

Fusión–recristalización en la zona de doble fluencia. Efecto de la rapidez de deformación

Angel Manzur

Departamento de Física. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
Apartado Postal 55-534, 09340 México, D. F. e-mail: amg@xanum.uam.mx

1. Resumen

El fenómeno de doble fluencia fue estudiado en muestras de polietileno lineal de baja densidad deformadas uniaxialmente. Las muestras extruidas bajo condiciones diferentes, fueron deformadas a 1, 10 y 50 mm/min. El grado de cristalinidad en estado tenso se calculó usando dispersión de rayos X. Este parámetro, como función de la elongación, presentó un incremento antes del primer punto de fluencia y un decremento después de este punto; luego, en deformaciones mayores alrededor del segundo punto de fluencia, otro decremento y un incremento abrupto. El comportamiento fue más notorio en las velocidades baja e intermedia. Estos resultados alrededor del segundo punto de fluencia son interpretados como la fusión parcial de cristales seguida de recristalización

2. Introducción

El punto de fluencia o de cedencia en polímeros se asocia con el máximo local que presentan las curvas esfuerzo-deformación (σ - ϵ). En esta zona es donde se produce la deformación permanente del material. La fluencia se asocia con un cambio en la morfología cristalina donde una estructura esferulítica se transforma en una fibrilar [1]. Para polímeros semicristalinos bajo deformación uniaxial, y bajo ciertas condiciones experimentales, se ha demostrado la existencia de dos puntos de fluencia (dos máximos en la curva σ - ϵ) [2-3]. El primero es dominante bajo condiciones extremas de baja temperatura, alta rapidez de deformación o alta cristalinidad; el segundo es dominante en las condiciones extremas opuestas. La explicación no ha sido única porque en esta zona de doble fluencia se presentan varios mecanismos.

Recientemente se reportó variaciones en la cristalinidad y en el tamaño medio de cristales de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), en función de la deformación uniaxial para una rapidez de deformación fija; con lo cual se demostró que una fusión parcial de cristales seguida de una recristalización ocurre durante la deformación en la zona de doble fluencia [4].

En este trabajo se presenta el efecto que tiene la rapidez de deformación en el proceso de fusión-recristalización. Se determinó el cambio de la cristalinidad en función de la deformación

uniaxial de muestras extruidas de LLDPE utilizando la técnica de rayos X a ángulo grande. Se obtiene la relación que guarda el proceso de fusión-recristalización con las curvas σ - ϵ .

3. Experimento

El polímero LLDPE producido por Dow Chemical (Dowlex 2101) tiene índice de fluidez de 1.6 dg/min y densidad de 0.924 g/cm³. Se obtuvieron cintas de 1.1 mm de espesor extruidas a 150 °C o 180 °C y a 40 o 70 rpm. De las cintas se cortaron las muestras (referidas como 150/40, 150/70 y 180/70) con la forma estándar para las pruebas de tensión con un ancho central de 7.5 mm.

La deformación uniaxial fue realizada a 25 °C en una máquina Instron (modelo 4502). La distancia pinza-pinza se fijó en 27.0 mm. Varios experimentos se hicieron con el fin de establecer las adecuadas rapidezces de deformación con las cuales los dos puntos de fluencia estén bien definidos y que un máximo sea dominante o que ambos máximos tengan valores comparables en el esfuerzo. Cada espécimen fue deformado con una rapidez fija de 1, 10 o 50 mm/min hasta elongaciones predeterminadas en el intervalo donde la doble fluencia ocurre. Las muestras 150/40 fueron deformadas a 1 mm/min, las 150/70 a 10 mm/min y las 180/70 a 50 mm/min.

Los espectros de difracción de rayos X (WAXS) se obtuvieron con un goniómetro horizontal (Philips, modelo PW 1380/60) acoplado con un contador de centelleo, analizador de altura de pulso y un monocromador en el haz dispersado. La radiación Cu K α fue generada a 30 kV y 20 mA. La posición angular (2θ) fue barrida a 1 °/min en el intervalo de 5 a 35°. Las mediciones WAXS se registraron en la dirección ecuatorial, i.e. con el eje elongacional perpendicular al plano definido por el haz incidente y la dirección de barrido. El experimento con WAXS empezó 10 minutos después de terminar la deformación. Después de restar la dispersión de fondo y suavizar cada espectro, se hizo la deconvolución con funciones lorentzianas para separar las contribuciones amorfa y cristalina en el intervalo de 15.0 a 27.5°.

4. Resultados y discusión

4.1 Esfuerzo-deformación. Cada curva σ - ϵ tiene una forma diferente para cada rapidez de deformación. Un máximo agudo de fluencia aparece con la mayor rapidez de deformación. Después, en deformaciones mayores, aparece un hombro que evoluciona a un segundo máximo al disminuir la velocidad a 10 mm/min; los valores de los esfuerzos de ambos máximos son

comparables, en esta velocidad. En la velocidad más pequeña el segundo máximo se hace dominante y más ancho. Cuanto más grande es la rapidez de deformación más pequeño es el intervalo de elongaciones para la región de la doble fluencia. Estos efectos se han explicado usando la relajación del esfuerzo. Cuando la deformación se efectúa rápidamente, el efecto de la relajación es pequeño; pero cuando es lenta, el valor del esfuerzo es menor porque la relajación tiene tiempo suficiente para reducir el esfuerzo. También se detectó acuellamiento alrededor del segundo máximo.

Otros dos factores importantes que pueden afectar la forma de las curvas son los efectos combinados de la cristalinidad inicial y la rapidez de deformación. Debido a las diferentes condiciones de procesado, la cristalinidad inicial de las muestras 150/40, 150/70 y 180/70 fue de 52.6, 54.5 y 45.3 %, respectivamente. Debido a que la cristalinidad de las muestras procesadas a 150 °C es casi igual, y a que la muestra procesada a la mayor temperatura tiene la cristalinidad menor, se esperaba que la muestra 180/70 presentara esfuerzo menor, opuesto a lo observado. Por tanto, de estos dos factores, la rapidez de deformación tiene el efecto mayor porque las tres muestras cubren un intervalo pequeño de cristalinidad inicial.

4.2 Cristalinidad. Para correlacionar los cambios de las propiedades mecánicas con los cambios del grado de cristalinidad, ésta fue examinada como función de la elongación. Los espectros WAXS presentan los picos característicos de la estructura cristalina ortorrómbica típica de polietileno. En general, como consecuencia del nivel de deformación, la forma y tamaño de los picos cambian. Alrededor del segundo punto de fluencia de la curva σ - ϵ , un pequeño pico adicional se registra debido a la fase monoclinica. Esta fase es asociada a la transformación martensítica de la fase ortorrómbica a la monoclinica. La contribución de esta fase monoclinica a la cristalinidad total es pequeña comparada con la contribución ortorrómbica, en estas velocidades de deformación.

La variación de la cristalinidad asociada a la fase ortorrómbica, para las tres muestras deformadas con las tres velocidades, fue determinada como función de la elongación. Los valores varían considerablemente en diferentes niveles de deformación y muestran una curva que puede subdividirse en tres zonas de la elongación. Al comparar con la curva (σ - ϵ), estas zonas son: zona de primera fluencia, zona del valle y zona de la segunda fluencia. Los cambios en la cristalinidad se correlacionan con las propiedades mecánicas principalmente en la zona de segunda fluencia.

En la primera zona, la cristalinidad aumenta antes del primer punto de fluencia debido al proceso de cristalinidad inducida por deformación porque en deformaciones pequeñas los cristales actúan como inclusiones duras y la deformación se produce en la fracción amorfa. Al continuar la deformación, la cristalinidad decrece y luego permanece constante.

En la zona del valle, la cristalinidad muestra un decremento significativo que puede ser asociado a la fragmentación de lamelas cristalinas iniciando la transformación parcial del material en una estructura fibrilar. Esta fragmentación lamelar a su vez puede causar descristalización.

En la segunda zona de fluencia, la cristalinidad tiene otro decremento significativo seguido por un importante incremento y luego un decremento final. El primer decremento está asociado a la fusión parcial de los cristales más pequeños o menos perfectos. El incremento sólo puede estar asociado a un proceso de recrystalización. El decremento final puede estar asociado con el acuellamiento, donde puede ocurrir aumento de temperatura. El proceso de fusión-recrystalización en esta zona es más pronunciado en las velocidades de deformación baja e intermedia.

La aparición del segundo punto de fluencia en la curva σ - ϵ está estrechamente relacionado al incremento de la cristalinidad en la segunda zona de fluencia. El esfuerzo a la fluencia para polietileno lineal aumenta con el grado de cristalinidad [5]. Por tanto, el incremento de la cristalinidad en la zona de segunda fluencia debe ser la causa de la formación del segundo máximo de fluencia.

5. Conclusiones

El comportamiento mecánico del fenómeno de doble fluencia se correlaciona con las variaciones en el grado de cristalinidad.

Esta evidencia experimental indica que el proceso de fusión parcial seguida de recrystalización está presente en el fenómeno de doble fluencia.

6. Referencias

1. Ward, I. M. Mechanical Properties of Solid Polymers, 2nd ed.; Wiley: New York, 1990.
2. Popli, R.; Mandelkern, L. J Polym Sci, Pt B, Polym Phys 1987, 25, 441.
3. Seguela, R.; Rietsch, F. J Mater Sci Lett 1990, 9, 46.
4. Manzur, A.; Rivas, J. I. J Appl Polym Sci 2007, 104, 3103.
5. Kennedy, M. A.; Peacock, A. J.; Mandelkern, L. Macromolecules 1994, 27, 5297.