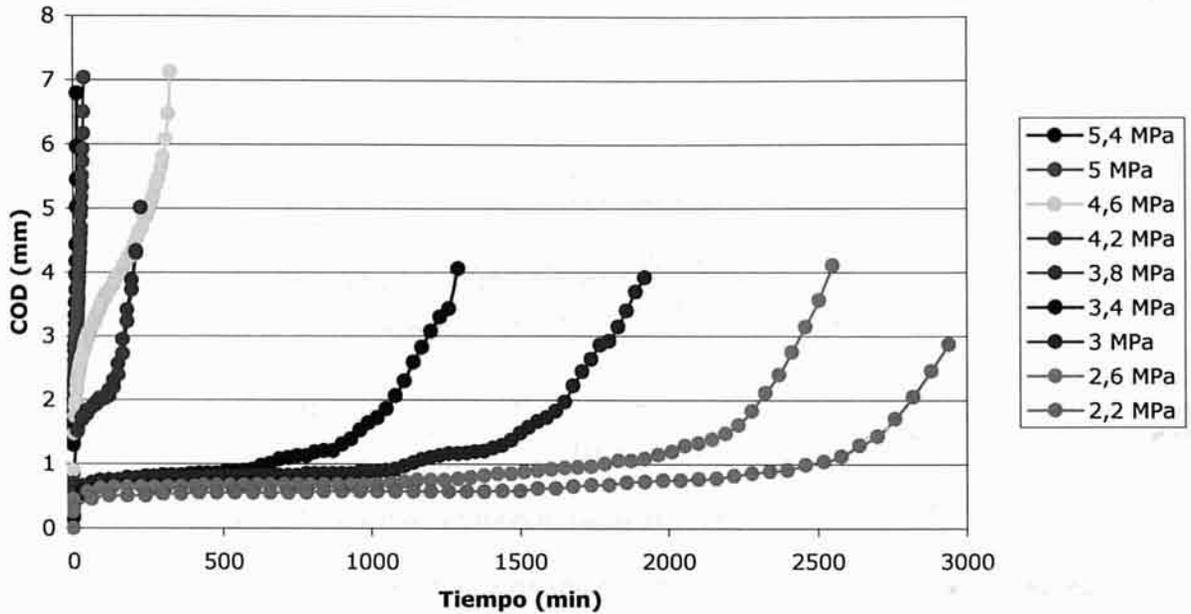


FIGURA 5.3. CURVA COD DEL MATERIAL PE 80A.

Si se observan las probetas ensayadas y se estudia la cara de fractura de las mismas, puede decirse que para cargas entre los 2.2 y 3.4 MPa el material se fractura de manera frágil. Aunque para las cargas de 3 y 3.4 MPa puede observarse una ligera transición a dúctil, ya que hay partes del ligamento que han estirado. Mientras que, el fallo puramente dúctil de la probeta con la fluencia total del ligamento sucede con las tensiones comprendidas entre los valores de 3.8 a 5.4 MPa.

Comparando estos hechos con la gráfica de COD (figura 5.3) del polímero estudiado, se puede concluir que la fractura dúctil se caracteriza por presentar pendientes iniciales pronunciadas. Ya que, según aumenta el esfuerzo aplicado (parte izquierda de la gráfica) las curvas van haciéndose más pronunciadas y las pendientes más elevadas. Mientras que, cuando la fractura del polímero es frágil las curvas son más suaves en la región inicial y la apertura de la entalla sucede con mayor lentitud que para esfuerzos elevados.

Las curvas de COD para una fractura frágil se caracterizan por presentar dos zonas diferenciadas (figura 5.4): una de crecimiento lento, que se corresponde con

la formación de la fisura; y otra de crecimiento rápido que se debe a la formación de la grieta, lo cual acelera el proceso de fractura hasta el fallo final.

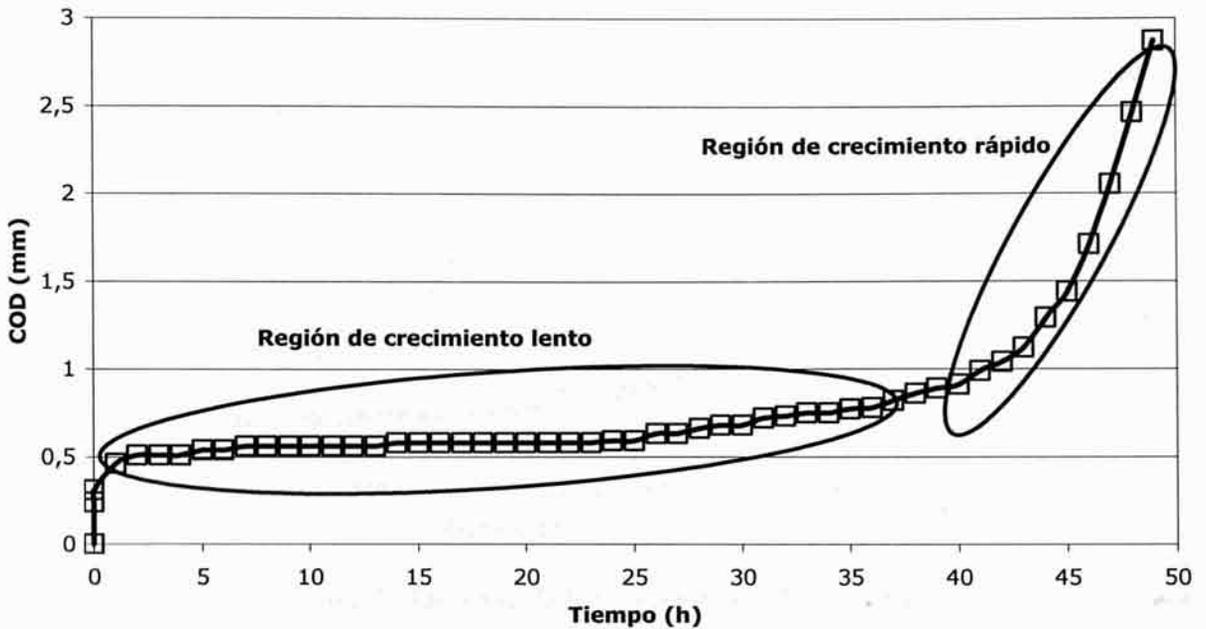


FIGURA 5.4. REGIONES DIFERENCIADAS DE LA CURVA DE COD.

Los ensayos del PE 80a que presentan un comportamiento frágil poseen tiempos de fallo superiores a los de fractura dúctil. Lo cual se explica con el hecho de que, a menores cargas aplicadas el tiempo de fractura de un material será inferior que cuando se emplean tensiones mayores. Un aumento de carga produce un descenso de los tiempos de fallo del material.

Por último, los valores de apertura de la entalla son mayores en el caso de fractura dúctil. Cuando una probeta rompe de forma dúctil se produce la fluencia del ligamento y su valor del COD (mm) es mayor. Mientras que, en el caso de una fractura frágil donde el avance de la grieta se produce sin el estiramiento de las fibrillas el valor del COD es menor. Se puede comprobar que cuanto más aumenta la carga, es decir, desplazándose más a la izquierda del gráfico las distancias del COD van incrementándose.

Los ensayos del PE 80b para cargas aplicadas entre los mismos valores de 2.2 y 5.4 MPa a una temperatura de 80 °C proporcionaron unos resultados que se recogen en la figura 5.5.

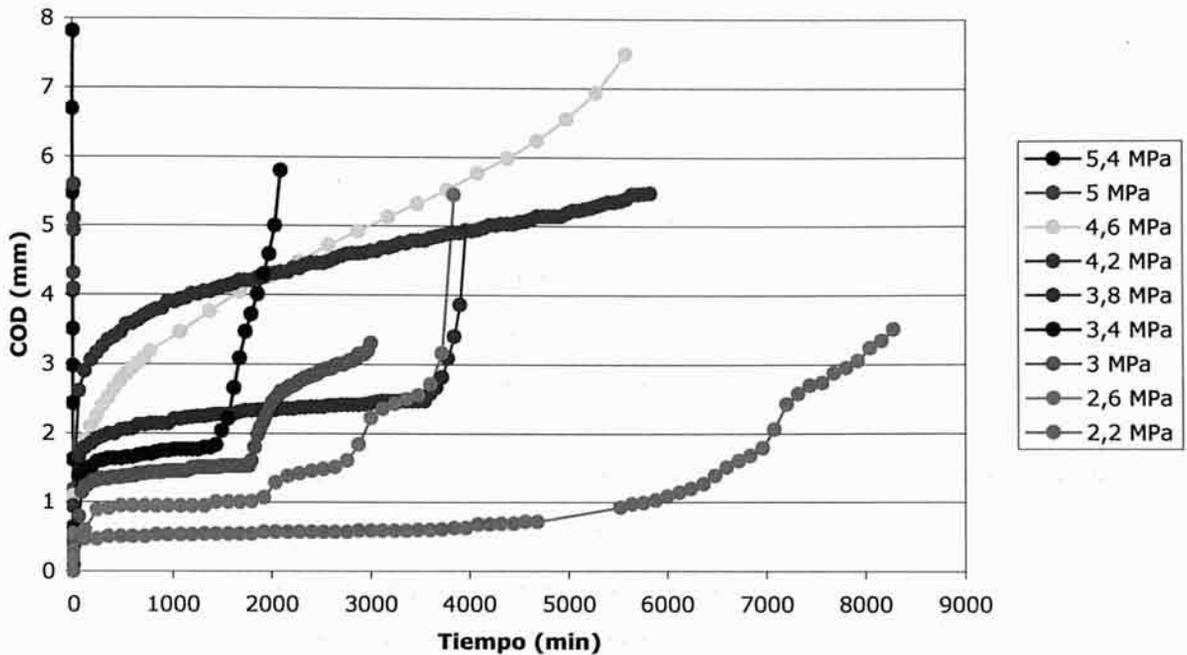


FIGURA 5.5. CURVA COD DEL MATERIAL PE 80B.

Si de nuevo se examinan las probetas ensayadas y su modo de fractura, puede decirse que para valores de cargas comprendidos entre los 2.2 y 3.0 MPa se produce una fractura frágil de la muestra. Para las cargas de 3.2 a 3.8 MPa se observa cierto estiramiento del material, lo que hace pensar que se ha alcanzado la región de transición frágil-dúctil. Mientras que, la fractura se hace puramente dúctil cuando se superan los 3.8 MPa de esfuerzo.

Observando la figura 5.5 puede decirse que existe un incremento en la pendiente inicial cuando los esfuerzos aplicados son mayores. Aunque en el caso de este material la tendencia no está tan definida. Ello se debe a que en la región de transición las curvas aumentan sus tiempos de fallo, debido a la combinación de los mecanismos de fractura frágil y dúctil.

Si se comparan ambos materiales se pueden apreciar claras diferencias tanto entre sus tiempos de fractura como entre sus valores de COD.

En la región de fractura frágil los tiempos de fallo del material PE 80b son claramente superiores a los presentados por el PE 80a, donde la escala de la figura 5.3 es del orden de tres veces menor que la curva de la figura 5.5.

Los valores de COD para los dos materiales se encuentran comprendidos entre los mismos límites de 0 y 8 mm, sin embargo las distancias son muy distintas. Los valores de COD del PE 80b son superiores a los alcanzados por el PE 80a y esto se debe a la distinta rigidez de los materiales. Tal y como se puede ver

en la tabla 4.1 la densidad para la muestra PE 80a es superior y por lo tanto es un material más rígido y más resistente al alargamiento y al estirado. Así, sucede que el PE 80a alcanza valores menores de COD para una misma carga aplicada.

5.1.3- Carga frente a tiempo para los materiales PE 80a y PE 80b.

La gráfica de carga frente a tiempo de fractura (figura 2.10) es una manera de poder analizar el tipo de fractura del material, cuando a éste se le aplica una carga constante. Si se observa la respuesta inicial del material a la tensión es posible predecir si la fractura será frágil o dúctil. De modo que, cuando la grieta se desarrolla inmediatamente desde el extremo de la entalla la muestra fallará, a la larga, de modo frágil (*Andrew J. Peacock, 2000*).

Los primeros ensayos que van a estudiarse son los realizados a 80 °C y aplicando diferentes cargas. Con ello, se busca analizar el comportamiento del polietileno de alta densidad a diferentes esfuerzos y la influencia de estos sobre el crecimiento lento de grieta. Así se podrán comparar los tiempos de fractura de los materiales poliméricos PE 80a y PE 80b.

Según la bibliografía que trata este tema, en su mayoría del autor Norman Brown, la representación gráfica del esfuerzo aplicado frente al tiempo de fallo del material debe realizarse en escala doblemente logarítmica. Esto es debido a que la relación existente entre el esfuerzo y el tiempo es de tipo potencial, de modo que, la única manera de linealizarla es tomando logaritmos. Por ello, todos los gráficos que van a llevarse a cabo en este estudio se van a realizar representando el logaritmo decimal de la carga frente al logaritmo del tiempo, en escala lineal. Esto también se hace para poder comparar con una mayor facilidad los resultados experimentales con los bibliográficos. Aunque, para una mejor comprensión del comportamiento de las probetas los comentarios se realizaran haciendo referencia a las cargas sin tomar logaritmos.

Los ensayos PENT que se realizaron a 80 °C con el PE 80a para valores de tensión entre 1.8 y 5.4 MPa proporcionaron unos resultados de tiempos de fractura cuya representación gráfica puede observarse en la figura 5.6. Para cargas muy bajas de 1 y 1.4 MPa los tiempos de fractura son superiores a las 2000 horas, de modo que, se ha tomado como valor mínimo de tensión aplicada 1.8 MPa por alargarse demasiado los ensayos en caso contrario.

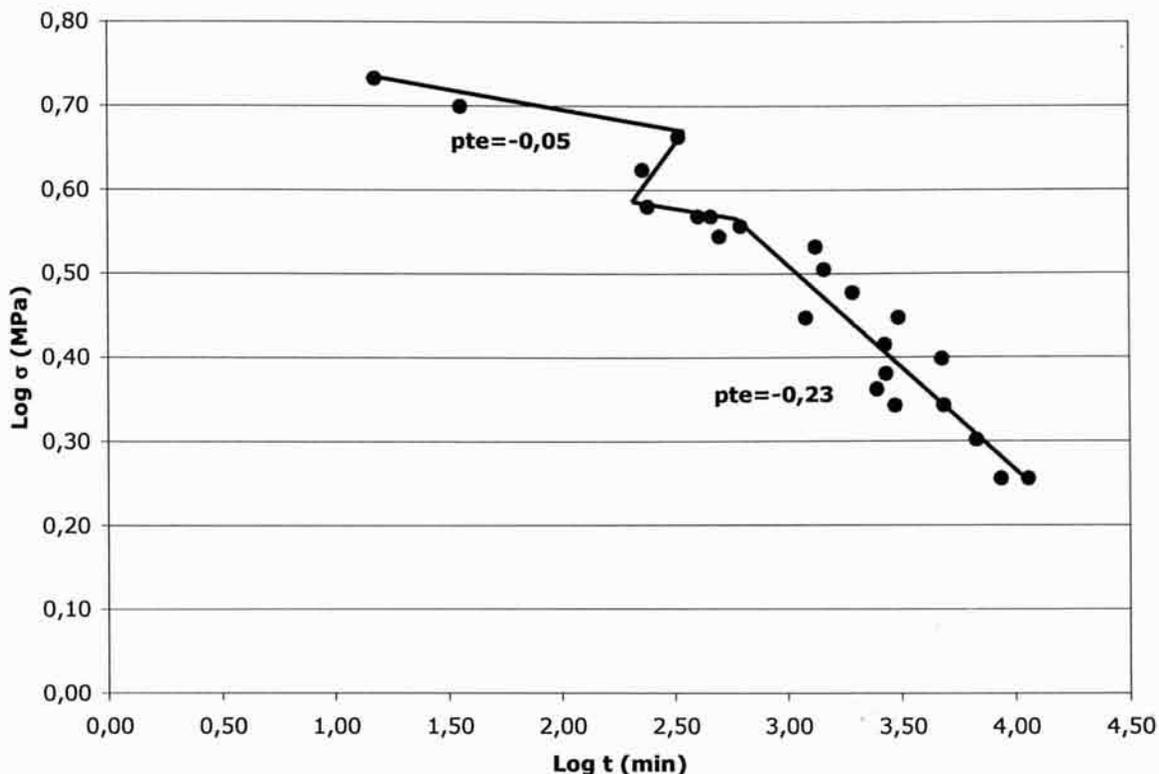


FIGURA 5.6. CARGA FRENTE A TIEMPO DE FRACTURA PARA EL PE 80A.

Si se observa la figura 5.6, de nuevo puede verse que a una mayor carga aplicada los tiempos de fractura se reducen sustancialmente. Cuanto mayor es el esfuerzo que soporta la probeta menos tiempo tarda la misma en fracturarse por el plano donde se efectuaron las entallas. Sin embargo, hay unos valores de carga para los cuales el tiempo aumenta ligeramente para luego seguir descendiendo. Este hecho sucede en la región de transición donde el paso de fractura frágil a dúctil hace mejorar la resistencia del material al esfuerzo aplicado. En esta zona la fractura del material deja de producirse por el proceso de crecimiento lento de grieta, ya que el fallo no se produce de manera frágil.

La representación gráfica de los resultados experimentales obtenidos proporciona una curva similar a la esperada según la bibliografía. De modo que, se pueden distinguir tres zonas de fractura bien diferenciadas: 1) Región dúctil entre los 4.6 y 5.4 MPa, donde se da la fluencia generalizada del material y depende del esfuerzo de Yield (σ_{Yield}); 2) Región frágil por debajo de los 3.6 MPa, donde la fractura se produce por crecimiento lento de grieta; y 3) Zona de transición entre ambos modos de fractura para valores de esfuerzo entre los 3.6 y 4.2 MPa, en esta región se produce la combinación de ambos mecanismos de fallo.

En la figura 5.7 se muestran las diferentes regiones de la curva que corresponden a los distintos mecanismos de fallo.

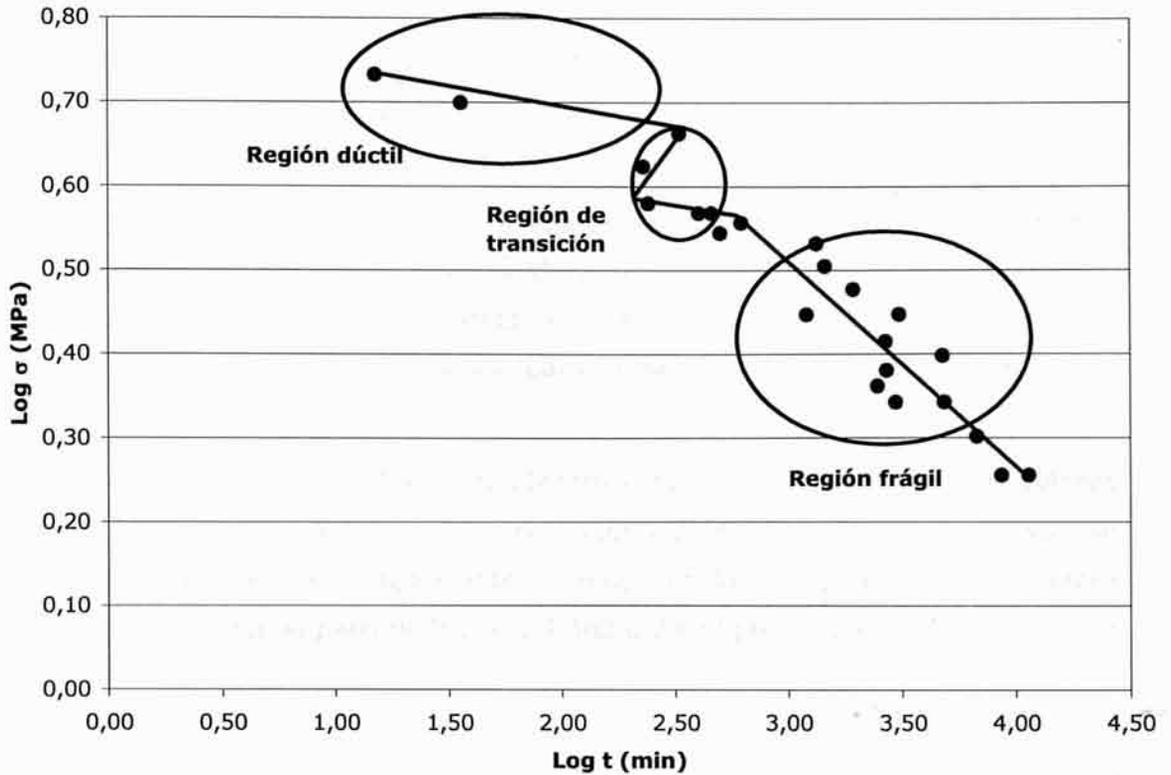


FIGURA 5.7. REGIONES DE FRACTURA PARA EL PE 80A.

Cuando los valores de esfuerzos aplicados son bajos, la fractura frágil sucede por crecimiento lento de grieta y la relación entre la carga y el tiempo de fractura se da a través de la expresión:

$$t_{fractura} = B \cdot \sigma^{-n} \quad [5.1]$$

En la región frágil los homopolímeros poseen valores de n igual a 5 y éste es independiente de la temperatura. Mientras que para el caso de los copolímeros el valor de n varía de 2 a 7 dependiendo del tipo de material y su grado de cristalinidad, pero en general para un determinado material dado, n varía ligeramente con el cambio de temperatura. La región de fractura dúctil se caracteriza por presentar valores de n entre los 20 y 27. Mientras que, si el valor de n es negativo, de modo que, el tiempo de fallo aumenta con el incremento del esfuerzo el modo de fractura se encuentra en la región de transición (*N. Brown y cols., 1991* y *N. Brown y cols., 1987*).

Los valores de n (tabla 5.1) correspondientes a las dos regiones de fractura dúctil y frágil se calculan realizando un ajuste lineal de los puntos experimentales obtenidos y haciendo la inversa del valor de la pendiente obtenida.

TABLA 5.1. VALORES DE N PARA EL MATERIAL PE 80A.

Región	Pendiente	n
Dúctil	-0.05	20
Frágil	-0.23	4.3

En la región frágil el material PE 80a posee valores de n que se encuentran comprendidos entre 2 y 7 correspondiendo a los valores típicos de un copolímero. Mientras que, la región dúctil presenta un n igual a 20. Lo cual, indica que los valores obtenidos experimentalmente para n se encuentran dentro del rango esperado.

Para el polietileno PE 80b se realizaron ensayos PENT a 80 °C para valores de cargas entre 1.8 y 5.4 MPa. Los resultados obtenidos en estos ensayos se representan gráficamente, carga frente a tiempo de fallo (figura 5.8), de manera que pueda observarse el paso de fractura frágil a dúctil por el aumento del esfuerzo aplicado.

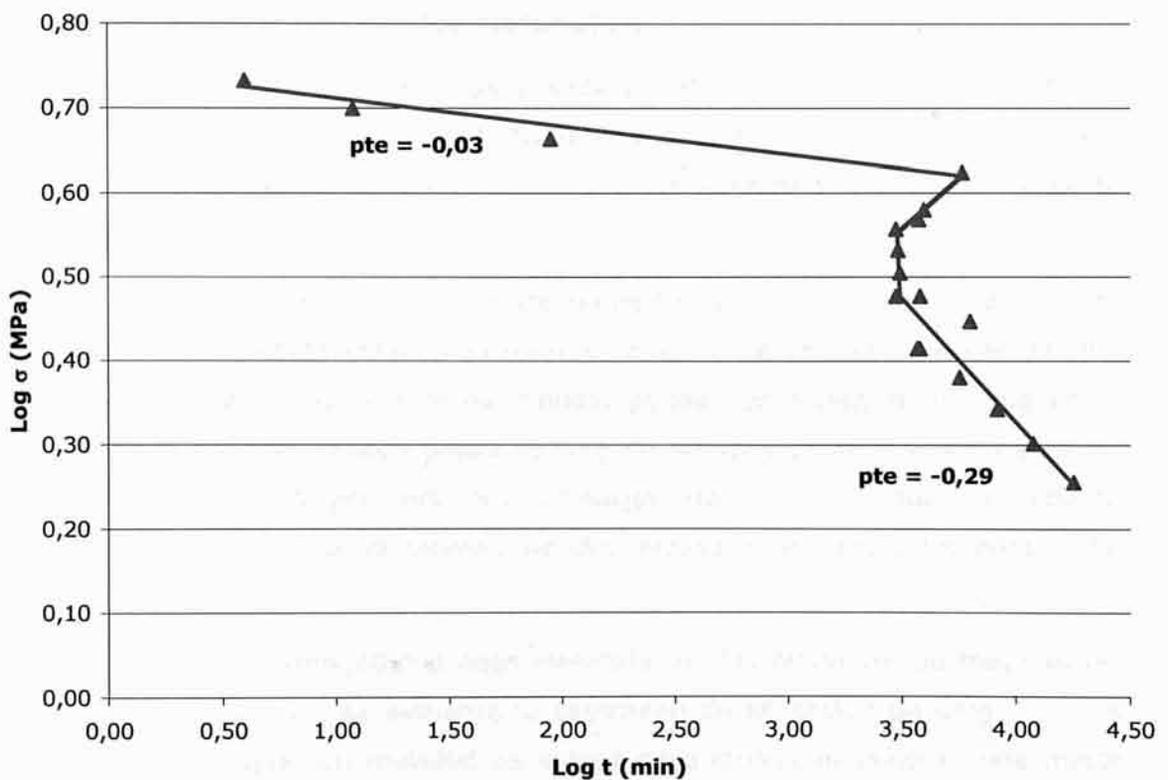


FIGURA 5.8. CARGA FRENTE A TIEMPO DE ROTURA PARA EL PE 80B.

La curva carga-tiempo de fractura (figura 5.8) de los resultados obtenidos para el material PE 80b muestra una región dúctil entre los 4.2 y 5.4 MPa, otra frágil por debajo de los 3.0 MPa y otra zona de transición entre los 3.2 y 3.8 MPa.

En este caso también sucede que los tiempos de fractura se acortan a medida que la carga es mayor, excepto en la región de transición.

Realizando un ajuste de los datos y calculando la pendiente de cada una de las regiones de fractura se obtiene el valor de n para este material polimérico (tabla 5.2).

TABLA 5.2. VALORES DE n PARA EL MATERIAL PE 80B.

Región	Pendiente	n
Dúctil	-0.03	33
Frágil	-0.29	3.4

Los valores de n para el material PE 80b en la región frágil se encuentran comprendidos entre 2 y 7 correspondiendo a los valores típicos de un copolímero para la región de fractura frágil. Por el contrario, el valor de n en la región dúctil es un poco superior.

5.1.4- Comparación de los materiales.

Si los resultados obtenidos para ambos materiales (PE 80a y PE 80b) se comparan gráficamente entre sí puede comprobarse el distinto comportamiento que presentan. Esto es debido fundamentalmente a las diferencias en la estructura de los dos polímeros.

En la figura 5.9 ambas curvas poseen una tendencia parecida con valores de tiempos de fractura comprendidos en un mismo rango de valores. A pesar de ello, si se observa la posición relativa de ambas, puede verse claramente que en la región frágil el material PE 80b posee valores de tiempos de fallo superiores a los obtenidos para el otro polímero. Sin embargo, en la región dúctil sucede lo contrario y los tiempos se aproximan siendo, incluso, más favorables para el PE 80a.

En general, al aumentar el peso molecular de los polímeros se mejoran las propiedades mecánicas y se aumenta la capacidad de absorción de cargas de los mismos. De modo que, un material de mayor peso molecular poseerá una mejor resistencia al proceso de crecimiento lento de grieta. El material PE 80a posee una distribución y un peso molecular superiores a los del PE 80b. Sin embargo, como ya se ha comentado, los resultados son favorables al segundo de ellos. Esto se debe al importante efecto de la densidad de los dos polímeros: $0.9578 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ el PE 80a y $0.9527 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ el PE 80b. Generalmente, cuanto menor es la densidad del material polimérico mejor es su resistencia al proceso de crecimiento lento de grieta. Luego,

el PE 80b presentará tiempos de fractura mayores al tener una densidad bastante menor a la del otro material. Por lo tanto, la densidad resulta ser la variable más crítica en estas muestras.

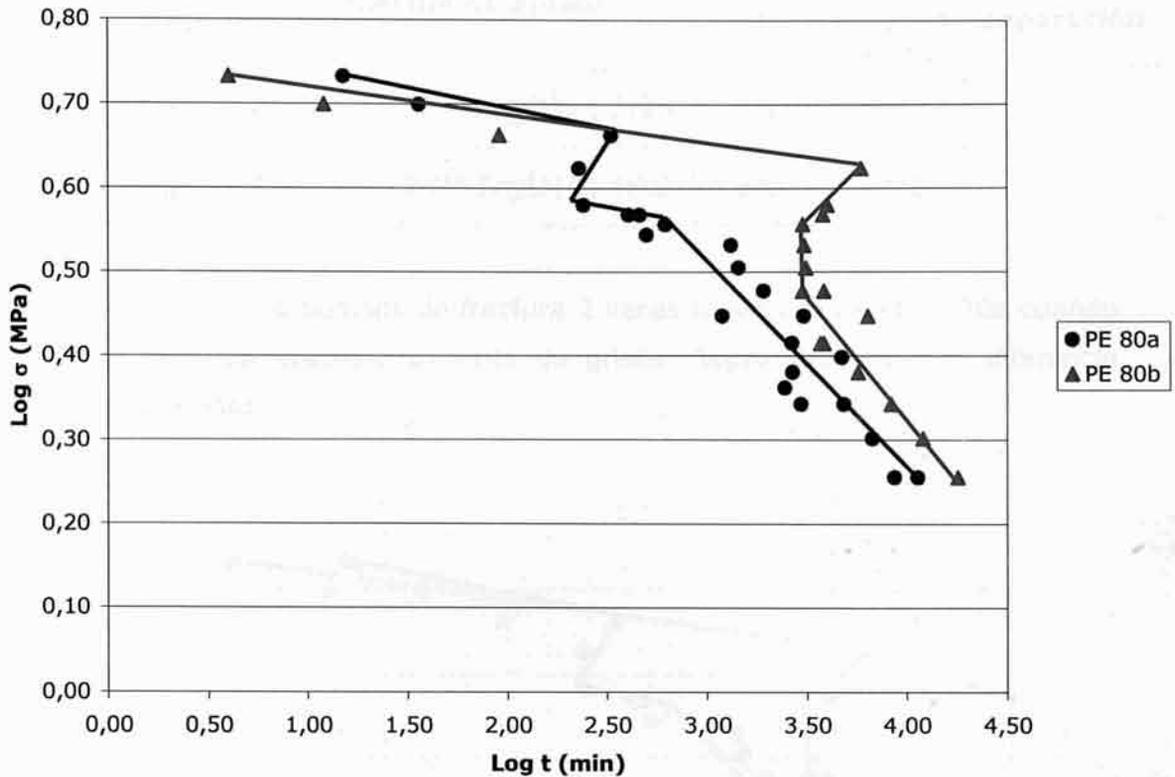


FIGURA 5.9. CARGA FRENTA A TIEMPO PARA LOS MATERIALES PE 80A Y PE 80B.

El punto crítico por encima del cual la fractura deja de ser por crecimiento lento de grieta y comienza a ser una fractura dúctil aparece a menor esfuerzo en el PE 80b que en el PE 80a. La región de transición para el PE 80a es entre los 4.2 y 3.6 MPa, mientras que para el PE 80b es entre los 3.8 y 3.2 MPa. Esto se debe, de nuevo, a la densidad del material ensayado. La densidad del PE 80b es menor y por consiguiente su valor del esfuerzo de fluencia (σ_{yield}) también es más pequeño. Lo cual, se traduce en una menor resistencia a la fractura dúctil de este material. Este hecho, también se ve reflejado en la región dúctil donde sucede que el tiempo de fallo es más bajo para el PE 80b porque su esfuerzo de fluencia es menor.

Para comprobar cuanto mayor es el valor de los tiempos de fractura relativos entre los materiales estudiados se va a realizar el cálculo del factor de separación (figura 5.10). Este factor es la relación entre los dos tiempos de fallo de ambos materiales para una misma carga constante aplicada (ecuación [5.2]).

$$Factor \ Separación = \frac{t_{FRACURA}^{PE80b}}{t_{FRACURA}^{PE80a}} \quad [5.2]$$

Los resultados de este cálculo se recogen en la siguiente tabla:

TABLA 5.3. FACTORES DE SEPARACIÓN DE LOS MATERIALES PE 80A Y PE 80B.

Material	Región de fractura	Ecuación de ajuste	Carga (MPa)	Tiempo de fractura (min)	Factor de separación
PE 80a	Frágil	$\text{Log } \sigma = -0.2356 \cdot \text{Log}(t) + 1.2128$	2.5	2818	2
PE 80b	Frágil	$\text{Log } \sigma = -0.2875 \cdot \text{Log}(t) + 1.4803$	2.5	5722	

El PE 80b posee tiempos de fractura 2 veces mayores que el PE 80a cuando el material falla por crecimiento lento de grieta. Representando esta diferencia gráficamente queda:

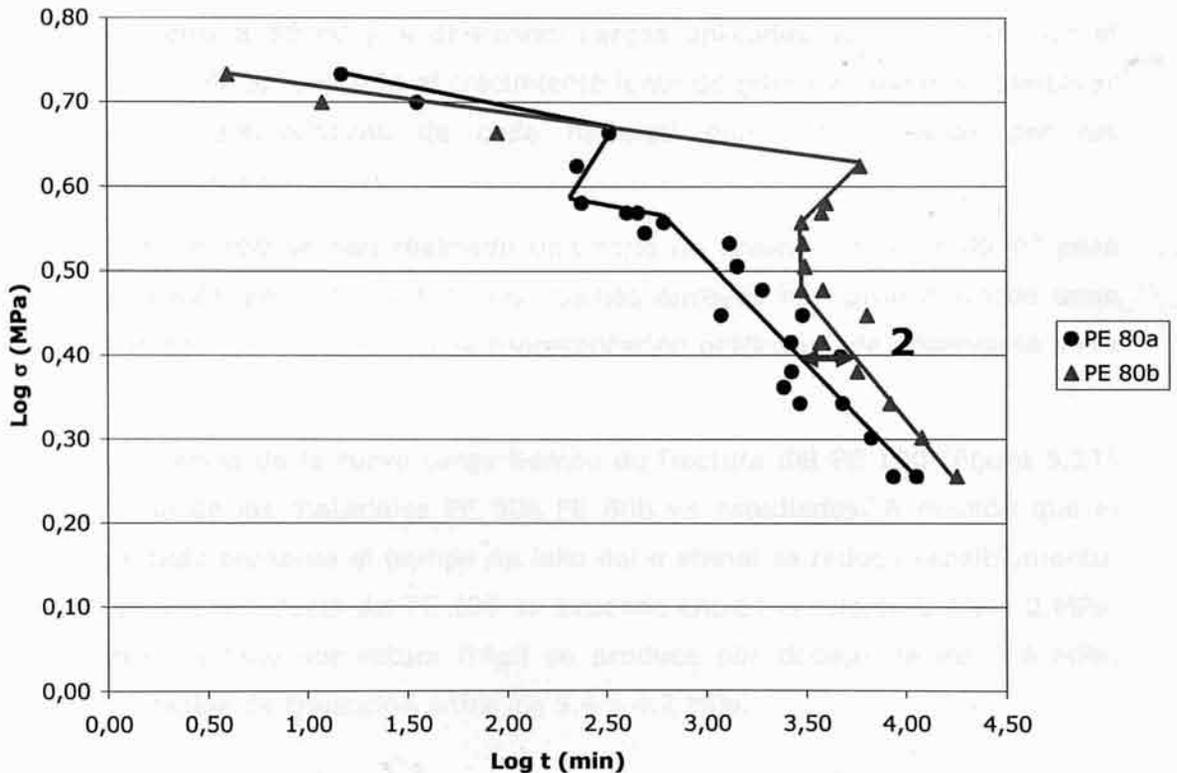


FIGURA 5.10. FACTOR DE SEPARACIÓN ENTRE LOS MATERIALES PE 80A Y PE 80B.

5.2- INFLUENCIA DE LA CARGA EN EL TIEMPO DE FALLO PARA EL PE 80a Y EL PE 100.

De igual modo que en el apartado 5.1 se ha estudiado y comparado el comportamiento de los dos grados PE 80, ante la aplicación de una carga

constante, ahora se va a analizar el comportamiento del polietileno de alta densidad PE 100. Para ello, se han realizado diversos ensayos PENT a una temperatura de 80 °C y aplicando varios valores de esfuerzo.

Además, para completar este estudio también se han realizado los ensayos PENT a una temperatura de 90 °C con los materiales PE 80a y PE 100. De modo que, va a comprobarse el efecto sobre el tiempo de fallo de los polímeros, que produce un cambio de la variable temperatura, ya que objetivo de este proyecto se busca un modo de acelerar el proceso de fractura frágil por crecimiento lento de grieta.

5.2.1- Carga frente a tiempo para los materiales PE 80a y PE 100.

Los materiales poliméricos PE 80a y PE 100 son dos polietilenos de alta densidad que presentan diferentes propiedades físicas. De modo que, ensayando ambos materiales a 80 °C y a diferentes cargas aplicadas se busca estudiar el comportamiento de ambos ante el crecimiento lento de grieta y, además, comparar las diferentes características de cada material que son causadas por las propiedades de cada uno.

Con el PE 100 se han realizado una serie de ensayos PENT a 80 °C para valores de tensión entre 1.9 y 5.4 MPa. Dichos ensayos han proporcionado unos resultados de tiempos de rotura cuya representación gráfica puede observarse en la figura 5.11.

La tendencia de la curva carga-tiempo de fractura del PE 100 (figura 5.11) es similar a la de los materiales PE 80a PE 80b ya estudiados. A medida que el esfuerzo aplicado aumenta el tiempo de fallo del material se reduce sensiblemente. La región de fractura dúctil del PE 100 se extiende entre los valores 5.4 y 4.2 MPa. Mientras que, el fallo por rotura frágil se produce por debajo de los 3.4 MPa, quedando la región de transición entre los 3.4 y 4.2 MPa.

La mayor resistencia del PE 100 al proceso de SCG se debe fundamentalmente al peso molecular de este material. Los polímeros de mayor peso molecular y polidispersión poseen una mejor resistencia al proceso de crecimiento lento de grieta, por la incorporación de cadenas de alto peso molecular. Mientras que el PE 80a tiene un peso molecular de 198 (kg/mol) el PE 100 posee un peso de 222 (kg/mol). Lo cual, hace que el PE 100 tenga un mejor comportamiento frente al proceso de fractura frágil por crecimiento lento de grieta.

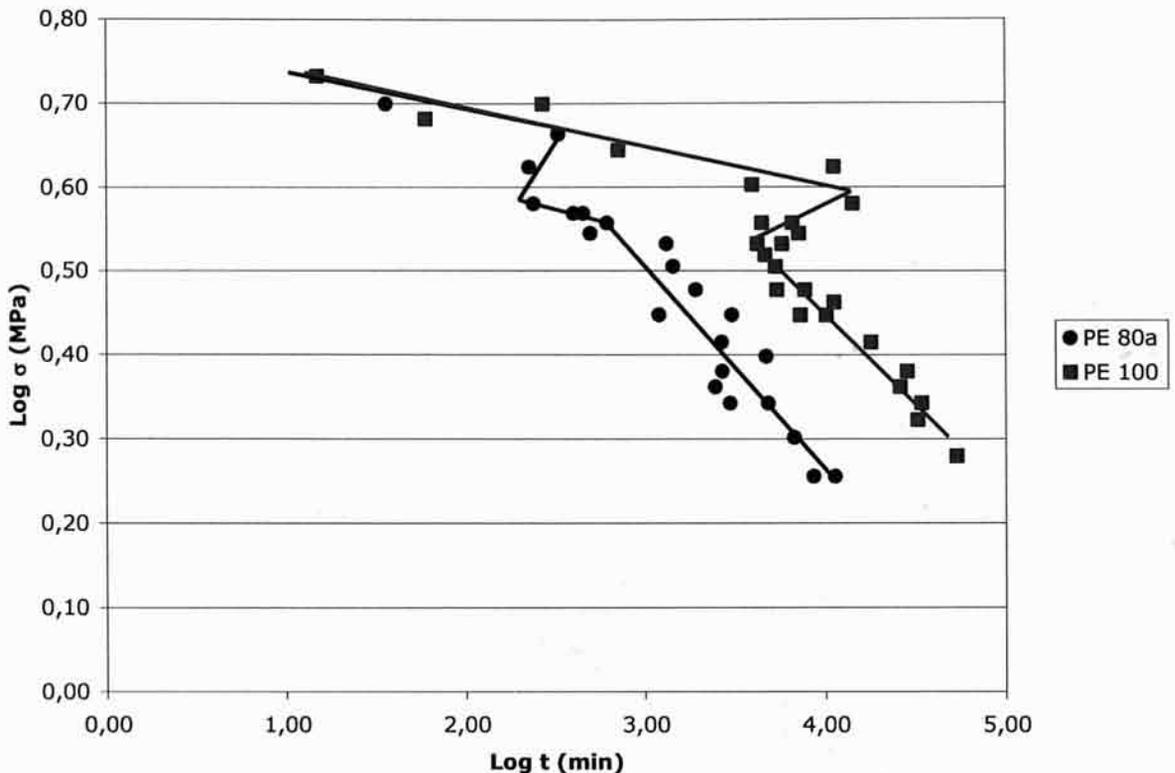


FIGURA 5.12. CARGA FRENTE A TIEMPO PARA LOS MATERIALES PE 100 Y PE 80A.

En la región de fractura dúctil los tiempos de fallo se van igualando para los valores de carga estudiados. Esto se debe a que, las densidades de los dos polímeros son muy parecidas (tabla 4.1). De manera que, el esfuerzo de fluencia (σ_{Yield}) que poseen ambos materiales también es muy similar y por ello, la resistencia a la fluencia será parecida en los materiales ensayados.

La región crítica por encima del cual la fractura comienza a ser dúctil aparece a igual esfuerzo en el PE 100 que en el PE 80a. La región de transición para ambos materiales se produce en torno a un mismo valor de 3.6 MPa. Esto también se debe, a la similitud de los esfuerzos de fluencia de ambos materiales.

Para comprobar cuanto mayor son los tiempos de fractura del PE 100 que los del PE 80a se realiza el cálculo del factor de separación (figura 5.13) entre las líneas de tendencia en la región frágil. Las diferencias en los tiempos de fallo para los esfuerzos mayores son despreciables.

TABLA 5.5. FACTORES DE SEPARACIÓN DE LOS MATERIALES PE 80A Y PE 100.

Material	Región de fractura	Ecuación de ajuste	Carga (MPa)	Tiempo de fractura (min)	Factor de separación
PE 80a	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.2356 \cdot \text{Log}(t) + 1.2128$	2.5	2818	6
PE 100	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.1997 \cdot \text{Log}(t) + 1.2449$	2.5	17015	

Los tiempos de fractura para el material PE 100 son 6 veces superiores a los del PE 80a. Esto supone un aumento significativo de la resistencia al crecimiento lento de grieta con el cambio de un material a otro.

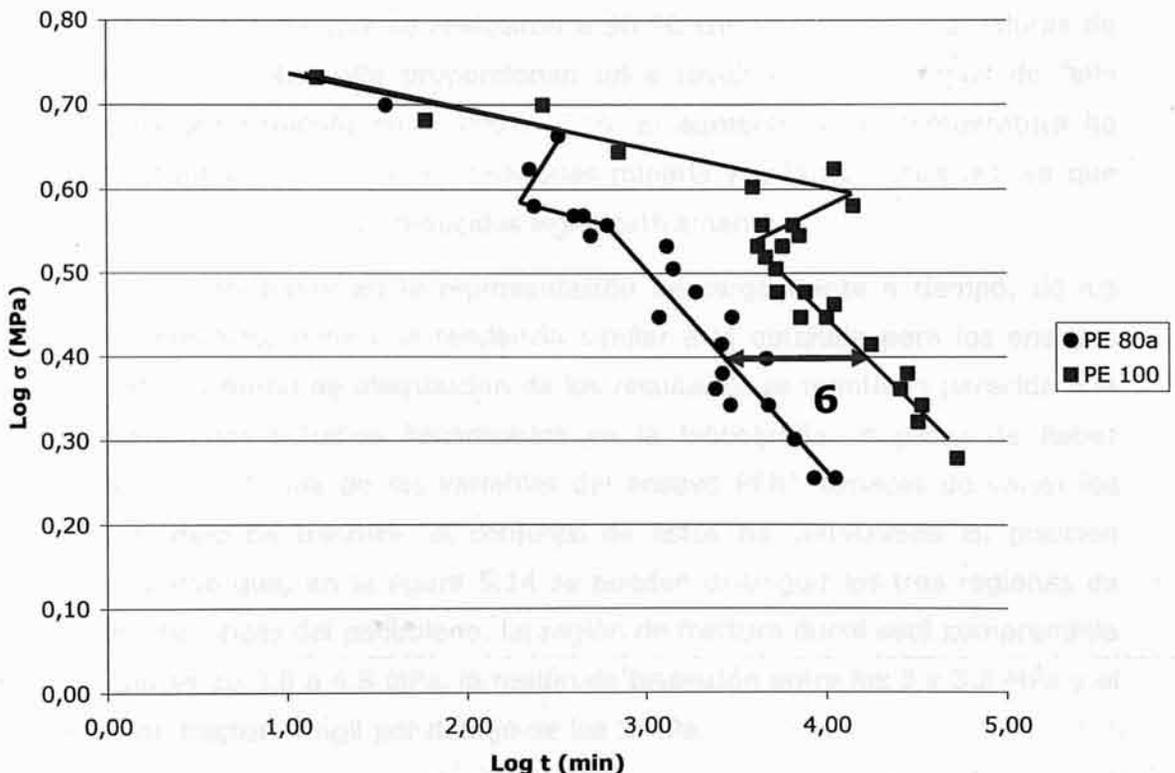


FIGURA 5.13. FACTOR DE SEPARACIÓN ENTRE LOS MATERIALES PE 80A Y PE 100.

Si se compara este gráfico con el de la figura 5.10 se puede comprobar como la separación entre estos dos materiales es significativamente superior. De

modo que, el PE 100 posee una elevada resistencia al SCG, superior a la del PE 80a y PE 80b.

5.3- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL TIEMPO DE FALLO.

El aumento de la temperatura de ensayo actuará como un elemento activante del proceso de SCG. Para estudiar este efecto se han realizado diversos ensayos a una temperatura de 90 °C, 10 °C más que los marcados por la norma ASTM F1473. De modo que, con estos ensayos PENT se busca comprobar si una mayor temperatura produce un aumento en la velocidad de fractura del material.

Es importante no superar los 90 °C porque una mayor temperatura puede provocar un cambio en la morfología del material ensayado y el reblandecimiento del mismo. Ya que, la temperatura de fusión para el polietileno es de 130 °C y acercarse demasiado a ese valor conduciría a dichos cambios.

De nuevo, se va a estudiar y comparar el comportamiento de los polímeros PE 100 y PE 80a en el ensayo PENT, para estas nuevas condiciones experimentales.

Los ensayos PENT que se realizaron a 90 °C con el PE 80a para valores de tensión entre 1.4 y 4.6 MPa proporcionan unos resultados de tiempos de fallo representados gráficamente en la figura 5.14. El aumento de la temperatura ha obligado a disminuir los valores de tensiones mínima y máxima aplicadas, ya que los tiempos de fractura se ven reducidos significativamente.

La curva resultante en la representación de carga frente a tiempo, de los datos experimentales, tiene una tendencia similar a la obtenida para los ensayos PENT a 80 °C. La forma de distribución de los resultados se mantiene parecida a la esperada según los estudios encontrados en la bibliografía. A pesar de haber modificado en 10 °C una de las variables del ensayo PENT capaces de variar los valores de tiempo de fractura, el conjunto de éstos ha conservado su posición relativa. De modo que, en la figura 5.14 se pueden distinguir las tres regiones de fractura características del polietileno. La región de fractura dúctil está comprendida entre los valores de 3.8 a 4.6 MPa, la región de transición entre los 3 y 3.8 MPa y el mecanismo de fractura frágil por debajo de los 3 MPa.

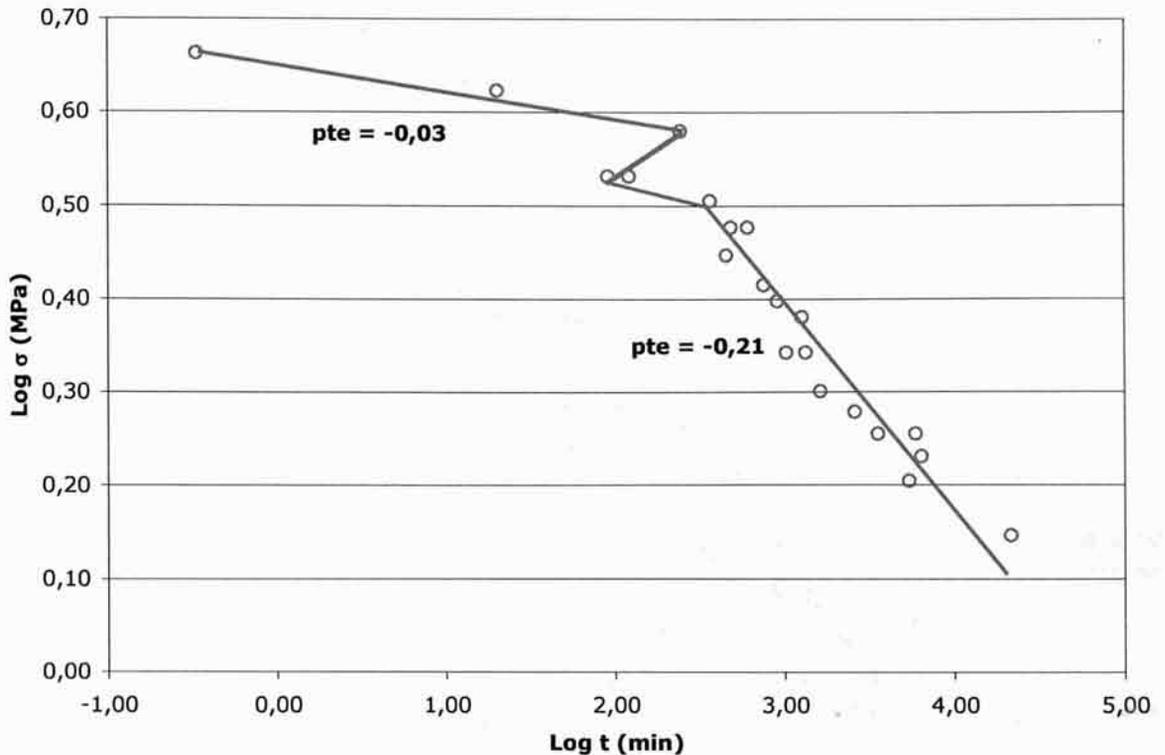


FIGURA 5.14. CARGA FRENTE A TIEMPO A 90 °C PARA EL MATERIAL PE 80A.

El aumento de la temperatura de trabajo hasta lo 90 °C, buscando acelerar el proceso de fractura, no ha modificado el mecanismo de ruptura frágil por crecimiento lento de grieta. Lo cual, hace que la relación entre la carga y el tiempo de fallo siga siendo la expresión de la ecuación [5.1] Así, realizando un ajuste de los datos y calculando la pendiente de cada una de las regiones de fractura se obtiene el valor de n para el PE 80a a 90 °C (tabla 5.6).

TABLA 5.6. VALORES DE n PARA EL MATERIAL PE 80A.

Región	Pendiente	n
Dúctil	-0.03	33
Frágil	-0.21	4.7

Ambos valores de n son ligeramente superiores a los esperados teóricamente para las regiones de fractura correspondientes. Pero a pesar del cambio de la temperatura de ensayo, la n procedente de cada una de las regiones se encuentra dentro de los valores normales. En la zona de fractura frágil el valor de n para el material PE 80a se encuentran comprendido entre 2 y 7 correspondiendo a los valores típicos de un copolímero.

Tomando los resultados experimentales obtenidos para este mismo material PE 80a a 80 °C y comparándolos con los resultantes a 90 °C podrá comprobarse el efecto que ha producido el aumento de la temperatura. La figura 5.15 muestra la representación de ambos resultados en un mismo gráfico.

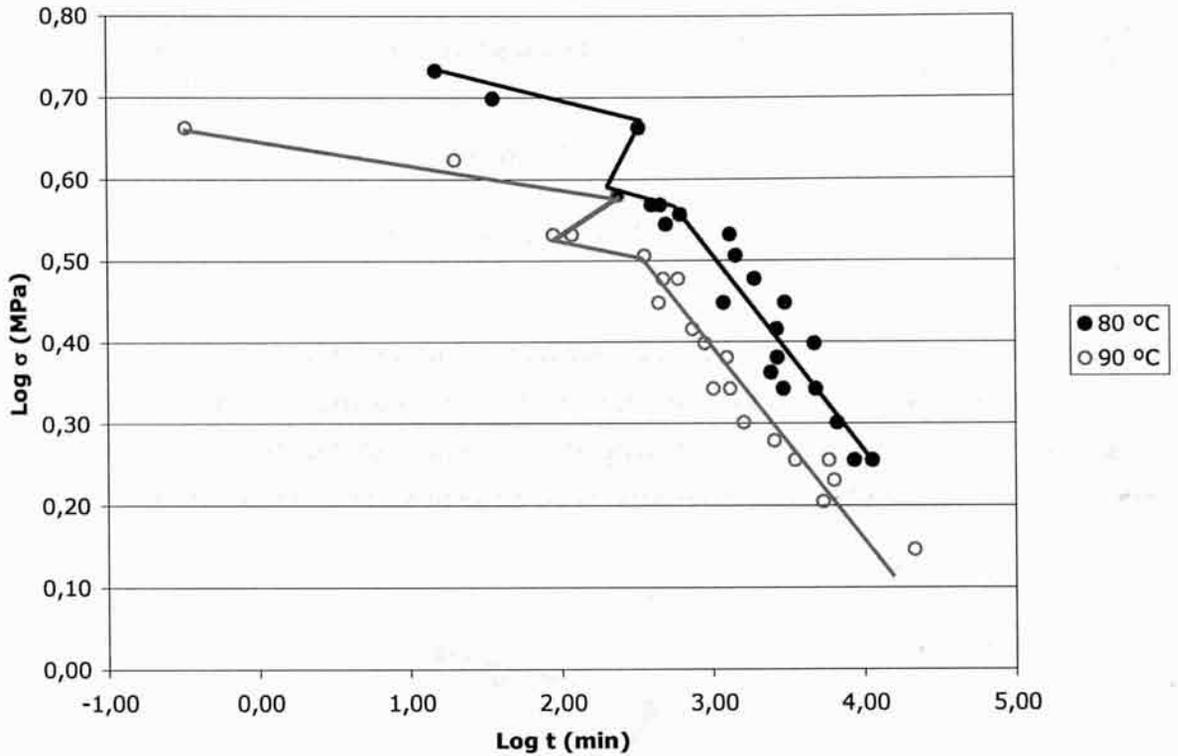


FIGURA 5.15. CARGA FRENTE A TIEMPO A 80 Y 90 °C PARA EL MATERIAL PE 80A.

El aumento de la temperatura de ensayo ha producido una significativa reducción en los tiempos de fractura del PE 80a. Cuando a un mismo material se le somete a un aumento de la temperatura su microestructura se ve modificada, de modo que, su resistencia al esfuerzo aplicado es menor.

En la figura 5.15 se puede observar que las curvas casi son completamente paralelas y su tendencia es idéntica. Esto es indicativo de que la aceleración del proceso no ha afectado al mecanismo de fractura. Luego, el proceso de fractura en la región frágil sigue produciéndose por crecimiento lento de grieta.

De la misma manera que los tiempos de ensayo se han reducido también han disminuido los esfuerzos de la región de transición. El paso de frágil a dúctil para una temperatura de 80 °C se produce entre los 4.2 y 3.6 MPa, mientras que para 90 °C es entre los 3.8 y 3 MPa.

Para comprobar en cuanto se han reducido los tiempos de fallo del material se calcula el factor de reducción del tiempo de fractura, que también se hace con la ecuación [5.2]. Los resultados de este cálculo se recogen en la tabla 5.7.

TABLA 5.7. FACTOR DE REDUCCIÓN PARA EL MATERIAL PE 80A.

Material PE 80a	Región de fractura	Ecuación de ajuste	Carga (MPa)	Tiempo de fractura (min)	Factor de reducción
80 °C	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.2356 \cdot \text{Log}(t) + 1.2128$	2.5	2818	3
90 °C	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.2073 \cdot \text{Log}(t) + 1.0088$	2.5	864	

Un aumento de 10 °C en la temperatura de ensayo produce una aceleración en un factor 3 de los tiempos de fractura por crecimiento lento de grieta. Este incremento en la velocidad de fallo es significativamente menor al obtenido para la región de fractura dúctil, aunque este no es el objeto del presente estudio.

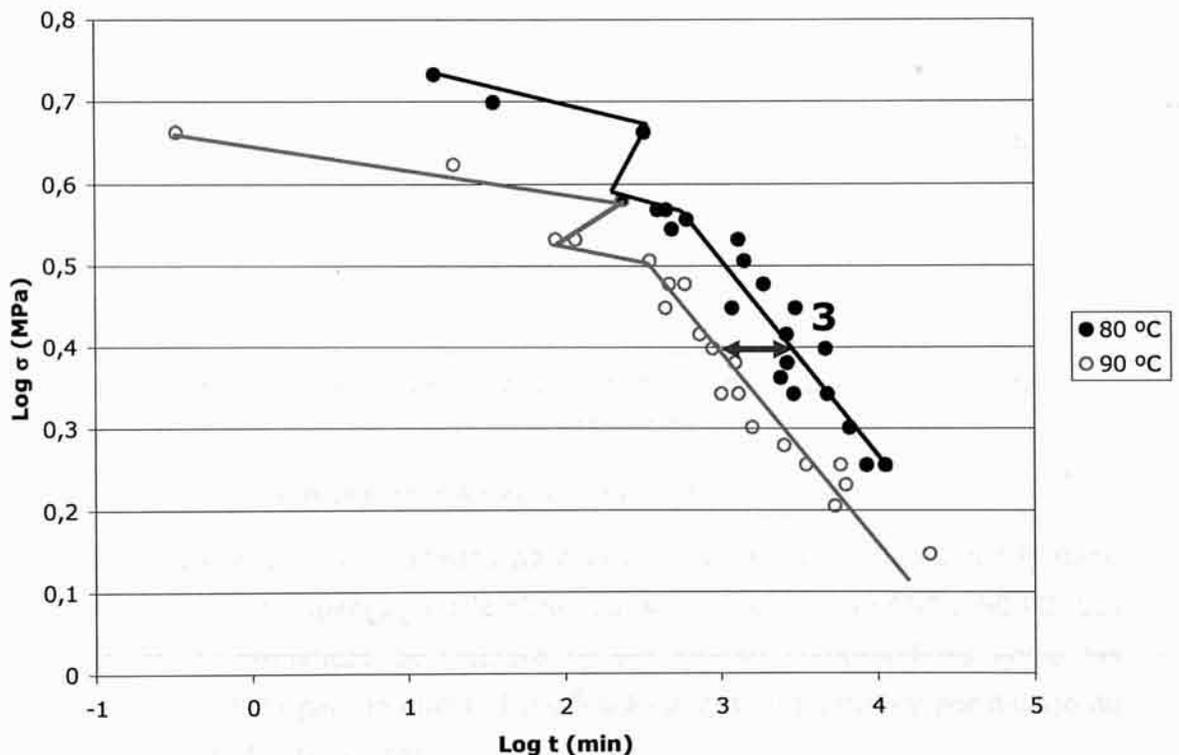


FIGURA 5.16. FACTORES DE REDUCCIÓN DEL TIEMPO DE FRACTURA PARA EL PE 80A.

Para un valor intermedio de carga aplicada el tiempo de ensayo se reduce 3 veces en la región frágil. Este factor puede considerarse como un valor medio, ya que las dos curvas son prácticamente paralelas (figura 5.16). La aceleración del

proceso de fractura para cargas bajas se mantiene por el mecanismo de crecimiento lento de grieta.

Los ensayos PENT a 90 °C también se realizaron para el material PE 100, en el equipo equitrol aplicando esfuerzos entre los valores 1.8 y 5 MPa. Los límites de carga inferior y superior son mayores a los aplicados en el caso del PE 80a. Cargas de más de 5 MPa producirían valores de fractura inferiores a los 13 minutos y menos de 1.8 MPa supondrían tiempos de ensayo excesivamente largos, con más de 500 horas. Los resultados para esta serie de ensayos se pueden estudiar en la representación de carga frente a tiempo de fractura de la figura 5.17.

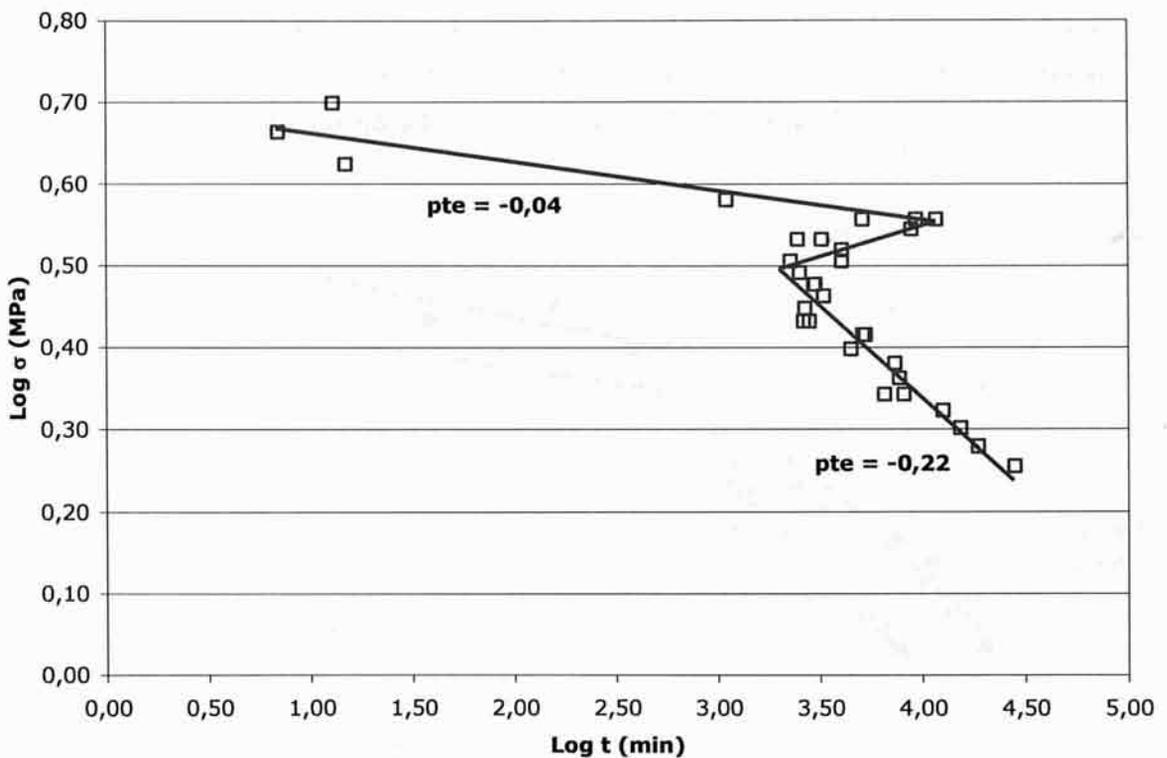


FIGURA 5.17. CARGA FRENTE A TIEMPO A 90 °C PARA EL MATERIAL PE 100.

La tendencia de los resultados para el material PE 100 (figura 5.17) tiene una forma similar a la esperada y a la obtenida para los ensayos PENT a 80 °C. Las tres regiones características de fractura se encuentran comprendidas entre los valores de 3.6 y 5 MPa para la dúctil, 3.2 y 3.6 MPa la de transición y por debajo de los 3.2 MPa para la fractura frágil.

De igual modo que en el material PE 80a, el mecanismo de fractura para el PE 100 se ha mantenido por crecimiento lento de grieta para valores bajos de carga. El incremento de la temperatura de ensayo en 10 °C no ha modificado significativamente el comportamiento del polietileno estudiado.

La relación entre la carga y el tiempo de fallo sigue siendo la expresión de la ecuación [5.1]. Luego, calculando la pendiente de cada una de las regiones de fractura se obtiene el valor de n para el PE 100 a 90 °C (tabla 5.8).

TABLA 5.8. VALORES DE n PARA EL MATERIAL PE 100.

Región	Pendiente	n
Dúctil	-0.04	25
Frágil	-0.22	4.5

Los valores de n para el material PE 100 se encuentran comprendidos entre el intervalo esperado.

La modificación de las condiciones de ensayo busca un incremento en la velocidad de fractura y para comparar los resultados obtenidos en ambos casos se representan los datos de carga y tiempo para 80 y 90 °C en la figura 5.18.

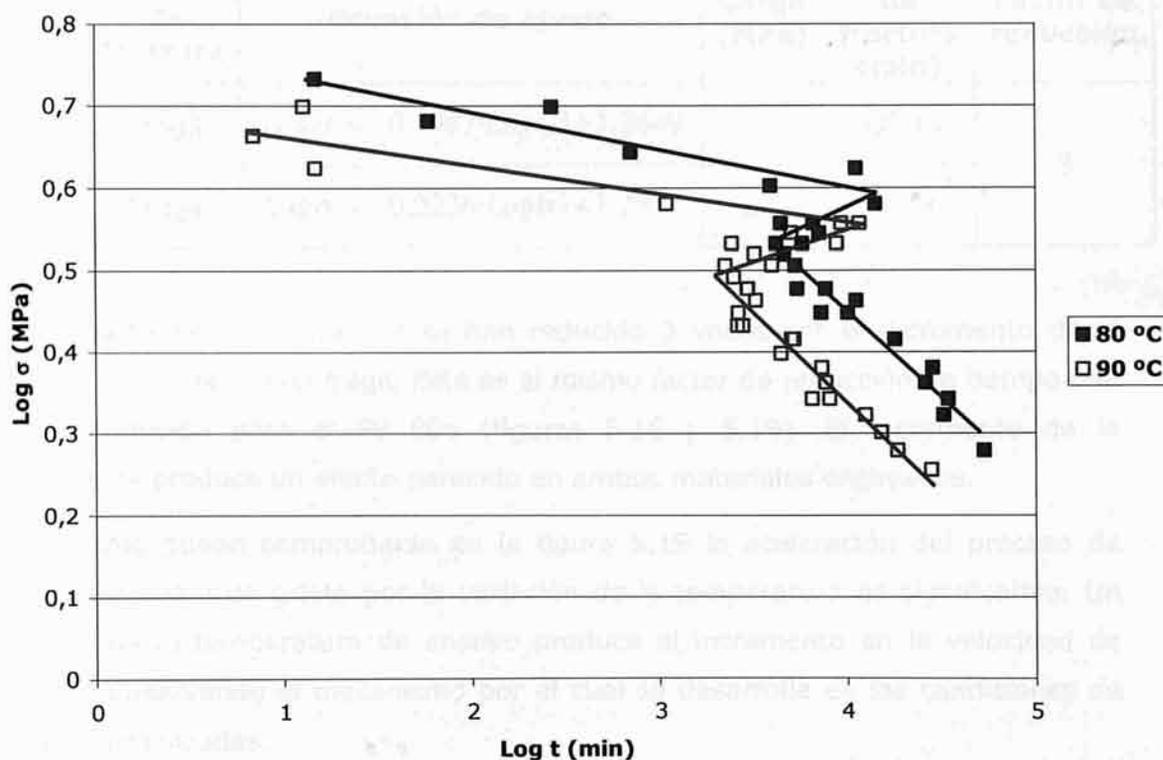


FIGURA 5.18. CARGA FRENTE A TIEMPO A 80 Y 90 °C PARA EL MATERIAL PE 100.

La figura 5.18 muestra que los resultados para una temperatura de ensayo de 90 °C se sitúan más a la izquierda, donde los tiempos son menores. De nuevo, un incremento de 10 °C en la temperatura produce una notable reducción de los tiempos de ensayo, manteniéndose la mecánica de fractura por crecimiento lento de grieta. A bajas cargas aplicadas la dispersión de los datos es parecida para

ambos valores de temperatura, lo que es indicativo de que el proceso de fractura se ha conservado.

El punto crítico a partir del cuál, la fractura es dúctil se sitúa en una posición menor para los ensayos a mayor temperatura. A 80 °C la región de transición se produce para unos valores de carga entre 3.6 y 4.2 MPa y para los ensayos a 90 °C entre los 3.2 y 3.6 MPa. Un mayor reblandecimiento del PE 100 provocado por el mayor calentamiento de la muestra hace que el material fluya antes y se comporte de manera dúctil para cargas inferiores.

El factor de reducción de los tiempos de ensayos puede calcularse tomando las ecuaciones de ajuste de los datos y despejando el valor tiempo para la misma carga en las dos regiones de fractura (tabla 5.9).

TABLA 5.9. FACTOR DE REDUCCIÓN PARA EL MATERIAL PE 100.

Material PE 100	Región de fractura	Ecuación de ajuste	Carga (MPa)	Tiempo de fractura (min)	Factor de reducción
80 °C	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.1997 \cdot \text{Log}(t) + 1.2449$	2.5	17015	3
90 °C	Frágil	$\text{Log}\sigma = -0.2236 \cdot \text{Log}(t) + 1.2372$	2.5	5549	

Los tiempos de fractura se han reducido 3 veces por el incremento de la temperatura en la región frágil. Este es el mismo factor de reducción de tiempo que se ha producido para el PE 80a (figuras 5.16 y 5.19). El incremento de la temperatura produce un efecto parecido en ambos materiales ensayados.

Como puede comprobarse en la figura 5.19 la aceleración del proceso de crecimiento lento de grieta por la variación de la temperatura es significativa. Un aumento de la temperatura de ensayo produce el incremento en la velocidad de fractura conservando el mecanismo por el cual se desarrolla en las condiciones de ensayo normalizadas.

Condiciones de ensayo	PE 80a	PE 100
80 °C y 2.5 MPa	2700 min	2800 min
90 °C y 2.0 MPa	900 min	2670 min

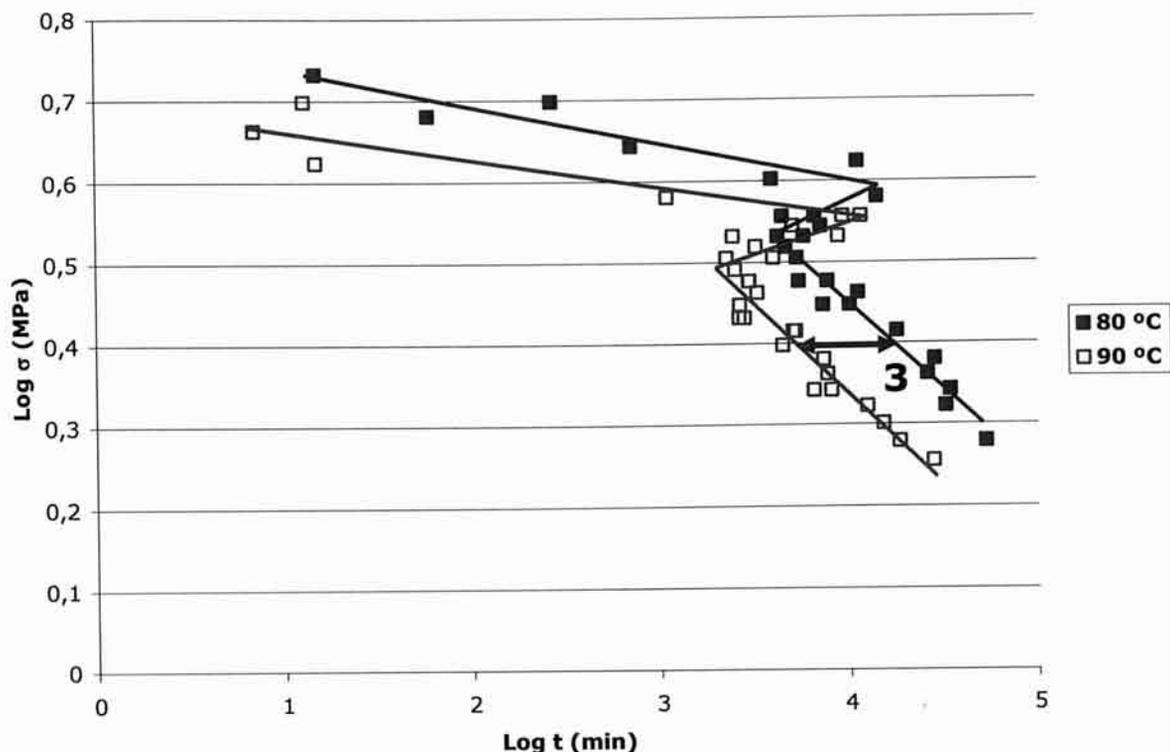


FIGURA 5.19. FACTORES DE REDUCCIÓN DEL TIEMPO DE FRACTURA PARA EL PE 100.

5.4- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y LA CARGA EN EL PROCESO SCG.

El tiempo de fractura de una probeta polimérica depende de la carga aplicada sobre la muestra, su geometría, la temperatura exterior y la profundidad de la entalla. Por consiguiente, la manera de lograr un incremento en la velocidad de fractura es aumentando la carga, la temperatura y la profundidad de la entalla o modificando la forma de la probeta (*ASTM F 1473, 2001* y *X. Lu y N. Brown, 1992*).

Los incrementos de carga aplicada a la muestra y de temperatura de ensayo producen una aceleración del proceso de fractura con respecto al obtenido con las condiciones establecidas por la norma ASTM F1473. Los polietilenos de alta densidad PE 80a y PE 100 han sido estudiados para diferentes valores de esfuerzo y dos temperaturas de ensayo, de manera que puede comprobarse cuánto han acelerado el ensayo PENT estos cambios de condiciones experimentales.

TABLA 5.10. TIEMPOS DE FRACTURA PARA LOS MATERIALES PE 80A Y PE 100.

Condiciones de ensayo	PE 80a	PE 100
80 °C y 2.4 MPa	2700 min.	28680 min.
90 °C y 3.0 MPa	480 min.	2970 min.

A la vista de los resultados obtenidos para ambos materiales en las condiciones detalladas en la tabla 5.10, se puede decir que el tiempo de fractura se ha reducido en un factor de 5.6 para el PE 80a y de 9.6 para el PE 100, teniendo en cuenta el efecto conjunto de la temperatura y de la carga.

Si este factor de reducción conseguido para las dos modificaciones de las condiciones de ensayo se representa gráficamente (figura 5.20 y 5.21), se puede ver que el ensayo PENT puede reducir su tiempo sensiblemente sin modificar el mecanismo de fractura de los materiales ensayados. Un aumento de 10 °C y 0.6 MPa supone una considerable reducción en los tiempos del ensayos PENT.

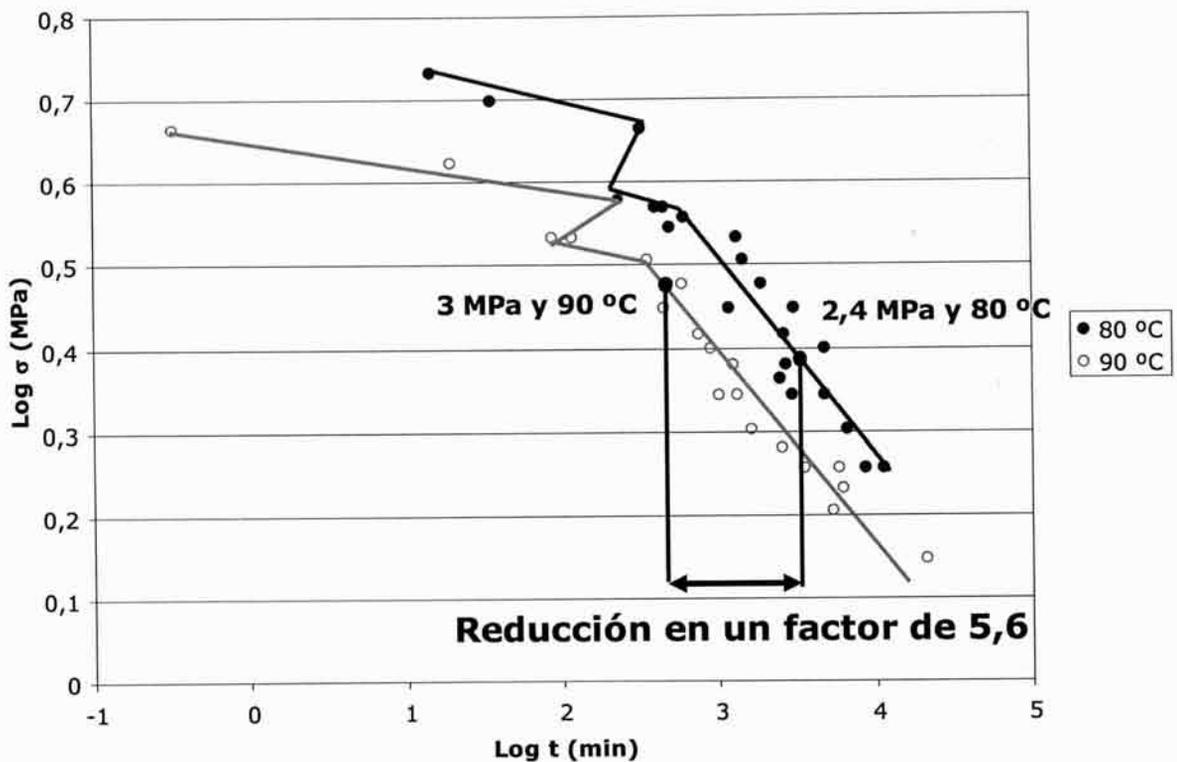


FIGURA 5.20. FACTOR DE REDUCCIÓN ABSOLUTO DEL TIEMPO DE FRACTURA PARA EL PE 80A.

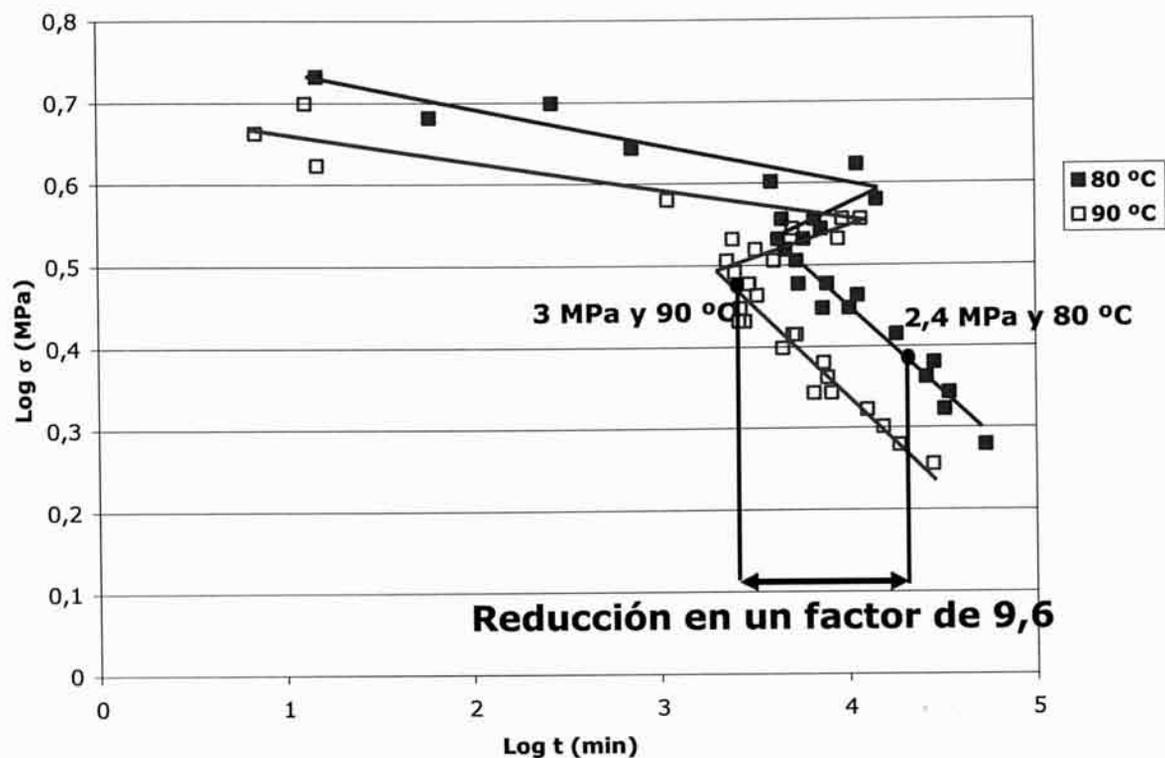


FIGURA 5.21. FACTOR DE REDUCCIÓN ABSOLUTO DEL TIEMPO DE FRACTURA PARA EL PE 100.



6- CONCLUSIONES.

Una vez finalizada la experimentación y realizado un minucioso análisis de los resultados obtenidos, las conclusiones que pueden extraerse del presente proyecto fin de carrera son las siguientes:

- A través del ensayo PENT se ha observado que en el HDPE existen dos mecanismos diferentes de fractura, que pueden identificarse a simple vista. Ya que, en el caso de una fractura dúctil el polietileno estira y el ligamento fluye a lo largo del proceso. Mientras que, una fractura frágil se produce con la formación de una fisura compuesta de unas fibrillas que al rompen dan lugar a una grieta, que crecerá provocando la fractura del material. Además, entre estos dos tipos de fractura existe una combinación de ambos que se denomina como región de fractura de transición.
- Representando en escala doble logarítmica los valores de esfuerzo frente a tiempo de fractura se observan diversas tendencias que se pueden asociar a diferentes mecanismos de fractura. Las representaciones de los materiales PE 80a, PE 80b y PE 100 muestran que todos poseen estas tres regiones de fractura diferenciadas. Además, dichos gráficos muestran como al aumentar la carga se reduce el tiempo de ensayo. Pasando de una fractura por crecimiento lento de grieta a una fractura dúctil según asciende el esfuerzo aplicado.
- La comparación de las curvas obtenidas para los dos grados de PE 80 muestra como ambos poseen una tendencia parecida. A pesar de ello, puede observarse claramente que en la región frágil el material PE 80b posee tiempos de rotura superiores a los del PE 80a. Mientras que, en la región dúctil sucede lo contrario y los tiempos son más favorables para el PE 80a. En general, un material de mayor peso molecular poseerá una mejor resistencia al proceso de crecimiento lento de grieta. Sin embargo, aunque el PE 80a posee una distribución y un peso molecular superiores a los del PE 80b, los resultados son favorables al segundo de ellos. Esto se debe a que es mayor el efecto de la densidad que el del peso molecular. Luego, el PE 80b presentará tiempos de fractura mayores al tener una densidad bastante menor a la del otro material.
- De la comparación entre los comportamientos de los dos polietilenos de alta densidad PE 80a y PE 100 se deduce que: En la región de fractura frágil los tiempos de fractura del PE 100 son notablemente superiores, debido fundamentalmente al elevado valor de peso molecular y polidispersión de este material que le proporcionan una mejor resistencia

al proceso de crecimiento lento de grieta. Mientras que, en la región dúctil los tiempos de ensayo se igualan y esto se debe a que, las densidades y los esfuerzos de fluencia (σ_{Yield}) de los dos polímeros son muy parecidos así, la resistencia a la fluencia será parecida en ambos.

- El aumento de la temperatura de ensayo produce una significativa reducción en los tiempos de fractura de los HDPE PE 80a y PE 100, un aumento de 10 °C produce una aceleración en un factor 3 para ambos. En general, la temperatura actúa como un elemento activante del proceso de SCG. Además, las representaciones gráficas de carga frente a tiempo de fallo muestran que las curvas a 80 y 90 °C casi son completamente paralelas y su tendencia es idéntica. Esto es indicativo de que la aceleración del proceso no ha afectado al mecanismo de fractura, luego el proceso de fractura en la región frágil sigue produciéndose por crecimiento lento de grieta.
- Los incrementos de carga aplicada a la muestra y de temperatura de ensayo producen una significativa aceleración del proceso de fractura por crecimiento lento de grieta, con respecto al obtenido con las condiciones establecidas por la norma ASTM F1473 (2 MPa y 80 °C). A la vista de los resultados obtenidos para los materiales PE 80a y PE 100 en las condiciones de 90 °C y 3 MPa, se puede decir que el tiempo de fractura se ha reducido en un factor de 5.6 y de 9.6, respectivamente.



7- TRABAJOS FUTUROS.

Con la finalidad de continuar avanzando en el estudio del ensayo PENT y la resistencia a la fractura por crecimiento lento de grieta de los materiales poliméricos, sería interesante profundizar, en futuros trabajos, en la investigación de una serie de aspectos relacionados con el presente proyecto y citados a continuación:

- Realización de los ensayos PENT a otras temperaturas no estudiadas. Se puede aumentar la temperatura hasta los 100 °C y disminuir hasta los 70 °C para comprobar la influencia en los tiempos de ensayo.
- Desarrollo de las curvas de COD para temperaturas diferentes a los 80 °C, establecidos por la norma ASTM F1473. Se puede observar microscópicamente el cambio morfológico que sufren las probetas ensayadas a través del uso de la cámara de COD.
- Estudio de la influencia de la profundidad de la entalla. Se puede incrementar la profundidad de la entalla introducida en cada una de las probetas ensayadas, que según la norma es de 3.5 mm. De igual modo, se pueden probar entallas de valores inferiores.

B- BIBLIOGRAFIA.



8- BIBLIOGRAFÍA.

- Javier Areizaga, M^a Milagros Cortázar, José M^a Elorza y Juan J. Iruin. *Polímeros*. Editorial Síntesis. Año 2002.
- Andrew J. Peacock. *Handbook of polyethylene. Structures, properties and applications*. Editorial Marcel Dekker. Año 2000.
- Irvin I. Rubin. *Materiales plásticos, propiedades y aplicaciones*. Editorial Limusa, S.A. Año 1999.
- Raimond B. Seymour y Charles E. Carraher Jr. *Introducción a la química de los polímeros*. Editorial reverté, S.A. Año 2002.
- James F. Shackelford y traducido por Alfredo Güemes. *Introducción a la ciencia de los materiales para ingenieros*. Prentice Hall. Año 1998.
- Enrique Otero Huerta. *Corrosión y degradación de materiales*. Editorial síntesis. Año 1998.
- William F. Smith. *Fundamentos de la ciencia e ingería de materiales*. Mc Graw Hill. Año 2001.
- Sedigas. *Especificaciones técnicas de sedigas para la manipulación y soldadura de tuberías de PE para distribución de gas. Parte 1: Generalidades sobre conducciones con tuberías de polietileno*. Año 2004.
- ASTM F 1473. *Standard test method for notch tensile test to measure the resistance to slow crack growth of polyethylene pipes and resins*. 2001.
- Norman Brown, Xici Lu, Yan-Ling Huang y Ruzheng Qian. *Show crack growth in polyethylene – A review*. Makromol, 1991. Vol. 41, 55-67.
- Xici Lu y Norman Brown. *A test for slow crack growth failure in polyethylene under a constant load*. Polymer testing, 1992. Vol. 11, 309-319.
- Norman Brown, J. Donofrio y X. Lu. *The transition between ductile and slow crack growth failure in polyethylene*. Departamento de ciencias materiales e ingeniería de la Universidad de Pensilvania. Polymer, 1987. Vol. 28, 1326-1330.
- Norman Brown y Xici Lu. *The transition from ductile to slow crack growth failure in a copolymer of polyethylene*. Journal of materials science, 1990. Vol. 25, 411-416.

- E. Nezbedova, J. Kucera, A. Zahradnickova. *Relation of slow crack growth failure time to structure of HDPE*. *Mechanics of Time-dependent Materials*, 2001. Vol. 5, 67-78.
- Y-L Huang, N. Brown. *The effect of molecular weight on slow crack growth in linear polyethylene homopolymers*. *Journal of Materials Science*, 1988. Vol. 23, 36-48.
- Z. Zhou, X. Lu, N. Brown. *The effect of blending high-density and linear low-density polyethylenes on slow crack growth*. *Polymer*, 1993. Vol. 34, 2520-2523.
- Lu, X.; McGhie, A.; Brown, N. *The dependence of slow crack growth in a polyethylene copolymer on test temperature and morphology*. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 1992. Vol. 30, 1207-1214.
- Brown, N. Lu, X, Huang, Y-L. *Slow crack growth in polyethylene – A review*. *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 1991. Vol. 41, 55-67.
- F. L. Scholten, H. J. M. Rijpkema. *Proceedings of Plastics Pipes VIII*. The Plastic and Rubber Institute, London, 1992.

Páginas Web:

[1] <http://mx.encarta.msn.com/>

[2] <http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/polietileno.htm>

[3] <http://www.textoscientificos.com/polimeros>

[4] http://www.latep.urjc.es/acceso_normal.php?url=paginas/index.php

