

# INFLUENCIA DE LA CARGA SOBRE EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE PARTICULADOS DE MATRIZ EPOXI

W. Salgueiro<sup>(1)</sup>, S. Goyanes<sup>(2)</sup>, A. Somoza<sup>(1)(3)</sup>, I. Mondragon<sup>(4)</sup>, A. J Marzocca<sup>(2)</sup> y G. H. Rubiolo<sup>(2)(5)</sup>.

1 IFIMAT-UNCentro, Pinto 399, (7000) Tandil. [wsalgue@exa.unicen.edu.ar](mailto:wsalgue@exa.unicen.edu.ar)

2 LPMUBA, Dep. de Física, FCEN-UBA., Pabellón I, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina. [goyanes@df.uba.ar](mailto:goyanes@df.uba.ar)

3 Investigador CICPBA. [asomoza@exa.unicen.edu.ar](mailto:asomoza@exa.unicen.edu.ar)

4 Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Avda. Felipe IV, 1B, 20011 San Sebastian / Donostia, Spain

5 Dep. de Materiales, CNEA, Av. Del Libertador 8250, (1424), Buenos Aires, Argentina

Se presentan resultados acerca de la influencia del contenido de carga sobre la tensión de fluencia en muestras de un compuesto particulado de matriz epoxi y aluminio. Para ello, se realizaron ensayos de compresión a temperatura ambiente y para distintas velocidades de deformación, las mismas muestras se estudiaron mediante espectrometría temporal positrónica. Se presentan resultados de la dependencia con la carga del volumen libre, obtenidos con positrones, y de las tensiones de fluencia, obtenidas mediante ensayos mecánicos. Dichos resultados se comparan con información previa obtenida en materiales compuestos de idéntica matriz pero con carga de cuarzo y se discuten analizando el rol del tipo de carga sobre la respuesta del material.

Results of the filler content influence on the yield stress of an epoxy resin composite filled with aluminum powder are shown. Compressive tests were performed at room temperature and different strain rates. The response of the same samples were also studied by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). The dependence of the yield stress (obtained by mechanical test) as well as that of the free volume (obtained by PALS) on the filler content are presented. Both results are compared with previous information reported on particulate composites with the same polymer matrix but with quartz as filler. The obtained results are discussed analyzing the effect of the kind of filler over the material response.

## INTRODUCCIÓN

Históricamente la resistencia de los metales ha sido mejorada aplicando diversos métodos de endurecimiento tales como: reducción del tamaño de grano, adición de átomos de soluto, dispersión de partículas como así también de inclusiones. En estos procesos siempre se observa la presencia de dislocaciones que producen endurecimiento por trabajado. El endurecimiento es normalmente medido como un incremento en la tensión de fluencia o en la tensión de flujo plástico.

La resistencia total de un metal reforzado con inclusiones puede ser descripta como

$$\sigma_c = \sigma_m + \sigma_{fricc} + \langle \sigma \rangle \quad (1)$$

donde la tensión  $\sigma_m$  es la resistencia original del metal. La resistencia de fricción  $\sigma_{fricc}$  es la

tensión necesaria para mover dislocaciones en la microestructura del compuesto y la tensión media  $\langle \sigma \rangle$  es el valor promedio del campo de tensiones originado por las diferencias en las propiedades elásticas y térmicas entre matriz e inclusión. La resistencia de fricción  $\sigma_{fricc}$  comprende tanto la resistencia necesaria para que una dislocación pase entre las inclusiones, cuando las mismas son muy pequeñas, como también, la resistencia necesaria para pasar la densa foresta de dislocaciones formada como consecuencia de la relajación plástica del campo de tensiones promedio  $\langle \sigma \rangle$ , en la periferia de las inclusiones.

Es posible, también, modificar polímeros mediante inclusiones que generan una tensión  $\langle \sigma \rangle$  con idéntico origen físico. A diferencia de los compuestos de matriz metálica,

la teoría de dislocaciones no puede ser utilizada para explicar el endurecimiento observado en estos sistemas. En los polímeros amorfos la deformación inelástica ha sido asociada a inhomogeneidades de empaquetamiento caracterizadas por un volumen atómico en exceso en dichas regiones. El agrupamiento de este exceso sobre el volumen de las inhomogeneidades se denomina volumen libre. Los modelos de deformación plástica más recientes consideran que el acomodamiento plástico tiene lugar en estas regiones<sup>[1,2]</sup>. Recientemente se ha comprobado que existe una relación directa entre el volumen de activación para la deformación plástica de estas regiones y el volumen libre estimado por medio de técnicas positrónicas<sup>[3]</sup>. Cuando se modifica la macroestructura de un polímero introduciendo inclusiones, como consecuencia de la relajación plástica del campo de tensiones promedio  $\langle\sigma\rangle$ , en la periferia de las inclusiones es esperable una modificación local del volumen libre. Además, en el caso de carga metálica, se debe considerar el efecto que la presencia de la carga metálica provoca en el compuesto, dando lugar a tensiones internas. Cabe señalar que el objeto de utilizar compuestos de matriz polimérica con cargas metálicas, se basa en el hecho que se induce un aumento de la conducción eléctrica a medida que crece el porcentaje de carga. Sin embargo, dicho agregado puede producir un deterioro en algunas propiedades mecánicas. Es precisamente por este motivo que, desde el punto de vista estructural, es importante conocer la tensión de fluencia de estos compuestos

Cabe destacar que la espectroscopía de aniquilación de positrones, más específicamente la técnica de tiempo de vida (PALS), se ha constituido en una técnica no destructiva fundamental para la determinación de volúmenes libres en polímeros (información detallada puede encontrarse en las Refs. [3,4]).

### TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las muestras de resina epoxi se prepararon con diglicidil ether de bisfenol A (DGEBA), como endurecedor se empleó anhídrido metil tetra hidroftálico (MTHPA) y como acelerante una amina heterocíclica. El polvo de aluminio fue tamizado a fin de obtener tamaños de partículas entre 106  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$ .

Las partículas, en el porcentaje deseado, se dispersaron en la mezcla de la resina epoxi (100 phr) y el endurecedor (90 phr) agitando el compuesto durante 30 minutos a temperatura ambiente y bajo vacío. Luego, se adicionó el acelerante (0.7 phr) mezclando suavemente por 2 min. El compuesto final se curó en un molde tubular de 12 mm de diámetro y 100 mm de longitud el cual se mantuvo rotando lentamente a 120 °C durante 14 hs. A fin de disminuir las tensiones residuales en las muestras se empleó una velocidad de calentamiento de 0.8 °C/min para llegar a los 120 °C. Se fabricaron muestras con las siguientes fracciones en volumen de partículas: 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 y 0.3.

Se realizaron ensayos de compresión en todas las muestras (ASTM D695M - 90) a temperatura ambiente y a las siguientes velocidades de deformación:  $3.47 \cdot 10^{-5}$ ,  $3.47 \cdot 10^{-4}$ ,  $3.47 \cdot 10^{-3}$ ,  $3.47 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , usando una máquina de ensayos Instron modelo 4206 completamente instrumentada.

Para las mediciones PALS se cortaron probetas en forma de disco de ~2 mm de espesor y 12 mm de diámetro, cuya superficie fue pulida con pasta diamantada de 1  $\mu\text{m}$ . Las mediciones se realizaron con un espectrómetro del tipo *fast-fast* con una resolución (FWHM) de 255 ps. La fuente emisora de positrones, preparada depositando ~20  $\mu\text{Ci}$  de  $^{22}\text{NaCl}$  en solución sobre una folia de kapton, se colocó entre dos probetas idénticas del material a analizar. Bajo cada espectro se acumuló un área de alrededor de  $6 \times 10^5$  eventos en un tiempo de aproximadamente 7200 s. Los espectros se analizaron con el programa de uso estándar POSITRONFIT (para más detalles experimentales ver ref. [5]); en todos los casos se obtuvieron ajustes satisfactorios con tres componentes temporales denominadas  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  y  $\tau_3$  y sus intensidades asociadas  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$ , respectivamente, que cumplen la relación  $I_1 + I_2 + I_3 = 100 \%$ . De estas componentes, la de vida más larga ( $\tau_3$ ) es la que habitualmente se asocia a la formación de positronio en su estado triplete, denominado orto-Positronio (o-Ps) y es la que permite obtener información acerca de la distribución en tamaño y fracción de volumen de los huecos<sup>[6,7]</sup>.

## RESULTADOS

En los ensayos mecánicos se encontró que el comportamiento plástico en compresión de estos compuestos muestra un pico de fluencia seguido por una deformación plástica considerable. La tensión de fluencia  $\sigma_y$  es sensible a la fracción de carga en el compuesto y a la velocidad de deformación, tal cual se observa en la Fig. 1.

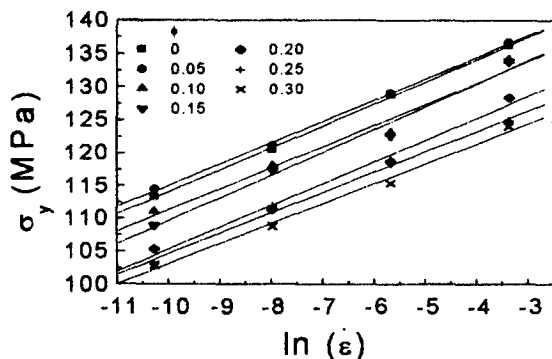


Figura 1: Tensión de fluencia en función de la velocidad de deformación para las distintas fracciones en volumen de las partículas de aluminio cargadas

Se observa que para un valor de velocidad de deformación, la tensión de fluencia disminuye con el aumento del contenido de carga en el compuesto. Medidas efectuadas en el mismo compuesto, pero con carga de cuarzo, exhibieron un comportamiento opuesto<sup>[8]</sup>. En este punto, se debe considerar que el aluminio, a diferencia del cuarzo, es una partícula más o igualmente blanda, que la matriz epoxi.

De las mediciones PALS se obtuvieron los tiempos de vida  $\tau_3$  que, en función de la carga de las probetas, se muestran en la Fig 2.

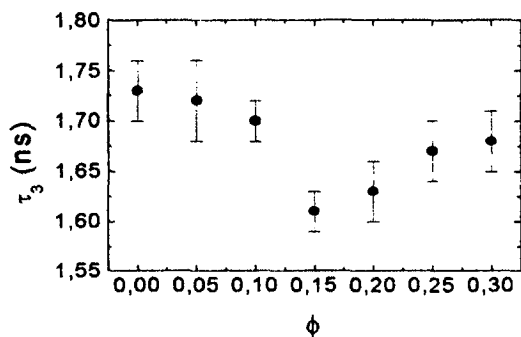


Figura 2: Evolución de la componente temporal positrónica más larga en función de la fracción de volumen de las partículas de aluminio cargadas.

En este caso, los valores de  $\tau_3$  fueron obtenidos mediante un análisis con parámetros libres considerando la contribución de tres

componentes temporales discretas. En la Fig. 3 se presentan, en función del porcentaje de carga, los resultados obtenidos para la componente de tiempo de vida más corto  $\tau_1$  y su intensidad asociada  $I_1$  como también la intensidad  $I_3$ . El tiempo de vida intermedio  $\tau_2$ , en un segundo procesamiento de los datos, y como es usual en el análisis de datos con esta técnica, se fijó en 420 ps. Este valor se obtuvo promediando la totalidad de las mediciones efectuadas, debido a que se observó que conservaba un valor constante, dentro de la dispersión experimental.

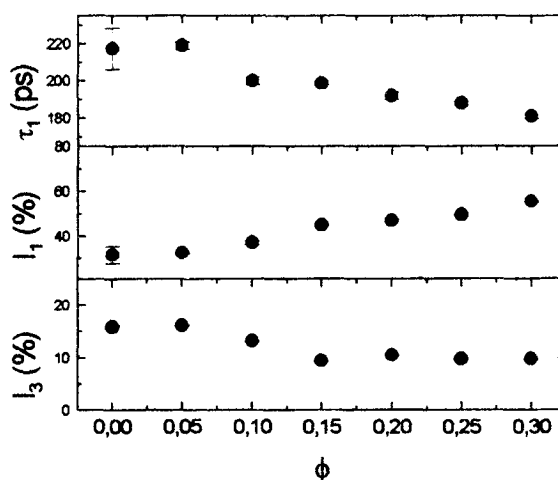


Figura 3: parámetros positrónicos  $\tau_1$ ,  $I_1$  e  $I_2$  en función del porcentaje de carga de Al.

De la Fig. 3 es posible inferir que la primer componente temporal es sensible al porcentaje de carga de aluminio. Por su parte, el tiempo de vida  $\tau_2$  sería característico de la aniquilación de positrones en la matriz polimérica, dado que es independiente del grado de carga de las muestras.

## DISCUSIÓN

Usando el modelo propuesto por Tao<sup>[6]</sup> y Eldrup y col.<sup>[7]</sup>, es posible correlacionar el tiempo de vida característico de la aniquilación de o-Ps con el radio de la cavidad que posee un dado volumen libre mediante la expresión:

$$\tau_3 = 0.5 \left[ 1 - \frac{R}{R + 0.1656} + \frac{1}{2\pi} \text{sen}\left(\frac{2\pi R}{R + 0.1656}\right) \right]^{-1} \quad (2)$$

en donde R es el radio del volumen libre expresado en nm y 0.1656 es una constante empírica.

Por su parte, el comportamiento mecánico de la matriz polimérica puede ser representado por el modelo propuesto en Refs.

[1,2]. Allí se considera que la unidad elemental de deformación plástica es una transformación local de corte que se produce en un pequeño volumen  $\Omega$  en el cual existe, como ya se mencionó, un exceso de volumen libre. La ley cinética propuesta para el flujo plástico de un polímero sin carga es<sup>[3]</sup>:

$$\sigma_y = 2 \alpha G(T) + \frac{2 kT}{V_s} \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0}\right) \quad (3)$$

donde  $\alpha$  es una constante,  $\dot{\epsilon}$  es la velocidad de deformación,  $\dot{\epsilon}_0$  es una velocidad de deformación característica,  $V_s$  es el volumen de activación,  $G$  es el módulo de corte,  $\sigma_y$  es la tensión de fluencia,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Se usó la ec. (3) para ajustar los datos de  $\sigma_y$  como función de la velocidad de deformación, para las diferentes fracciones de reforzante. Las regresiones lineales obtenidas en dichos ajustes se muestran en la Fig. 1, para todos los porcentajes de carga de partículas de Al. De la pendiente de las rectas de regresión se obtuvo el volumen de activación  $V_s$  cuya dependencia con la fracción de reforzante se muestra en Fig. 4.

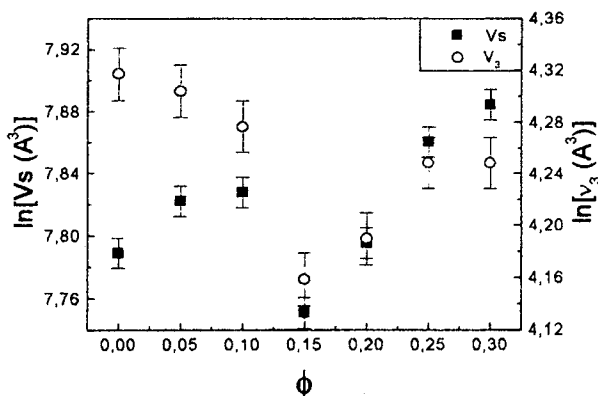


Figura 4: Variación del volumen libre ( $v_3$ ) y del volumen de activación ( $V_s$ ) con la fracción en volumen de carga en el compuesto

Cuando el volumen de las cavidades  $v_3$ , obtenido mediante determinaciones positrónicas, se representa en forma conjunta con el volumen de activación en función de la fracción en volumen de reforzante, como se muestra en la Fig. 4, se encuentra una acusada diferencia en el comportamiento de ambos parámetros para cargas inferiores a 0.15. Por otra parte, resultados obtenidos estudiando un

compuesto de idéntica matriz, pero con carga de cuarzo, mostraron que ambas técnicas brindaban básicamente la misma información<sup>[8]</sup>.

El modelo propuesto para interpretar la fluencia del compuesto con carga de cuarzo fue:

$$\sigma_y^c = \langle \sigma \rangle + \sigma_y^m = \langle \sigma \rangle + 2 \alpha G(T) + \frac{2 kT}{V_s} \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0}\right) \quad (4)$$

en donde los supraíndices "c" y "m" representan al compuesto o la matriz, respectivamente. Este modelo permitió describir adecuadamente los resultados obtenidos ya que, en ese caso, se observaba que  $\langle \sigma \rangle$  crecía con la fracción de reforzante debido a que el segundo sumando de la ec. (4) era independiente de la carga reforzante. Sin embargo, este modelo no permite describir los resultados presentados en este trabajo para matriz epoxi con carga de Al, ya que los comportamientos del volumen de activación y del volumen libre son distintos al variar la fracción de reforzante. Es por ello que, en la ec. (4), consideramos necesario tener en cuenta el efecto que la presencia de la carga metálica provoca en el compuesto, dando lugar a tensiones internas. En esta línea de trabajo se encuadran nuestras investigaciones en curso.

Por otra parte, tal cual se mencionara, la información relevante en polímeros que se obtiene con PALS proviene de la tercera componente temporal ( $\tau_3$  e  $I_3$ ). Sin embargo, en el compuesto epoxy con carga de aluminio hemos encontrado un interesante resultado al analizar el comportamiento de las componentes con tiempos de vida más cortos. Específicamente, hemos encontrado que los parámetros asociados a la primera componente temporal pueden brindar información relacionada con el porcentaje de reforzante presente en el compuesto.

Para ello, si se considera, como ya se mencionó, que la segunda componente temporal es característica de la aniquilación de los positrones en la matriz epoxi y que la tercera componente es propia de la aniquilación del o-Ps; al evaluar la primera componente temporal hemos considerado que la misma se comportaría como una vida media representativa de las siguientes contribuciones: aniquilación del Ps en su estado singulete (para-positronio, p-Ps); aniquilación en las partículas de Al; y

aniquilación de positrones libres y de quasi-Positronio q-Ps en un estado caracterizado por un tiempo de vida corto<sup>[9]</sup>, de esta forma:

$$\tau_1 = \frac{\tau_{pPs} (I_3 / 3) + \tau_{Al} I_{Al} + \tau_Q I_Q}{I_1}, \quad (5)$$

mientras que su intensidad asociada puede obtenerse usando la relación

$$I_1 = \frac{I_3}{3} + I_{Al} + I_Q, \quad (6)$$

si se considera que de la totalidad de o-Ps aniquilado representado por la intensidad  $I_3$ , 1/3 se aniquilará en forma de p-Ps con un tiempo de vida característico de  $\tau_{pPs} \sim 123$  ps (si bien este es el valor para el vacío<sup>[9]</sup>, su valor no diferirá significativamente del que se obtenga en las muestras de epoxi, sobre todo a los fines de la presente estimación). El tiempo de vida de los positrones en el bulk de Al  $\tau_{Al}$  es de 164 ps<sup>[10]</sup> y el tiempo de vida del estado mezcla de q-Ps con positrones libres  $\tau_Q = 240$  ps se obtuvo al evaluar las expresiones (5) y (6) con los resultados de probetas sin carga. Con toda esta información, fue posible estimar el valor de  $I_{Al}$  para las diferentes cargas de aluminio el cual se representa en la Fig. 5. Los resultados obtenidos muestran una razonable correlación lineal entre ambos parámetros.

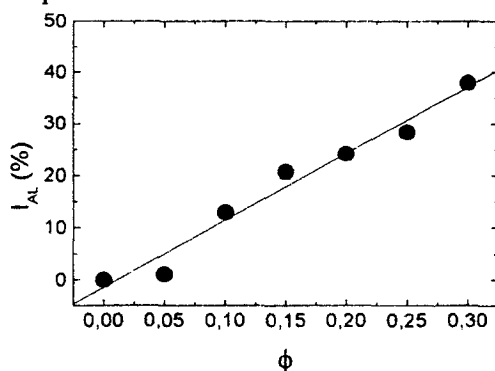


Figura 5 Intensidad de la componente temporal asociada a la aniquilación en las partículas de Al en función del porcentaje de carga

## CONCLUSIONES

El modelo propuesto para la fluencia del compuesto de matriz epoxi dado por la ec. (4), el cual permitió describir satisfactoriamente los resultados obtenidos para muestras de matriz epoxy con carga de cuarzo<sup>[8]</sup>, debe ser modificado para tratar los mismos compuestos pero con carga metálica ya que, en este caso, las cargas metálicas, debido a que son igual o más

blandas que la matriz epoxi, provocan tensiones internas que deben ser tenidas en cuenta en el mencionado modelo.

Se ha encontrado, además, que es posible asociar la componente temporal positrónica más corta a la presencia de cargas metálicas. De ella fue posible obtener una correlación lineal entre la intensidad asociada a la componente debida a la aniquilación de positrones en el *bulk* de las partículas de aluminio con el porcentaje de reforzante metálico. Comparando estos resultados con los de un trabajo reciente<sup>[8]</sup>, en el cual se estudian muestras epoxi con carga de cuarzo, se puede concluir que para resinas reforzadas con partículas de este tipo no es posible extraer información adicional de la primera componente temporal. Nuevas experiencias, estudiando resinas epoxi con cargas de otros elementos metálicos serían necesarias para confirmar la hipótesis que sólo con cargas metálicas es posible obtener información adicional de los espectros positrónicos respecto de la que habitualmente se obtiene estudiando polímeros con PALS.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el financiamiento parcial del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP/BID N°4318/97), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT N°0192/97), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires la Secretaría de Ciencia y Técnica (UNCentro), Proyectos UBACyT (TY05 y AX08) y Fundación Antorchas.

## REFERENCIAS

- [1] P.H. Mott, A.S. Argon y U.W. Suter, *Phil. Mag.* A **67**, 931 (1993).
- [2] A.S. Argon, V.V. Bulatov, P.H. Mott y U.W. Suter, *J. Rheol.* **39**, 377 (1995).
- [3] R.E. Robertson, en *Computational Modelling of Polymers*, ed. J. Bicerano, Marcel Dekker, New York, 1992, p. 301-306.
- [4] Y.C. Jean, in *Positron and Positronium Chemistry*, ed. Y.C. Jean, World Scientific, Singapore, 1990, p.2.
- [5] G.H. Rubiolo, A. Somoza, S.N. Goyanes, G. Consolati y A.J. Marzocca. *Phys. Rev. B* **60**, 3792 (1999).
- [6] S.J.J. Tao, *Chem. Phys.* **56**, 5499 (1972).
- [7] M. Eldrup., D. Lightbody y N. Sherwood, *J. Chem. Phys.* **63**, 51 (1981).
- [8] S. Goyanes, W. Salgueiro, A. Somoza, I. Mondragon, A.J. Marzocca y G. H. Rubiolo, sometido a consideración de los Anales de las Jornadas de la Asociación Argentina de Materiales SAM'99.
- [9] A. Dupasquier en *Positron Solid-State Physics*, ed W. Brandt y A. Dupasquier, North-Holland, Amsterdam, 1983, p510-564.
- [10] A. Dupasquier, P. Folegati, N. de Diego y A. Somoza, *J. Phys. Condens. Matter.* **10**, 10409 (1998).