



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería -Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención  
en Ingeniería Mecánica



**Estudio de la vida útil de plásticos sometidos a cargas  
mecánicas usando el método de isoesfuerzo escalonado**

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con  
mención en Ingeniería Mecánica

LARITZA GISELLE MEDI GUÍÑEZ  
CONCEPCIÓN-CHILE  
2018

Profesor Guía: Paulo Flores Vega  
Dpto. de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

## Agradecimientos

En primer lugar agradecer al Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad del Bío Bío por apoyar el desarrollo de este postgrado, a los funcionarios y académicos que lo conforman, en particular a Don Juan Carlos Figueroa Barra, Don Reinaldo Sánchez Arriagada y Cesar Garrido Garrido. Por otra parte, al Centro de Biomateriales y Nanotecnología UBB, al Centro de Investigación de Polímeros Avanzados (CIPA) y a la Unidad de Desarrollo Tecnológico UdeC (UDT) por la facilitación de probetas y equipos utilizados en esta tesis, además del apoyo técnico.

A Paulo Flores Vega, mi profesor guía por compartir sus conocimientos y visión. Finalmente, a todos los profesores y funcionarios pertenecientes al Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Concepción por sus enseñanzas y buena disposición, en especial a Clara Muñoz Sandoval.



## Sumario

La presente tesis de magíster tiene como objetivo aplicar un método de proyección de datos de creep para evaluar la vida útil de un material polimérico, en particular polietileno de alta densidad (HDPE) en estado virgen y reciclado. El marco teórico se desarrolla en torno a los enfoques con los que se puede desarrollar el objetivo, estos son: principio de superposición tiempo-temperatura, principio de superposición tiempo-esfuerzo, método isotérmico escalonado y, por último, método isoesfuerzo escalonado. Todos estos enfoques permiten proyectar datos de ensayos de creep realizados en periodos cortos de tiempo, en curvas maestras que describen el comportamiento de materiales viscoelásticos a largo plazo. De este estudio se selecciona el método de isoesfuerzo escalonado para ser aplicado a los materiales indicados. Este método se basa en la realización de ensayos de creep con niveles o pasos de esfuerzo variables. A los datos obtenidos de dichos ensayos se le aplican 4 ajustes que permiten generar una curva maestra a un esfuerzo de referencia de interés.

Para la aplicación del método seleccionado se utilizan probetas planas de la norma ASTM D638 tipo 1 para ensayos de tracción en polímeros, fabricadas por inyección. El diseño del ensayo se realiza en base a la literatura. El ensayo se realiza con cuatro pasos variables de esfuerzos comenzando desde el esfuerzo de referencia, 18,5 MPa, el tiempo de permanencia de cada paso es de 5 horas. Luego de realizar los ensayos para los dos materiales, se aplican los cuatro ajustes requeridos para la obtención de la curva maestra que describe el comportamiento del creep a largo plazo. Los resultados obtenidos muestran que el material reciclado presenta una vida útil aproximadamente 54% mayor que el material virgen. La implementación y el análisis, de los factores influyentes en la aplicación del método, se realiza considerando todos los aspectos relevantes y evaluando mejoras para próximos trabajos.

# Tabla de contenidos

Agradecimientos .....	ii
Sumario .....	iii
Índice de figuras.....	vi
Índice de tablas .....	vi
Capítulo 1 Introducción .....	1
1.1 Características mecánicas relevantes para el estudio .....	3
1.2 Objetivos.....	6
Objetivos General .....	6
Objetivos específicos .....	6
Capítulo 2 Estado del arte .....	7
2.1 Principio de superposición tiempo-temperatura .....	7
2.2 Principio de superposición tiempo-esfuerzo.....	8
2.3 Método isotérmico escalonado SIM .....	10
2.4 Método isoefuerzo escalonado SSM.....	12
2.5 Conclusiones del capítulo .....	18
Capítulo 3 Materiales y métodos .....	20
3.1 Materiales y probetas.....	20
3.2 Ensayos preliminares de tracción .....	25
3.3 Diseño del ensayo para SSM .....	26
3.4 Resultados.....	27
3.5 Conclusiones del capítulo .....	30
Capítulo 4 Obtención de curva maestra .....	31
4.1 Aplicación de ajustes .....	31
4.2 Análisis de resultados .....	36

Capítulo 5 Conclusiones y perspectivas a futuro ..... 37

Bibliografía ..... 39



## Índice de figuras

Figura 1.1 Esquema de selección de polímeros [3].....	2
Figura 1.2 Creep de un sólido viscoelástico bajo un esfuerzo constante [5] .....	4
Figura 1.3 Esquema de experimento de creep con dos pasos de esfuerzo [5] .....	5
Figura 2.1 Procedimiento de SIM: (a) Corrección de los datos medidos para la expansión termal (b) Determinación del tiempo virtual de inicio $t'$ (c) Rescalado (d) Desplazamiento de la curva de acuerdo a TTSP [28]. .....	11
Figura 2.2 Esquema de ensayo requerido para SSM [10] .....	12
Figura 2.3 Típica curva experimental de SSM [9] .....	13
Figura 2.4 Ajustes para SSM [31] .....	14
Figura 3.1 Dimensiones mínimas de las probetas utilizadas para ensayos [mm] .....	20
Figura 3.2 Resultados del análisis de calorimetría diferencial de barrido a) HDPE virgen y b) HDPE reciclado .....	22
Figura 3.3 Resultados del ensayo de creep con esfuerzo variable para SSM a) para HDPE virgen y b) para HDPE reciclado.....	28
Figura 3.4 Resumen de datos brutos de los ensayo de creep para SSM HDPE virgen (azul) y HDPE reciclado (magenta). .....	29
Figura 4.1 Gráficos de creep después de la aplicación del desplazamiento vertical a) HDPE virgen b) HDPE reciclado .....	32
Figura 4.2 Gráficos de creep después de la aplicación del reescalamiento a) HDPE virgen b) HDPE reciclado .....	33
Figura 4.3 Curvas maestras obtenidas de la aplicación de SSM a) HDPE virgen b) HDPE reciclado .....	35

## Índice de tablas

Tabla 2.1 Tabla de comparación .....	19
Tabla 3.1 Parámetros sugeridos para el proceso de fabricación por inyección.....	21
Tabla 3.2 Valores de dureza Shore A para HDPE Virgen .....	23
Tabla 3.3 Valores de dureza Shore A para HDPE reciclado.....	23
Tabla 3.4 Resultados de análisis de índice de fluidez .....	24

Tabla 3.5 Características de tuberías [35] ..... 24

Tabla 3.6 Esfuerzos últimos para HDPE virgen ..... 25

Tabla 3.7 Esfuerzos últimos para HDPE reciclado ..... 25

Tabla 3.8 Resumen de ensayo de creep con esfuerzo variable para SSM ..... 26

Tabla 4.1 Factores de desplazamiento para diferentes ciclos de esfuerzos ..... 34

Tabla 4.2 Resumen de valores de vida útil obtenidos de la aplicación de SSM ..... 36



# Capítulo 1

## Introducción

El consumo de plástico a nivel nacional ha aumentado en promedio un 7% anual en los últimos 6 años, esto genera alrededor de 432 mil toneladas de desechos. Uno de los plásticos con mayor utilización es el polietileno de alta densidad (HDPE), su aplicación a escala industrial se ha incrementado en los últimos 60 años [1]. Los desechos de este tipo de plástico corresponden al 12,6% del total, siendo el segundo mayor porcentaje después del PET (19,7%) [2].

Las aplicaciones del HDPE son fabricadas para uso diario duradero y no duradero. Anualmente la mayoría se utiliza para artículos desechables o productos de una vida de utilización relativamente corta, no considerando que la vida útil es mucho mayor. Debido a esto la mayoría termina en los vertederos. Aunque este material puede ser reciclado, regenerado o incinerado, no se descomponen bajo las condiciones naturales, es por ello que causa un considerable impacto al medio ambiente. Los fabricantes de plásticos han comenzado a reciclar sus residuos en un intento de abordar este problema y han observado que el plástico post consumo puede ofrecer una oportunidad para reducir el material desechado, ahorrar energía y materiales para las futuras generaciones. Sin embargo, los factores económicos y técnicos deben ser considerados para evaluar la viabilidad del reciclaje de plásticos.

El HDPE se utiliza ampliamente en la producción de cañerías de agua. El estándar más alto para este tipo de cañerías es el PE100. La norma PE100 es específica para cañerías de presión que deben soportar esfuerzos de 10 MPa a temperatura ambiente para 50 años [1]. Uno de los fabricantes a nivel nacional es la Procesadora de Plástico Puelche, ubicada en Ruta 5 Sur km 1030, Puerto Montt. Esta empresa también tiene a disposición cañerías PE80 y plástico reciclado proveniente de estos dos tipos de normas.

Considerando lo anterior, se hace necesario la predicción de vida útil en los polímeros, en particular el HDPE. Una forma de estudiar esto es utilizar la caracterización de creep, sin embargo actualmente sólo existe aproximadamente 1,5 % de los plásticos caracterizados de esta manera [3].

Por otra parte, es importante tener en consideración que los plásticos no se seleccionan de forma convencional. Se debe tener en consideración en una primera etapa los requerimientos térmicos, luego los químicos y en tercer lugar las características mecánicas necesarias para la aplicación

seleccionada, lo que se esquematiza en la figura 1.1 [3]. Lo anterior se debe al comportamiento viscoelástico que presentan estos materiales y, probablemente es la causa de lo descrito en la figura 1.1.

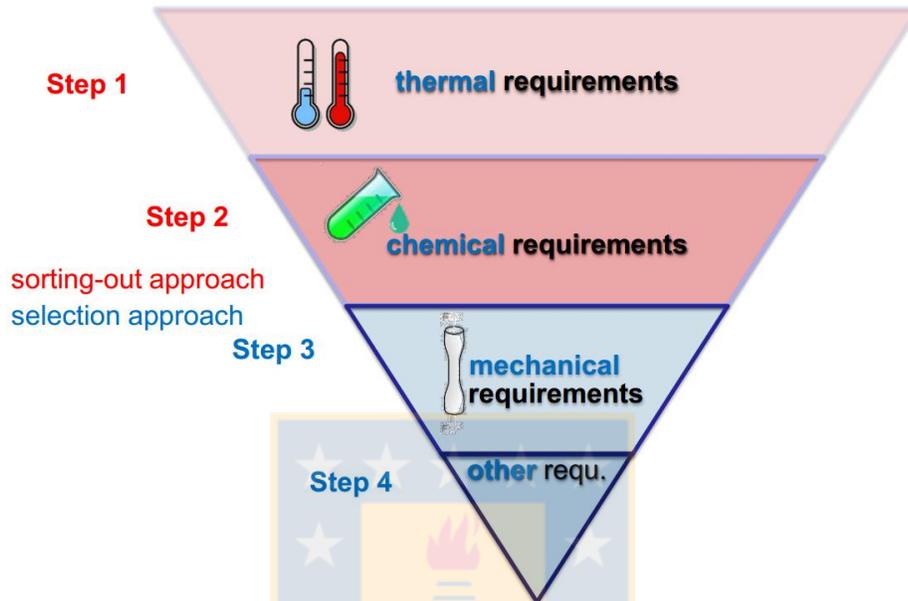


Figura 1.1 Esquema de selección de polímeros [3]

La predicción de la vida útil de un polímero es compleja pues el comportamiento de este tipo de materiales depende del tiempo, la temperatura, el medio y el esfuerzo al cual se encuentran expuestos. Además, las condiciones de servicio suelen ser variables, para aplicaciones complejas es imposible replicar las condiciones de servicio en pruebas aceleradas. Por otro lado, los mecanismos de fallas no siempre son progresivos.

Dentro de los ensayos realizados para el estudio de la vida útil de este tipo de materiales se encuentran los ensayos de envejecimiento acelerado basados en el principio de superposición tiempo temperatura o en la relación de Arrhenius [4]. Lo que pretenden estos enfoques es realizar un ensayo en un corto periodo de tiempo y proyectar los datos obtenidos en el tiempo para evaluar la vida útil del material bajo las condiciones indicadas. En la misma línea en la actualidad han se utilizan métodos derivados o equivalentes a éstos los cuales son tratados en el capítulo 2.

## 1.1 Características mecánicas relevantes para el estudio

En el siguiente subcapítulo se indican algunos conceptos relevantes para el entendimiento del presente estudio.

### Viscoelasticidad

Los polímeros presentan un comportamiento viscoelástico, o sea que bajo una carga constante ocurrirá creep, mientras que a una deformación constante ocurrirá el fenómeno de relajación de esfuerzos. El primer comportamiento es el que se estudia en este caso. Para entender las propiedades viscoelásticas de forma sencilla, primero se considera un sólido perfectamente elástico. En este caso el trabajo es almacenado como energía de deformación y la energía se libera por completo cuando el cuerpo recupera su forma original. Por otra parte, cuando un líquido viscoso fluye, el trabajo realizado por el esfuerzo cortante es disipado en forma de calor. Cuando los esfuerzos que causan el flujo se eliminan el flujo cesa y el líquido no tiende a retornar a su estado original. Las propiedades viscoelásticas se encuentran en algún lugar entre estos dos extremos.

Un sólido isotrópico perfectamente elástico responde a la ecuación 1.1

$$\sigma = G\theta \quad (1.1)$$

donde  $\sigma$  es el esfuerzo de corte y  $\theta$  es el ángulo de corte, mientras que un líquido Newtoniano perfecto obedece a la ecuación 1.2.

$$\sigma = \eta \frac{d\theta}{dt} \quad (1.2)$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad del líquido. La suposición más simple de hacer sobre el comportamiento de un sólido viscoelástico es que el esfuerzo de corte tiene una dependencia lineal tanto con  $\theta$  y  $\frac{d\theta}{dt}$ , es decir,

$$\sigma = G\theta + \eta \frac{d\theta}{dt} \quad (1.3)$$

Este es el modelo más simple para viscoelasticidad [5].

## Creep

La figura 1.2 muestra el efecto de aplicar un esfuerzo  $\sigma$  producido por una carga de tracción, a un material viscoelástico. La deformación resultante de esto  $\varepsilon(t)$  puede ser dividida en 3 partes:

- i.  $\varepsilon_1$ , respuesta instantánea, similar a la de un sólido elástico
- ii.  $\varepsilon_2(t)$ , que tiende a un valor constante cuando  $t$  tiende a  $\infty$
- iii.  $\varepsilon_3(t)$ , que es lineal en el tiempo

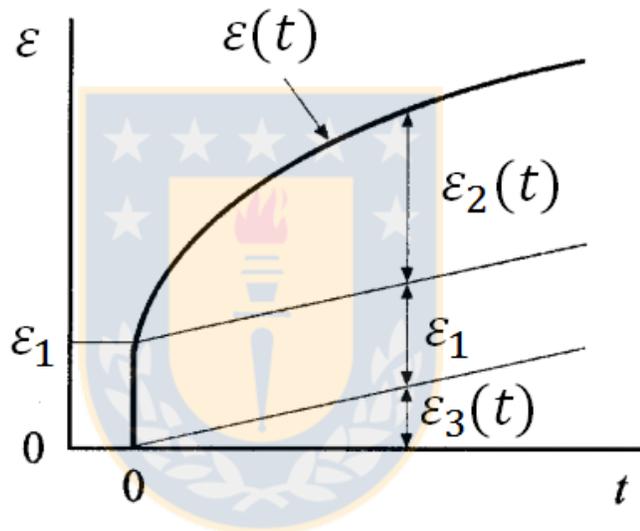


Figura 1.2 Creep de un sólido viscoelástico bajo un esfuerzo constante [5]

Asumiendo linealidad, cada parte de la deformación es proporcional al esfuerzo aplicado, la compliance o capacitancia  $J(t)$  puede ser definida como se muestra en la ecuación 1.4 [5].

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = \frac{\varepsilon_1}{\sigma} + \frac{\varepsilon_2(t)}{\sigma} + \frac{\varepsilon_3(t)}{\sigma} = J_1 + J_2(t) + J_3(t) \quad (1.4)$$

## El principio de superposición de Boltzmann

Boltzmann extiende la idea de linealidad en el comportamiento viscoelástico para tomar en cuenta la dependencia del tiempo. Él asumió que, en un experimento de creep:

- i. La deformación observada en cualquier momento depende de toda la historia de esfuerzo hasta ese momento
- ii. Cada cambio de paso de esfuerzo hace una contribución independiente a la deformación total observada

Esto lleva a la siguiente interpretación de compliance  $J(t)$ : cualquier incremento de esfuerzo  $\Delta\sigma$  aplicado al tiempo  $t'$  resulta en un incremento de deformación  $\Delta\varepsilon(t)$  a un tiempo posterior  $t$  dado por  $\Delta\varepsilon(t) = \Delta\sigma J(t - t')$ , donde  $t - t'$  es el tiempo que ha transcurrido desde la aplicación de  $\Delta\sigma$ .

Para clarificar este principio se muestra la figura 1.3 como ejemplo un programa de carga de 2 pasos. La curva discontinúa muestra la deformación  $\Delta\sigma_1 J(t - t_1)$ , eso hubiera ocurrido al tiempo  $t > t_2$  si el segundo paso de esfuerzo  $\Delta\sigma_2$  no se hubiera aplicado al tiempo  $t_2$ . La deformación real es esa deformación más la deformación  $\Delta\sigma_2 J(t - t_2)$  producida por el segundo paso de esfuerzo aplicado en  $t_2$  [5].

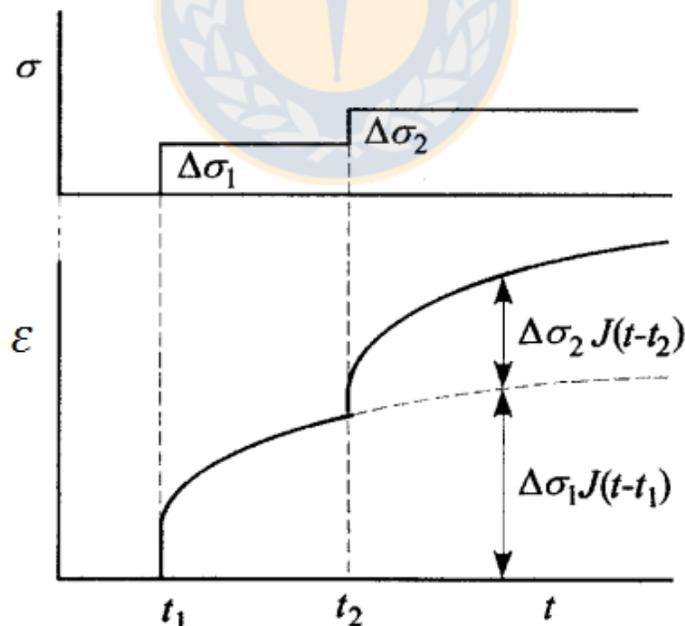


Figura 1.3 Esquema de experimento de creep con dos pasos de esfuerzo [5]

## 1.2 Objetivos

### Objetivos General

Implementar y aplicar el método de isoesfuerzo escalonado a un material polimérico.

### Objetivos específicos

- Comprender los diferentes métodos usados en la actualidad para la evaluación del creep a largo plazo en polímeros
- Diseñar un ensayo de creep en concordancia con el método de isoesfuerzo escalonado
- Aplicar un método para evaluar el efecto del creep, y por lo tanto la vida útil, en un material polimérico en su estado virgen y reciclado



## Capítulo 2

### Estado del arte

El estudio convencional de la vida útil de los materiales poliméricos necesita la inversión de mucho tiempo de ensayos, es por ello que diversos investigadores han trabajado en principios y métodos los cuales permiten realizar ensayos en corto plazo y proyectar los datos obtenidos en estos ensayos, para obtener una curva maestra donde se pueda visualizar la vida útil de dicho material considerando las características viscoelásticas en base al creep. Los enfoques estudiados en este documento son 4: el principio de superposición tiempo-temperatura, el principio de superposición tiempo-esfuerzo, el método isotérmico escalonado y, finalmente, el método de isoesfuerzo escalonado, el cual se aplica en los capítulos posteriores.

#### 2.1 Principio de superposición tiempo-temperatura

Leaderman (1943) [6] fue uno de los primeros autores en destacar que una parte de la curva de creep obtenido a una temperatura  $T_r$  es idéntica a una curva de creep a una temperatura  $T$ , si todos los valores a temperatura  $T$  son multiplicados por un factor constante. Esto significa que la curva de creep versus logaritmo del tiempo dibujada a temperatura  $T$  es idéntica a una porción correspondiente a la curva de creep a  $T_r$  pero con un cambio en el origen del eje del logaritmo del tiempo. Matemáticamente, esta idea se puede expresar con la ecuación 2.1:

$$\varepsilon(T_r, t) = \varepsilon(T, t \cdot a_T) \quad (2.1)$$

donde  $T_r$  y  $T$  son las temperaturas de las pruebas, mientras  $a_T$  es el factor de cambio de temperatura. Tobolsky *et al.* (1945) [7] son pioneros en el usar del principio de superposición tiempo-temperatura en la construcción de una curva maestra representando el módulo de relajación durante un largo periodo de tiempo. El módulo de relajación es la relación entre el esfuerzo variable en el tiempo y la deformación en un ensayo de relajación. Plazek (1965) [8] analiza la dependencia entre el creep y la temperatura en términos del volumen libre, el que representa el espacio disponible entre las cadenas poliméricas. Él propuso una relación entre el módulo de relajación  $E_T$  a la temperatura  $T$  en

términos del módulo de relajación a la temperatura de referencia  $T_r$ , como se muestra en la ecuación 2.2.

$$\frac{T\rho_r}{T_r\rho} E_T(t \cdot a_T) = E_{T_r}(t) \quad (2.2)$$

El valor de  $a_T$  es una función de la temperatura solamente y, de la ecuación 2.1, se obtiene que la unidad de medida sea igual la unidad de  $T_r$ . Las cantidades  $\rho_r$  y  $\rho$  son las densidades del material a las temperaturas  $T_r$  y  $T$  respectivamente. La razón  $\rho_r/\rho$  permite tener en cuenta la variación de la densidad del polímero debido a la temperatura. Por otra parte la relación  $T_r/T$ , permite un ajuste con respecto al aspecto cinético del proceso de creep. Se supone que el material no cambia su estructura con el tiempo, de modo que el principio de superposición tiempo-temperatura (TTSP) sigue siendo válido [9].

En resumen el TTSP asume que el proceso de creep es activado térmicamente, para la aplicación de este principio múltiples probetas son sometidas a carga constante a diferentes temperaturas resultando de esto curvas de deformación por creep versus logaritmo de tiempo separadas a distintas temperaturas. Luego una temperatura de referencia es seleccionada, usualmente se elige la temperatura ambiente, y todas las curvas individuales se desplazan a lo largo del eje logaritmo de tiempo hasta compensar la diferencia de temperaturas. Finalmente, aplicando el principio de superposición se produce la curva maestra de creep [10].

## 2.2 Principio de superposición tiempo-esfuerzo

De manera análoga al principio de superposición tiempo-temperatura, el principio de superposición tiempo-esfuerzo (TSSP) se utiliza en la construcción de curvas maestras de creep. El TSSP asume que un esfuerzo adicional proporciona la energía, similar al efecto del cambio de temperatura para el material ensayado. Matemáticamente, el TSSP puede ser expresado como sigue,

$$\varepsilon(\sigma_1, t) = \varepsilon(\sigma_2, t \cdot a_\sigma) \quad (2.3)$$

donde  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$  son esfuerzos de creep mientras  $a_\sigma$  es un factor de cambio de esfuerzo.

El TSSP es usado en los artículos [11-14] para predecir el creep en materiales viscoelásticos a largo plazo. Luo *et al.* (2007) [11] usa el TSSP para construir una curva maestra de creep por un periodo de 290 días, desde curvas obtenidas durante 4.000 segundos bajo varios niveles de esfuerzo para un polimetilmetacrilato (PMMA) de grado comercial. Los autores verificaron que el factor de cambio para tiempo-temperatura depende del esfuerzo aplicado, y los factores de cambio para tiempo-esfuerzo dependen de la temperatura aplicada. Jazouli *et al.* (2005) [12] evalúan la no linealidad a largo plazo del creep de un policarbonato a temperatura ambiente. Pruebas capacitancia o compliance (relación entre la deformación variable en el tiempo y el esfuerzo constante en un ensayo de creep), obtenidas a 9 diferentes niveles de esfuerzos de una hora de duración, se determinaron y desplazaron a lo largo del eje de logaritmo de tiempo para obtener una curva maestra de capacitancia. Quaiser *et al.* (2011) [13] generan una curva de creep para un periodo de tiempo extendido para un policarbonato amorfo en base a curvas de creep a en corto tiempo obtenidas a diferentes niveles de esfuerzo. Adicionalmente, ellos verificaron los efectos del envejecimiento en la curva maestra. Hadid *et al.* (2004) [14] investigan la no linealidad del creep en poliamida reforzada con fibra mediante el uso de un modelo empírico de creep [15], sobre la base de ello construye una curva maestra suave de creep [14]. Considerando un nanocompuesto con matriz de poliamida, Starkova *et al.* (2007) [16] fueron capaces de construir una curva maestra para períodos sobre 60 veces el periodo de prueba.

Por otra parte, cabe mencionar que el factor de cambio esfuerzo-tiempo puede ser interpretado como la transición desde el tiempo del ensayo en laboratorio al tiempo intrínseco del material. En la construcción de la curva maestra, Hadid *et al.* [14] encontraron una relación exponencial entre el factor de cambio de esfuerzo y el esfuerzo de creep aplicado, ecuación 2.4:

$$\text{Log}(a_{\sigma}) = b \cdot \sigma \quad (2.4)$$

Por otro lado, Jazouli *et al.* [12] y Quaiser *et al.* [13] proponen otra expresión para el factor de cambio de esfuerzo usando el enfoque del volumen libre. La expresión, ecuación 2.5, asume una relación exponencial en términos del esfuerzo.

$$\text{Log}(a_{\sigma}) = -\frac{C_1(\sigma - \sigma_r)}{(C_3 + \sigma - \sigma_r)} \quad (2.5)$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes del material.

En resumen, los trabajos antes mencionados [11-16] constituyen ejemplos de usos del principio de superposición tiempo-esfuerzo clásicos para diferentes tipos de materiales; polímero, polímeros reforzados y nanocompuestos. Esto confirma el gran interés y la necesidad del uso de la herramienta de superposición para la predicción del comportamiento viscoelástico de los materiales a largo plazo.

Para la aplicación de este principio, al igual que TTSP, se ensayan varias probetas a diferentes niveles de esfuerzos y a temperatura constante, de dichos ensayos se obtienen curvas individuales de creep y luego con la aplicación del principio de superposición se obtienen la curva maestra.

### **2.3 Método isotérmico escalonado SIM**

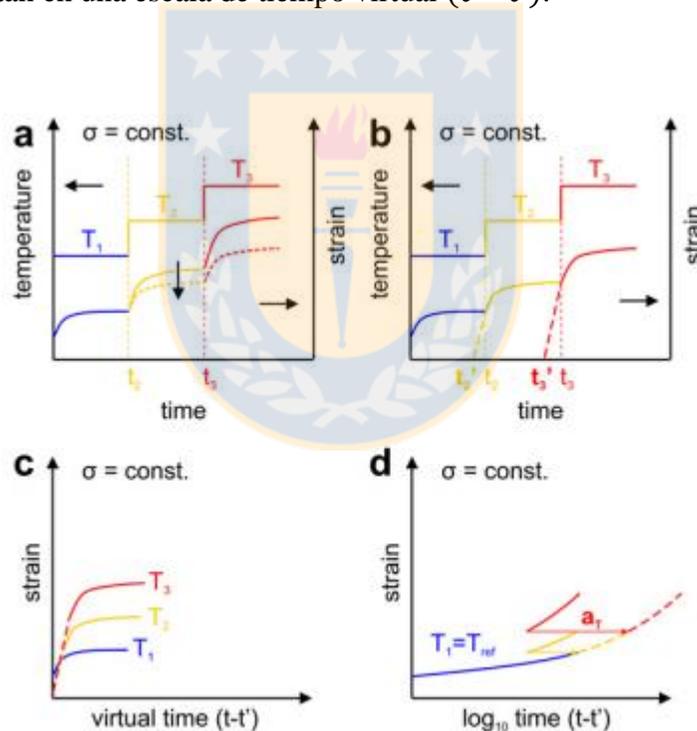
El método isotérmico escalonado (SIM) es un derivado del método clásico TTSP. SIM fue establecido primero por Thornton *et al.* (1998) [17] para predecir el comportamiento del creep a largo plazo de geomallas utilizadas en aplicaciones de refuerzo de suelos. Más tarde, Alwis (2003) [18,19] aplica esta técnica para caracterizar el creep en Kevlar 49.

En los ensayos TTSP, una sola probeta es sujeta a carga constante a una cierta temperatura y se produce la curva deformación versus logaritmo de tiempo. Experimentos similares son realizados en diferentes probetas a diferentes temperaturas. Se selecciona una temperatura de referencia, para la cual se aplica el principio de superposición, todas las curvas individuales son desplazadas a lo largo del eje logaritmo de tiempo. Luego, se produce la curva maestra de creep a la temperatura de referencia. A diferencia de TTSP, SIM consiste en cargar una sola probeta sujeta a carga constante. La temperatura del ensayo es incrementada en una serie de pasos controlados. Para cada paso de temperatura, se obtiene una curva de creep; esas curvas son procesadas y transformadas en varias curvas de creep independientes para cada nivel de temperatura. De manera análoga al método TTSP se crea una curva maestra de creep, a una temperatura de referencia.

Varios autores usan la técnica del SIM para predecir el creep a largo plazo o el tiempo de ruptura por creep [20-27]. SIM es una técnica recomendable para el estudio de hilos, debido a la alta razón superficie-espesor lo que permite un calentamiento muy rápido de todo el espécimen. Cuando se trata de especímenes de alto espesor la velocidad y la homogeneidad del calentamiento debe ser estudiado [9].

El procedimiento para aplicación de este método se esquematiza en la figura 2.1 y consta de 4 ajustes descritos enseguida. En primer lugar, la temperatura cambia durante el ensayo de creep, lo que significa que la deformación medida no es exclusivamente debido al comportamiento en creep. Por ello, se requiere un desplazamiento vertical para eliminar la deformación causada por la expansión térmica mientras se calienta la muestra (figura 2.1 (a)).

De acuerdo con el principio de superposición de Boltzmann [28] las curvas de creep a diferentes pasos de temperatura pueden ser tratadas como pruebas individuales a partir de un tiempo virtual de inicio  $t'$ . Cuando el paso de temperatura  $T_2$  comienza en el instante  $t_2$ , algo de creep ya ha tenido lugar a la temperatura anterior  $T_1$ . Por lo tanto, el ensayo del comportamiento de creep medido entre  $t_2$  y  $t_3$  habría comenzado en el tiempo  $t'_2 < t_2$  (figura 2.1 (b)). Este tiempo virtual  $t'$  es determinado empíricamente. El reescalado de cada paso de temperatura se maneja de forma iterativa y los resultados se representan en una escala de tiempo virtual ( $t - t'$ ).



**Figura 2.1** Procedimiento de SIM: (a) Corrección de los datos medidos para la expansión térmica (b) Determinación del tiempo virtual de inicio  $t'$  (c) Rescalado (d) Desplazamiento de la curva de acuerdo a TTSP [28].

Los datos de SIM ahora corresponden a una familia de curvas virtuales de creep, que pueden ser desplazadas de la misma forma que en el convencional TTSP (figura 2.1 (d)). La temperatura de

inicio es usualmente empleada como la temperatura de referencia para el desplazamiento de la curva [28].

## 2.4 Método isoesfuerzo escalonado SSM

Este método consiste en cargar solo una muestra, en lugar de varias como requiere TSSP. Este espécimen único se somete a un aumento escalonado de esfuerzo (similar al enfoque isotérmico, que utiliza pasos de temperatura) a una temperatura constante, ver figura 2.2. Estos elevados esfuerzos se consideran como esfuerzos acelerados, para distinguirlos del esfuerzo de referencia al cual se desea construir la curva maestra. En muchos estudios el esfuerzo de referencia es el esfuerzo inicial aplicado sobre la muestra. Para cada paso de esfuerzo se obtiene una curva de creep (deformación versus tiempo); estos son ajustados para compensar los diferentes niveles de esfuerzos y así producir una curva maestra a un esfuerzo de referencia seleccionado. El punto de ruptura por creep se puede determinar como el último punto de la curva maestra. Al igual que para SIM, se requieren 4 ajustes (ajuste vertical inicial, desplazamiento vertical, reescalado y desplazamiento horizontal) para obtener la curva maestra final [10].

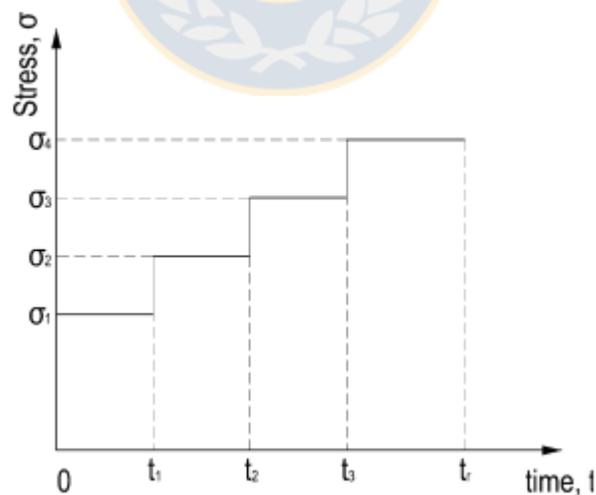


Figura 2.2 Esquema de ensayo requerido para SSM [10]

En la figura 2.3 se puede visualizar una curva típica experimental de los datos obtenidos al realizar el SSM.

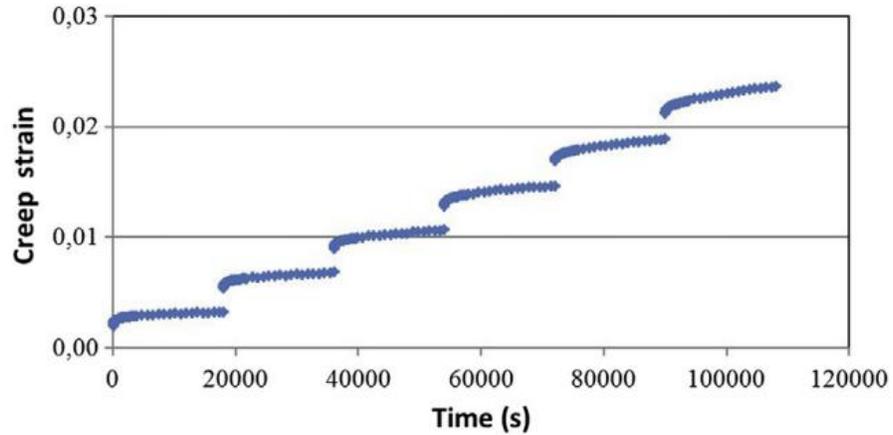
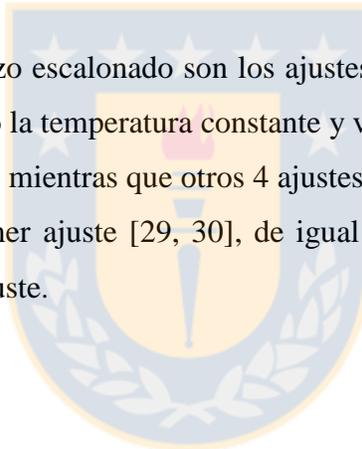


Figura 2.3 Típica curva experimental de SSM [9]

### Ajustes requeridos

La clave del método de isoesfuerzo escalonado son los ajustes a los datos brutos obtenidos durante los ensayos de creep considerando la temperatura constante y variando los pasos de esfuerzo.

Algunos autores indican 3 ajustes, mientras que otros 4 ajustes necesarios para aplicar el método. La discrepancia se genera en el primer ajuste [29, 30], de igual forma en la siguiente descripción se considera la mayor cantidad de ajuste.



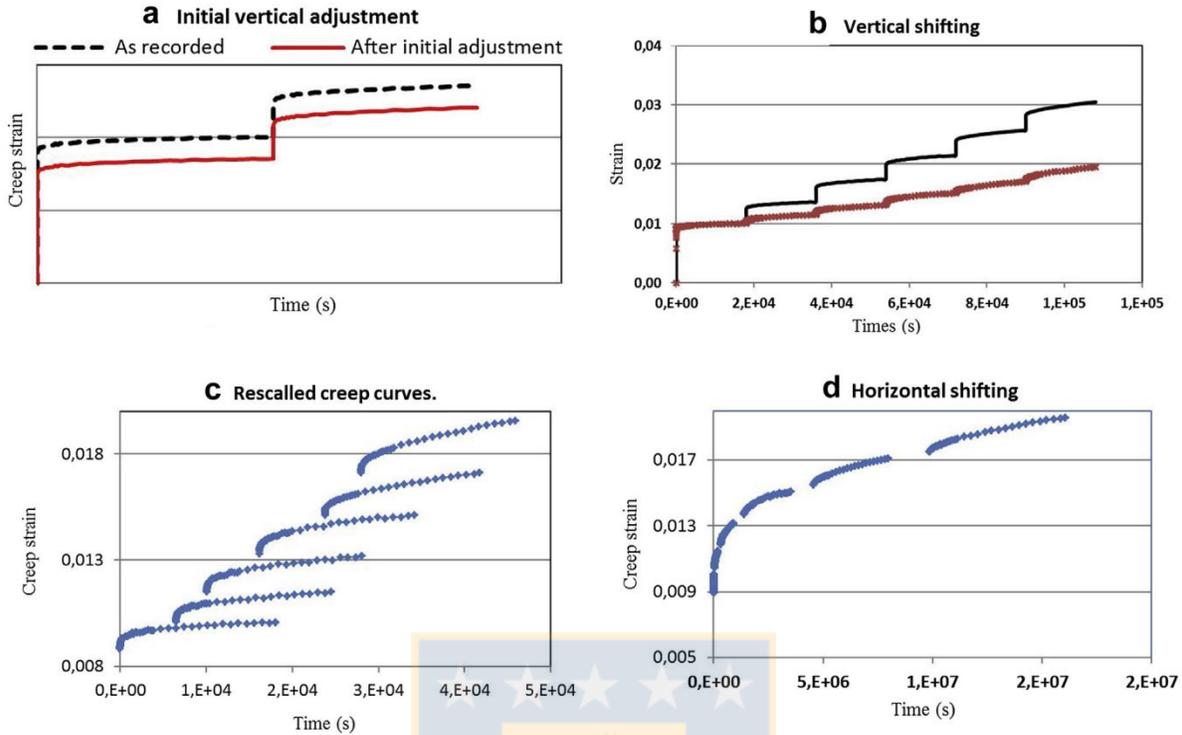


Figura 2.4 Ajustes para SSM [31]

### *Ajuste vertical inicial*

Debido a la calidad superficial de las probetas, es inevitable que ocurran algunos deslizamientos en las mordazas cuando se comienza a cargar el espécimen [31]. Por esta razón el ajuste inicial vertical, mostrado en la figura 2.4 a, es absolutamente necesario para permitir la correlación verdadera en el punto de partida para cada curva. Esto permite ajustar todas las curvas de creep con respecto a una referencia común antes de cualquier otro tratamiento de datos.

### *Desplazamiento vertical*

En la figura 2.3 muestra que para cada salto de esfuerzo, hay un salto de deformación debido a la elasticidad del material. El salto de esfuerzo es instantáneo, si se supone que no hay deformación

durante el cambio de paso de esfuerzo. En base a este supuesto, se realiza un desplazamiento vertical con el fin de vincular el comienzo de una curva posterior con el fin de la curva anterior, las que pertenecen a distintos pasos de esfuerzos [9]. Debido a lo anterior en esta etapa del proceso de tratamiento de datos se sustrae la deformación elástica desplazando verticalmente la curva. Esto se puede visualizar en la ecuación 2.6 [29] y en la figura 2.4 b.

$$\varepsilon_{\text{creep}} = \varepsilon_{\text{total}} - \varepsilon_{\text{instantanea}} \quad (2.6)$$

Por lo tanto, al terminar este proceso, las curvas que se obtienen corresponden únicamente a deformación por creep.



## ***Reescalar***

El propósito de la operación de reescalado es la transición de una serie de curvas de creep resultantes de una carga secuencial de una única muestra, obtenida durante un tiempo de permanencia conocido, a un conjunto de curvas independientes para cada nivel de esfuerzos como se muestra en la figura 2.4 c. Estas curvas se utilizan de la misma forma que en el principio de superposición convencional para la construcción de la curva maestra de creep. La idea de rescalamiento se basa en el principio de superposición de Boltzmann. Esto afecta a todos los pasos de esfuerzos excepto al esfuerzo de referencia que normalmente corresponde al primer paso o nivel de esfuerzo.

En efecto, para separar el creep de cada paso de esfuerzo, se debe tener en cuenta que el creep de cada nivel es la acumulación de la deformación por creep resultante del esfuerzo aplicado en el paso de esfuerzo actual, y también debido a la deformación por creep del paso anterior. Para expresar la conducta de creep resultante de solo un nivel de esfuerzo, se encuentra el punto de inicio de carga esperado suponiendo que la prueba se realiza bajo el mismo esfuerzo pero en un espécimen previamente no expuesto al esfuerzo.

La estimación del valor de reescalamiento se alcanza de acuerdo al siguiente proceso: considerando un creep dado, el primer creep es eliminado de la curva. Una función de potencia se utiliza para extrapolar la curva de creep. Esta función permite la estimación del punto de comienzo del creep virtual, bajo el actual nivel de esfuerzo, pero en una muestra previamente descargada y asumiendo que opera el mismo mecanismo de creep. Teniendo esta estimación del tiempo reescalado, un ligero ajuste del valor obtenido al reescalarla puede ser necesario durante la construcción de la curva maestra [9].

Otra forma encontrar el valor de reescalamiento es utilizar polinomios de tercer orden [27, 32].

## ***Desplazamiento horizontal***

El resultado de la operación de reescalado es un set de curvas de creep independientes, cada una de las cuales representa una parte de la curva de creep que se obtiene a partir de ensayos a diferentes

pasos de esfuerzo. Por lo tanto, son iguales a los que podrían ser obtenidos de pruebas separadas de TTSP. Para obtener una curva maestra al esfuerzo de referencia  $\sigma_R$  deben ser desplazados a lo largo de un eje logarítmico de tiempo.

La magnitud de este desplazamiento horizontal es una función del esfuerzo y es similar en el principio al desplazamiento utilizado en las pruebas de TTSP donde los ensayos se realizan a diferentes temperaturas y en ese caso el desplazamiento es función de la temperatura. Dos relaciones se han desarrollado para determinar el efecto del esfuerzo en la tasa de creep, y por lo tanto en el desplazamiento requerido, estas se basan en: (1) La ecuación de Eyring (2) La ecuación modificada de WLF (Williams-Landel-Ferry) [10]. La elección entre estos dos enfoques depende si la temperatura aplicada es inferior o superior a la temperatura de transición vítrea  $T_g$  [33], si la temperatura es inferior a la temperatura de transición vítrea es adecuado usar la ecuación de Eyring [9], mientras que si se trabaja sobre la temperatura de  $T_g$  es apropiado utilizar la ecuación de Williams-Landel-Ferry.

La ecuación de Eyring se presenta en su forma general como se indica:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (2.7)$$

donde  $\Delta G$  es la energía libre de activación de Gibbs,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $h$  es la constante de Planck,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es temperatura absoluta.

Esto conduce a la siguiente relación de velocidad de deformación [33]:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 e^{-\frac{U}{RT}} \cdot e^{-\frac{N_A V^* \sigma}{RT}} \quad (2.8)$$

donde  $V^*$  es el coeficiente de esfuerzo y se conoce como el volumen de activación y tiene unidades de longitud al cubo ( $L^3$ ),  $U$  es la energía de activación,  $N_A$  es la constante de Avogadro y  $T$  la temperatura absoluta. De esta derivación se asume que el volumen de activación es una constante.

La ecuación 2.8 puede ser reordenada para comparar la razón entre de velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}_1$ , al nivel de esfuerzo  $\sigma_1$ , y la velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}_2$ , al nivel de esfuerzo  $\sigma_2$ , ambos medidos a igual temperatura  $T$ , este reordenamiento se indica en la ecuación 2.9 [9].

$$\ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2}\right) = \frac{V^*}{kT}(\sigma_1 - \sigma_2) \Rightarrow \log(a_\sigma) = \frac{V^*}{2.30kT}(\sigma - \sigma_R) \quad (2.9)$$

El factor de desplazamiento  $a_\sigma$  es la razón entre el tiempo para un proceso viscoelástico a un esfuerzo arbitrario y el tiempo para el mismo proceso continúe al esfuerzo de referencia, ecuación 2.10.

$$\epsilon_R(\sigma_R, t) = \epsilon\left(\sigma, \frac{t}{a_\sigma}\right) \quad (2.10)$$

Donde  $\epsilon_R$  es la deformación en el nivel de esfuerzo de referencia  $\sigma_R$ ,  $t$  es el tiempo,  $\epsilon$  es la deformación al nivel elevado de esfuerzo  $\sigma$  [10]. Según lo que se indica en la ecuación 2.9 es necesario caracterizar el volumen de activación del material trabajado para la correcta implementación del ajuste.

Por otro lado la ecuación modificada de Williams-Landel-Ferry corresponde a la ecuación 2.5, es clave para la aplicación de esta conocer las constantes para el  $C_1$ ,  $C_3$  material utilizado.

## 2.5 Conclusiones del capítulo

La selección de método de isoesfuerzo escalonado se basa en que el uso de una sola probeta o espécimen minimiza las dificultades asociadas a la variabilidad y los efectos de la manipulación que es lo que ocurre al aplicar TSSP, pues necesita más muestras y mayor manipulación de estas. SSM puede ser automatizado y toma menos tiempo que TSSP. Por otra parte al compararlo con SIM se

puede indicar que al ser necesario ir variando la temperatura a medida que avanza el ensayo, se ocasionan problemas como la degradación de la muestra o poca homogeneidad en la aplicación de la temperatura. Además SIM no es adecuado debido al tipo de material y probetas utilizadas en este estudio, investigadores lo recomiendan para ser aplicada en hilos.

En la tabla 2.1 se muestra una comparación entre los principios y métodos estudiados en el capítulo.

Tabla 2.1 Tabla de comparación

	<b>Parámetro variable</b>	<b>Cantidad de ensayos y de probetas a utilizar</b>	<b>Homogeneidad de la aplicación del parámetro variable</b>	<b>Tipo de probetas</b>
<b>Principio de superposición tiempo temperatura</b>	Temperatura	Varias	Poco homogéneo, requiere un periodo de tiempo para que la temperatura sea aplicada en toda la probeta	-
<b>Principio de superposición tiempo esfuerzo</b>	Esfuerzo	Varias	Homogénea	-
<b>Método isotérmico escalonado</b>	Temperatura	Una	Poco homogéneo, requiere un periodo de tiempo para que la temperatura sea aplicada en toda la probeta	Hilos
<b>Método isoesfuerzo escalonado</b>	Esfuerzo	Una	Homogénea	No se limita a una forma en particular

## Capítulo 3

### Materiales y métodos

En este capítulo se entregan lineamientos para el diseño del ensayo necesario en la obtención de datos para la aplicación del método de isoesfuerzo escalonado, anteriormente descrito. El diseño del ensayo se basa en las publicaciones [9,10, 27, 29-32], donde los investigadores aplicaron el método a distintos materiales.

#### 3.1 Materiales y probetas

Los materiales utilizados son polietileno de alta densidad (HDPE) en su estado virgen y reciclado. El material reciclado proviene de Procesadora Plásticos Puelche empresa dedicada a la fabricación de tuberías de presión.

Las muestras utilizadas corresponden a probetas planas, fabricadas por inyección con las medidas mínimas indicadas en la figura 3.1. Estas dimensiones corresponden a la norma ASTM D638 probeta tipo 1 para ensayos de tracción en polímeros.

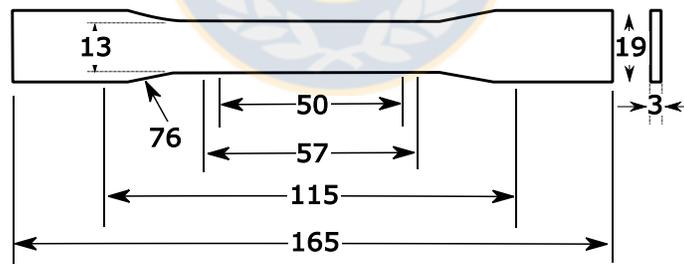


Figura 3.1 Dimensiones mínimas de las probetas utilizadas para ensayos [mm]

El proceso de fabricación utilizado, inyección, es determinante en las características del material obtenido. Los parámetros de operación de este proceso son: temperatura de inyección  $T_{in}$ , temperatura molde  $T_{molde}$ , presión inyección  $P_{in}$ , post presión  $P_{pp}$ , presión de retroceso, tiempo de inyección, tiempo post presión  $t_{pp}$ , tiempo de enfriamiento  $t_{enf}$ , velocidad de inyección  $V_{in}$ . En este proceso se utiliza una máquina inyectora de marca Arburg modelo Allrounder Centex 420 C 1000-350 perteneciente al Centro de Investigación Polímeros Avanzados (CIPA). El manual de

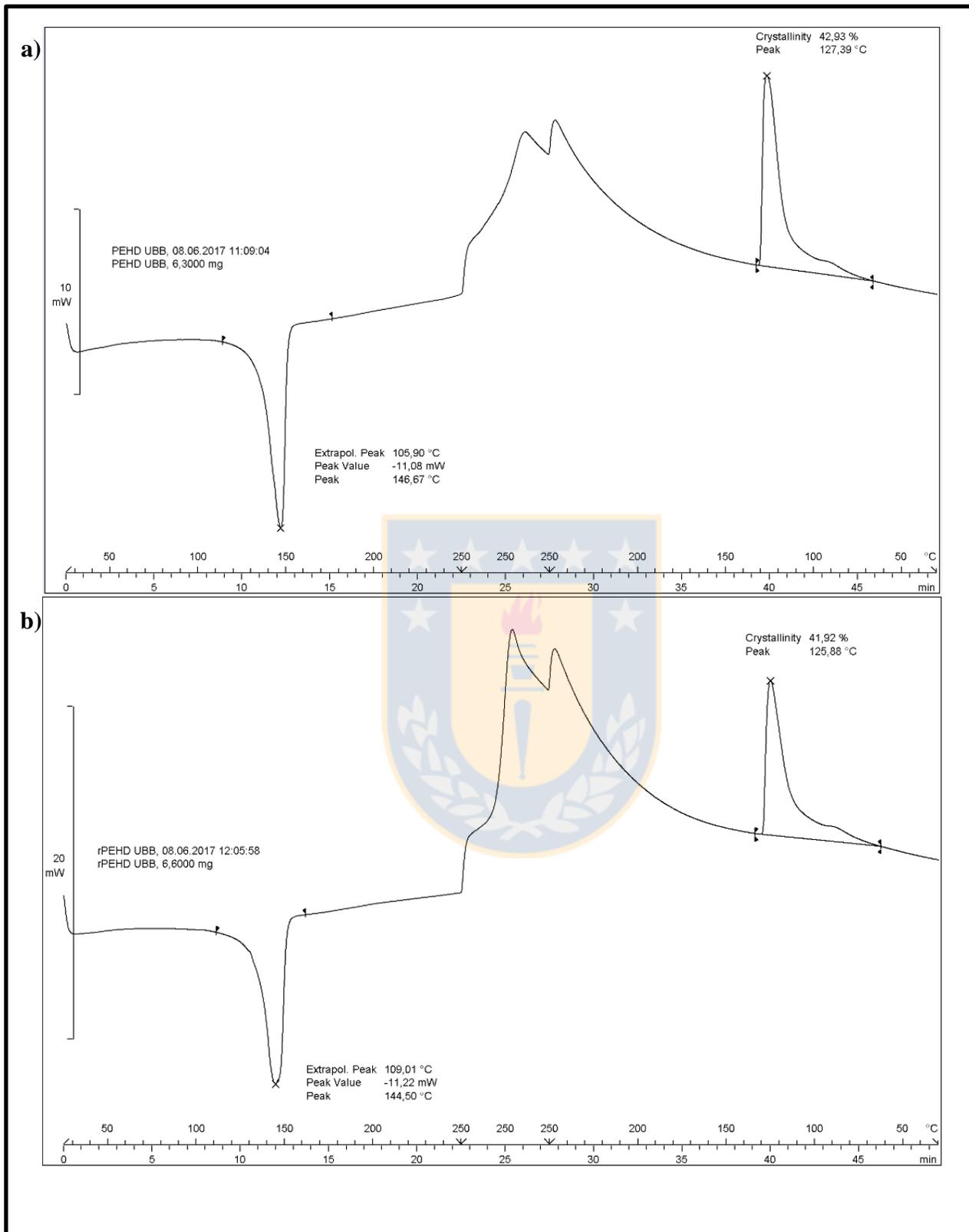
dicha máquina indica valores sugeridos para los distintos parámetros al trabajar con los plásticos más comunes. En la tabla 3.1 se indican los parámetros sugeridos para el HDPE [34].

**Tabla 3.1 Parámetros sugeridos para el proceso de fabricación por inyección**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor sugerido [unidad de medida]</b>
<b>Temperatura boquilla</b>	250-300 [°C]
<b>Temperatura molde</b>	20-60 [°C]
<b>Presión inyección</b>	600-1350[bar]
<b>Post presión</b>	300-800[bar]
<b>Presión dinámica</b>	60-90[bar]
$t_{pp}$	7,6 [s]
$t_{enf}$	17,5 [s]

Los parámetros utilizados para la fabricación se suponen constantes tanto para el material virgen como para el reciclado.

Posterior a la fabricación el material de las probetas se somete a pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizadas por el Centro de Investigación Polímeros Avanzados (CIPA), para validar el tipo de material a comparar. Los resultados de estas pruebas se indican en la figura 3.2 a) para HDPE virgen y b) para HDPE reciclado. De este ensayo se puede concluir que ambos son polietileno de alta densidad por la forma de las curvas y, además, comprueba la característica de reciclado ya que al analizar la forma del descenso de la curva en el primer peak se observa que en el caso del HDPE virgen es delgada, limpia y profunda, a diferencia del reciclado que tiende a ser más ancha y corta. Mientras que las temperaturas de cada peak no presentan diferencias significativas y el grado de cristalinidad se comporta de igual manera. En conclusión este ensayo indica que los materiales son comparables.



**Figura 3.2 Resultados del análisis de calorimetría diferencial de barrido a) HDPE virgen y b) HDPE reciclado**

Otra caracterización realizada por el CIPA es la medición de dureza Shore A, esta medición se realiza en las dos caras superficiales de las muestras y se toman 3 puntos de cada probeta inyectada, lo cual se repite en dos oportunidades. Los resultados se pueden observar en las tablas 3.2 para HDPE virgen y 3.3 para HDPE reciclado.

**Tabla 3.2 Valores de dureza Shore A para HDPE Virgen**

<b>Medición 1</b>			<b>Medición 2</b>		
<b>Muestra HDPE-V</b>	<b>Cara 1</b>	<b>Cara 2</b>	<b>Muestra HDPE-V</b>	<b>Cara 1</b>	<b>Cara 2</b>
1	95,5	91,7	1	92,7	92,1
2	91,4	93,3	2	93,3	95,2
3	92,6	92,5	3	90,2	92,6
<b>Promedio</b>	<b>93,2</b>	<b>92,5</b>	<b>Promedio</b>	<b>92,1</b>	<b>93,3</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>2,108</b>	<b>0,800</b>	<b>Desviación estándar</b>	<b>1,644</b>	<b>1,664</b>
<b>Promedio</b>	92,83		<b>Promedio</b>	92,68	

**Tabla 3.3 Valores de dureza Shore A para HDPE reciclado**

<b>Medición 1</b>			<b>Medición 2</b>		
<b>Muestra HDPE-R</b>	<b>Cara 1</b>	<b>Cara 2</b>	<b>Muestra HDPE-R</b>	<b>Cara 1</b>	<b>Cara 2</b>
1	92,1	96,5	1	96,0	91,7
2	92,8	95,7	2	93,8	95,3
3	92,0	96,9	3	95,1	90,2
<b>Promedio</b>	<b>92,3</b>	<b>96,4</b>	<b>Promedio</b>	<b>95,0</b>	<b>92,4</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0,436</b>	<b>0,611</b>	<b>Desviación estándar</b>	<b>1,106</b>	<b>2,621</b>
<b>Promedio</b>	94,33		<b>Promedio</b>	93,68	

Según los datos indicados en las tablas 3.1 y 3.2 las probetas de HDPE reciclado presentan valores de dureza mayores. También se puede notar que los resultados obtenidos para las probetas de material virgen tiene una variabilidad mayor que las de material reciclado.

Mientras que el análisis de índice de fluidez entrega los resultados de la tabla 3.4. Este índice muestra la capacidad de una resina de fluir, valores altos indican una mejor fluidez del polímero y es ampliamente utilizado para formular el proceso de fabricación del material.

**Tabla 3.4 Resultados de análisis de índice de fluidez**

	<b>HDPE-V (g/10 min)</b>	<b>HDPE-R (g/10 min)</b>
1	0,0690	0,1110
2	0,0330	0,1050
3	0,0660	0,1260
4	0,0780	0,0900
5	0,0720	0,1080
<b>Promedio</b>	<b>0,0636</b>	<b>0,1080</b>
<b>Desviación Estándar</b>	<b>0,0177</b>	<b>0,0129</b>

Por otro lado se tiene la caracterización que entrega la empresa que fábrica las tuberías de donde proviene el material reciclado. Esta empresa cuenta con 2 tipos de materia prima, PPE-80 y PE-100, los pellets de reciclado provienen de las tuberías PE-100 las especificaciones técnicas de ésta se encuentran en la tabla 3.5.

**Tabla 3.5 Características de tuberías [35]**

	<b>PE-100</b>
<b>Índice de fluidez [g/10 min]</b>	0,1
<b>Dureza Shore A</b>	100

Otra información relevante sobre el material que se recicla es que para lograr un mejor desempeño a las tuberías al material se le agregan aditivos como antioxidantes, anti UV y pigmentos [35].

Al comparar dureza e índice de fluidez con el material reciclado se puede notar que la variación en dureza es alrededor de 6%, mientras que el índice de fluidez es 8%. Estos valores indican que la degradación del material reciclado no afecto significativamente sus propiedades.

### 3.2 Ensayos preliminares de tracción

Antes de realizar los ensayos para SSM es necesario caracterizar los materiales a utilizar, se ensayan 8 especímenes de cada material para obtener el esfuerzo último promedio. Estos ensayos se realizan en la máquina de ensayos universal Zwick Roell la cual cuenta con una celda de carga de 100 kN, esta máquina pertenece al Laboratorio de Ingeniería Mecánica de la Universidad del Bío Bío, la velocidad de desplazamiento del travesaño utilizada es de 5 mm/min, velocidad recomendada en la norma anteriormente citada para las probetas utilizadas.

Los esfuerzos últimos obtenidos se indican en las tablas 3.6 y 3.7, en dichas tablas de puede observar también la desviación estándar de los datos obtenidos

Tabla 3.6 Esfuerzos últimos para HDPE virgen

Probeta	UTS[MPa]
01_HDPE_V	41,8
02_HDPE_V	39,3
03_HDPE_V	37,6
04_HDPE_V	37,3
05_HDPE_V	39,1
06_HDPE_V	39,6
07_HDPE_V	39,6
08_HDPE_V	38,2
<b>Promedio</b>	39,1
<b>Desviación estándar</b>	1,4

Tabla 3.7 Esfuerzos últimos para HDPE reciclado

Probeta	UTS[MPa]
01_HDPE_R	39,3
02_HDPE_R	38,8
03_HDPE_R	38,9
04_HDPE_R	37,8
05_HDPE_R	38,0
06_HDPE_R	40,1
07_HDPE_R	39,1
08_HDPE_R	39,1

<b>Promedio</b>	38,9
<b>Desviación estándar</b>	0,7

### 3.3 Diseño del ensayo para SSM

Para el diseño del ensayo se utilizan los datos obtenidos en los ensayos de tracción preliminares, tablas 3.5 y 3.6 considerando la resistencia a la tracción máxima garantizada (GUTS) como un 86,5% de UTS [30], se utiliza este concepto por la variabilidad del material estudiado. En base a estos datos se determinan los valores para cada paso o nivel de esfuerzo aplicado al espécimen.

Los valores asignados a cada nivel de esfuerzo, corresponden a un porcentaje de GUTS, 55%, 68%, 81% y 94%. Para realizar el diseño del ensayo se considerara el esfuerzo último promedio del material reciclado como referencia, ya que presenta menor variabilidad y es el material para el cual se obtienen UTS menores, y en base a este valor se calcula GUTS y los respectivos porcentajes para obtener los esfuerzo que se aplican en cada paso.

Según lo realizado por los autores [9,10, 27, 29-32] cada nivel de esfuerzo tiene una permanencia de 5 horas (18.000 segundos). Es importante destacar que una de las características importantes del método de isoesfuerzo escalonado es que los resultados del ensayo no dependen del número de pasos ni de la duración de estos [30].

**Tabla 3.8 Resumen de ensayo de creep con esfuerzo variable para SSM**

<b>% GUTS</b>	55	68	81	94
<b>Esfuerzo aplicado [MPa]</b>	18,5	22,9	27,3	31,6
<b>Fuerza aplicada [N]</b>	766,5	947,6	1.128,8	1.309,9
<b>Tiempo de permanencia [s]</b>	18.000	18.000	18.000	18.000

El ensayo descrito en la tabla 3.8 se realiza en una máquina de ensayos universal Zwick Roell con una celda de carga de 20 kN perteneciente al Centro de Biomateriales y Nanotecnología de la Universidad del Bío Bío. La deformación registrada en dicho ensayo fue medida por el

videoextensometro videoXtens Zwick Roell, y además, el ensayo se realiza a temperatura ambiente. Este ensayo fue aplicado a 5 probetas de HDPE virgen y 5 de HDPE reciclado.

### **3.4 Resultados**

En la figura 3.3 a) se pueden observar los resultados brutos obtenidos del ensayo a las probetas de material virgen, identificadas como HDPE-V-01, HDPE-V-02, HDPE-V-03, HDPE-V-04 y HDPE-V-05. Mientras que en la figura 3.3 b) se muestran los resultados de los ensayos para el material reciclado los cuales se indican como: HDPE-R-01, HDPE-R-02, HDPE-R-03, HDPE-R-04 y HDPE-R-05.



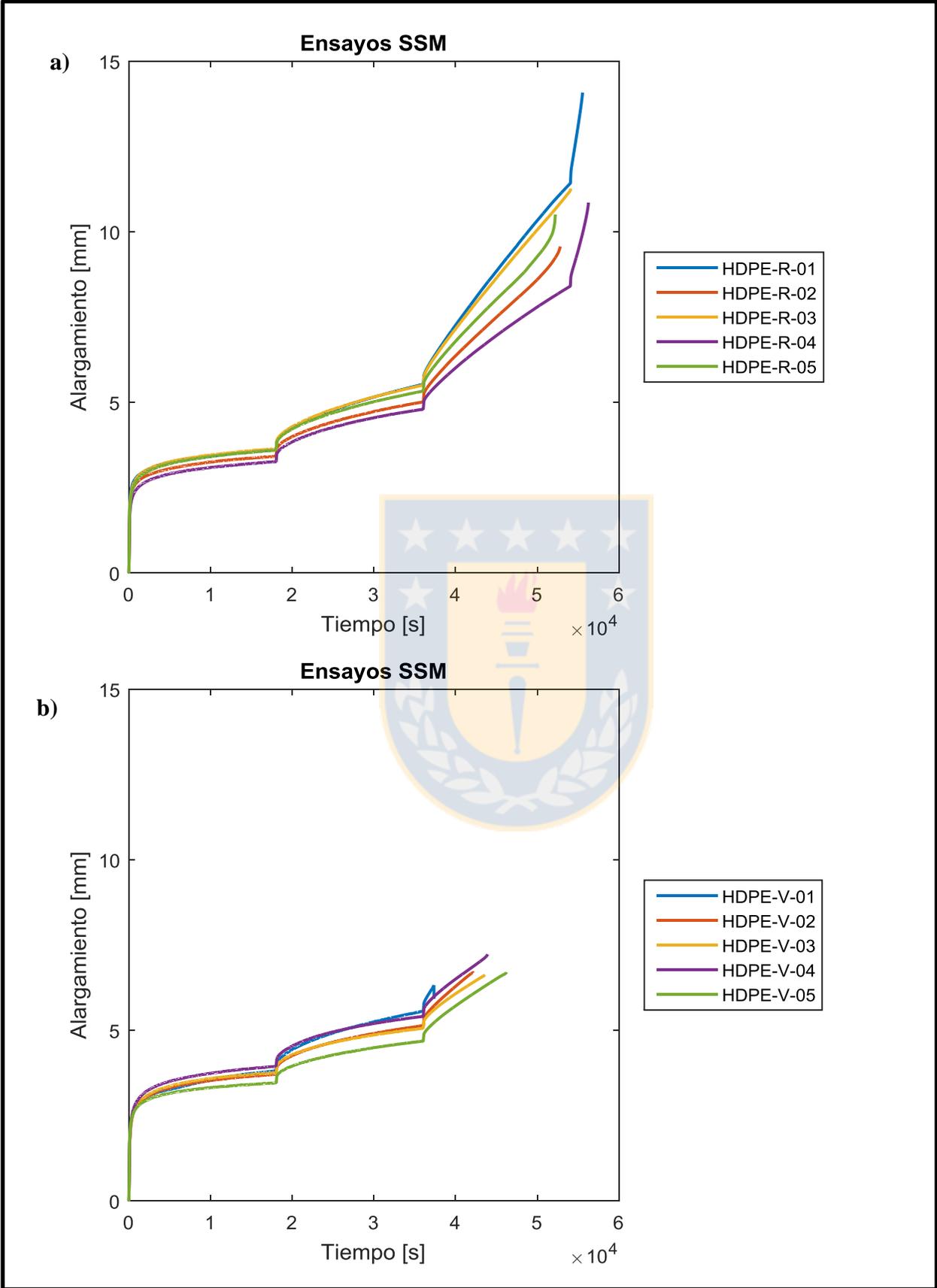


Figura 3.3 Resultados del ensayo de creep con esfuerzo variable para SSM a) para HDPE virgen y b) para HDPE reciclado

Para analizar los resultados obtenidos en esta primera instancia se grafican los 10 ensayos en la figura 3.4, donde sólo se discrimina por el tipo de material: para las probetas obtenidas del material virgen se indican curvas azules, mientras que para el material reciclado curvas magenta. De la figura 3.4 se puede inferir que 3 de las probetas recicladas completaron el tercer ciclo de carga, dos de ellas incluso alcanzan a llegar al comienzo del cuarto ciclo, mientras que las otras 2 llegaron en promedio al 92% del ciclo 3; por otra parte las probetas obtenidas del material virgen sólo alcanzan a completar el ciclo 2, mientras que en el tercero tienen en promedio el 37% del avance.

Finalmente, de los datos brutos obtenidos en el ensayo aplicado se puede indicar que las probetas pertenecientes al material reciclado soportaron ciclos de carga más elevados que las probetas de material virgen.

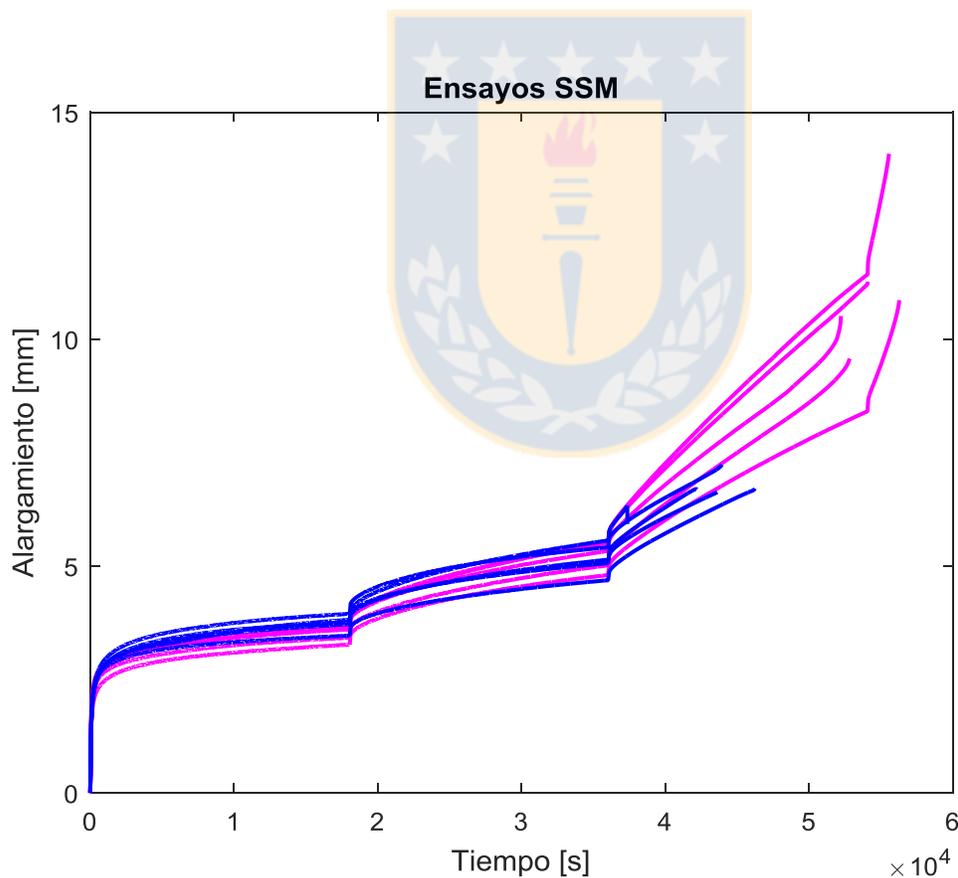


Figura 3.4 Resumen de datos brutos de los ensayo de creep para SSM HDPE virgen (azul) y HDPE reciclado (magenta).

### 3.5 Conclusiones del capítulo

Para el diseño del ensayo de creep con esfuerzo variable es necesario obtener en primera instancia el esfuerzo último del material que se utilizara como referencia, en este caso el HDPE reciclado. La aplicación de SSM no depende del tiempo de permanencia o de aplicación de los niveles de esfuerzos, por lo tanto los periodos que se consideran se obtiene según artículos citados.

La forma de los gráficos de los datos brutos es similar a la presentada en los artículos estudiados.

Al observar los datos brutos obtenidos se puede notar que las probetas de HDPE reciclado llegan hasta ciclos más altos de esfuerzos.

Por otro lado, durante la realización de los ensayos la zona de ruptura fue variable para la mayor parte de las probetas



## Capítulo 4

### Obtención de curva maestra

Como se indica en el subcapítulo 2.4, la clave de la aplicación del método de isoesfuerzo escalonado consiste en los 4 ajustes mencionados. En este capítulo se aplican los ajustes necesarios para la obtención de la curva maestra que permite visualizar la vida útil de los materiales en estudio.

#### 4.1 Aplicación de ajustes

En el subcapítulo 2.4 se exponen 4 ajustes necesarios para la obtención de la curva maestra, estos son: ajuste *vertical inicial*, *desplazamiento vertical*, *reescalar* y *desplazamiento horizontal*. De estos 4 el primer ajuste no fue necesario, pues no ocurre deslizamiento de las mordazas al comenzar el ensayo implementado o es casi despreciable en todos los casos. Mientras que al aplicar el desplazamiento vertical (segundo ajuste) se obtienen curvas como las indicadas en la figura 4.1 a) para las probetas de HDPE reciclado y la figura 4.1 b) para las probetas de HDPE virgen, este ajuste permite eliminar la deformación instantánea como lo indica la ecuación 2.6 y, así, obtener sólo la deformación debido al efecto del creep.

El proceso de reescalado, que consiste en extrapolar los datos obtenidos para cada uno de los niveles superiores al esfuerzo de referencia (ciclo 1) para obtener un tiempo virtual de comienzo, o sea deformación cero, de la curva creando curvas independientes para cada paso de esfuerzo. Esta extrapolación se realiza utilizando un polinomio de tercer orden para cada nivel de esfuerzo. El resultado de este ajuste se puede visualizar en la figura 4.2 a) para los datos de los ensayos de probetas HDPE virgen y en la figura 4.2 b) para los datos obtenidos de las probetas fabricadas de HDPE reciclado.

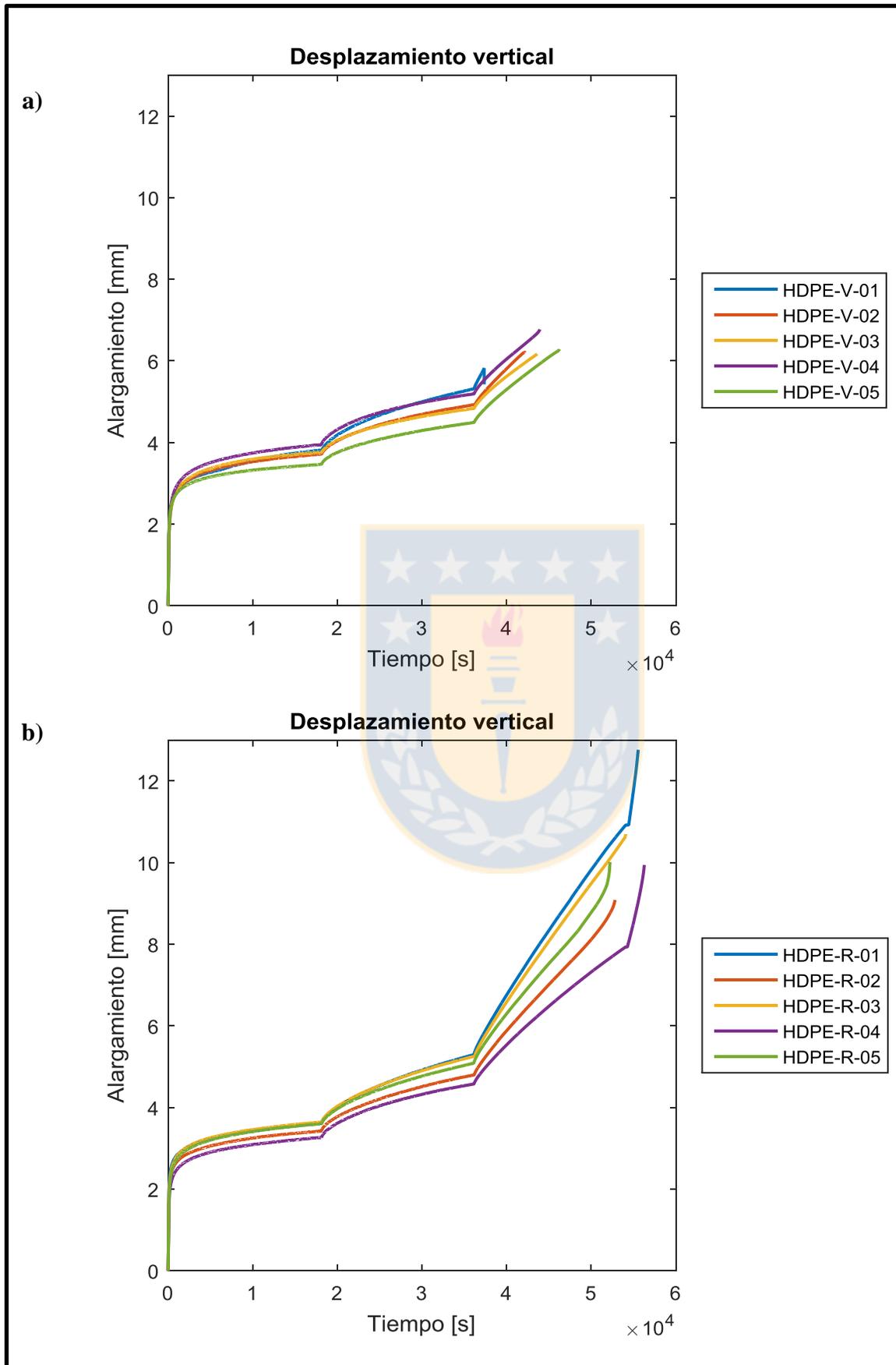


Figura 4.1 Gráficos de creep después de la aplicación del desplazamiento vertical a) HDPE virgen  
b) HDPE reciclado

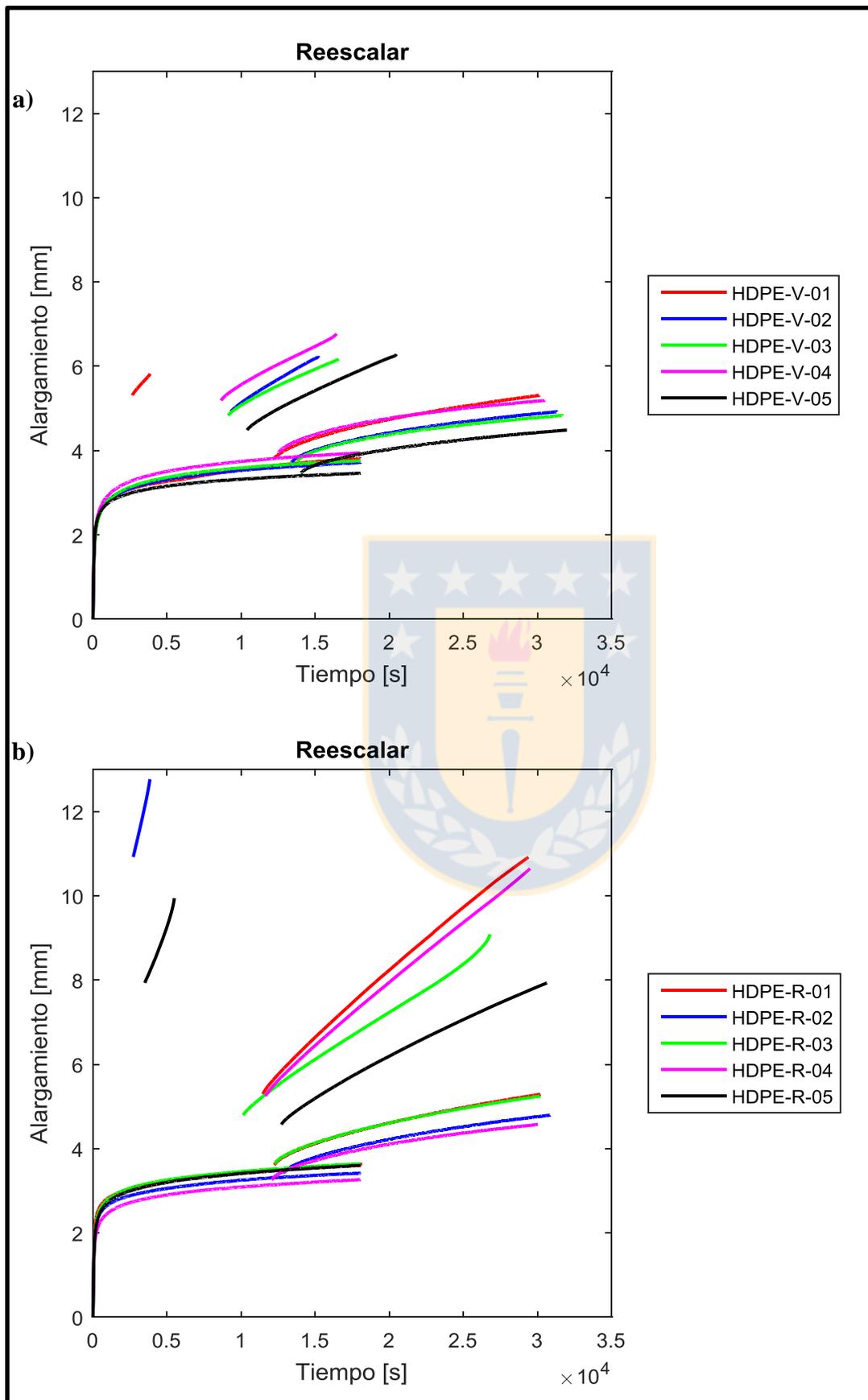


Figura 4.2 Gráficos de creep después de la aplicación del reescalamiento a) HDPE virgen b) HDPE reciclado

Finalmente, para el desplazamiento vertical es necesario calcular el factor de desplazamiento  $a_\sigma$  donde se relaciona el tiempo virtual ( $t'$ ) con el tiempo del ensayo ( $t$ ), ver ecuación 4.1 [36].

$$t' = \frac{t}{a_\sigma}$$

$$\log(t') = \log\left(\frac{t}{a_\sigma}\right) \quad (4.1)$$

$$\log(t') = \log(t) - \log(a_\sigma)$$

Para la obtención de dicho parámetro se debe seleccionar la ecuación a utilizar, esto depende de la temperatura a la cual se realiza el ensayo, si ésta es menor a la temperatura de transición vítrea se utiliza el enfoque de Eyring, mientras que si es mayor la ecuación modificada de Williams-Landel-Ferry. Debido a que la temperatura de transición vítrea del HDPE se encuentra entre  $-118\text{ }^\circ\text{C}$  y  $-133\text{ }^\circ\text{C}$  [37] y el ensayo se realiza a temperatura ambiente, entonces el enfoque que debe ser utilizado es la ecuación modificada WLF, ecuación 2.5. Las constantes encontradas en la literatura para este material son  $C_1 = 8,69433$  y  $C_3 = 15,45668$  [38], así la expresión es la indicada en la ecuación 4.2.

$$\text{Log}(a_\sigma) = -\frac{8,69433(\sigma - \sigma_r)}{(15,45668 + \sigma - \sigma_r)} \quad (4.2)$$

Utilizando la ecuación 4.2 se obtienen 3 factores de desplazamiento  $a_\sigma$  uno distinto para cada ciclo o paso de esfuerzo aplicado, debido a que este factor depende del esfuerzo aplicado y del esfuerzo de referencia. Estos se indican en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1 Factores de desplazamiento para diferentes ciclos de esfuerzos**

	<b>Ciclo 2</b>	<b>Ciclo 3</b>	<b>Ciclo 4</b>
$a_\sigma$	-1,91753434	-3,14208245	-3,991814

Entonces aplicando ajustes que indica SSM, se obtienen las curvas maestras indicadas las figuras 4.3 a) y b), para HDPE virgen y reciclado respectivamente.

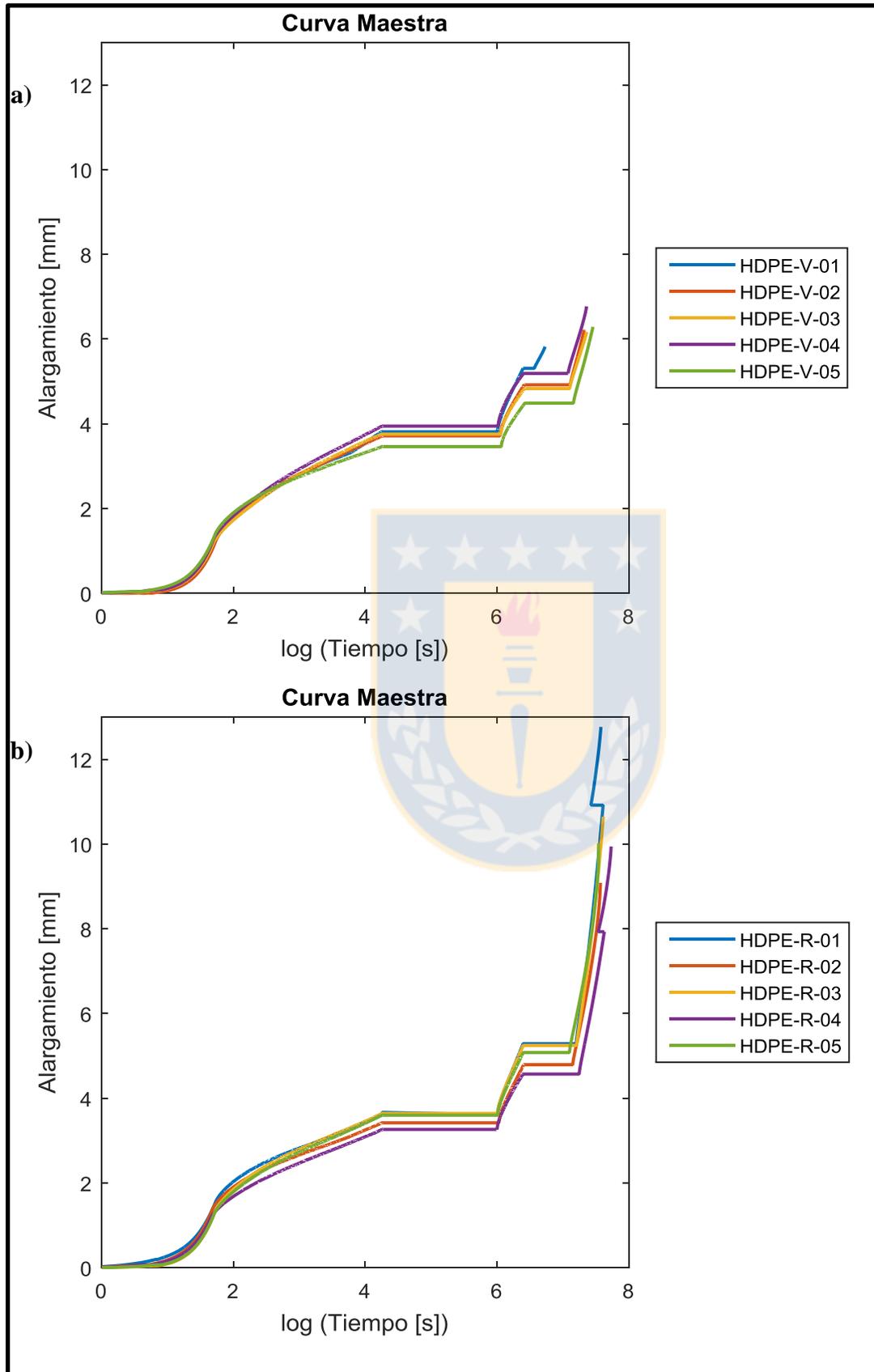


Figura 4.3 Curvas maestras obtenidas de la aplicación de SSM a) HDPE virgen b) HDPE reciclado

## 4.2 Análisis de resultados

Para analizar los resultados del arreglo de las curvas se utiliza como principal indicador la vida útil de los materiales estudiados cuando se encuentra sometido al esfuerzo de referencia, que en este caso corresponde a 18,5 MPa. En la tabla 4.2 se indican los valores de vida útil para cada probeta ensayada, estos se obtuvieron siguiendo el siguiente procedimiento aplicado para cada ensayo HDPE-R-01:  $10^{7,576740415}$  segundos = 10.481,8494 horas = 436,743724 días = 1,2 años [27]. En resumen se utiliza el último valor de log (tiempo (s)) obtenido en cada curva maestra y con la aplicación de transformaciones básicas se llega a la equivalencia entre éste valor y años.

Tabla 4.2 Resumen de valores de vida útil obtenidos de la aplicación de SSM

<b>Probeta</b>	<b>Vida útil [años]</b>	<b>Probeta</b>	<b>Vida útil [años]</b>
HDPE-V-01	0,2	HDPE-R-01	1,2
HDPE-V-02	0,7	HDPE-R-02	1,2
HDPE-V-03	0,7	HDPE-R-03	1,3
HDPE-V-04	0,7	HDPE-R-04	1,7
HDPE-V-05	0,9	HDPE-R-05	1,1
<b>Promedio</b>	0,6	<b>Promedio</b>	1,3
<b>Desviación estándar</b>	0,3	<b>Desviación estándar</b>	0,2

En base a lo anterior se tiene que los resultados más variables corresponden a los obtenidos de las probetas de HDPE virgen, por otro lado al comparar las vidas útiles promedio se puede apreciar que el material reciclado soporta mayor tiempo sometido a un esfuerzo constante correspondiente al esfuerzo de referencia, alrededor de un 54% más.

Con respecto a la obtención de datos, ésta se limitó a 6000 y la distribución de toma de datos no fue equitativa entre todos diferentes niveles de esfuerzos a los cuales fueron sometidas las probetas.

Al aplicar el último ajuste, para determinar los parámetros de desplazamiento vertical se utiliza la ecuación modificada de Williams-Landel-Ferry, pues a diferencia de todos los artículos estudiados el material se encontraba bajo su temperatura de transición vítrea.

Luego de la aplicación de los cuatro ajustes se pudo notar que las curvas que proyectan el creep de ambos materiales no son suaves, la unión entre los distintos niveles de esfuerzos no es continua.

## Capítulo 5

### Conclusiones y perspectivas a futuro

El reciclado de residuos plásticos presenta grandes beneficios y, además, está apoyado por la ley 20.920 del gobierno de Chile la cual promueve un sistema donde los productos y sus residuos, una vez concluida su vida útil, pasan a ser un recurso de valor, ya sea porque se reutilizan o bien se incorporan nuevamente a la cadena de producción como materias primas o energía. Esto es de gran importancia ya que en nuestro país se generan 17 millones de toneladas de residuos al año [3]. Una forma de apoyar el reciclaje de productos plásticos es realizar investigación científica que respalde la viabilidad de la utilización de este tipo de material como materia prima. Desde este enfoque, esta tesis cumple uno de sus objetivos que es la comparación de la vida útil de un material reciclado con uno virgen.

Por otra parte, el estudio de los principios de superposición tiempo- temperatura y tiempo- esfuerzo, además de los métodos derivados de ellos, isotérmico escalonado e isoesfuerzo escalonado, dan una visión de cómo se pueden proyectar datos de creep para materiales viscoelásticos y así evaluar la vida útil de dicho material. En la tabla 2.1 se resumen las características principales para seleccionar el método adecuado. La utilización del método de isoesfuerzo escalonado se selecciona para este estudio pues satisface la necesidad que se plantea como interrogante, estudiar la vida útil de un polímero y, además se cuenta con los implementos necesarios para la aplicación de este método. Otro dato importante es que presenta algunas ventajas con respecto a los otros estudiados como son: la cantidad de especímenes necesarios para la aplicación del experimento y la homogeneidad de aplicación del parámetro variable, el esfuerzo.

Como ya se dijo el diseño del experimento se basa en los artículos [9, 10, 27, 29-32], el esfuerzo de referencia puede ser cambiado según sean los requerimientos, en el caso de este estudio es 18,5 MPa. Con respecto a los ensayos realizados, ninguna de las probetas de material reciclado o virgen consigue completar todos los ciclos de carga, es por ello que se pueden evaluar nuevos ciclos de carga para llegar a esfuerzos menores.

Para obtener la curva maestra solo se aplican 3 de los 4 ajustes, ya que el primero reajustaba el efecto del deslizamiento entre las probetas y las mordazas, y en este caso fue despreciable. Los dos últimos ajustes, reescalado y desplazamiento vertical, son más complejos de aplicar y se deben

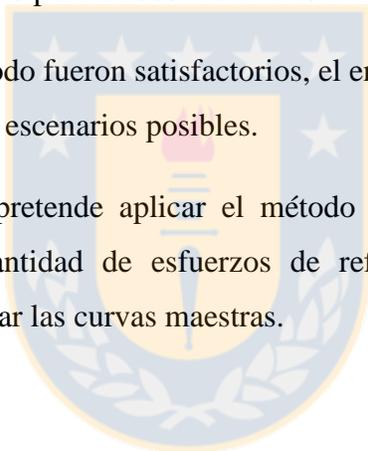
estudiar distintos métodos. Con respecto al desplazamiento vertical la obtención del factor de desplazamiento,  $a_{\sigma}$ , se obtuvo utilizando el enfoque de Williams-Landel-Ferry, cabe destacar que en ninguno de los artículos estudiados se aplica este enfoque en el método de isoesfuerzo escalonado.

Finalmente, con respecto a las curvas maestra obtenidas lo primero en destacar es la falta de suavidad en los cambio de pasos de esfuerzo, esto se puede deber a la cantidad de datos manejados. Para el primer nivel de desfuerzo se recolectaron mayor cantidad de datos y mientras se avanza en esfuerzo se disminuye la cantidad de datos obtenidos, esto ocurre por la capacidad de la máquina de entregar datos y pudo afectar a la no continuidad de las curvas.

Por otro lado uno de los motivos que influyen en que la vida útil del material reciclado sea mayor es la utilización de aditivos en las tuberías utilizadas para obtener el material reciclado. Aunque el proceso de fabricación sea el mismo para ambos materiales la comparación no es del todo rigurosa.

El estudio y la aplicación del método fueron satisfactorios, el ensayo diseñado fue programado y los ajustes estudiados cada uno de los escenarios posibles.

Como perspectivas a futuro se pretende aplicar el método a un material compuesto de matriz polimérica, evaluando mayor cantidad de esfuerzos de referencia y considerando una mejor obtención de datos, para así mejorar las curvas maestras.



## Bibliografía

[1] Reis, J. M. L., Pacheco, L. J., & Da Costa Mattos, H. S. (2014). Temperature and variable strain rate sensitivity in recycled HDPE. *Polymer Testing*, 39, 30–35.

[2] [www.asipla.cl](http://www.asipla.cl)

[3] Ritter, S., Dollinger, D. (2015). Finding the needle in the haystack - The selection of polymer materials, 7<sup>th</sup> International Materials Education Symposium, Cambridge, 1–25.

[4] Hulme A., Andrasik J. (2014). Predicting the life of polymers for industrial applications

[5] Doi, M. (1996). Introduction to polymer physics. Oxford University Press (Vol. 21).

[6] Leaderman H. (1943). Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers, The Textile Foundation Inc., Washington D. C.

[7] A.V. Tobolsky, R.D. Andrews, Systems manifesting superposed elastic and viscous behavior, *Journal of Chemical Physics* 13 (1) (1945) 3.

[8] D.J. Plazek, Temperature dependence of the viscoelastic behavior of polystyrene, *Journal of Physical Chemistry* 69 (10) (1965) 3480

[9] Hadid, M., Guerira, B., Bahri, M., & Zouani, A. (2014). Assessment of the stepped isostress method in the prediction of long term creep of thermoplastics. *Polymer Testing*, 34, 113–119.

[10] Giannopoulos, I. P., & Burgoyne, C. J. (2011). Prediction of the long-term behaviour of high modulus fibres using the stepped isostress method (SSM). *Journal of Materials Science*, 46(24), 7660–7671.

[11] W. Luo, C. Wang, R. Zhao, Application of time-temperature-stress superposition principle to nonlinear creep of poly(methyl methacrylate), *Key Engineering Materials* 340 (2007) 1091.

[12] S. Jazouli, W. Luo, F. Bremand, T. Vu-Khanh, Application of time-stress equivalence to nonlinear creep of polycarbonate, *Polymer Testing* 24 (4) (2005) 463.

- [13] A.A. Qaiser, J. Price, Estimation of long-term creep behavior of pol-ycarbonate by stress-time superposition and effects of physical aging, *Mechanics of Time-dependent Materials* 15 (2011) 41.
- [14] M. Hadid, S. Rechak, A. Tati, Long-term bending creep behavior prediction of injection molded composite using stress–time correspondence principle, *Materials Science and Engineering A* 385 (1–2) (2004) 54.
- [15] M. Hadid, S. Rechak, A. Zouani, Empirical nonlinear viscoelastic model for injection molded thermoplastic composite, *Polymer Composites* 23 (5) (2002) 771.
- [16] O. Starkova, J. Yang, Z. Zhang, Application of time-stress super-position to nonlinear creep of polyamide 66 filled with nano-particles of various sizes, *Composites Science and Technology* 67 (13) (2007) 2691.
- [17] J.S. Thornton, S.R. Allen, R.W. Thomas, D. Sandri, The Stepped Isothermal Method for TTS and its Application to Creep Data on Polyester Yarn, Sixth International Conference on Geosynthetics, Atlanta, USA, 1998
- [18] K.G.N.C. Alwis, Accelerated Testing for Long-term Stress-rupture Behavior of Aramid Fibers, PhD thesis, University of Cambridge, 2003.
- [19] K.G.N.C. Alwis, C.J. Burgoyne, Accelerated testing to predict the stress-rupture behavior of Aramid fibers, in: T.A.N. Kiang Hwee (Ed.), *Fiber Reinforced Plastics for Reinforced Concrete Structures (FRPRCS-6)*, 2003, p. 111. Singapore.
- [20] J.H. Greenwood, W. Voskamp, Predicting the Long-term Strength of a Geogrid Using the Stepped Isothermal Method. *Proceedings of the Second European Geosynthetics Conference*, Bologna, Italy, 2000, p. 329.
- [21] S.E. Lothspeich, J.S. Thornton, Comparison of Different Long Term Reduction Factors for Geosynthetic Reinforcing Materials. *Pro-ceedings of the Second European Geosynthetics Conference*, Bologna, Italy, 2000, p. 341.

- [22] W. Kongkitkul, F. Tatsuoka, A theoretical framework to analyse the behavior of polymer geosynthetic reinforcement in temperature-accelerated creep tests, *Geosynthetics International* 14 (1) (2007) 23.
- [23] C.J.F.P. Jones, D. Clarke, The residual strength of geosynthetic reinforcement subjected to accelerated creep testing and simulated seismic events, *Geotextiles and Geomembranes* 25 (3) (2007) 155.
- [24] K.G.N.C. Alwis, C.J. Burgoyne, Accelerated creep testing for aramid fibres using the stepped isothermal method, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 4789.
- [25] S.S. Yeo, Y.G. Hsuan, Evaluation of creep behavior of high density polyethylene and polyethylene-terephthalate geogrids, *Geotextiles and Geomembranes* 28 (5) (2010) 409.
- [26] F. Achereiner, K. Engelsing, M. Bastian, P. Heidemeyer, Accelerated creep testing of polymers using the stepped isothermal method, *Polymer Testing* 32 (3) (2013) 447.
- [27] I.P. Giannopoulos, C.J. Burgoyne, Stepped Isostress Method for Aramid Fibers. 9th International Conference on Fiber Reinforced Polymers for Reinforced Concrete Structures (FRPRCS-9), Sydney, Australia, 2009.
- [28] Achereiner, F., Engelsing, K., Bastian, M., & Heidemeyer, P. (2013). Accelerated creep testing of polymers using the stepped isothermal method. *Polymer Testing*, 32(3), 447–454.
- [29] Tanks, J., Rader, K., Sharp, S., & Sakai, T. (2017). Accelerated creep and creep rupture testing of transverse unidirectional carbon/epoxy lamina based on the stepped isostress method. *Composite Structures*, 159, 455–462.
- [30] Rader, K. (2017). *Mechanics of Composite and Multi-functional Materials*, Volume 7, (January), 0–7.
- [31] Hadid, M., Guerira, B., Bahri, M., & Zouani, K. (2013). The creep master curve construction for the polyamide 6 by the Stepped Isostress Method. *Proceedings of the 1st International Conference on Science & Engineering of Materials 2013 (ICoSEM2013)*, 8917(April).

[32] Giannopoulos, I. P., Burgoyne, C. J. (2012). Accelerated and real-time creep and creep-rupture results for aramid fibers. *Journal of applied polymer science*, 125, 3856-3870.

[33] Ward IM, Sweeney J (2004) An introduction to the mechanical properties of solid polymers. Wiley, London.

[34] Vargas F., (2013). Influencia de las condiciones de operación y las propiedades del polímero en el moldeo por inyección. Memoria de Título, Ingeniería Civil Aeroespacial, Universidad de Concepción.

[35] Catalogo da Plásticos Puelche.

[36] Qaiser, A. A., & Price, J. (2011). Estimation of long-term creep behavior of polycarbonate by stress-time superposition and effects of physical aging. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 15(1), 41–50.

[37] Wypych, G. (2016). HDPE high density polyethylene. *Handbook of Polymers*, 156–163.

[38] Wenbo, L., Ting-Qing, Y., & Qunli, A. (2001). Time-temperature-stress equivalence and its application to nonlinear viscoelastic materials. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 14(3), 195–199.

[39] <http://leydereciclaje.mma.gob.cl/>, 09/11/2017