

28865

15

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



UANL

AUTOAFINIDAD DE SUPERFICIES DE FRACTURA EN MATERIALES PLASTICOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

T E S I S

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA

MARTIN EDGAR REYES MELO

TM
TA455
.P5
R49
1999
c.1

LIBRERIA UNIVERSITARIA

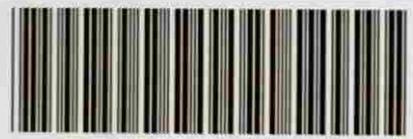
AGOSTO DE 1999

UAA

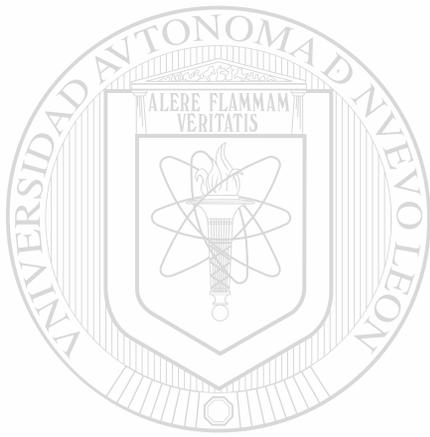
AUTÓNOMA DE N

GENERAL DE BIBL

TM
TA455
.P5
R49
1999
c.1



1080092549



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO.

15



AUTOAFINIDAD DE SUPERFICIES DE
FRACTURA EN MATERIALES PLASTICOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

T E S I S
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA

MARTIN EDGAR REYES MELO

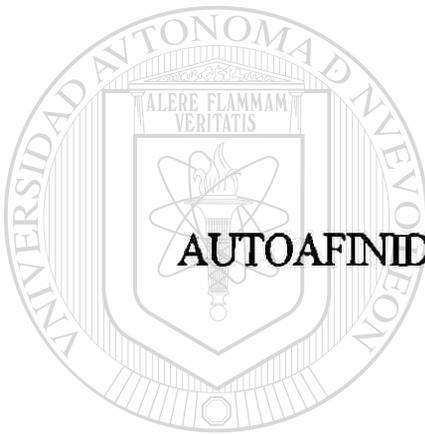
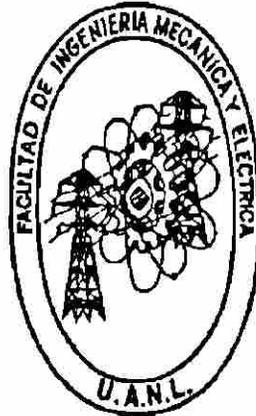
CIUDAD UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 1999

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**AUTOAFINIDAD DE SUPERFICIES DE FRACTURA EN
MATERIALES PLÁSTICOS**

TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

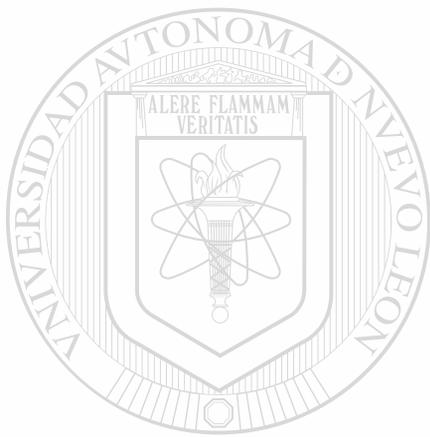
**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA [®]
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

PRESENTA:

MARTÍN EDGAR REYES MELO

CD. UNIVERSITARIA

AGOSTO 1999



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

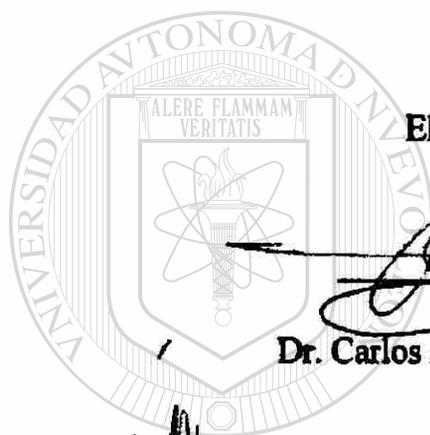


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Autoafinidad de Superficies de Fractura en Materiales Plásticos" realizada por el Ing. Martín Edgar Reyes Melo sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.



El comité de tesis

Asesor

Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar

Presidente

Coasesor

Dr. Virgilio González González

Secretario

Coasesor

Dr. Juan Jorge Martínez Vega

Vocal

Vo.Bo.

M.C. Roberto Villarreal Garza
División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, N.L., Agosto de 1999.

. DEDICATORIA

A DIOS

Por haberme permitido terminar esta etapa de mi formación profesional.

A MI ABUELA

Venancia Hernández Gutiérrez[†] por todos sus consejos y enseñanzas.

A MI ESPOSA

María Teresa por su amor y comprensión en los momentos difíciles.

A MIS PADRES

Jacinto Reyes y Sofía Melo, por brindarme sus esfuerzos, desvelos y dedicación, en todas las etapas de mi vida.

A MIS HERMANOS

Valentín, Israel y Yasmín, por su apoyo y por todo lo que hemos compartido juntos.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

A toda mi familia y amigos que me han ofrecido su amistad y comprensión desinteresadamente.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y la Universidad Autónoma de Nuevo León, por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y al Doctorado en Ingeniería de Materiales, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de Post-grado.

A la Facultad de Agronomía, por su total apoyo durante esta etapa de mi formación académica.

Al Dr. Carlos A. Guerrero Salazar por aceptar guiarme en esta labor de mi tesis, por sus consejos y apoyo.

Al Dr. Virgilio González González por sus enseñanzas, paciencia y amistad brindada durante mi estancia en el DIMAT.

Al Dr. Juan Jorge Martínez Vega por sus observaciones y consejos en la culminación de este trabajo.

Al Dr. Ubaldo Ortiz Méndez por haberme brindado sus conocimientos y apoyo.

Al Dr. Moisés Hinojosa Rivera por sus valiosos consejos y enseñanzas en el transcurso de este trabajo.

Al Dr. Juan Antonio Aguilar G. por su desinteresada y siempre cordial ayuda profesional.

Al Ing. Omar Garza por todas las facilidades prestadas para la finalización de mi tesis.

A mis Compañeros, Luis Miguel, Alejandro, Jorge Aldaco, Roberto y Jesús Garza por su amistad y los buenos ratos que pasamos.

INDICE

RESUMEN	1
CAPITULO 1. INTRODUCCION	3
CAPITULO 2. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS	6
2.1. Geometría de Fractales y Autoafinidad	6
2.1.1 Geometría fractal	6
2.1.2 La dimensión fractal	7
2.1.3 Autosimilitud	9
2.1.4 Autoafinidad	11
2.1.5 Métodos para determinar el exponente de rugosidad	14
2.2 Fractura	17
2.2.1 Aspectos generales	17
2.2.2 Superficies de fractura	19
2.2.3 Autoafinidad de superficies de fractura	21
2.3 Microscopía de fuerza atómica	23
2.3.1 Historia	23
2.3.2 Principio de la microscopía de fuerza atómica (MFA)	24
2.3.3 MFA en el modo de contacto (C-MFA)	25
2.3.4 Cantilevers y puntas	26
2.4 Generalidades de los materiales plásticos estudiados	28
2.4.1 Aspectos generales	28
2.4.2 Polipropileno	28
2.4.3 Poliestireno	30
2.4.4 Caracterización de materiales plásticos	30
CAPITULO 3. METODOLOGIA	33
3.1 Caracterización de los materiales plásticos	33
3.1.1 Selección de materiales	33

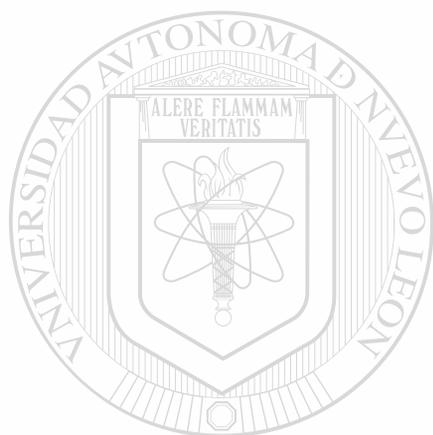
3.1.2	Análisis de espectrometría de infrarrojo (IR)	33
3.1.3	Cromatografía de permeación en gel (GPC)	33
3.1.4	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	34
3.2	Preparación de las muestras	35
3.2.1	Películas delgadas	35
3.2.2	Superficies de fractura	37
3.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	38
3.4	Microscopía de fuerza atómica (MFA)	38
3.5	Análisis de autoafinidad	39

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1	Caracterización de la materia prima	41
4.1.1	Análisis de espectroscopía de infrarrojo	41
4.1.2	Distribución de pesos moleculares	43
4.1.3	Calorimetría diferencial de barrido	44
4.2	Condiciones óptimas de operación para el MFA	45
4.2.1	Análisis de las superficies de películas de i-PP	46
4.2.2	Análisis de las superficies de películas de PS	50

4.3	Análisis de superficies de fractura	52
4.3.1	Microscopía electrónica de barrido	52
4.3.1.1	Polipropileno isotáctico	52
4.3.1.2	Poliestireno	55
4.3.2	Microscopía de fuerza atómica	59
4.4.2.1	Polipropileno isotáctico	59
4.4.2.2	Poliestireno	60
4.4	Análisis de autoafinidad	61
4.4.1	Polipropileno isotáctico	62
4.4.1.1	Películas de polipropileno isotáctico	62
4.4.1.2	Superficies de fractura de polipropileno isotáctico	64
4.4.2	Poliestireno	66

4.4.2.1 Películas de poliestireno	66
4.4.2.2 Superficies de fractura de poliestireno	67
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	70
CAPITULO 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
INDICE DE TABLAS	76
INDICE DE FIGURAS	77



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

RESUMEN

Análisis de superficies de fractura de metales y cerámicos principalmente, muestran que éstas son autoafines, con un exponente de rugosidad muy aproximado a 0.8, independientemente del tipo de material y del modo de fractura^{1,14,15,16}. La longitud de escala a lo largo de la cual se obtiene este comportamiento (longitud de correlación), está fuertemente relacionado con el tipo de material y el modo de fractura^{17,18,19,23}. La utilización de Microscopía de Tunelamiento (MT) y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) en el análisis de superficies de fractura de aleaciones de aluminio, revelan otro régimen de autoafinidad a longitudes de escala menores que para el otro régimen, con un exponente de rugosidad muy aproximado a 0.5^{18,23}. El proceso de fractura para este caso se llevó a cabo bajo condiciones “cuasiestáticas”, es decir a velocidades de propagación de grietas que tienden a cero.

En este trabajo, se realizó un análisis de superficies de fractura en materiales plásticos, utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para la evaluación cualitativa y MFA en su modalidad de contacto para la evaluación cuantitativa. El objetivo, es determinar si existe autoafinidad en las superficies de fractura de dichos materiales, específicamente en polipropileno isotáctico (i-PP) y poliestireno (PS).

Las superficies de fractura se generaron bajo condiciones heurísticas, a partir de filamentos delgados de material plástico, los cuales fueron obtenidos por extrusión de material fundido a través de un capilar. Mediante MEB se analizó la morfología de las superficies de cada material, siendo primero necesario recubrirlas con una capa fina de oro. Las imágenes obtenidas tanto para i-PP y PS, muestran la presencia de morfologías conocidas como marcas de Chevron y una especie de escalones que son el producto de la propagación de grietas en diferentes planos³⁴. Para el caso del PS además de lo anteriormente expuesto, las morfologías obtenidas en sus superficies de fractura son muy similares a lo que se ha reportado en superficies de fractura de vidrio³⁵, se observa una zona conocida como “espejo” que se caracteriza por tener apariencia “lisa” y otra zona conocida como Hackel que se caracteriza por ser mucho más irregular que la anterior. Independientemente de la morfología al incrementar la magnificación en ambos tipos de materiales, se siguen

observando irregularidades en dichas superficies, esto es un indicador cualitativo de la presencia de un comportamiento autoafín.

Para el análisis cuantitativo de las superficies de fractura en ambos tipos de materiales, primero fue necesario determinar las condiciones óptimas de operación del Microscopio de Fuerza Atómica en su modalidad de contacto, para dicho propósito se utilizaron películas delgadas de ambos tipos de materiales, basándonos en la obtención de imágenes claras y nítidas, con la restricción de que las películas no fuesen dañadas por la punta del MFA, lográndose apreciar las características superficiales de dichas películas a través de imágenes tridimensionales. Una superficie de tipo esferulítico para el i-PP y una superficie carente de algún indicio que sugiera cristalinidad para el PS. Las condiciones óptimas de operación obtenidas son de una fuerza de alrededor de $10^9 N$ y una frecuencia de barrido del escáner que se encuentra en el intervalo de 1 a 1.5 Hz.. Utilizando dichas condiciones, se determinó la distribución de alturas que caracterizan a las superficies de fractura en ambos tipos de materiales. Perfiles de alturas para cada muestra se analizaron mediante el método de ventanas de ancho variable, para la estimación del exponente de rugosidad promedio. Los resultados obtenidos muestran que las superficies de fractura en ambos tipos de materiales tienen un comportamiento autoafín con un exponente de rugosidad muy aproximado a 0.8. Por otra parte al efectuar el análisis anterior sobre las películas se encontró que para i-PP, la cristalización genera superficies con un comportamiento autoafín cuyo exponente de rugosidad también es muy aproximado a 0.8. En lo referente al PS a pesar de que es un material completamente amorfo, las películas generadas también presentan el mismo fenómeno.

Los resultados obtenidos en este trabajo consolidan una metodología de análisis cuantitativo de superficies de fractura para materiales plásticos. Por lo anterior, es atractivo continuar con este trabajo, evaluando superficies de fractura que sean generadas ahora con una velocidad de propagación de grieta controlada.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

La escasez de bases teóricas y metodologías experimentales para el análisis de superficies de fractura, repercuten en que mucha información plasmada sobre éstas, sea con frecuencia ignorada ¹. Dependiendo de la escala de observación, dichas superficies, pueden tener diferentes aspectos, aunque comúnmente se observan como un paisaje de montañas con picos y valles. A simple vista, las superficies de fractura de materiales frágiles, como el vidrio, se observan menos rugosas que las superficies de fractura de materiales dúctiles, como las aleaciones metálicas. Mandelbrot sugirió en 1984, la utilización de la Geometría Fractal para caracterizar de manera cuantitativa las superficies de fractura, efectuando en ese mismo año por primera vez la caracterización fractal de una superficie de fractura en un acero². La geometría fractal, considera que los objetos no están constituidos por líneas rectas, ni planos, ni poliedros tal y como lo describe la Geometría Euclidiana con dimensiones 1, 2 y 3 respectivamente, además de la dimensión 0 para el punto. En la realidad existen Fractales, es decir objetos geométricos con dimensiones que pueden ser fraccionarias (dimensión fractal), trayendo como consecuencia que el área de una superficie de fractura no tenga una medida absoluta, ya que ésta dependerá de la escala de observación, es decir de la resolución y magnificación a la cual se esté operando el instrumento de medición. Matemáticamente es posible construir objetos irregulares isotrópicos, como la curva de Von Koch, la cual muestra exactamente el mismo aspecto a cualquier grado de magnificación o escala que se le observe, estos objetos se llaman autosimilares³⁻⁷. En la naturaleza no existe la autosimilitud estricta, ya que la irregularidad en los objetos reales es anisotrópica y además limitada, es decir, solo se presenta la autosimilitud estadística o autoafinidad y hasta una cierta longitud de escala denominada longitud de correlación. La autoafinidad implica entonces, que la distribución de probabilidad de una parte pequeña de dicho objeto sea congruente con la distribución de probabilidad de todo el objeto. Las superficies autoafines, se observan como fluctuaciones perpendiculares con respecto a

un plano de referencia. Dichas fluctuaciones de alturas, a través de una determinada longitud de escalamiento cuya dirección es paralela al plano de referencia, se encuentran relacionadas de acuerdo con una ley de potencia, conociéndose el exponente en cuestión como exponente de Hurst o exponente de rugosidad y cuya magnitud se encuentra entre 0 y 1.⁹⁻¹¹

Posterior al trabajo pionero de Mandelbrot se analizaron otros materiales principalmente aceros y cerámicos, obteniéndose valores para el exponente de rugosidad entre 0.7 y 0.9. A partir de 1990 esta área de la investigación científica se intensificó grandemente, se mejoró la técnica utilizada por Mandelbrot y con la ayuda de los modernos analizadores de imágenes se evaluaron varios tipos de materiales, obteniéndose estimaciones del exponente de rugosidad muy aproximadas a 0.8, lo cual permitió establecer la conjetura de universalidad para dicho exponente^{14,17,18,19,23}. La utilización de técnicas más avanzadas para el análisis de superficies, como lo son la Microscopía de Tunelamiento (MT) y la Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), permite la evaluación de superficies de fractura a resoluciones de escala atómica^{18,23}, obteniéndose para algunos materiales y longitud de escala nanométrica un segundo régimen de autoafinidad, cuya magnitud del exponente de rugosidad es muy aproximado a 0.5.

Debido a las propiedades no conductoras que caracterizan a los Materiales Plásticos, el análisis de superficies mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y MT, arrojan resultados de dudosa precisión. Por otra parte, debido a su principio físico de operación que consiste en fuerzas atractivas y repulsivas entre una punta y la muestra, la MFA, se ha revelado como una potente herramienta en el análisis de superficies de materiales conductores y no conductores, pudiéndose efectuar, con respecto a otras técnicas, evaluaciones cuantitativas mucho más confiables, principalmente en lo referente a materiales no conductores.

En la actualidad se encuentra bajo desarrollo el encontrar la posible relación entre la dimensión fractal de la superficie irregular de una falla, con las propiedades mecánicas del material en cuestión.

El objetivo del presente trabajo es determinar si existe autoafinidad en las superficies de fractura de los materiales plásticos. Lo anterior se logrará mediante la estimación del exponente de rugosidad, empleando MFA en su modalidad de contacto para la obtención de la distribución de alturas que caracterizan a dichas superficies. Tales superficies se generan bajo condiciones heurísticas específicamente para polipropileno isotáctico y poliestireno. El análisis de la distribución de alturas a lo largo de un perfil mediante el método de ventanas de ancho variable permite estimar el exponente de rugosidad correspondiente^{9,10,13,19,23}. En este método, para cada tamaño de ventana, se calcula el promedio de la diferencia máxima de alturas que se identifica como Z_{max} , a lo largo de todo el perfil. Esta cantidad presenta un comportamiento de ley de potencia con respecto al tamaño de ventana, de tal manera que en un gráfico de estas dos cantidades en escala log-log, genera una línea recta cuya pendiente es la magnitud del exponente de rugosidad. Se obtiene un valor promedio de dicho exponente para cada muestra analizada.

Es de particular importancia el establecer primero las condiciones adecuadas de operación del microscopio que son reclamadas por estos materiales debido a sus muy peculiares propiedades mecánicas, para lo cual es necesario utilizar películas delgadas de ambos tipos de plásticos.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO 2

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

2.1 Geometría de fractales y autoafinidad.

2.1.1 Geometría fractal

A principios de la década pasada, la descripción de la estructura de la materia se volvió más precisa debido a una naciente rama de las matemáticas, la geometría de fractales²⁻⁴. En 1975 Benoit B. Mandelbrot denominó fractales (del latín *fractus*, irregular) al conjunto de formas que, generadas normalmente por un proceso de repetición, se caracterizan por:

- a) Tener el mismo aspecto a cualquier escala de observación
- b) Tener longitud infinita
- c) No ser diferenciables
- d) Exhibir dimensión fraccional o dimensión fractal

En la actualidad un fractal se considera como una forma geométrica que puede ser separada en partes, cada una de las cuales es una versión reducida del todo⁵. Sin embargo no existe todavía una definición de los fractales que sea completamente satisfactoria. Los códigos matemáticos que subyacen en toda estructura fractal, son parte de un concepto que los matemáticos denominan transformaciones generales de afinidad en el plano^{7,8}. Éstas no son más que reglas para escalar, rotar, desplazar y en ocasiones distorsionar un objeto geoméricamente. Hoy en día se han identificado innumerables manifestaciones naturales de estructuras fractales. Se sabe que su geometría está presente en depósitos de agregados coloidales poliméricos y electroquímicos y en aparatos o sistemas de los seres vivos. En general parece ser que donde quiera que un proceso irregular y caótico ha dado forma al ambiente, se han generado geometrias fractales que por su redundancia y falta de regularidad poseen propiedades estructurales particulares.

2.1.2 La dimensión fractal

El concepto de dimensión fractal, también conocido como dimensión de Hausdorff-Besicovitch, es esencial en esta geometría. Para un conjunto o una figura, es un número que nos dice que tan eficientemente lleno está el espacio; para conjuntos fractales clásicos su valor se puede calcular por métodos matemáticos. En matemáticas se utiliza el concepto de medida para asignarle un tamaño numérico a los conjuntos, con el objetivo de describirlos y compararlos entre sí, de tal manera que los conceptos de longitud, área y volumen son medidas que describen objetos de dimensión topológica 1, 2 y 3 respectivamente. La dimensión topológica se obtiene a partir del número de parámetros o coordenadas requeridas para describir un objeto. Las medidas antes mencionadas son satisfactorias para describir objetos regulares o euclidianos, sin embargo, en el caso de objetos fractales no resultan muy útiles. Generalizando el concepto de medida, es posible dar una sencilla definición de la dimensión de Hausdorff-Besicovitch²⁻⁷.

Una línea curva, puede medirse calculando el número de segmentos $N(\delta)$, de longitud δ , que son necesarios para cubrirla. Para una línea euclidiana de longitud L_0 , se tiene que $N(\delta) = \frac{L_0}{\delta}$, entonces dicha longitud matemáticamente se puede representar de

la siguiente manera:

$$L = \sum \delta^1 = (N(\delta))(\delta^1) \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} L_0 \delta^0$$

Análogamente, el área de una superficie puede medirse dividiéndola en pequeños cuadrados de lado δ y calculando el número de cuadrados $N(\delta)$ necesarios para cubrirla.

Para una superficie euclidiana de área A_0 , $N(\delta) = \frac{A_0}{\delta^2}$, por lo tanto:

$$A = \sum \delta^2 = (N(\delta))(\delta^2) \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} A_0 \delta^0$$

Para un cubo euclidiano cuyo volumen es V_0 , se puede calcular dicho volumen utilizando cubos pequeños de lado δ y calculando también el número de cubos $N(\delta)$ necesarios para llenar dicho espacio. Para este caso $N(\delta) = \frac{V_0}{\delta^3}$, por lo tanto, matemáticamente lo anterior se puede escribir de la siguiente manera:

$$V = \sum \delta^3 = (N(\delta))(\delta^3) \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} V_0 \delta^0$$

En cada caso, al hacer δ infinitamente pequeño, estas medidas nos proporcionan un valor finito e independiente de δ . Nótese que el exponente de δ es la dimensión topológica del objeto y cuando se utiliza otro, la medida no proporciona información útil, ya que por ejemplo no tiene sentido hablar de la longitud o bien del volumen en una superficie euclidiana. Desde un punto de vista matemático, la primer medida (L) tiende a infinito, mientras que la última (V), tiene magnitud cero, lo anterior se muestra en las siguientes expresiones:

$$L = \sum \delta^1 = (N(\delta))(\delta^1) = \left(\frac{A_o}{\delta^2} \right) (\delta^1) \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} A_o \delta^{-1}$$

$$V = \sum \delta^3 = (N(\delta))(\delta^3) = \left(\frac{A_o}{\delta^2} \right) (\delta^3) \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} A_o \delta^1$$

Esto significa que es imposible cubrir una superficie con un número finito de segmentos y para el caso del volumen, éste se desvanece a medida que δ tiende a cero. Entonces, se concluye que la única medida útil para este caso es el área. Generalizando podemos establecer la siguiente relación:

$$M_d = \sum (\gamma(d)) (\delta^d)$$

Donde M_d es una medida, $\gamma(d)$ es el factor geométrico de la unidad de medición δ , que para el caso de un segmento de línea, un cuadrado y un cubo, su magnitud es de 1, pero cuando la geometría de la unidad de medición es un disco, o una esfera de diámetro δ su magnitud es de $\pi/4$ y $\pi/6$ respectivamente y finalmente d es la dimensión de la medida en cuestión. En general, cuando δ tiende a cero, la medida M_d es cero, finita o infinita, dependiendo del valor seleccionado para d . La dimensión Hausdorff-Besicovitch (D) para un conjunto U , es la dimensión crítica para la cual M_d cambia desde cero hasta infinito. Matemáticamente lo anterior se expresa de la siguiente manera⁹:

$$M_d = \sum [\gamma(d)] \delta^d = (N(\delta)) (\gamma(d)) (\delta^d) \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} \begin{cases} 0, & d > D \\ \infty, & d < D \end{cases}$$

El valor de M_d cuando $d=D$ es comúnmente finito pero puede ser cero o infinito. Lo más importante de la ecuación anterior, es el salto que sufre M_d desde cero hasta infinito como una función de d , es importante también distinguir, que esta definición de

la dimensión de Hausdorff-Besicovitch es una propiedad local, ya que M_d se obtiene cuando δ tiende a cero, por lo tanto la dimensión fractal puede depender de la posición^{9,10}. Esta dimensión tiene la ventaja de estar definida para cualquier conjunto, pero tiene el inconveniente de ser difícil de calcular en la mayoría de los casos y no resulta útil en la práctica. Afortunadamente, existen otros métodos que pueden ser utilizados para estimar la dimensión fractal, entre los cuales tenemos el de conteo de celdas (box-counting dimension), la dimensión autosimilar, el método área-perímetro y el método de ventanas o bandas de ancho variable entre otros.

2.1.3 Autosimilitud

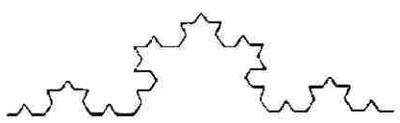
Como ya se estableció, aquellos objetos que muestran exactamente el mismo aspecto a cualquier grado de detalle que se les observe, se denominan autosimilares. La curva de Von Koch es un ejemplo clásico de autosimilitud. En la Tabla 1 se muestra la manera en que se puede construir dicha curva. El proceso inicia con un segmento de línea unitario, conocido como *iniciador* o *generación 0*. El iniciador se divide en 3 segmentos iguales ($1/3$) y el tercio medio se retira para colocar un triángulo equilátero sin su base de arista $1/3$, la geometría obtenida se le conoce como *generador*; obteniendo como resultado la 1^a *generación* de la curva. La siguiente generación se obtiene reemplazando en cada segmento de línea una nueva versión del generador a una escala menor, correspondiente al nuevo tamaño del segmento de línea. A estos conjuntos u objetos se les denomina *prefractales*. La curva obtenida al aplicar este procedimiento un número infinito de veces es la curva de Von Koch^{2,7,9,10}. La longitud del prefractal de generación n está dada por la siguiente ecuación:

$$L(\delta) = (N(\delta))(\delta) = \left(\frac{4}{3}\right)^n$$

En donde la longitud de cada segmento de línea δ se define como $\delta = 3^{-n}$; por lo tanto $n = -\frac{\ln(\delta)}{\ln(3)}$; lo que nos permite establecer las siguientes ecuaciones:

$$L(\delta) = \exp\left[-\frac{(\ln(\delta))(\ln(4) - \ln(3))}{\ln(3)}\right] = \delta^{1 - \frac{\ln(4)}{\ln(3)}} = \delta^{1-D} \quad N(\delta) = \delta^{-D}$$

Tabla 1. Las primeras cuatro generaciones o prefractales que resultan en el proceso de construcción de la Curva de Von Koch.

Generación	Geometría	Longitud $L(\delta) = (N(\delta))(\delta)$
0 (iniciador)		$L-1$
1 (generador)		$L\left(\frac{1}{3}\right) = \frac{4}{3}$
2		$L\left(\frac{1}{9}\right) = \frac{16}{9}$ $L\left(\left(\frac{1}{3}\right)^2\right) = \left(\frac{4}{3}\right)^2$
3		$L\left(\frac{1}{27}\right) = \frac{64}{27}$ $L\left(\left(\frac{1}{3}\right)^3\right) = \left(\frac{4}{3}\right)^3$
4		$L\left(\frac{1}{81}\right) = \frac{256}{81}$ $L\left(\left(\frac{1}{3}\right)^4\right) = \left(\frac{4}{3}\right)^4$

En la curva de Von Koch podemos amplificar cualquier segmento y observar siempre una copia del todo. Esta es la propiedad de autosimilitud y escalamiento en sentido estricto. Dicha propiedad hace a la curva matemáticamente no diferenciable. Cuando el número de generaciones se incrementa, δ tiende a cero y la longitud de la curva diverge, por lo tanto dicho parámetro no es una medida útil. Sin embargo seleccionando una función de prueba adecuada $h(\delta) = \delta^d$ se puede estimar una medida M_d :

$$M_d = \sum h(\delta) = (N(\delta))(\delta^d) = \delta^{-D} \delta^d$$

La ecuación anterior muestra que M_d tiene un valor finito e igual a 1 únicamente cuando la dimensión de la función de prueba es igual a D . Esta dimensión es crítica, por lo tanto es la dimensión de Hausdorff-Besicovitch. Topológicamente, la curva de Von

Koch es equivalente a una línea recta, que es el prototipo de objeto con dimensión 1. Una línea recta también posee propiedades de autosimilitud, ya que puede ser dividida en N partes reducidas por un factor $r(N) = \frac{1}{N}$. Análogamente para un cuadrado y un cubo éstos pueden ser divididos por un factor de $r(N) = (\frac{1}{N})^{\frac{1}{2}}$ y $r(N) = (\frac{1}{N})^{\frac{1}{3}}$ respectivamente. En general es posible usar un factor de escalamiento r dado por la siguiente ecuación $r(N) = (\frac{1}{N})^{\frac{1}{d}}$ en donde d es la dimensión autosimilar. En la curva de Koch, $r = (\frac{1}{3})^n$, empleando ya sea $N = 4^n$ segmentos para cubrir el prefractal, o bien $N \rightarrow \infty$ para cubrir el fractal; la dimensión autosimilar está dada por la siguiente ecuación:

$$d = -\frac{\ln(N)}{\ln(r)} \approx 1.2618$$

Nótese que esta dimensión es fraccionaria y mayor que la dimensión topológica de una línea ($D_T=1$): $d > D_T$. Esta relación es una de las características que presentan los objetos fractales.

2.1.4 Autoafinidad

En los objetos autosimilares se presenta un escalamiento igual en todas direcciones, sin embargo los objetos en la naturaleza siguen un escalamiento desigual en diferentes direcciones⁹⁻¹², tales objetos se denominan autoafines o bien objetos que presentan autosimilitud estadística. La noción de autoafinidad fue aplicada por primera vez al movimiento fraccional Browniano¹³ (mfB), el cual es una generalización del movimiento Browniano descubierto por Robert Brown en 1828. Brown, fue el primero en establecer que el movimiento “errático” del polen es de tipo físico y no biológico como se creía, basándose en que todo en la naturaleza está sujeto a fluctuaciones térmicas, por lo que las moléculas, macromoléculas, virus, partículas y otros componentes del mundo natural, presentan un movimiento “eterno”, con colisiones aleatorias debido a la energía térmica. En 1905 Einstein corroboró la teoría de Brown y además estableció que dicho movimiento es independiente del tamaño de partícula. El movimiento Browniano de una partícula al observarse bajo el microscopio óptico aparentemente consiste de pasos o trayectorias aleatorias. Sin embargo es necesario

precisar que, es el desplazamiento de la partícula en un intervalo de tiempo, el que es totalmente independiente del desplazamiento de la misma partícula en otro intervalo de tiempo, pero no hay independencia entre la posición de la partícula y el tiempo. Si se incrementa la resolución de nuestro microscopio y también la resolución en la escala del tiempo, observaremos que la huella que deja la partícula en cuestión, es algo similar a nuestra primera observación, un camino con trayectoria aleatoria. En la figura 1 se muestra un gráfico de una función $B(t)$, que representa a la posición de una partícula en movimiento Browniano, como una función del tiempo (t).

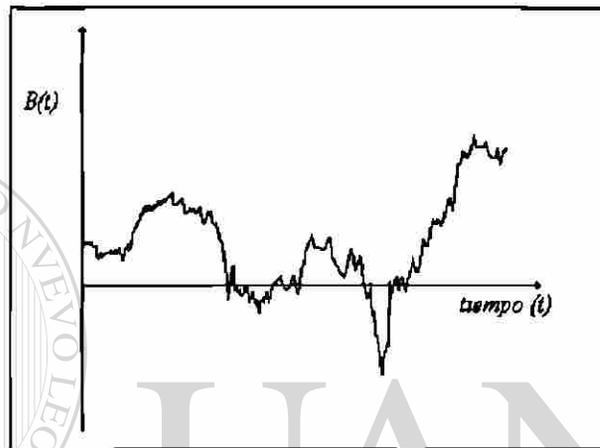


Figura 1. Movimiento Browniano de una partícula en función del tiempo.

Si el gráfico lo observamos a diferentes magnificaciones, aparecerán más detalles por cada magnificación efectuada, lo cual nos sugiere que en algún sentido es semejante a la curva de Von Koch. Sin embargo, debido a que el tiempo (t) y la posición de la partícula ($B(t)$) son dos cantidades físicas diferentes, su escalamiento deberá ser diferente. Por lo tanto la función $B(t)$ no es un conjunto autosimilar estricto, pero si autoafín, tal y como lo muestra el escalamiento de la distribución de probabilidad del movimiento Browniano cuyo modelo, establecido por Mandelbrot en 1985, es el siguiente:

$$\bar{B}(rt) = r^{-1/2} \bar{B}(t)$$

En donde \bar{B} es la distribución de probabilidad de B . Esta ecuación nos muestra que si el tiempo sufre un escalamiento con un factor de r , entonces la posición de la partícula B se escalará con un factor de $r^{1/2}$. Un ejemplo importante de un comportamiento autoafín es la generalización del movimiento Browniano, la ya antes

mencionada función del movimiento fraccional Browniano y que se puede representar de la siguiente manera^{13,24}:

$$\langle (B(t_1) - B(t_2))^2 \rangle \cong t_1 - t_2^{2\zeta}$$

En donde $\langle \rangle$ implica un promedio temporal, t , es el tiempo y ζ por el momento identifiquémoslo como parámetro o exponente. La dimensión de un objeto autoafín no se puede obtener de la misma manera que para los objetos autosimilares estrictos. En 1985 Voss establece que dicha dimensión está relacionada con el parámetro ζ de la siguiente manera:

$$D = E + 1 - \zeta$$

Donde E es igual al número de argumentos de la función B . Para el caso anterior tenemos que la dimensión estará dada por la relación:

$$D = 2 - \zeta$$

El mfB puede utilizarse en el estudio de la rugosidad, ya que las superficies rugosas son autoafines y presentan un comportamiento estadístico equivalente al que presenta dicho movimiento. Una superficie rugosa debe cumplir entonces con una transformación autoafín. Considerando los ejes coordenados del sistema cartesiano puede establecerse la siguiente relación^{11,13,24}:

$$(x, y, z) \rightarrow (bx, by, b^\zeta z)$$

En donde z corresponde a las alturas y (x, y) son las coordenadas correspondientes a un plano perpendicular a la dirección z . Una superficie rugosa autoafín se observa como fluctuaciones de alturas con respecto a un plano de referencia, tal y como se muestra en la figura 2, donde se distinguen algunos perfiles de alturas paralelos al eje x .

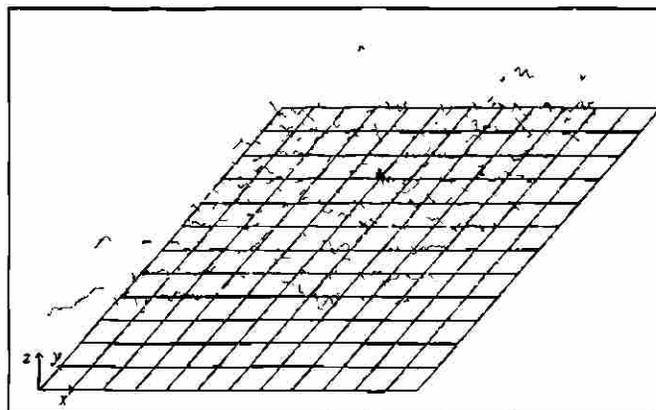


Figura 2. Esquema de unos cuantos perfiles de alturas de una superficie rugosa hipotética.

El parámetro ζ se le conoce con el nombre de exponente de rugosidad o exponente de *Hurst*, en honor a *H.E. Hurst* por sus pioneros trabajos en series de tiempo que dieron pie a un nuevo método de análisis para datos aparentemente aleatorios, *The rescaled range analysis (R/S analysis)*^{2,4,9,10}.

Para una superficie autoafín, en general, se debe de cumplir que la altura en un punto $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ sobre el plano (x,y) esté dada por la relación^{13,24}:

$$h(r) = (z(r_0 + r) - z(r_0))^2 \cong r^{2\zeta}$$

La magnitud de ζ se encuentra entre 0 y 1 y su relación con la dimensión fractal se establece en la siguiente ecuación:

$$D = 3 - \zeta$$

Cuando $\zeta=1$ la superficie es completamente lisa, solamente presenta un ángulo de inclinación con respecto a un plano, pero a medida que ζ disminuye, su rugosidad se va incrementando. En realidad las superficies autoafines tienen dicho comportamiento hasta una determinada longitud de escala denominada longitud de correlación (ξ), por encima de dicho parámetro las superficies se consideran objetos planos y su dimensión simplemente es igual a 2. A la fecha se ha demostrado que muchas superficies naturales como las que se generan por crecimiento, superficies de paisajes, superficies producidas por erosión y superficies de fractura entre otras son autoafines, con el consiguiente escalamiento de sus propiedades.

2.1.5 Métodos para determinar el exponente de rugosidad

Estas metodologías se clasifican en 2 grupos, los denominados métodos clásicos y aquellos que fueron desarrollados específicamente para determinar el exponente de rugosidad^{10,22}. Los métodos clásicos originalmente se diseñaron para el cálculo de la dimensión fractal de objetos autosimilares, por lo que para estimar el exponente de rugosidad, es necesario primero determinar la manera en que se relaciona dicho exponente con la dimensión fractal y es precisamente este hecho lo que hace que estas técnicas generen resultados poco confiables, ya que el concepto de dimensión fractal no está bien definido, cuando la simetría seguida por el objeto o estructura bajo estudio no

es estrictamente autosimilar. Entre dichos métodos se encuentran el de conteo de celdas (box counting), el método del compás (the divider method), y el método área-perímetro.

En lo referente a los métodos que directamente determinan el exponente de rugosidad, los que más comúnmente se utilizan son el método de ventanas de ancho variable, el de la probabilidad de retorno y el del espectro de potencias. En el método de ventanas de ancho variable, un perfil de alturas de longitud L , se divide en ventanas de ancho Δ identificadas por la posición del primer punto x_0 de dichas ventanas^{12,13,28}. En la figura 3 se muestra lo anterior para 2 tamaños de ventana diferentes.

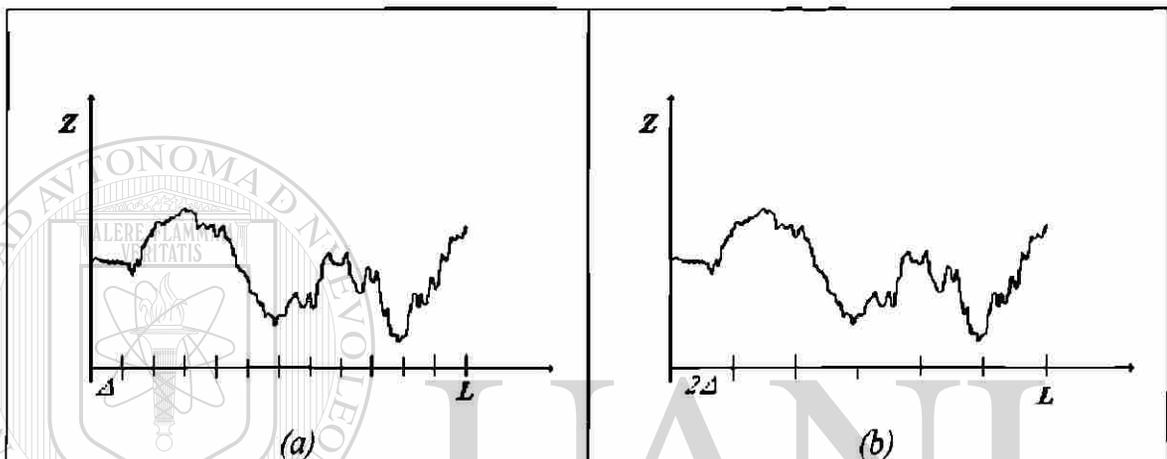


Figura 3. a) Ventanas de tamaño Δ a lo largo de un perfil de alturas hipotético de longitud L . b) Ventanas de tamaño 2Δ para el mismo perfil.

Es importante considerar que entre mayor sea número de ventanas a lo largo del perfil, se obtendrá una estimación más precisa del exponente de rugosidad. Para cada tamaño de ventana, se calcula la media aritmética de las desviaciones estándar (S) o la diferencia máxima (Z_{max}) de las alturas, correspondientes a todo el perfil. Estas 2 cantidades presentan un comportamiento de ley de potencia con respecto a Δ , matemáticamente lo anterior se expresa de la siguiente manera^{12,13,23}:

$$S_{x_0} \propto \Delta^f \quad Z_{max, x_0} \propto \Delta^f$$

Aquellas ventanas cuyo tamaño es mayor a $\frac{L}{2}$ deberán descartarse ya que la magnitud de las 2 cantidades antes mencionadas, no dependen ya de la muestra, sino más bien del tamaño del perfil; es decir para ventanas de $\Delta > \frac{L}{2}$, el método se hace menos confiable. Debido a la manera en que S_{x_0} y Z_{max, x_0} se relacionan con Δ , un

gráfico de cualquiera de estas 2 cantidades con respecto a Δ en escala log-log, genera una línea recta, cuya pendiente es la magnitud de ζ .

En lo referente a la técnica de probabilidad de retorno, se calcula la probabilidad $P(\Delta x)$ de que las alturas Z en un perfil, vuelvan a tomar su valor inicial^{10,22}. Esta probabilidad es función de la distancia Δx a la que retoman dicho valor. Para tal efecto se seleccionan todos los puntos x_i que presentan un mismo valor de Z , posteriormente se calculan las diferencias $\Delta x = x_i - x_j$ correspondientes y se construye un gráfico de frecuencias de éstas. Conseguido lo anterior, es factible calcular $P(\Delta x)$ para cada Δx ; este proceso se repite para todos los valores de Z de diferente magnitud a lo largo del perfil; obteniendo para cada una de éstas un gráfico $P(\Delta x)$ vs Δx ; el gráfico promedio resultante presenta un comportamiento que matemáticamente se expresa de la siguiente manera¹²:

$$P(\Delta x) \propto (\Delta x)^{-\zeta}$$

Al igual que el caso anterior, al graficar en escala log-log, se obtiene una línea recta cuya pendiente es el negativo de ζ .

Para el último método se calcula el espectro de potencias $S(k)$ del perfil de alturas, mediante la transformada de Fourier de la función de autocorrelación definida de la siguiente manera^{12,13}:

$$\sigma(\Delta x) = Z(x + \Delta x)Z(x) - Z(x + \Delta x) Z(x)$$

Para perfiles autoafines, el espectro de potencias generado, presenta el siguiente comportamiento¹⁰⁻¹⁶:

$$S(k) \propto k^{-1-2\zeta}$$

En donde k se le conoce como vector de onda. Estas 3 últimas técnicas, se han utilizado en el análisis de superficies de fractura metálicas, cuyos perfiles de alturas fueron extraídos de las muestras mediante MEB y MFA; los resultados obtenidos muestran que la técnica de ventanas de ancho variable es menos sensible a fluctuaciones o al “ruido” que las otras 2 técnicas.

2.2 Fractura

2.2.1 Aspectos generales

La consecuencia inmediata de la aplicación de cargas en un material sólido es la aparición de los esfuerzos, los cuales causan deformaciones; en el momento en que el material ya no puede deformarse más, sobreviene la fractura. Entonces, la fractura puede definirse como la separación o fragmentación de un material “sólido” bajo la acción de una carga, a través de un proceso de creación de nuevas superficies; las superficies de fractura. Usualmente, para fracturar un material se requiere incrementar la carga progresivamente hasta que ocurra un proceso de nucleación y propagación de grietas. La fractura puede iniciar a partir de una grieta preexistente en el material, no teniendo lugar la etapa de nucleación por lo que el proceso se reduce a la propagación de aquella. Además para que la fractura ocurra no es necesario que el esfuerzo de iniciación y propagación de grietas esté presente en todo el volumen del material, basta con que se alcance en una región estrecha alrededor de una grieta, provocando que la fractura pueda iniciar en regiones muy localizadas y frecuentemente pequeñas de un componente estructural y de que ocurra a esfuerzos menores de los de diseño. La apariencia de las superficies de fractura es un indicador de la manera en que ésta se generó, aunque debido a lo poco que se conoce en cuanto a la propagación de grietas en los materiales, se hace difícil que dicha distinción se efectúe de manera empírica. Normalmente se asocian superficies lisas a procesos de fractura frágil y superficies rugosas a procesos de fractura dúctil. El primer intento significativo para analizar matemáticamente el fenómeno de fractura fue llevado a cabo por Griffith, quien derivó una expresión que define el esfuerzo de fractura en materiales muy frágiles como el vidrio. En los últimos años, esta teoría se ha extendido hacia los metales y más recientemente en los polímeros, inclusive se ha demostrado que todavía es aplicable en situaciones donde existe una deformación plástica localizada en la punta de la grieta que se propaga. Las consideraciones básicas que Griffith tomó en cuenta para el desarrollo de su modelo son:

- a) El proceso de fractura produce nuevas áreas de superficie, para lo cual el incremento en energía requerido debe de estar balanceado con la disminución de la energía elástica almacenada.

- b) Para explicar la gran discrepancia entre los esfuerzos de fractura medidos y los valores que son obtenidos de manera teórica, propone que la energía elástica almacenada no se distribuya uniformemente a través del material en cuestión, sino que ésta se concentra en la vecindad de las pequeñas grietas, ocasionando la formación de una zona plástica, confinada en una pequeña región de dichas vecindades y la deformación del resto del material es elástica.

En general, el crecimiento de una grieta está asociado con una cantidad de trabajo realizado (dW) sobre el material y a un cambio en la energía elástica almacenada (dU). La diferencia entre estas cantidades es la energía disponible para la formación de una nueva superficie. La condición para que ocurra el crecimiento de una grieta en una longitud dc está dada por la siguiente relación:

$$\frac{dW}{dc} - \frac{dU}{dc} \geq \gamma \frac{dA}{dc}$$

En donde γ es la energía de la superficie por unidad de área y dA el correspondiente incremento de superficie producto de la propagación de la grieta. Griffith calculó el cambio en la energía elástica almacenada, empleando una solución obtenida por Inglis para el problema de una placa con una perforación pequeña en forma de elipse²², sometiéndola a un esfuerzo perpendicular al eje mayor ($2c$), obteniendo que el esfuerzo (σ_B) necesario para la fractura de la placa, está definido en términos del tamaño de grieta $2c$ tal y como se establece en la siguiente ecuación:

$$\sigma_B = \left(\frac{2\gamma(E^*)}{\pi c} \right)^{1/2}$$

Donde E^* es el módulo reducido equivalente al módulo de Young para una hoja delgada sometida a condiciones de esfuerzo plano. Posteriormente Orowan e Irwin reconocieron que siempre existe un componente de energía de deformación plástica que debe ser tomado en cuenta, al incluir este término (ϵ), obtuvieron la siguiente ecuación:

$$\sigma_B = \left(\frac{2(E^*)(\gamma + \epsilon)}{\pi c} \right)^{1/2}$$

Este modelo presenta la enorme desventaja de que es difícil evaluar experimentalmente la energía de superficie. La caracterización autoafín de dichas superficies podría en un futuro contribuir a la solución de dicho problema²⁵⁻²⁸.

2.2.2 Superficies de fractura

Independientemente de la manera en que se efectúe la fractura, las superficies que se generan contienen valiosa información que definen los mecanismos en que aquella ocurrió, así como la relación existente entre la microestructura del material y las propiedades mecánicas del mismo, de ahí la importancia del análisis de superficies de fractura. Este análisis se denomina Fractografía, siendo su objetivo primordial el determinar la causa de la fractura y la relación que existe entre el modo de fractura y la microestructura del material, también se emplea para establecer la dirección de propagación de la grieta y en el análisis de nuevos materiales para definir su respuesta a diferentes medios ambientes. Sin embargo, en la mayoría de los casos un análisis fractográfico se fundamenta en consideraciones meramente empíricas y subjetivas, por lo que en los últimos años se han realizado numerosos trabajos de investigación cuyo objetivo es el establecimiento de las bases para un análisis cuantitativo de las superficies de fractura, el cual ayudaría a la mejor comprensión del fenómeno de fractura de los materiales en general. La mayoría de los resultados obtenidos hasta ahora, para una gran cantidad de materiales, metales y cerámicos principalmente, muestran que las superficies de fractura de éstos presentan un comportamiento autoafín, por lo que el análisis cuantitativo de la irregularidad en dichas superficies puede realizarse mediante la geometría de fractales. Esto ha provocado que en la actualidad muchos trabajos de investigación estén dirigidos a la búsqueda de la posible correlación entre los parámetros de autoafinidad (exponente de rugosidad y longitud de correlación), su microestructura y las propiedades mecánicas macroscópicas de los materiales. Existen muchas interrogantes acerca de este comportamiento autoafín, principalmente en lo que a materiales plásticos se refiere. Estos materiales no son conductores, dificultándose su análisis fractográfico mediante microscopía electrónica, sin embargo, el surgimiento de la MFA es una alternativa para el desarrollo de tal análisis. Cuando las superficies de fractura de materiales conductores son analizadas en cuanto a su morfología mediante

Microscopía Óptica, MEB o MET, éstas reflejan una gran diversidad de caracteres; es posible observar por ejemplo una serie de marcas o huellas que revelan el origen de la grieta, así como su dirección de propagación y el estado de esfuerzos que prevalecieron durante el proceso de fractura. Numerosos trabajos de investigación han revelado morfologías muy específicas, que dependen tanto del tipo de material y del modo de fractura. Para el caso de los materiales plásticos, las superficies deben ser cubiertas con una delgada capa de algún material conductor del orden de los 30 nm de espesor, para poder observarse mediante MEB, aunque debemos de considerar que estrictamente hablando las imágenes obtenidas no corresponden a la superficie de fractura del material en cuestión, es decir lo que se observa es la delgada capa de material conductor que recubre la superficie de fractura del material plástico. Se ha reportado que en superficies de fractura de PVC (cloruro de polivinilo) se encuentran morfologías específicas correspondientes a lo que se conoce como marcas de Chevron, las cuales indican la dirección y propagación de la grieta que dio origen a dichas superficies. En la figura 4, se muestran estas marcas, la flecha indica la zona en donde dio inicio la propagación de la grieta³⁴.



Figura 4. Imagen a 7X. Marcas de Chevron sobre una superficie de fractura de PVC.

En general mediante MEB, es posible observar la morfología de superficies de fractura de materiales plásticos recubiertos con una capa fina de un material conductor, cuya apariencia depende del tipo de material plástico y del modo de fractura principalmente. Sin embargo no es posible efectuar de manera confiable un análisis cuantitativo de dichas superficies. Esto último si es posible mediante MFA, cuyas

imágenes obtenidas corresponden a una señal que refleja la topografía superficial de la muestra, ya que el sensor responsable de la lectura de datos está en interacción directa con la superficie que no necesariamente debe ser conductora³⁰⁻³³.

2.2.3 Autoafinidad de superficies de fractura

El hecho de que a medida que disminuye la escala de observación sobre una superficie aparezcan más detalles, hace suponer que éstas son objetos autoafines, ya que no se observa una autosimilitud estricta. Cuando una pieza de metal se fractura, las superficies que se generan son rugosas e irregulares. En 1984 Mandelbrot, Passoja y Paullay investigaron la naturaleza fractal de las superficies de fractura, analizaron 6 muestras de acero sometidas a diferentes tratamientos térmicos y por ende con diferentes energías a la fractura. Para el análisis de las superficies de fractura, se electrodepositó níquel sobre éstas y posteriormente se efectuó un corte a una altura constante generando un plano, el cual fue pulido²³. Sobre dicho plano se observaron islas de acero emergiendo de un océano de níquel, dichas islas fueron analizadas en cuanto a su área y su perímetro. Las islas en cuestión son objetos bidimensionales, pero su contorno, que es la intersección de la superficie de fractura con el plano de altura constante, tiene una dimensión $D-1$, siempre y cuando, la superficie de fractura sea autoafin con dimensión fractal D . Por lo tanto $A \propto l^2$ y $P \propto l^{(D-1)}$, donde l es el tamaño lineal de las islas, por lo tanto es posible establecer la siguiente relación:

$$A \propto P^{(D-1)}$$

Graficando A -vs- P en escala log-log, encontraron dos regímenes. A longitudes de escala menores a la longitud de correlación, la pendiente del gráfico fue $\frac{2}{2-\zeta}$ y para longitudes mayores una pendiente de 2. Los valores de ζ obtenidos están entre 0.7 y 0.85. Los autores concluyeron que ζ se incrementa cuando aumenta la energía a la fractura, inesperadamente esto significa que las superficies más rugosas corresponden a energías de fractura bajas. En la actualidad está bien establecido que las superficies de fractura son objetos fractales anisotrópicos o autoafines. Posteriormente al trabajo pionero de Mandelbrot, se realizaron muchos experimentos empleando diversas técnicas experimentales como lo son la perfilometría, microscopía y análisis de imágenes entre

otros, sobre una diversidad de materiales como aceros, aleaciones de aluminio, rocas, compuestos intermetálicos, cerámicos y pastas viscoelásticas, los resultados muestran que exhiben propiedades de escalamiento o autoafinidad sobre 2 o 3 décadas en la longitud de escala. A longitudes de escala del orden de los micrómetros para materiales metálicos, en un modo de propagación de fractura rápida o fractura no controlada, dichos resultados indican un exponente de rugosidad muy aproximado a 0.8, de tal manera que fue sugerido que este valor es universal e independiente del modo de fractura y del tipo de material^{14,17,18,23}. Trabajos más recientes empleando MT muestran que a longitud de escala del orden de los nanómetros, el exponente de rugosidad es significativamente menor a 0.8, esto fue reportado por primera vez por Milman. Por otra parte McAnulty en 1992 desarrolló dos tipos de fractura también en aceros, efectuándola de dos maneras diferentes, una a velocidad alta (Prueba Charpy) y la otra mediante una prueba de fatiga, los resultados obtenidos fueron de un exponente de rugosidad de 0.8 para la primer superficie de fractura y para la última un valor de 0.6, es decir encuentra 2 regímenes de autoafinidad que aparentemente dependen de la velocidad de propagación de la grieta. En 1995 E. Bouchaud desarrolló un análisis cuantitativo de superficies de fractura mediante MFA, en una aleación a base de Ti_3Al , comparando sus resultados con los obtenidos mediante MEB, concluyó que las mediciones efectuadas son cuantitativamente compatibles^{17,18,19,23}. Por lo que el uso simultáneo de ambas técnicas permitió la observación del régimen de autoafinidad universal cuyo $\zeta \cong 0.8$ sobre 5 décadas en la de longitud de escala. A longitudes de escala suficientemente pequeñas aparece un régimen de autoafinidad cuyo exponente de rugosidad es muy cercano a 0.5. La longitud de escala a la que se presenta el cruce de estos 2 regímenes es algo que todavía no está bien comprendido. Sin embargo fue posible definir la longitud de quiebre (ξ_c) como la longitud de escala en la que los dos regímenes coinciden, estableciendo la siguiente relación:

$$Z_{max}(r) = a_o \left[\left(\frac{r}{\xi_c} \right)^{0.5} + \left(\frac{r}{\xi_c} \right)^{0.8} \right]$$

En donde Z_{max} es el promedio de la diferencia máxima de alturas, considerando intervalos de longitud de tamaño variable, a lo largo de una longitud de escala r . Por encima de la longitud de correlación (ξ) esta ecuación ya no es válida. La diferencia

entre los 2 regímenes es que cuando se tiene un $\zeta \approx 0.5$ las condiciones bajo las cuales la grieta se propaga son del tipo conocido como “cuasiestático”, es decir una velocidad de propagación por parte de la grieta muy lenta, en donde la fuerza que impulsa a la propagación de dicha grieta es infinitesimalmente mayor que las fuerzas opositoras a dicho evento por parte de las heterogeneidades microestructurales del material. Para el régimen con un $\zeta \approx 0.8$ las condiciones son tales que las fuerzas impulsoras antes mencionadas son mucho mayores que las fuerzas opositoras, generándose una mayor velocidad de propagación que el otro régimen; a estas condiciones se le conoce como dinámicas o de fractura no controlada^{17,18,23}.

2.3 Microscopía de fuerza atómica

2.3.1 Historia

En 1981, Gerd Binnig y Heini Rohrer desarrollaron lo que hoy en día se conoce como *Microscopía de Tunelamiento*²⁸. En esta técnica, una punta conductora muy delgada con uno o varios átomos en su vértice se posiciona lo suficientemente cerca de la superficie de un material conductor o semiconductor y mediante la aplicación de una diferencia de potencial ($V \approx 1.5$ Volts) entre ambos, los electrones son forzados a moverse en una sola dirección. Debido al espacio relativamente pequeño (10 \AA) entre la muestra y la punta se genera una corriente de tunelamiento, la cual es muy sensible a la distancia de separación. Dado que esta corriente es una función de la posición de la punta a través de la muestra, se usa para la construcción de una imagen que refleja la estructura electrónica de las últimas capas atómicas de la superficie del material. La imagen, que puede obtenerse a una resolución atómica, da una medida de la densidad de estados que ocupan los electrones con energías correspondientes al nivel de Fermi³¹. Cinco años más tarde Binnig y Rohrer fueron galardonados con el premio Nobel de Física por este trabajo. En el microscopio de tunelamiento los átomos en el vértice de la punta, aparte de la corriente de tunelamiento, ejercen una fuerza sobre la superficie de la muestra, la cual es del orden de magnitud de las fuerzas interatómicas. Este fenómeno permitió que en 1986 el mismo Binnig en colaboración con Calvin Quate y Christopher Gerber desarrollaran una nueva técnica que denominaron *Microscopía de Fuerza Atómica*³⁰. En

este microscopio, en lugar de usar una punta de tunelamiento cuya dirección es normal a la superficie de la muestra, se utiliza una punta no necesariamente conductora, cuya dirección es casi paralela a dicha superficie, de tal forma que el borde es colocado justo arriba de la superficie, existiendo una fuerza entre la superficie y la punta; ésta actúa como voladizo o cantilever cuyas deflexiones son monitoreadas. Presentando la flexión del cantilever como una función de la posición a través de la superficie de la muestra, es posible construir una imagen que refleja la topografía de la superficie.

2.3.2 Principio de la microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica depende esencialmente de las fuerzas de repulsión o atracción entre una punta y la muestra ($10^9 - 10^7 N$), por lo que la punta se monta sobre una viga flexible o cantilever, cuya geometría y propiedades del material de construcción hacen posible que sea sensible a las fuerzas interatómicas. La función de la viga es trasladar la fuerza que actúa sobre la punta, manifestándose deflexiones que pueden ser monitoreadas de diversas maneras. Las propiedades mecánicas necesarias del cantilever deben de ser tales que no produzca daño a la superficie a analizar. Dado que la masa y la frecuencia de vibración de un átomo en promedio es de $m = 10^{-25} kg$ y $\omega \cong 10^{13} \frac{rad}{seg}$, entonces su constante elástica equivalente será igual a $k = \omega^2 m = 10^8 \frac{N}{m}$, por lo que la constante elástica del cantilever debe de ser menor que ésta. Alambres metálicos pequeños con un diámetro del orden de 10 micrómetros y una longitud de varios cientos de micrómetros satisfacen tales requerimientos. Una mejor opción son los cantilevers microfabricados de Si , SiO_2 , y SiO_3 con una constante de elasticidad del orden de $1 \frac{N}{m}$ y una frecuencia de resonancia de varias decenas de kHz , lo suficientemente alta como para obtener un barrido rápido sobre la superficie a analizar. Debido a la cercanía de la punta con la superficie, la interacción resultante es específicamente atómica. Las fuerzas interatómicas actúan entre 2 átomos cualesquiera y pueden ser clasificadas como repulsivas o atractivas. En el equilibrio, los espacios típicos interatómicos son del orden de 2 a 3Å o menores a éstos, siendo las fuerzas interatómicas repulsivas. La interacción entre la punta y la muestra da como resultado la presencia de fuerzas de Van der Waals y fuerzas de capilaridad o atractivas, estas

últimas están asociadas a la presencia de capas de líquido sobre la superficie. A medida que la punta se aproxima a la muestra, las fuerzas de Van der Waals eventualmente se van haciendo repulsivas. Cuando la punta “está en contacto” con la muestra y en ausencia de capas de líquido sobre la superficie, las fuerzas repulsivas dominan el sistema, ejerciendo una fuerza total neta positiva sobre el cantilever, tal y como se observa en la figura 5.

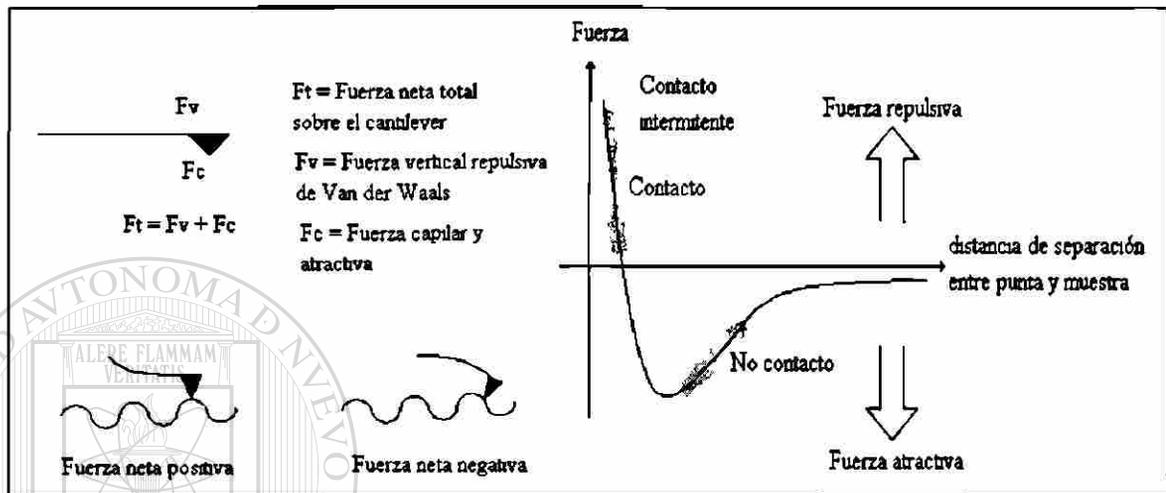


Figura 5. Fuerzas que interactúan entre la punta y la muestra en el MFA.

De acuerdo con la distancia de separación entre la muestra y la punta será el tipo de fuerza presente, debido a esto, el microscopio puede ser operado de 2 maneras fundamentales. La modalidad de contacto (C-MFA) y la modalidad de no contacto (NC-MFA). Existe una tercera, que es el resultado de una modificación de esta última, conocida como modo intermitente. En la actualidad existen más modalidades de operación que se han desarrollado para un mejor análisis superficial, entre las cuales tenemos el modo de fuerza lateral, modo de fuerza magnética, y también metodologías desarrolladas para casos muy específicos de análisis, principalmente en el área de biomateriales y de superficies de catalizadores.

2.3.3 Microscopía de fuerza atómica en el modo de contacto

En este modo, las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra son de tipo repulsivo. Debido a la posición de la punta en el extremo del cantilever, ésta responde a los picos y valles de la superficie de la muestra, flexionándose el cantilever^{30,31,32}. Dichas flexiones se monitorean haciendo incidir una haz de láser justo en la parte superior de la punta, donde el haz se refleja y alinea hacia un fotodetector sensible de

posición. Por otra parte, la muestra se coloca sobre un escáner responsable de los desplazamientos que se suscitan debajo de la punta durante el barrido; al flexionarse el cantilever debido a la topografía de la muestra que está siendo rastreada, la posición del punto del haz reflejado en el fotodetector indica cuanto se flexiona el cantilever. El escáner mueve la muestra hacia arriba o hacia abajo con el fin de mantener la flexión constante. La figura 6 muestra un esquema general para este modo de operación. Este movimiento del escáner coincide con la topografía de la superficie y la señal obtenida se digitaliza con el propósito de construir imágenes de la superficie. La imagen se construye con una variedad de tonos de grises, entre más brillante es el tono, el sitio a que corresponde es más alto.

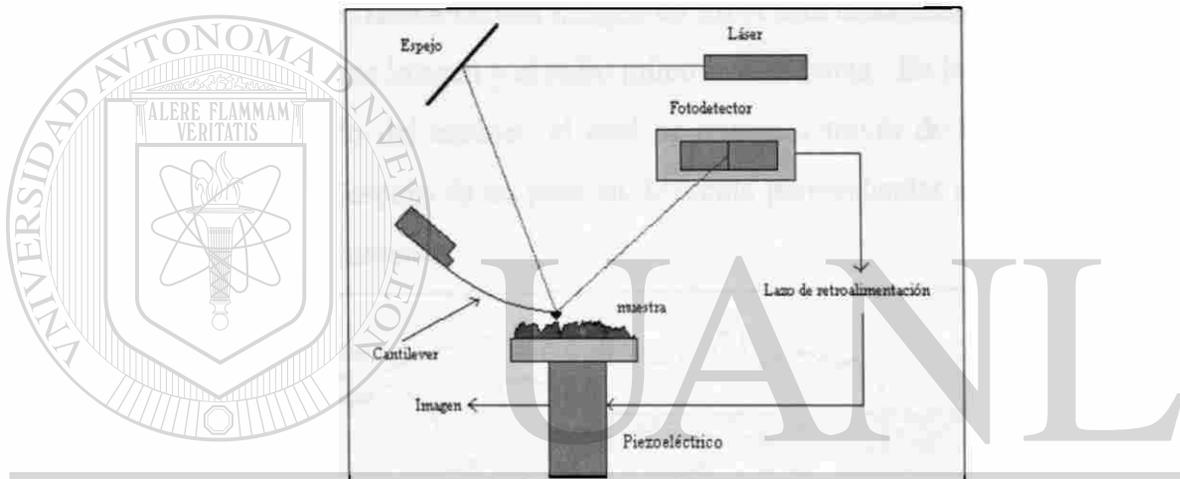


Figura 6. Microscopio de Fuerza Atómica en su modalidad de contacto.

2.3.4 Cantilevers y puntas

Los cantilevers y sus puntas son los componentes críticos para el sistema del MFA, ya que determinan la fuerza aplicada hacia la muestra y la resolución lateral definitiva. Los cantilevers en forma de V son los más utilizados, ya que poseen una baja resistencia mecánica para una flexión vertical, y una alta resistencia a la torsión lateral^{31,32}. Puesto que las propiedades de los cantilevers dependen del tipo de material y de su geometría entre más gruesos y cortos tienden a ser más rígidos y a poseer una frecuencia de resonancia mayor. La figura 7 muestra la punta de un cantilever conocido comercialmente como microlever. Los cantilevers comerciales poseen frecuencias de resonancias en un rango de cuatro ordenes de magnitud. El rango de frecuencias es de unos pocos *kHz* hasta cientos de *kHz* proporcionando respuestas a altas velocidades de barrido y permitiendo también la operación del microscopio en el modo de contacto.

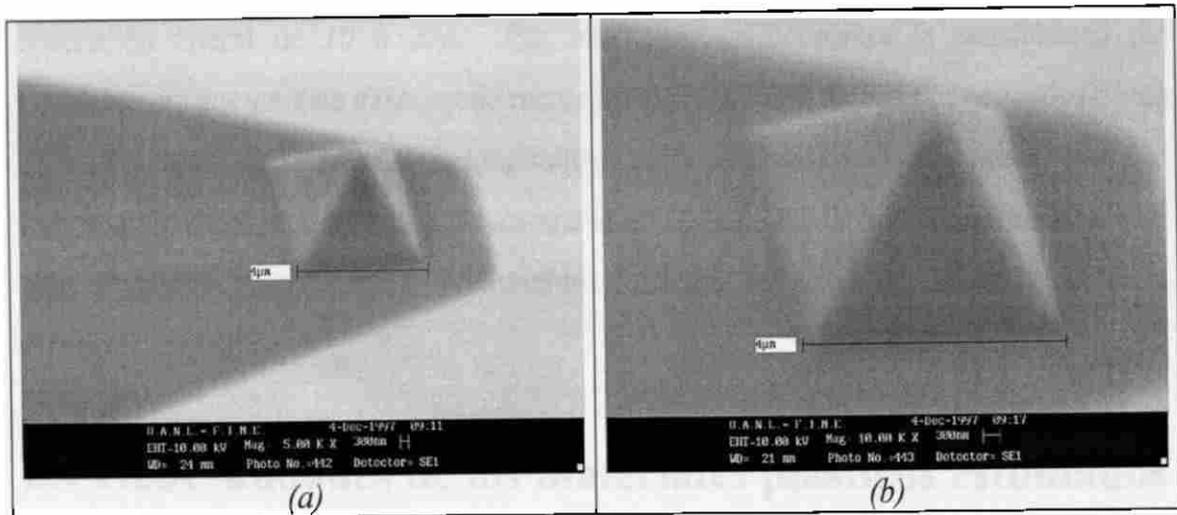


Figura 7. Imagen de SEM de una punta tipo microlever. a) 5000X. b) 10000X.

La resolución lateral de una imagen en MFA está determinada por 2 factores, el tamaño de paso de una imagen y el radio mínimo de la punta. En la Figura 8 se muestra un patrón de barrido del escáner, el cual se mueve a través de la primera línea del barrido y regresa. Después da un paso en dirección perpendicular a la segunda línea de barrido y así sucesivamente.

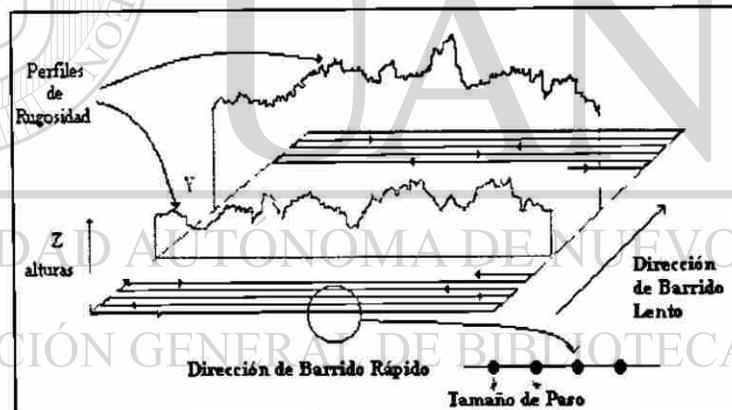


Figura 8. Perfiles de rugosidad generados en MFA.

La dirección de barrido en la cual adquiere la información se llama dirección de barrido rápida y de barrido lento para la dirección perpendicular. El tamaño de paso es la distancia entre cada punto donde se colecta la información durante el barrido. Por ejemplo, si consideramos una imagen tomada con 512 por 512 datos puntuales, un barrido de $1\mu\text{m}$ por $1\mu\text{m}$ tendrá un tamaño de paso y una resolución lateral de 20\AA aproximadamente. Además, las puntas disponibles comercialmente pueden tener un radio de 50\AA , y entonces el área de interacción entre la punta y la muestra es la de un círculo de este orden de magnitud, por lo tanto estas puntas proveen a las imágenes una

resolución lateral de 10 a 20Å. Por otra parte se encuentra la sensibilidad del fotodetector, que en este caso puede medir desplazamientos de luz tan pequeños como 10Å. La razón de la trayectoria longitudinal entre el cantilever y el detector hacia la longitud del cantilever mismo, produce una amplificación mecánica. Como resultado de esto, el sistema puede detectar movimientos verticales del orden de sub-angstrom en la punta.

2.4 Generalidades de los materiales plásticos estudiados

2.4.1 Aspectos generales

A cualquier sustancia natural o sintética que posee una alto peso molecular, comúnmente superior a 10000, se le da el nombre de macromolécula o polímero. Éstos usualmente contienen carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno como elementos principales. Los polímeros no presentan una cristalinidad total, es decir, nunca llegan a ser 100 % cristalinos, inclusive algunos presentan grados de cristalinidad prácticamente nulos, éstos se denominan polímeros amorfos³⁷⁻³⁹. El grado de cristalinidad en un polímero es función de la composición química, de la distribución de pesos moleculares y de su historia de proceso. Entre los que presentan un alto grado de cristalinidad se encuentra el polipropileno isotáctico. El otro extremo, está representado por el poliestireno, el cual no presenta la formación de cristales. Estos materiales se encuentran entre los de mayor consumo en el ámbito mundial. En el presente trabajo fueron considerados solamente el polipropileno isotáctico y el poliestireno. En el capítulo 3 se describe el por qué de esto. A continuación se hace una pequeña síntesis de estos dos polímeros.

2.4.2 Polipropileno

El uso comercial del Polipropileno inició en 1954 cuando Giulio Natta sintetizó un polímero estereoregular o isotáctico, utilizando los catalizadores descritos por Ziegler un año antes. La posición al azar de los grupos metilos da lugar a un polímero blando, amorfo y de muy bajas propiedades mecánicas. Por otro lado el polipropileno isotáctico presenta una estructura regular, los grupos metilo están alineados en el mismo lado de

las cadenas poliméricas y esto favorece el acomodo de las macromoléculas y por ende la formación de cristales. La figura 9 muestra el acomodo de los grupos metilo que puede presentar el polipropileno. En general, las propiedades del polipropileno están controladas por su peso molecular, la distribución de pesos moleculares, el grado de cristalinidad, el grado de orientación y por el tipo y grado de tacticidad presente.

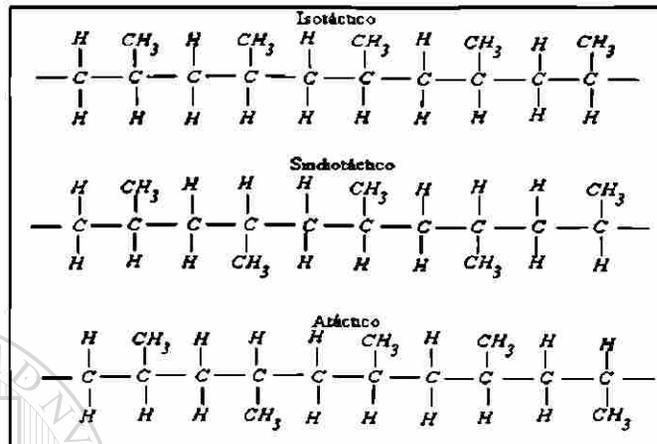


Figura 9. Tacticidad presente en Polipropileno

Este material es un termoplástico cuya densidad se encuentra entre 0.85 y $0.94 \frac{gr}{cm^3}$, presenta una temperatura fusión alrededor de $165^{\circ}C$ y una temperatura de transición vítrea alrededor de $-18^{\circ}C$. Sus principales defectos son que es susceptible a la degradación oxidativa y se fragiliza a una temperatura cercana a cero grados centígrados. Al incrementarse la cristalinidad aumenta su rigidez y tenacidad. La arquitectura cristalina que presenta es compleja y multifacética⁴⁰⁻⁴³. Sobre la escala de resolución de un microscopio óptico con luz polarizada ($400X$) se logran observar diferentes tipos de esferulitas. En la escala de la matriz del cristal, se encuentran una gran variedad de formas que se caracterizan todas ellas por las cadenas que constituyen las celdas unidad, presentando los 3 tipos básicos de conformación de mínima energía. A escala intermedia existen estructuras laminares de más de un tipo y con una gran variedad en cuanto a su acomodo en el espacio.

Los homopolímeros y copolímeros de polipropileno, debido a su apariencia, esterilizabilidad, alta resistencia a la ruptura bajo tensión en medios activos y buena resistencia térmica y eléctrica, tienen amplia aceptación en muchos productos, entre los que podemos mencionar: fibras para tapicería de muebles, películas de gran transparencia y resistencia para el empaque de alimentos, equipos esterilizables para

hospitales, diversas partes de automóviles, flejes que están sustituyendo a los de acero y piezas moldeadas para aplicaciones automotrices, entre otras.

2.4.3 Poliestireno

En 1929 científicos de *The Dow Chemical Company*, inventaron un método para producir estireno sintético a partir de benceno y etileno. La activación producida por el anillo aromático sobre el grupo vinilo hace que el monómero pueda polimerizarse fácilmente por vía radical o por vía iónica bajo diversas condiciones de reacción. Si la reacción transcurre por un mecanismo radical, la disposición estereoquímica de unidades que sucesivamente se van incorporando a los radicales en crecimiento durante la etapa de propagación, es fundamentalmente al azar, esta es la razón por la que el poliestireno comercial es predominantemente atáctico (figura 10). Este hecho permite obtener poliestirenos con densidades que varían desde 0.75 a 1.11 gr/cm^3 .

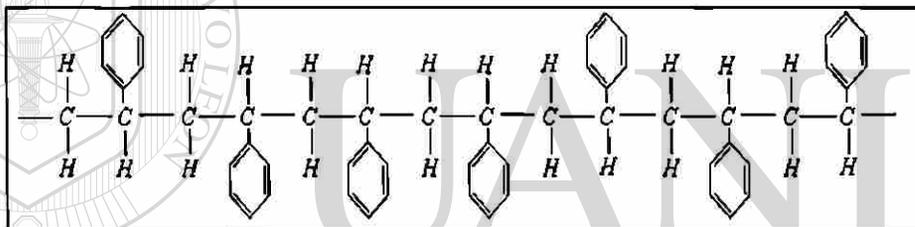


Figura 10. Sección de la estructura de la cadena del poliestireno

Su temperatura de transición vítrea oscila en un intervalo de 80 a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, este parámetro es una función del peso molecular, del tipo y de la cantidad de diluyente, contenido de monómero y de la presencia de aditivos. En cuanto a sus propiedades mecánicas, el poliestireno "cristal" es un material rígido y frágil. Este hecho dio lugar a la preparación de formulaciones en las que se introducen polímeros de carácter elastomérico con objeto de mejorar su resistencia al impacto, dando lugar a que los materiales plásticos derivados del estireno hayan llegado a ocupar el tercer lugar en la escala de producción/consumo de los materiales termoplásticos.

2.4.4 Caracterización de materiales plásticos

La caracterización de los materiales en general tiene como función el describir la composición y estructura de los mismos. Se utilizan diversas técnicas experimentales, que se fundamentan en varios principios científicos que colectivamente no corresponden

a una sola disciplina. Para estos materiales, las técnicas de mayor utilización son la Espectrometría de Infrarrojo (IR), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) entre otros³⁸⁻⁴¹.

Espectroscopia de Infrarrojo (IR). En esta técnica se involucran los niveles de energía vibracional de una molécula, de tal manera que es posible la identificación de materiales desconocidos. El espectro IR ($400 - 4600 \text{ cm}^{-1}$) resulta de los cambios de energía rotacional y vibracional de la molécula que absorbe la energía. La aplicación analítica de esta técnica radica en que la absorción de un determinado grupo químico se presenta a una longitud de onda específica, por lo tanto la aparición de ciertas bandas en el espectro de IR es indicativa de la presencia de un cierto grupo funcional en la muestra.

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). Es una técnica que opera con soluciones de polímeros y principalmente se utiliza para la determinación de pesos moleculares y polidispersidad. El proceso de separación se efectúa dentro de unas columnas empacadas con un material poroso; dicha separación sucede como consecuencia de las diferencias en tamaño y del grado de penetración de las moléculas en solución a los poros del material empacado. Las moléculas con un mayor tamaño que el del poro no tienen acceso a éste y pasan a través de la columna por el espacio ocupado por el disolvente entre las partículas de empaque. Las moléculas pequeñas penetran en los poros en un grado mayor o menor dependiendo de su tamaño. Bajo este contexto, las moléculas más grandes tienen menor recorrido que las pequeñas y salen más rápidamente que las menores. Las de tamaño intermedio saldrán a tiempos intermedios. Con base en este mecanismo se obtienen las curvas de distribución de tamaño molecular (MSD) de los polímeros; éstas pueden ser convertidas a curvas de distribución de pesos moleculares (MWD) utilizando la relación entre tamaño y peso molecular basada en la ecuación de Mark-Houwink

$$J = M_w [\eta]$$
$$[\eta] = KM^\alpha$$

Donde J es el volumen hidrodinámico de la macromolécula en solución, M_w es el peso molecular, K y α son las constantes de Mark-Houwink y η es la viscosidad intrínseca.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Esta técnica se utiliza para el análisis cuantitativo de las transiciones en polímeros. La técnica consiste en monitorear la temperatura de la muestra, comparada con la de un material térmicamente inerte, en función de la temperatura del horno. A la muestra bajo análisis se le suministra calor para mantener la misma temperatura que en el bloque de referencia. El monitoreo en este caso es de la cantidad de calor necesaria para mantener las condiciones isotérmicas, en función del tiempo o de la temperatura. En el DSC tanto la muestra como la referencia tienen sistemas de calentamiento que trabajan individualmente y el consumo de energía en el lado de la muestra es proporcional a las características intrínsecas de la misma y los cambios que ocurren en ella durante la variación de la temperatura. La diferencia entre este consumo de energía y el de referencia es lo que se monitorea.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Esta técnica es el método de observación más utilizado en los materiales en general y los plásticos no son la excepción. Sus ventajas son rapidez, un gran intervalo de ampliaciones fácilmente accesibles, profundidad de campo, capacidad de llevar a cabo retrodispersión de electrones y análisis elemental de rayos X sobre la superficie analizada. La gran desventaja que se presenta es que la muestra de material plástico se tiene que cubrir con una capa fina de algún material conductor como grafito, oro o paladio entre otros, lo que impide efectuar mediciones cuantitativas que en realidad correspondan a la superficie del material plástico.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Caracterización de materiales plásticos.

3.1.1 Selección de materiales

Se seleccionaron para el desarrollo del presente trabajo polipropileno isotáctico (i-PP) y poliestireno (PS). Estos materiales plásticos se encuentran entre los de mayor consumo en el ámbito mundial, además de que representan de una manera relativa a los dos extremos posibles en cuanto al grado de cristalinidad que pueden desarrollar este tipo de materiales, siendo el i-PP uno de los que con mucha facilidad forman cristales y por otra parte el PS se encuentra entre los que se consideran completamente amorfos, es decir que prácticamente no presentan un grado de cristalinidad. El i-PP utilizado fue de grado inyección. En lo referente al PS, éste fue de grado “cristal”.

3.1.2 Análisis de espectrometría de infrarrojo

Se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer con resolución de 4 cm^{-1} . Para la calibración del equipo se utilizó un estándar de Poliestireno. Las muestras de los polímeros en cuestión (i-PP y PS), se prepararon formando películas delgadas de espesor inferior a 0.5 mm , por prensado entre portaobjetos de vidrio sobre una plancha caliente de aluminio a una temperatura de 190°C para el caso del i-PP y de 180°C para el PS, sin un control de la carga aplicada. Los espectros obtenidos fueron comparados con estándares de los materiales.

3.1.3 Cromatografía de permeación en gel

Las evaluaciones de peso molecular de los materiales antes mencionados se realizaron en un cromatógrafo equipado con detectores de índice de refracción y ultravioleta de arreglo de diodos múltiple. Este equipo consta de 3 columnas de separación de “ultrastyrigel” con porosidad nominal de 10^5 , 10^4 y una mezcla lineal de empaques de porosidad variable. Para la calibración se utilizaron estándares de

Poliestireno de distribución de pesos moleculares (MWD) menor a 1.2. El i-PP se disolvió en *1,2,4 triclorobenceno* para su posterior inyección en el cromatógrafo y con el mismo propósito el PS fue disuelto en *tetra-hidro-furano* (THF).

3.1.4 Calorimetría diferencial de barrido

El equipo utilizado fue un analizador térmico DSC 7 PERKIN ELMER con celda calorimétrica calibrada con estándares de In y Zn. Para los polímeros en cuestión se utilizaron las condiciones que se muestran en la tabla 2 al realizar el análisis.

Tabla 2. Condiciones de la corrida del DSC

Peso máximo de la muestra	10 mg
Velocidad de Calentamiento	10°C/min
Atmósfera de Nitrógeno	100 ml/min

Los materiales plásticos fueron calentados hasta una temperatura de 250°C para el i-PP y de 220°C para el PS, con la finalidad de conducirlos hasta su estado fundido y mantenerlos durante un periodo de tiempo de 3 minutos. Una vez terminada la primera corrida la muestra se enfría rápidamente a una velocidad de 100°C/min hasta temperatura ambiente, para luego reiniciar el proceso de calentamiento dentro de una segunda corrida. Este proceso de calentamiento-enfriamiento pretende borrar la historia térmica y mecánica de las muestras, reduciendo las interferencias inducidas por el método de preparación de las mismas.

Después de obtener los termogramas, para el caso del i-PP se calculó el porcentaje de cristalinidad a partir de los valores obtenidos de entalpía de fusión (ΔH_f), es decir el área bajo la curva de la isoterma de fusión. El grado de cristalinidad se calculó aplicando la siguiente ecuación:

$$(1 - \lambda)\% = \frac{(\Delta H_{f_{\text{observado}}})(100)}{\Delta H_{f_{\text{eq}}}}$$

En donde $(1 - \lambda)$ es el grado de cristalinidad en porcentaje y asumiendo que la entalpía de fusión al equilibrio ($\Delta H_{f_{\text{eq}}}$) es cuando los polímeros se encuentran completamente en forma cristalina. Para el i-PP $\Delta H_{f_{\text{eq}}} = 198 \text{ J gr}^{-1}$ y para el Poliestireno no existe tal parámetro puesto que es completamente amorfo, por lo que solo se determinó su temperatura de transición vítrea (T_g).

3.2 Preparación de las muestras (superficies)

Para cada tipo de material plástico se prepararon 2 tipos de muestras A y B, que posteriormente fueron utilizadas en el análisis de superficies mediante MFA y MEB. Las muestras A son películas delgadas y las muestras B son superficies de fractura, para ambos tipos de materiales.

3.2.1 Películas delgadas

Estas muestras de i-PP y PS fueron utilizadas en la determinación de las condiciones óptimas de operación del MFA en su modalidad de contacto. Lo anterior queda justificado ya que está bien establecido el tipo de superficie que deben presentar estas películas. Una superficie de tipo esferulítico para el i-PP, cuyo tamaño de esferulita es función de la velocidad de enfriamiento⁴⁰⁻⁴² y una superficie amorfa, carente de esferulitas, para el PS³⁹⁻⁴¹. Entonces, mediante MFA deben poder observarse tales características superficiales. Las condiciones de operación del microscopio con que se obtienen imágenes nítidas y claras fueron declaradas condiciones óptimas.

Para el i-PP, el tamaño de esferulita desarrollado en las películas debe ser tal que sea factible visualizarlas en el área de barrido del MFA ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$). Se diseñaron 2 tipos de películas, identificadas como APP1 y APP2, cuya diferencia se centra en la temperatura de enfriamiento a que fueron sometidas dichas películas; temperatura ambiente para APP1 y una temperatura inferior a ésta del orden de 1°C para APP2. Las películas se produjeron a partir de i-PP en forma granular de aproximadamente 3mm de diámetro, por prensado entre portaobjetos de vidrio, colocados éstos sobre una plancha caliente de aluminio a 190°C , sin control de la carga aplicada. La película obtenida posee un espesor inferior a 0.5 mm ; seguido a esto se retiran los portaobjetos de la fuente de calor con la película entre ellos y se dejan enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente se separaron los portaobjetos de la película, siendo esta última colocada sobre un cubreobjetos de vidrio. Se deja relajar la película por un periodo de 5 minutos a temperatura ambiente, liberándose los esfuerzos que son producto del proceso de deformación al que fue sometido el material. Una vez transcurrido dicho tiempo, el cubreobjetos junto con la película se colocaron nuevamente sobre la plancha caliente, durante de 30 segundos, con la finalidad de subir la temperatura de la película por

encima de su punto de fusión. Posteriormente el material plástico se retira de la plancha y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente para la muestra APP1 mientras que APP2, se coloca sobre una plancha de aluminio a una $T=1^{\circ}\text{C}$ durante un periodo de 5 minutos. De esta manera se obtienen esferulitas de menor tamaño para la muestra APP2 que para APP1. Los procedimientos antes mencionados se muestran en la figura 11.

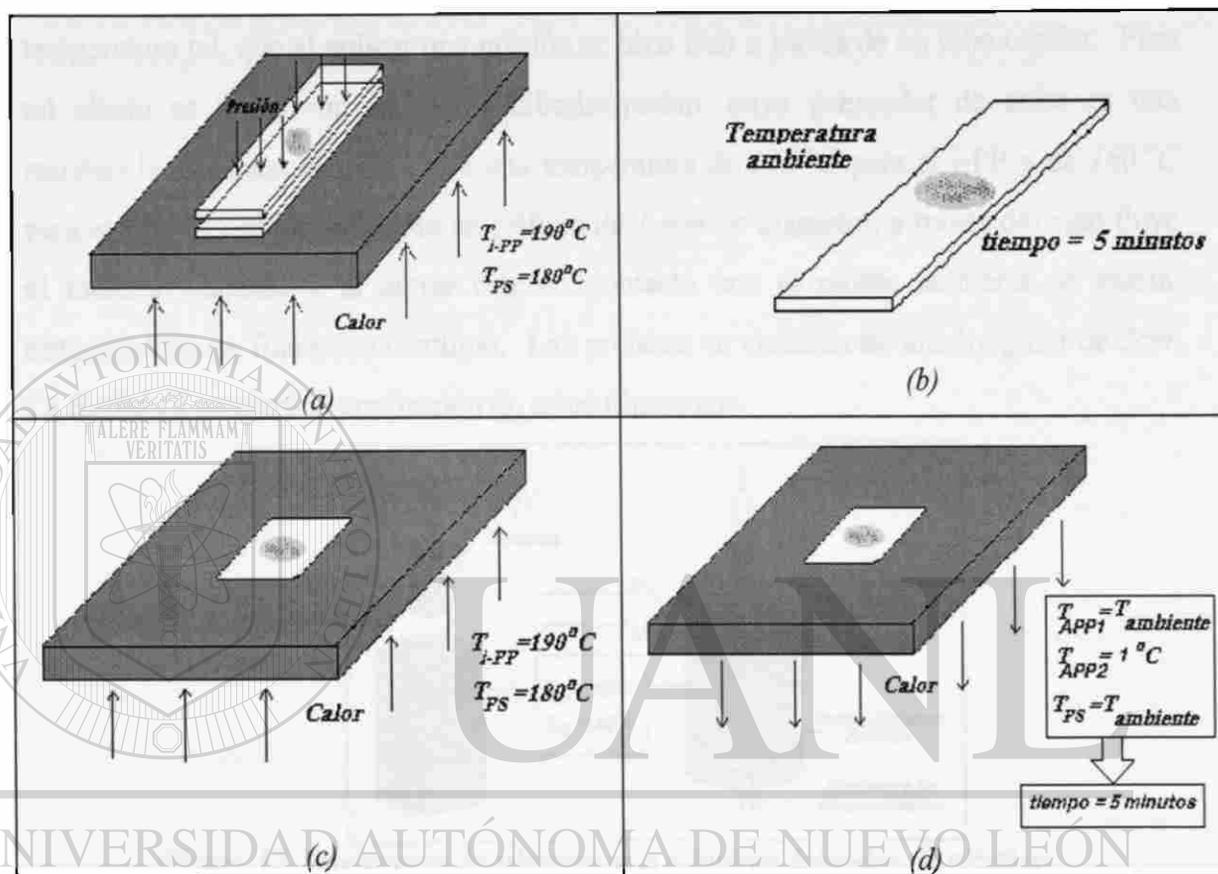


Figura 11. Proceso de preparación de las muestras A. (a) Proceso de calentamiento, fusión del granulo y formación de la película delgada. (b) Relajamiento a temperatura ambiente de la película obtenida. (c) Proceso de fusión de la película relajada sobre un cubreobjetos. (d) Proceso de enfriamiento para las muestras APP1 y APP2 a sus respectivas temperaturas.

En lo referente al PS, la película identificada como muestra APS, se manufacturó tal y como se describe para la muestra APP1 con la diferencia de que ahora partimos de gránulos cilíndricos de PS grado "cristal", de aproximadamente 3mm de altura y 2mm de diámetro, además la plancha de aluminio que se utilizó como fuente de calor se mantuvo a una temperatura de 180°C y la temperatura de enfriamiento siempre fue la del ambiente.

3.2.2 Superficies de fractura

Las superficies de fractura se generan a partir de filamentos o cilindros delgados tanto para el i-PP como para el PS, estas muestras se identifican como BPP y BPS respectivamente.

En la obtención de los filamentos, el material plástico se calentó a una temperatura tal, que al aplicar una presión se hizo fluir a través de un tubo capilar. Para tal efecto se utilizó un recipiente cilindro-pistón, cuyo generador de calor es una resistencia eléctrica, alcanzándose una temperatura de $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el i-PP y de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el PS. El cilindro presenta un orificio de 1 mm de diámetro; a través del cual fluye el material fundido y al entrar éste en contacto con el medio ambiente se enfría, obteniéndose un filamento continuo. Las probetas se cortaron de una longitud de 2 cm . La figura 12 muestra la producción de estos filamentos.

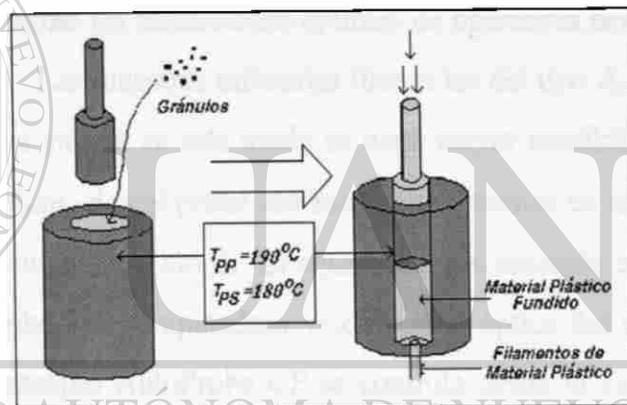


Figura 12. Producción de filamentos o cilindros delgados de plástico.

Las probetas se dejan enfriar hasta temperatura ambiente, para después sumergirse en nitrógeno líquido durante un tiempo de 15 minutos, esto con la finalidad de eliminar efectos viscoelásticos en el momento de la fractura. La fractura se generó por flexión en 3 puntos, tal y como se muestra en la figura 13.

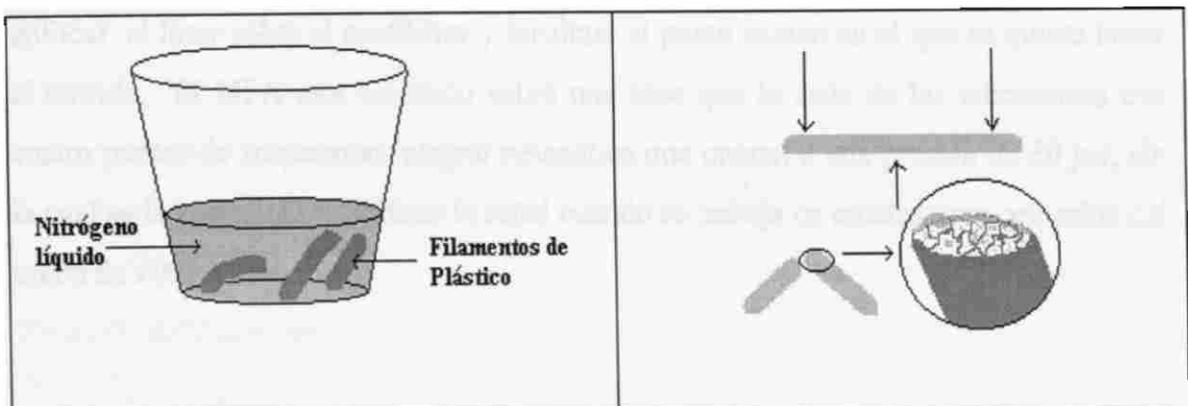


Figura 13. Generación de superficies de fractura en iPP y PS.

3.3 Microscopía electrónica de barrido

Con el objetivo de observar a diferentes magnificaciones la morfología de las superficies de fractura generadas tanto para el i-PP como para el PS, éstas se recubrieron con una capa fina de oro del orden de 30 nm de espesor, utilizando para tal efecto un recubridor de capa fina PELCO SC-7, para su posterior análisis mediante MEB. Se utilizó un microscopio LEICA S440 con filamento de tungsteno. Se tomaron imágenes que van desde $100X$ hasta $20000X$.

3.4 Microscopía de fuerza atómica

Para el análisis topográfico de las superficies de fractura, se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica que trabaja en el modo de contacto en aire. Previo a esto fue necesario determinar las condiciones óptimas de operación del MFA tanto para el i-PP como para el PS. Las muestras utilizadas fueron las del tipo A. Los barridos se realizaron en bajo voltaje ya que en este modo se tiene mayor sensibilidad³¹. Se utilizó un escáner de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$, el cual posee una resolución atómica en la dirección X-Y y una resolución $< 0.5\text{ \AA}$ en la dirección Z. El equipo del microscopio está integrado por el microscopio Auto Probe CP, computadora, microscopio óptico del CP, y un monitor de televisión. El microscopio AutoProbe CP se controla desde la estación de trabajo mediante los controles electrónicos y las imágenes obtenidas que son de 512×512 píxeles, se revelan en la pantalla del monitor de la computadora. Dichas imágenes se analizaron mediante un software instalado en la estación de trabajo. Del microscopio óptico, el cual se utiliza para observar la muestra y la ubicación del cantilever, se obtiene una señal que se envía al monitor de televisión. Lo anterior es de gran utilidad para enfocar el láser sobre el cantilever y localizar el punto exacto en el que se quiere hacer el barrido. El MFA está colocado sobre una base que lo aísla de las vibraciones con cuatro puntos de suspensión integral neumática que operan a una presión de 80 psi , sin la cual sería imposible estabilizar la señal cuando se trabaja en escalas muy pequeñas del orden de 1000 a 50 \AA .

Para este análisis se utilizaron cantilevers o "Microlevers", microfabricados a partir de nitruro de silicio de bajo esfuerzo. En la figura 14 y la tabla 3 se muestran las dimensiones estándar del cantilever y la punta que se utilizaron en este trabajo³¹.

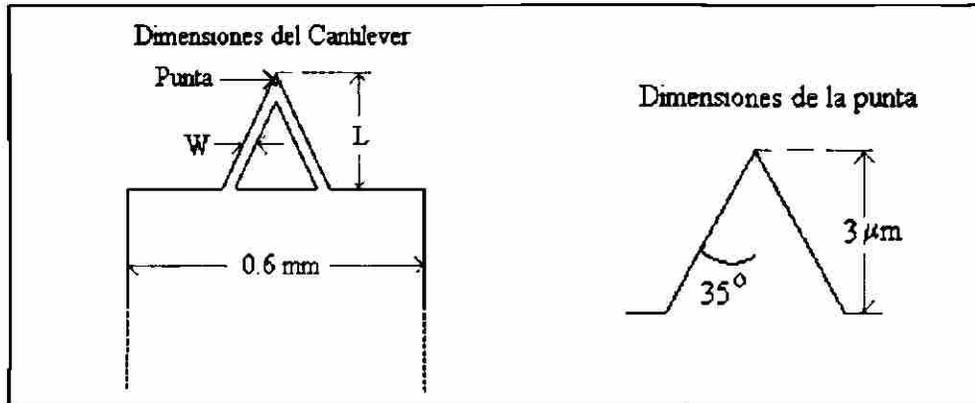


Figura 14. Geometría del cantilever y la punta.

Tabla 3. Dimensiones para el cantilever y la punta de la Figura 14.

L μm	W μm	Espesor μm	Constante de Fuerza (N/m)	Frecuencia de Resonancia (kHz)	Constante a la Fuerza Torsional (N/rad)
180	18	0.6 ± 0.1	0.05 ± 0.02	22 ± 4	0.008

Fueron tomadas 15 imágenes de la superficie para cada muestra (APP1, APP2, APS, BPP y BPS), a diferentes tamaños de barrido desde $10 \times 10 \mu\text{m}$ hasta $2.3 \times 2.3 \mu\text{m}$ en zonas diferentes seleccionadas de manera aleatoria.

3.5 Análisis de autoafinidad

Con ayuda del analizador de imágenes del MFA se extraen 6 perfiles de alturas (512 datos/perfil) a lo largo de todo el barrido de mayor resolución o eje x, por cada imagen, con la finalidad de calcular el exponente de rugosidad promedio para cada muestra, determinando de esta manera si existe un comportamiento autoafin de dichas superficies, así como la longitud de escala en la cual se mantiene dicho comportamiento. La estimación del exponente de rugosidad de una superficie a partir de perfiles de alturas queda justificado sobre la base de que una superficie autoafin de dimensión D presenta perfiles de rugosidad de dimensión $D-1$ y su relación con el exponente de rugosidad se establece en la siguiente ecuación¹⁰:

$$D-1 = 2 - \zeta$$

Por otra parte la velocidad de propagación de las grietas no fue controlada, es decir, no se forzaron dichas grietas a seguir una dirección determinada, generándose una superficie cuya rugosidad es independiente de la dirección. De no cumplirse esto deben obtenerse exponentes de rugosidad que dependen de la dirección del perfil de alturas analizado.

Para la estimación del exponente de rugosidad se utilizó el método de ventanas de ancho variable, (Z_{max}), en cada perfil de alturas, cuyo algoritmo está representado por la siguiente relación:

$$Z_{max}(r) = \text{Max}\{Z(r')\}_{x < r' < x+r} - \text{Min}\{Z(r')\}_{x < r' < x+r} \propto r^\zeta$$

Una vez calculados los valores de Z_{max} para las 511 ventanas posibles de los 512 datos de las alturas correspondientes a cada perfil, se grafica en escala log-log Z_{max} vs r , obteniéndose un comportamiento lineal. La pendiente promedio para cada muestra corresponde a la magnitud del exponente de rugosidad. Cabe hacer mención que el comportamiento lineal no se obtiene a lo largo de toda la longitud del perfil de alturas, ya que a medida que el tamaño de la banda o ventana crece, el método pierde sensibilidad, razón por la cual fueron obtenidas imágenes a barridos menores a $10 \times 10 \mu\text{m}$ para la misma zona superficial, llegando a obtener imágenes con un tamaño de barrido de hasta $2.3 \times 2.3 \mu\text{m}$ para cada muestra analizada. Esto permite observar el comportamiento de autoafinidad a través de más de una década en la longitud de escala del perfil de alturas.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de la materia prima

4.1.1 Análisis de espectroscopía de infrarrojo

En la figura 15 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para el i-PP, donde se observan las bandas características de los grupos CH_2 alrededor de los 1460 cm^{-1} y las bandas de los grupos CH_3 cerca de 1377 cm^{-1} . ~ 2900 estiraamiento C-H

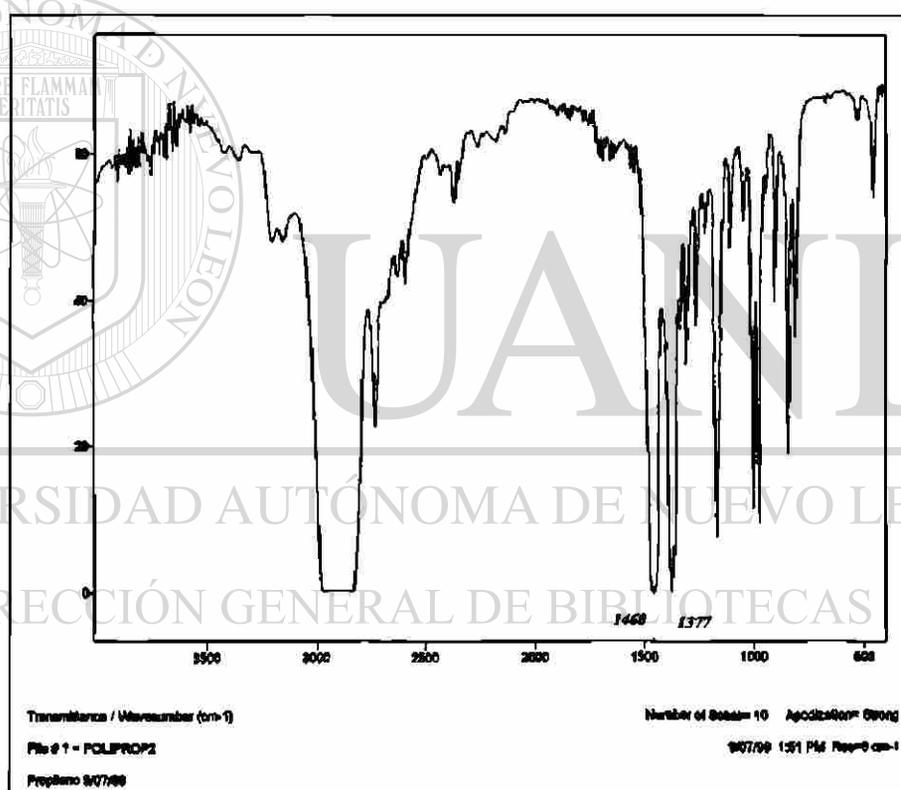


Figura 15. Espectro de infrarrojo de la muestra de i-PP

Este espectro coincide con el obtenido para un estándar de polipropileno, el cual se muestra en la figura 16.

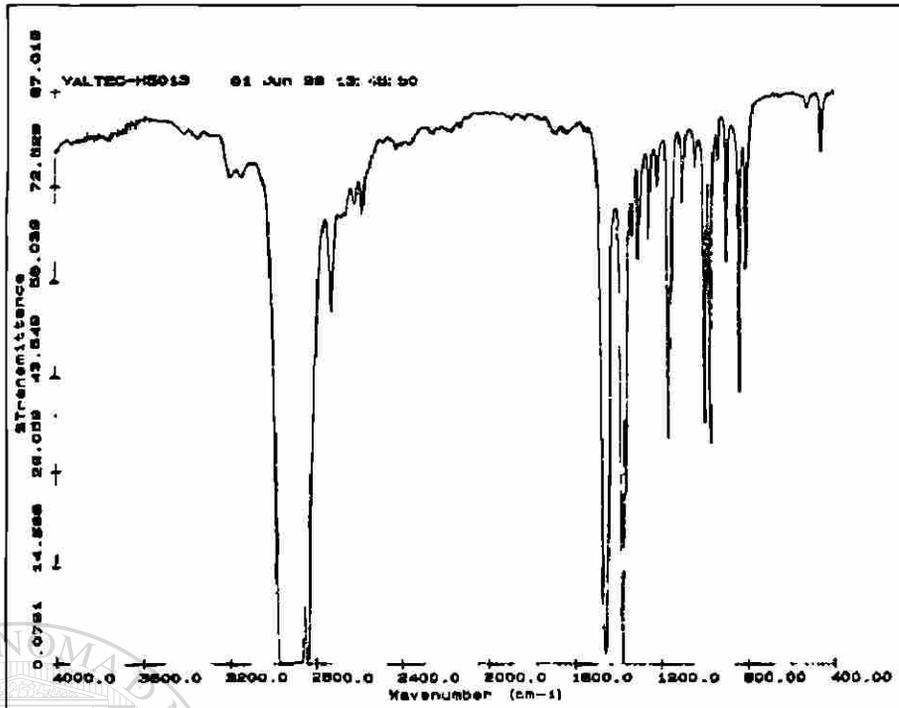


Figura 16. Espectro de infrarrojo de un estándar de polipropileno.

En lo referente al PS, el espectro obtenido se muestra en la figura 17.

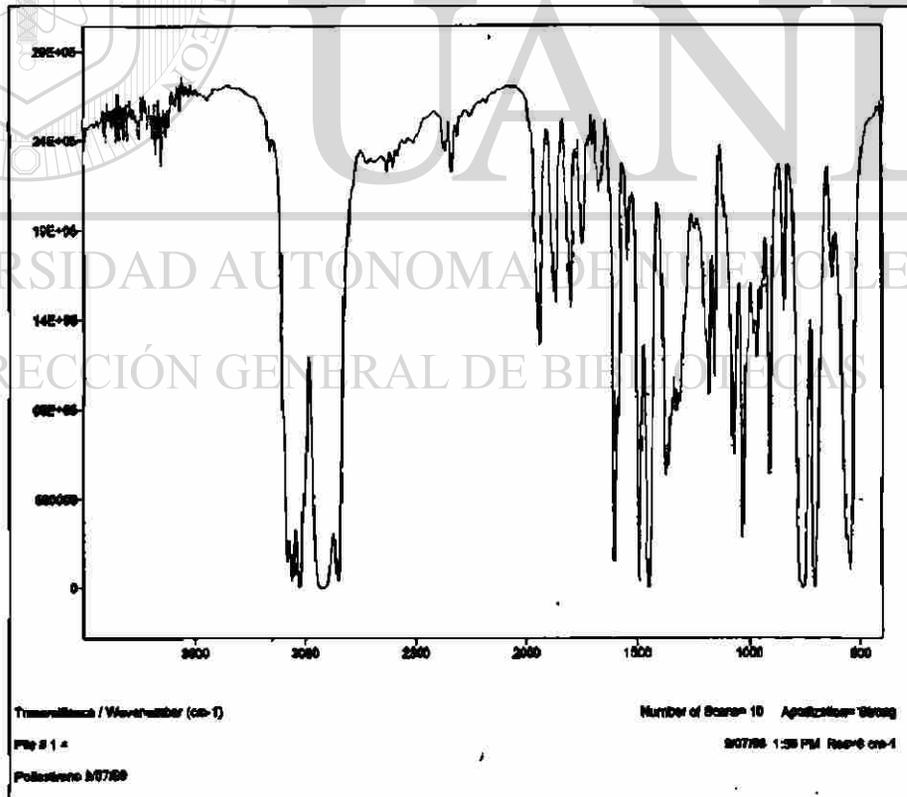


Figura 17. Espectro de infrarrojo para la muestra de PS.

Es posible identificar las bandas que caracterizan al anillo aromático del poliestireno, éstas se encuentran en un intervalo que va desde 1500 hasta 2000cm^{-1} ,

Además estiramiento $\text{C-H} \approx 3100$
 Para aromáticos y s.

además si comparamos este espectro con el de un estándar de poliestireno (figura 18), éstos también coinciden.

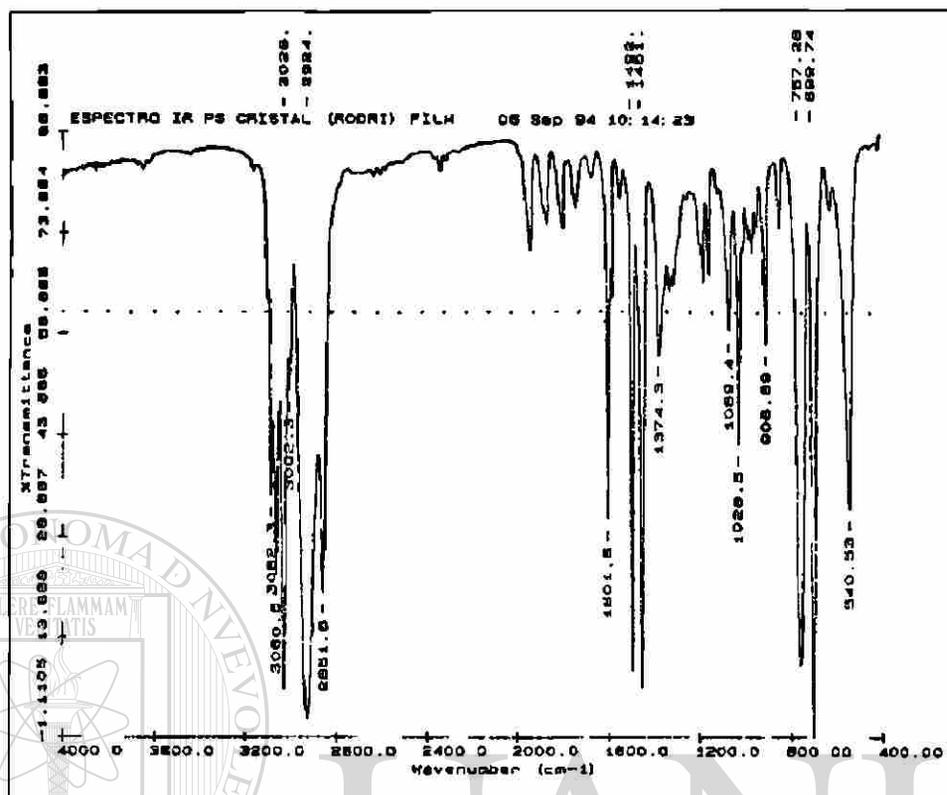


Figura 18. Espectro de infrarrojo de un estándar de poliestireno.

El hecho de que los espectros de i-PP y PS coincidan con los de sus respectivos estándares, confirma que las muestras analizadas correspondan a los materiales propuestos. Con la finalidad de asegurar totalmente lo anterior se desarrollaron análisis para determinar la distribución de pesos moleculares mediante GPC y para la determinación de las propiedades térmicas mediante DSC en ambos tipos de materiales. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

4.1.2 Distribución de pesos moleculares

Mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) se determinó la distribución de pesos moleculares para el i-PP y PS. En la tabla 4 se muestran los parámetros obtenidos que definen dicha distribución. En general los pesos moleculares promedio obtenidos se encuentran dentro del rango que la literatura establece para ambos tipos de materiales. Los valores numéricos que se muestran en la tabla 4 dependen de la manera en que se llevó a cabo la síntesis de éstos, observándose mayor dispersión, así como un mayor grado de polimerización promedio para el i-PP con respecto al PS.

Tabla 4. Valores obtenidos mediante GPC.

Polímero	Peso molecular promedio en número	Peso molecular promedio en peso	Indice de dispersión	Grado de polimerización
i-PP	60359	308651	5.11	1437.12
PS	76775	237206	3.09	731.19

4.1.3 Calorimetría diferencial de barrido

La figura 19 muestra la curva calorimétrica para i-PP, obtenida mediante DSC y de ésta se obtienen los valores reportados en la tabla 5.

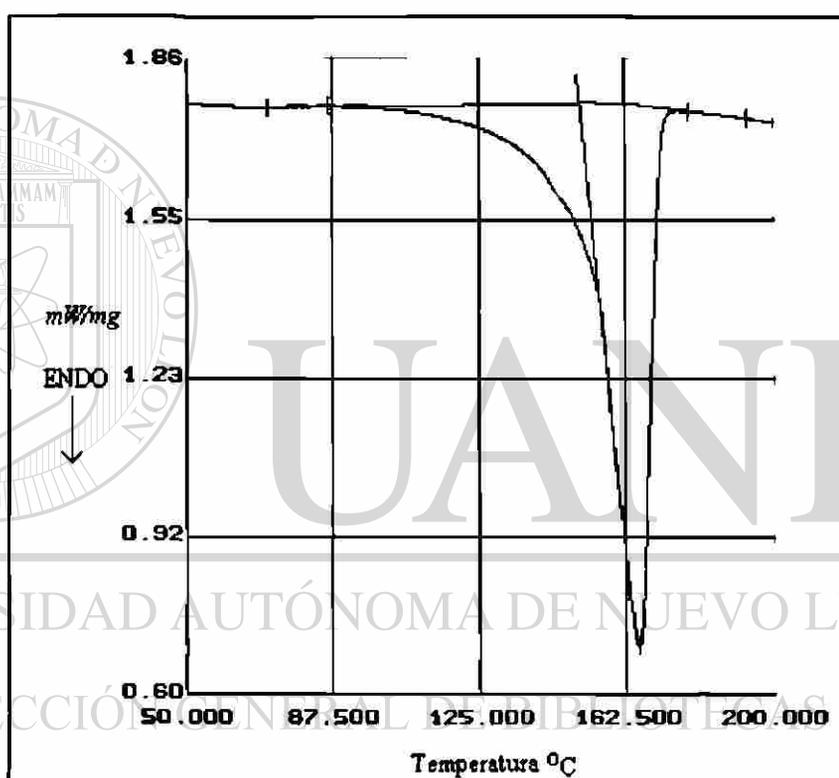


Figura 19. Termograma de DSC para el i-PP.

Tabla 5. Propiedades térmicas del i-PP.

T_m (°C)	ΔH_f (J/gr)	(1- λ)%
165.4	92.6	46.7

Estos valores se encuentran en el intervalo que se reporta en la literatura para polipropilenos isotácticos^{39,41,44}, tanto para el punto de fusión como para el grado de cristalinidad, el cual es función del ΔH_f estimado.

La curva DSC obtenida para esta muestra revela que existe una transición que corresponde a la fusión de la parte cristalina presente en i-PP. Los valores de la tabla 5 dependen de la distribución de pesos moleculares de la muestra en cuestión.

Para el PS, el termograma obtenido muestra una curva que es típica de una transición vítrea. La temperatura a la cual se presenta dicho fenómeno es de 86°C , tal y como se observa en la figura 20.

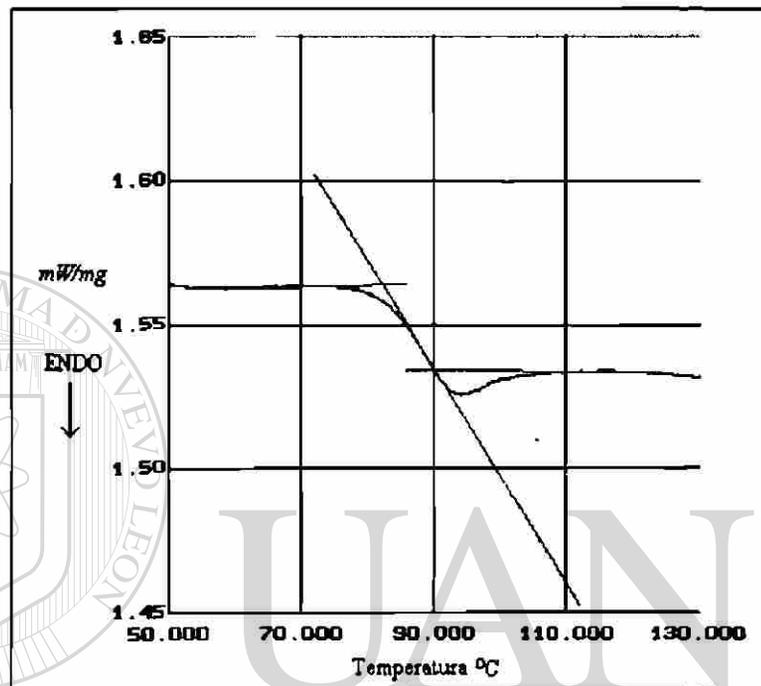


Figura 20. Termograma de DSC obtenido para el PS.

Basándose en los resultados obtenidos en cada uno de los análisis anteriores tanto para el i-PP como para el PS, se asegura que los materiales en cuestión corresponden a los que originalmente fueron propuestos para el desarrollo del presente trabajo.

4.2 Condiciones óptimas de operación para el MFA

El MFA fue utilizado en su modalidad de contacto manteniendo la fuerza o la deflexión del cantilever constante, a través de un lazo de retroalimentación que conecta al escáner con el diodo fotodetector de posición. Fueron evaluadas de manera cualitativa las condiciones de fuerza y frecuencia de barrido para el escáner, basándonos en la obtención de imágenes claras y nítidas, con la restricción de que las muestras no fuesen dañadas por la punta. Para este propósito se utilizaron muestras en forma de película. Se encontró que con fuerzas del orden de 10^{-9}N y frecuencias de barrido entre

1 a 1.5 Hz se obtienen las mejores imágenes, tanto para el i-PP como para el PS. El intervalo de fuerzas en que se operó el MFA en su modalidad de contacto es muy diferente a los valores más comúnmente usados³⁰⁻³² de $10^{-7}N$ a $10^{-6}N$ para el caso de materiales muy duros como los metales y los cerámicos. En lo referente a la frecuencia de barrido, a medida que ésta es más baja se obtiene una mejor lectura de datos, sin embargo el barrido es más lento, adhiriéndose basura en la punta e interfiriendo esto en la lectura de datos. Las imágenes así obtenidas no son muy claras por lo que se hace difícil llevar a cabo mediciones cuantitativas confiables.

Las condiciones de operación antes mencionadas se utilizaron también en las superficies de fractura de los materiales, obteniéndose de nuevo imágenes claras y nítidas.

4.2.1 Análisis de la superficie de películas de i-PP

Se obtuvieron imágenes tridimensionales que reflejan la microestructura de las películas analizadas. En la figura 21 se presentan dichas imágenes para las muestras enfriadas a temperatura ambiente (muestras APP1), en donde se aprecia de manera clara y nítida la morfología superficial de tipo esferulítico que es típica para esta muestra. Las imágenes son de la misma zona sobre la superficie y corresponden a 4 tamaños de barrido del escáner. A medida que disminuimos el tamaño de barrido se observan más detalles de la superficie en cuestión. A pesar de que el polipropileno isotáctico no es un material completamente cristalino, es decir la estructura laminar que constituyen las esferulitas presenta material amorfo entre éstas, en las imágenes obtenidas puede observarse la orientación radial que caracteriza a las laminitas en la esferulitas del i-PP. La figura 21a es el barrido de mayor tamaño posible del escáner utilizado. Se observan esferulitas de diferente tamaño en las cuales la orientación radial de las laminitas hacen posible distinguir las fronteras de dichas esferulitas a pesar de la presencia de material amorfo. La figura 21b es un barrido de menor tamaño, en esta imagen la orientación radial se distingue de manera más clara, lo cual también permite distinguir la topografía en una zona alrededor de la frontera entre 2 esferulitas vecinas. Las figuras 21c y 21d son barridos más pequeños que los anteriores $5 \times 5 \mu m$ y $2.3 \times 2.3 \mu m$ respectivamente y

también sobre la misma zona, específicamente sobre una esferulita, observándose en la parte del centro una región de mayor altura con respecto al resto de la esferulita.

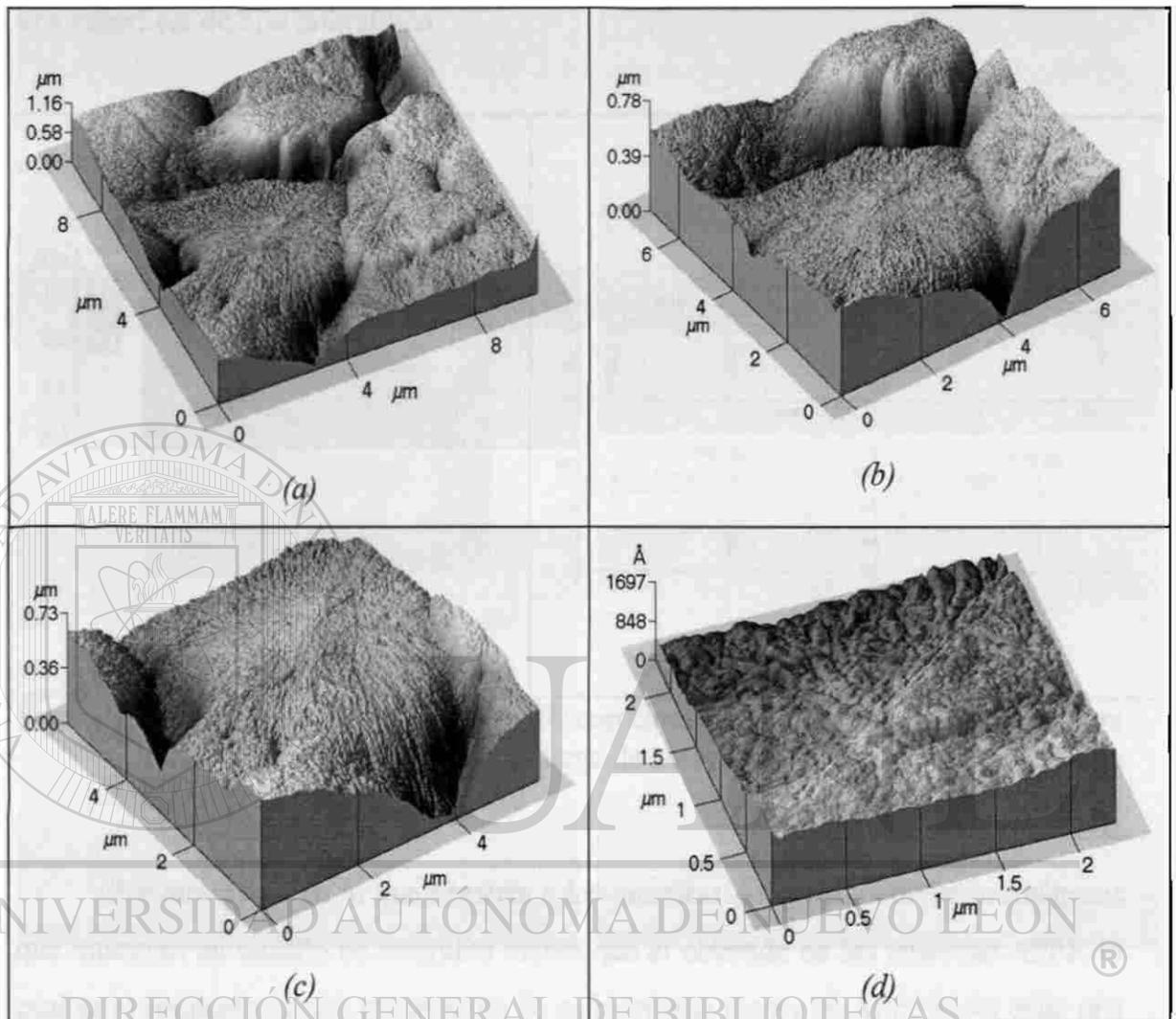


Figura 21. Imágenes 3D de las películas de i-PP, muestra APP1. a) Barrido de $10 \times 10 \mu\text{m}$ b) Barrido de $7 \times 7 \mu\text{m}$ c) Barrido de $5 \times 5 \mu\text{m}$ d) Barrido de $2.3 \times 2.3 \mu\text{m}$.

Imágenes no mostradas aquí, que fueron tomadas en otras zonas de la misma muestra nos revelan que las esferulitas no son todas del mismo tamaño. Estimando un diámetro promedio equivalente para tales esferulitas se encontró que éstas se presentan en un intervalo de 3 a $8 \mu\text{m}$. En la figura 22 podemos observar la manera en que se obtuvo la estimación del diámetro promedio equivalente para una esferulita. La imagen analizada corresponde a la figura 21a. El diámetro promedio equivalente obtenido para esta esferulita fue de $5.23 \mu\text{m}$. Cabe hacer mención que para esta muestra, existen zonas en las que no fue posible observar de manera clara una superficie de tipo esferulítico, lo

cual puede deberse a que el acomodo de las esferulitas que se encuentran constituyendo a la superficie no permite distinguirlas, sin embargo estas zonas no son muy abundantes, predominando más las zonas en las que si se logró observar una topografía que refleja una superficie de tipo esferulítico.

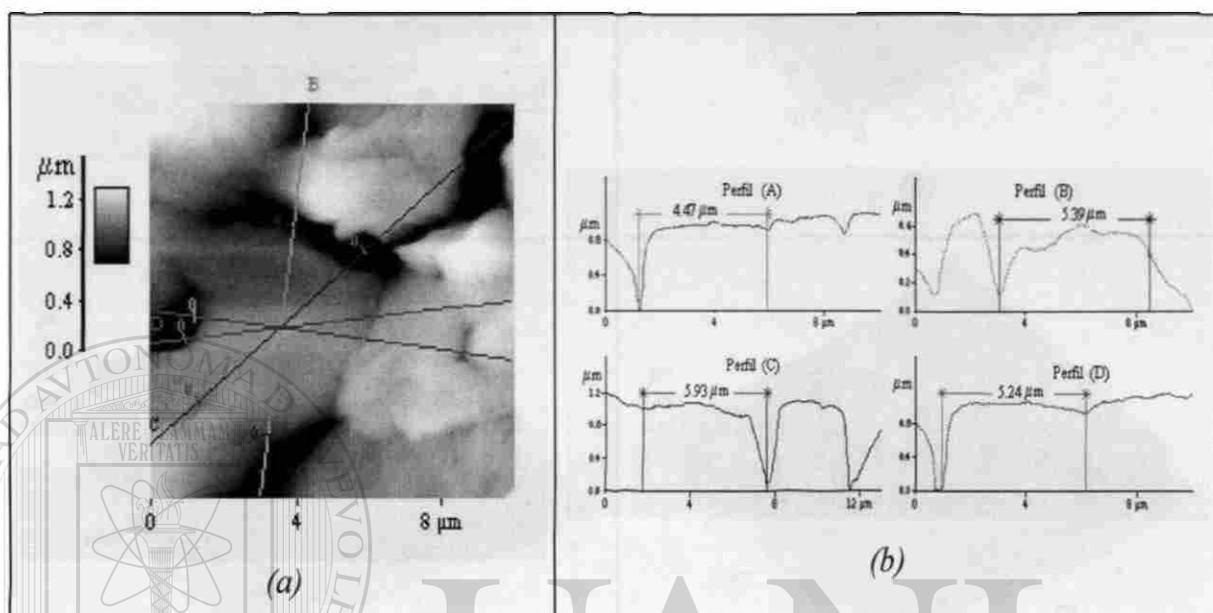


Figura 22. Esferulita de i-PP. a) Imágen 2D correspondiente a la imagen 3D de la figura 21a. b)Perfiles de alturas a lo largo de las líneas que se observan en la figura 22a.

Por otra parte, en lo que respecta a las muestras APP2, se obtuvieron imágenes que muestran un tamaño de esferulita menor que el obtenido en las muestras APP1, lo cual es el resultado de una temperatura de enfriamiento menor en APP2 y por ende una mayor velocidad de enfriamiento. La figura 23a es una imagen correspondiente al mayor tamaño de barrido posible del escáner, en esta imagen se observa una topografía de la superficie en la que se distinguen morfologías que corresponden a esferulitas cuyas laminitas presentan material amorfo entre ellas, las cuales a simple vista se observan de menor tamaño que las obtenidas en la muestra APP1. Al efectuar un barrido más pequeño sobre esta misma zona es posible distinguir de manera más clara a dichas esferulitas, lo anterior se muestra en las figuras 23b, 23c y 23d. La presencia de material amorfo dificulta observar la orientación radial de las laminitas en las esferulitas, sin embargo, en un barrido de $3 \times 3 \mu\text{m}$ (figura 23d) es posible distinguir cierta orientación por parte de las laminitas que constituyen a dichas esferulitas.

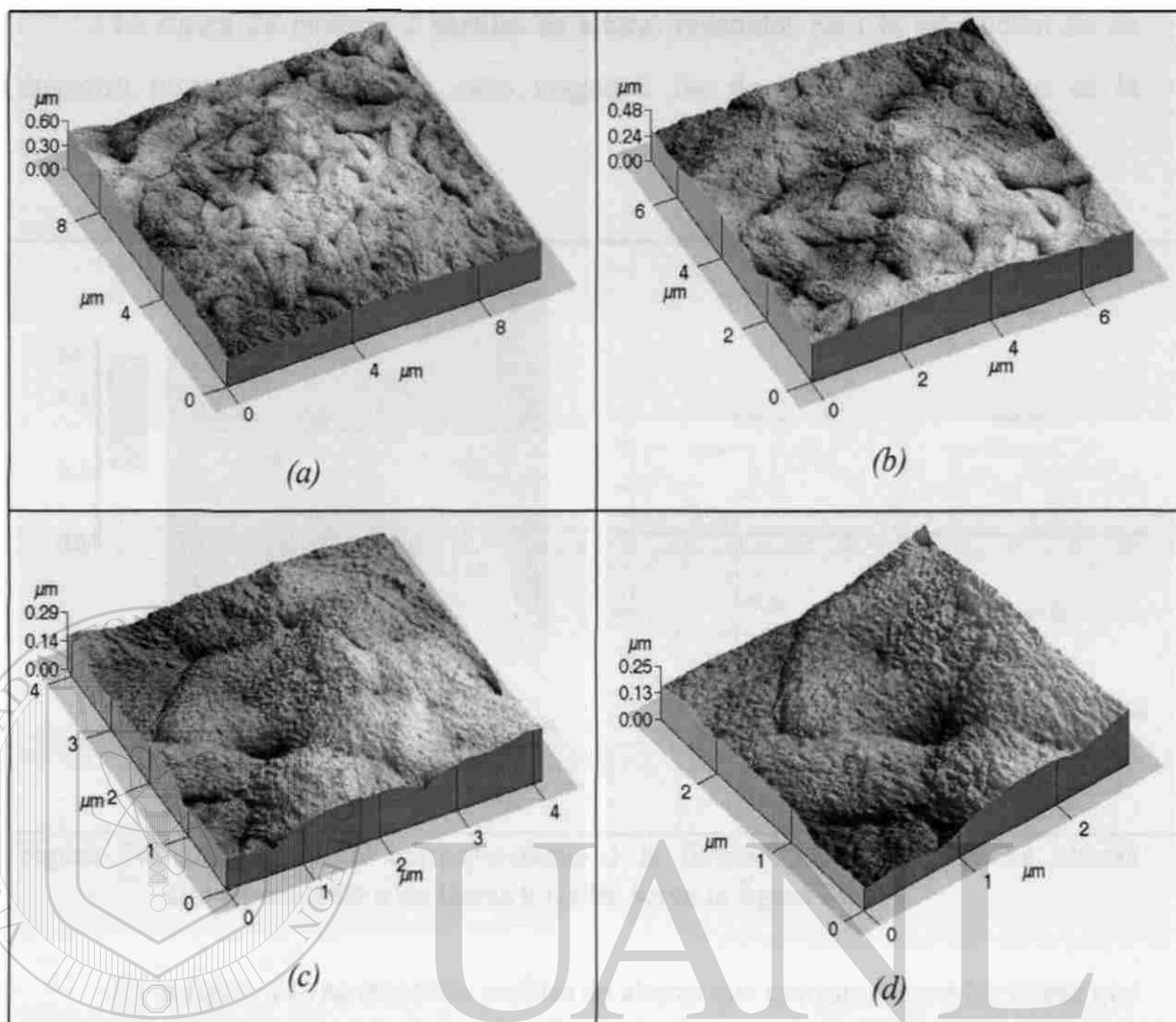


Figura 23. Imágenes 3D de i-PP, muestra APP2. a) Barrido de $10 \times 10 \mu\text{m}$. b) Barrido de $7 \times 7 \mu\text{m}$. c) Barrido de $4 \times 4 \mu\text{m}$. d) Barrido de $3 \times 3 \mu\text{m}$.

A diferencia de la muestra APP1, en el centro de las esferulitas sobre su superficie se observan zonas que presentan menos altura con respecto al resto de la superficie correspondiente a la esferulita en cuestión.

Igual que en la muestra anterior, al analizar diferentes zonas sobre la superficie se observaron tamaños de esferulitas diferentes, cuyo diámetro promedio equivalente estimado se encuentra en un intervalo de 1 a $4 \mu\text{m}$. Estas películas solamente se expusieron a una temperatura de 1°C durante 5 minutos, para con esto simplemente asegurar una mayor velocidad de enfriamiento que el de la muestra APP1.

En general para esta muestra la superficie de tipo esferulítico que es típica del i-PP, se observa menos clara que la obtenida para la muestra APP1. Además para barridos por debajo de $3 \mu\text{m}$ no fue posible obtener imágenes claras y nítidas.

La figura 24 muestra 4 perfiles de alturas obtenidos para la estimación de un diámetro promedio equivalente cuya magnitud fue de $1.9\mu\text{m}$, esta imagen es la correspondiente a la figura 23c.

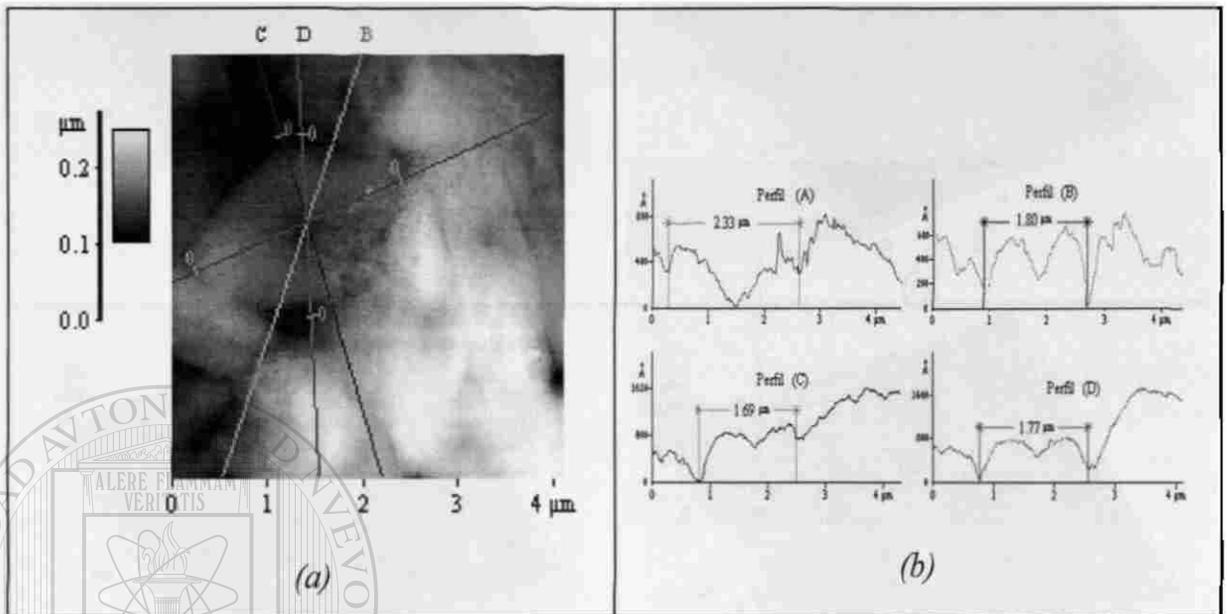


Figura 24. a) Imagen 2D correspondiente a la figura 23c. b) Perfiles de alturas correspondiente a las líneas trazadas sobre la figura 24a.

En la figura 24b se muestran perfiles de alturas que corresponden a las líneas que se observan en la figura 24a. Se puede observar como en la parte central de la esferulita existe una región de menor altura que para el resto de la misma.

4.2.2 Análisis de la superficie de películas de PS

En la figura 25 se muestran 4 imágenes 3D obtenidas también bajo las condiciones óptimas de operación del C-MFA, que corresponden a 4 zonas diferentes de una película de PS y debido a la característica de éste de ser amorfo, no se observa una microestructura regular a través de su superficie. La topografía obtenida es el resultado entonces de la deformación utilizada para la manufactura de las películas y también del tipo de enfriamiento utilizado. En todas las zonas analizadas, para esta muestra no se encontraron indicios que sugieran la presencia de una microestructura cristalina, sin embargo fue posible observar la irregularidad que se presenta en estas películas, lo que sin duda es una topografía que corresponde a un material amorfo, es decir es una superficie polimérica en la que no se ha desarrollado algún grado de cristalinidad.

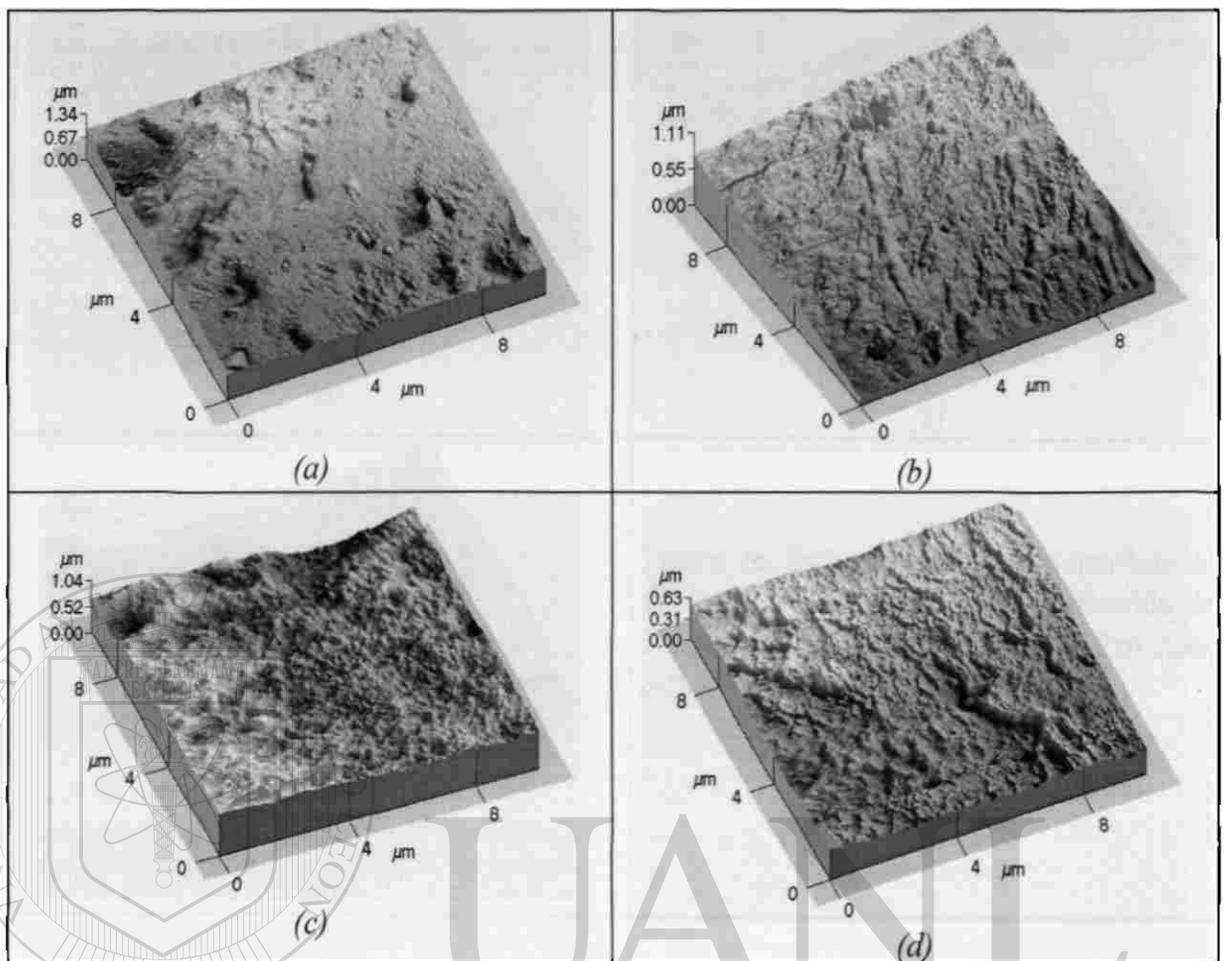


Figura 25. Imágenes 3D correspondientes a 4 zonas diferentes sobre una película de PS.

En la figura 26 se muestran 3 imágenes 3D correspondientes a una misma zona sobre la superficie a 3 tamaños de barrido por parte del escáner, observándose que aunque disminuye el tamaño de barrido sigue apreciándose una superficie irregular carente de algún indicio que sugiera la presencia de un grado de cristalización. Aunque es posible obtener imágenes hasta un barrido por parte del escáner de $3 \times 3 \mu\text{m}$, a medida que disminuye el tamaño de barrido las imágenes pierden nitidez y claridad, sin embargo hasta $4 \times 4 \mu\text{m}$ todavía es posible obtener una buena lectura de datos para generar las imágenes correspondientes.

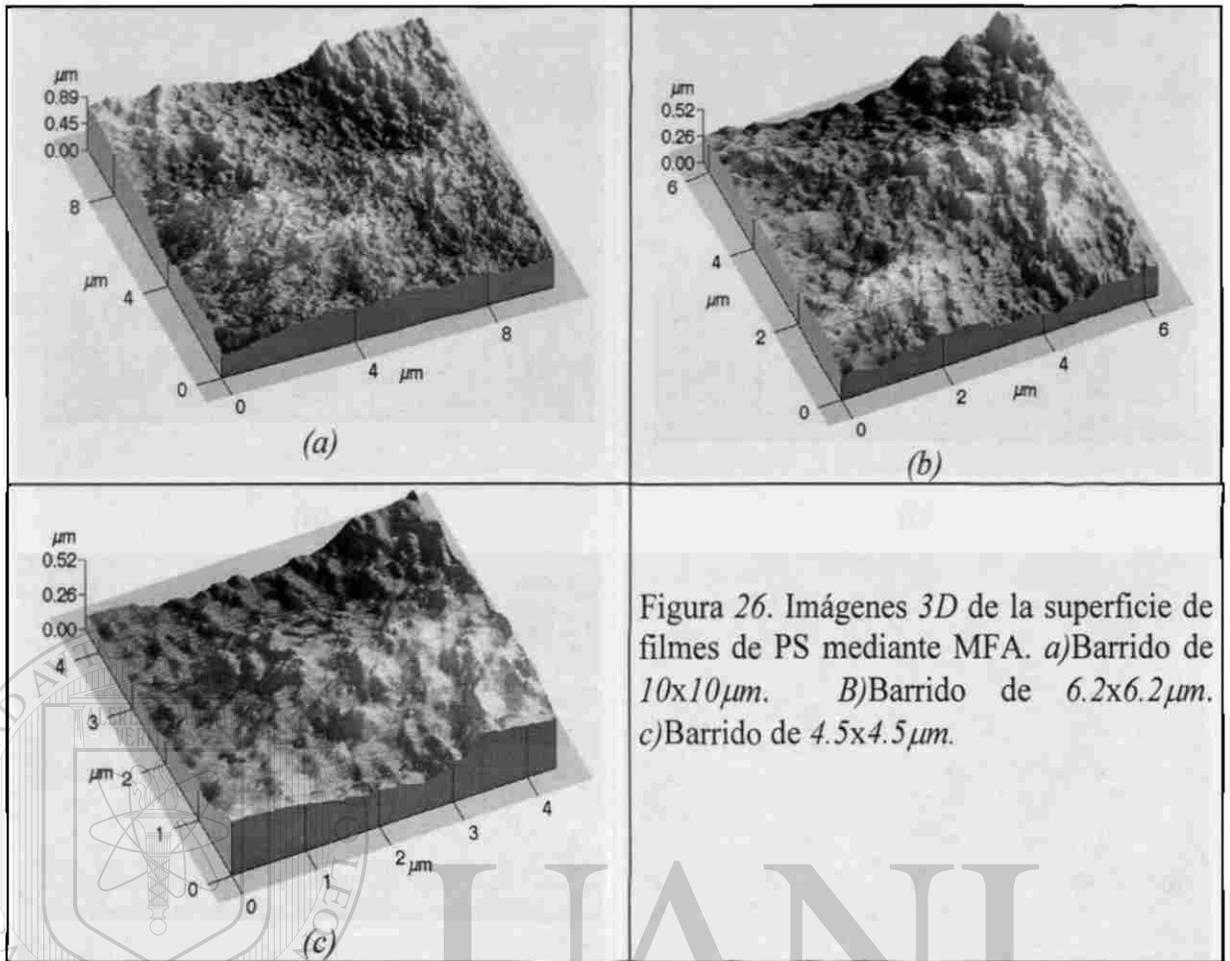


Figura 26. Imágenes 3D de la superficie de filmes de PS mediante MFA. a) Barrido de $10 \times 10 \mu\text{m}$. B) Barrido de $6.2 \times 6.2 \mu\text{m}$. c) Barrido de $4.5 \times 4.5 \mu\text{m}$.

4.3 Análisis de superficies de fractura

4.3.1 Microscopía electrónica de barrido

La fractografía de las superficies de fractura de los filamentos de i-PP y PS (muestras B) se llevó a cabo mediante SEM. Se observó su morfología y se evaluaron de manera cualitativa. Para el análisis cuantitativo se utilizó posteriormente MFA.

4.3.1.1 Polipropileno isotáctico

En la figura 27 se muestran 4 imágenes correspondientes a una superficie de fractura de i-PP a diferentes magnificaciones.

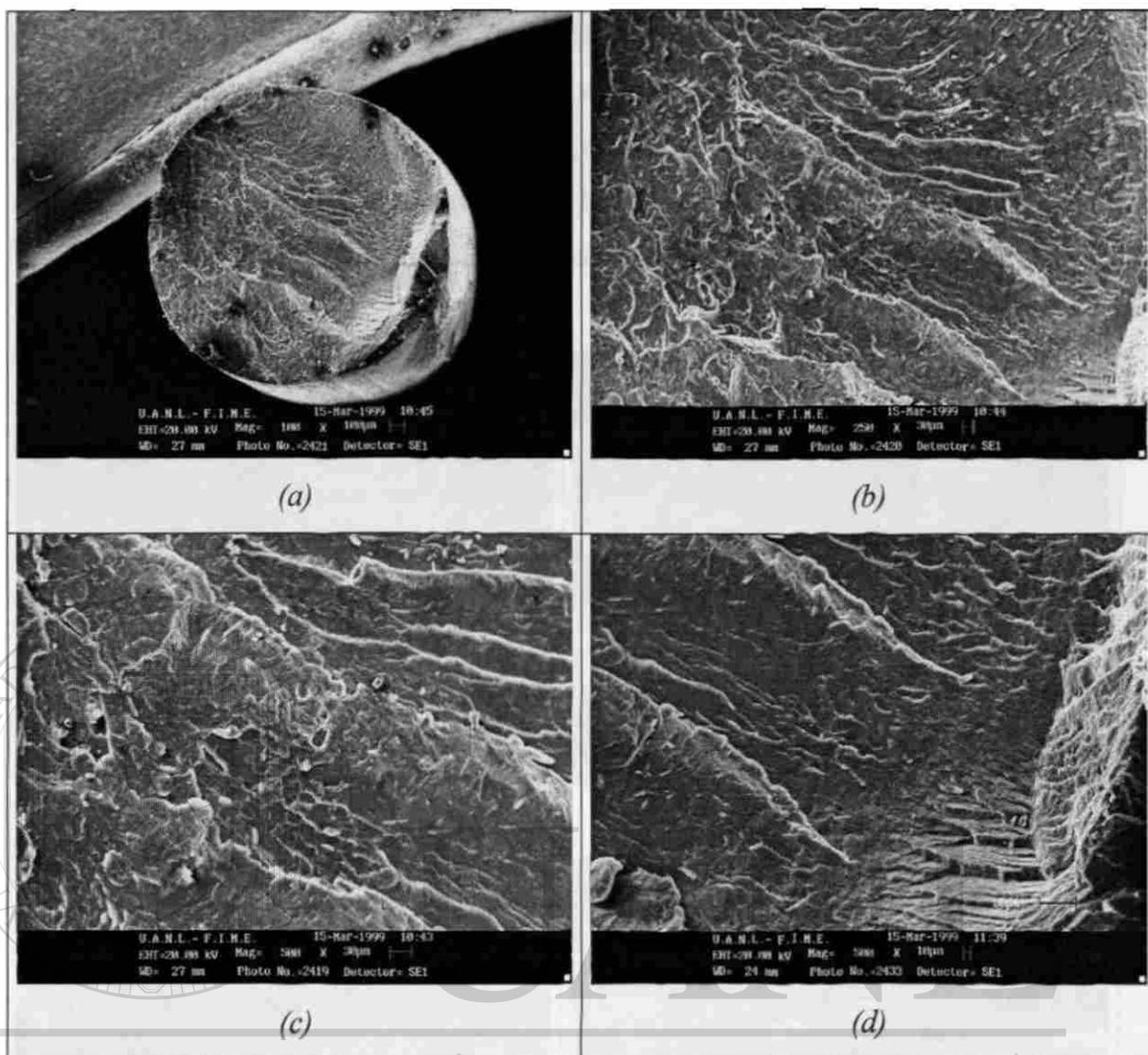


Figura 27. Imágenes de Superficies de Fractura de i-PP, mediante MEB. a)100X. b)250X. c)500X. d)500X

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En la figura 27a se aprecia una serie de líneas blancas irregulares que se curvan y parecen tener inicio en una zona donde posiblemente se encontraba la grieta o las grietas que dieron lugar a la superficie de fractura. Esto en fractografía se conoce como marcas de Chevron³⁴, sirviendo para inferir la dirección de propagación de la grieta y por ende la posible localización del origen de la misma. En la figura 27b y 27c se observan de una manera más clara las marcas antes mencionadas. La figura 27d presenta los mismos aumentos que la figura 27c (500X), corresponde al extremo contrario de la zona donde posiblemente dio inicio la propagación de la grieta, se aprecia que en el extremo de las marcas de Chevron ocurre un cambio en la morfología de la superficie en cuestión. Se ha reportado que en superficies de fractura en ocasiones es posible observar la huella

que deja la propagación de grietas en diferentes planos, manifestándose como una especie de escalones, lo anterior se justifica argumentando la imposibilidad de que las grietas preexistentes en un material se propaguen todas en un mismo plano³⁴, sobre todo cuando se trata de fractura no controlada, en las figuras 28 se aprecia este fenómeno de una manera más clara, manteniéndose dicha morfología inclusive a magnificaciones mayores de la figura 27d.

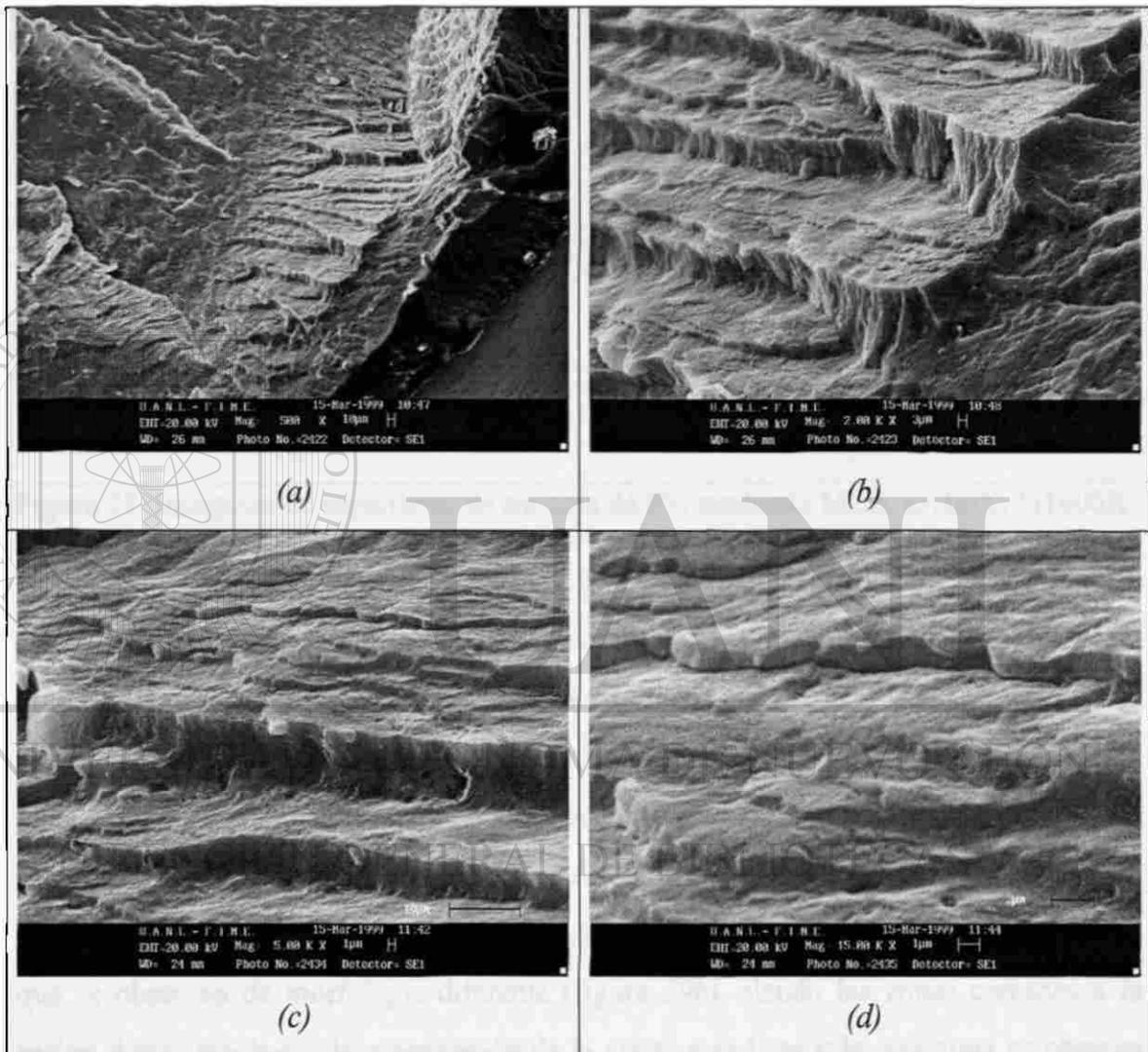


Figura 28. Imágenes de superficies de fractura de i-PP, mediante MEB. a)500X. b)2000X. c)5000X. d)15000X.

En general podemos decir que en todas las superficies de fractura analizadas para esta muestra se observan morfologías similares, inclusive a diferentes magnificaciones. Lo anterior es un indicador cualitativo de que dichas superficies presentan un comportamiento autoafín.

4.3.1.2 Poliestireno

En la figura 29 se muestran 2 imágenes a diferente magnificación correspondientes a una superficie de fractura en la zona donde inicio la propagación de la grieta que originó la superficie de fractura. Las marcas de Chevron se observan con una orientación radial con respecto a dicha zona.

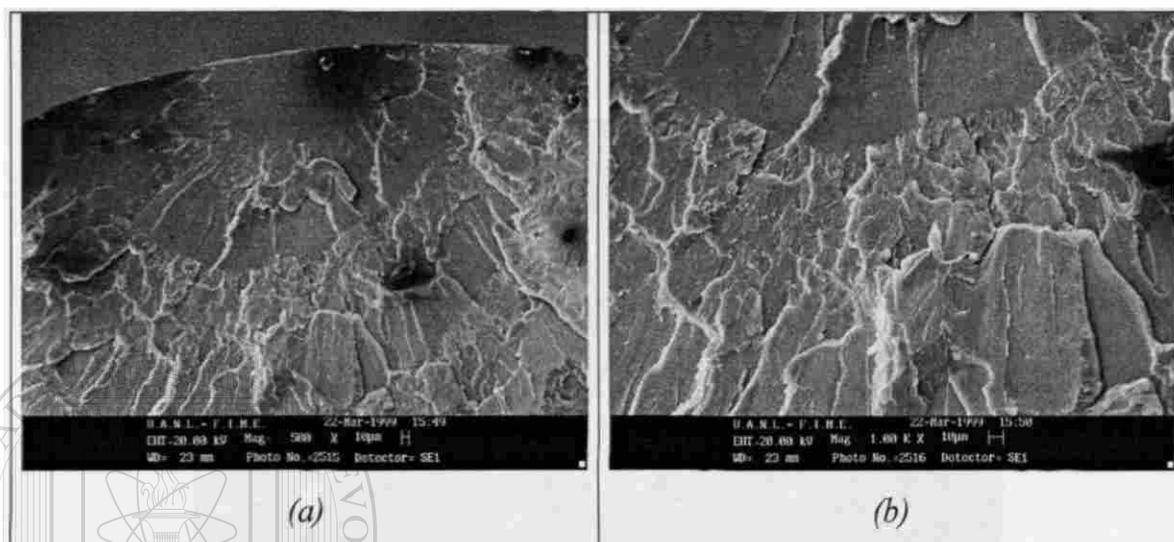


Figura 29. Imágenes de superficies de fractura de PS, mediante MEB. a)500X. b)1000X.

A diferencia del i-PP, las marcas de Chevron se observan menos curvadas y las zonas entre éstas son más lisas, además se observa que en la zona donde probablemente inicio la propagación de la grieta éstas ya no se distinguen, esto puede deberse a la naturaleza amorfa del PS y a que probablemente existen menos heterogeneidades microestructurales en este material que provocan que la propagación del frente de grieta sea menos irregular. Sin embargo, después de cierta distancia de propagación se observa una morfología más irregular. Distinguiéndose sobre la superficie de fractura 2 zonas que se observan de morfología diferente (figura 29b), siendo las zonas cercanas a la región donde dio inicio la propagación de la grieta más lisas y la otra zona se observa más irregular. En la figura 30 se logra apreciar éstas 2 zonas. Este tipo de morfología de superficie de fractura se ha reportado en materiales totalmente amorfos, como el vidrio³⁵, en la que la zona más lisa se le conoce como zona espejo y la otra zona se le conoce como zona Hackle, la presencia de estas 2 regiones se explica sobre la base de que cuando la velocidad de propagación de la grieta alcanza su valor máximo, la energía que se está liberando en el transcurso de la fractura, ya no puede ser utilizada para incrementar la velocidad de propagación de la grieta, entonces dicha energía es utilizada

para desarrollar otros mecanismos de propagación, obteniéndose morfologías diferentes que se caracterizan por ser más irregulares que la obtenida en la zona espejo. El tamaño de estas zonas está directamente relacionado con el esfuerzo que genera la fractura, además se ha demostrado que el frente de grieta se propaga como si el material fuese de tamaño infinito, por lo que la presencia o no de dichas zonas en materiales como el vidrio o cerámicos depende del tamaño de éstos.

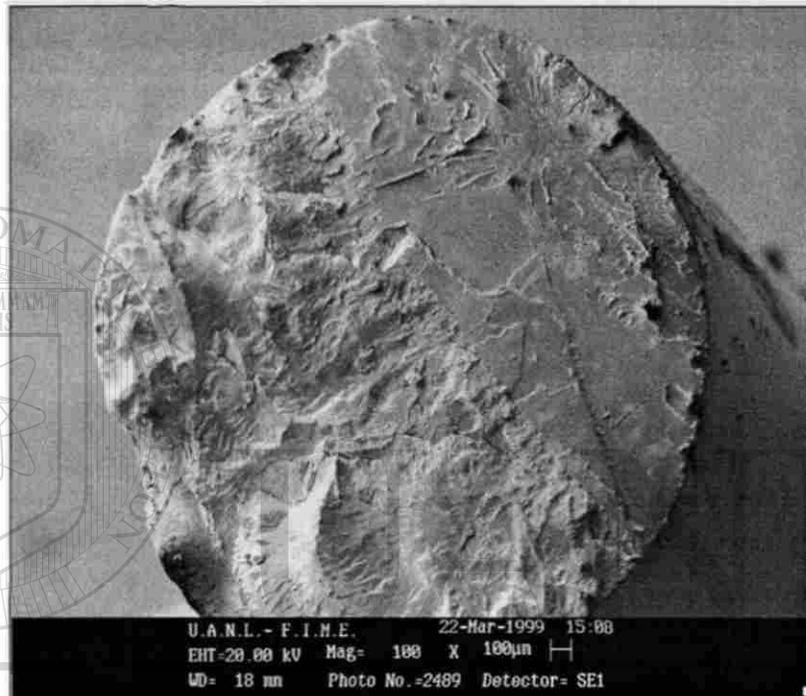


Figura 30. Imagen de superficie de fractura de PS, mediante MEB a 100X.

En el vidrio entre las 2 zonas antes mencionadas existe una zona de transición conocida como zona difusa, la cual se forma debido a un proceso de nucleación de grietas, en las superficies de fractura de PS dicha zona no se distingue, probablemente debido a la preexistencia de grietas en el material, por lo que no es necesario un proceso de nucleación de grietas.

En la figura 31 se presentan imágenes correspondientes a la zona más irregular antes mencionada, a mayores magnificaciones.

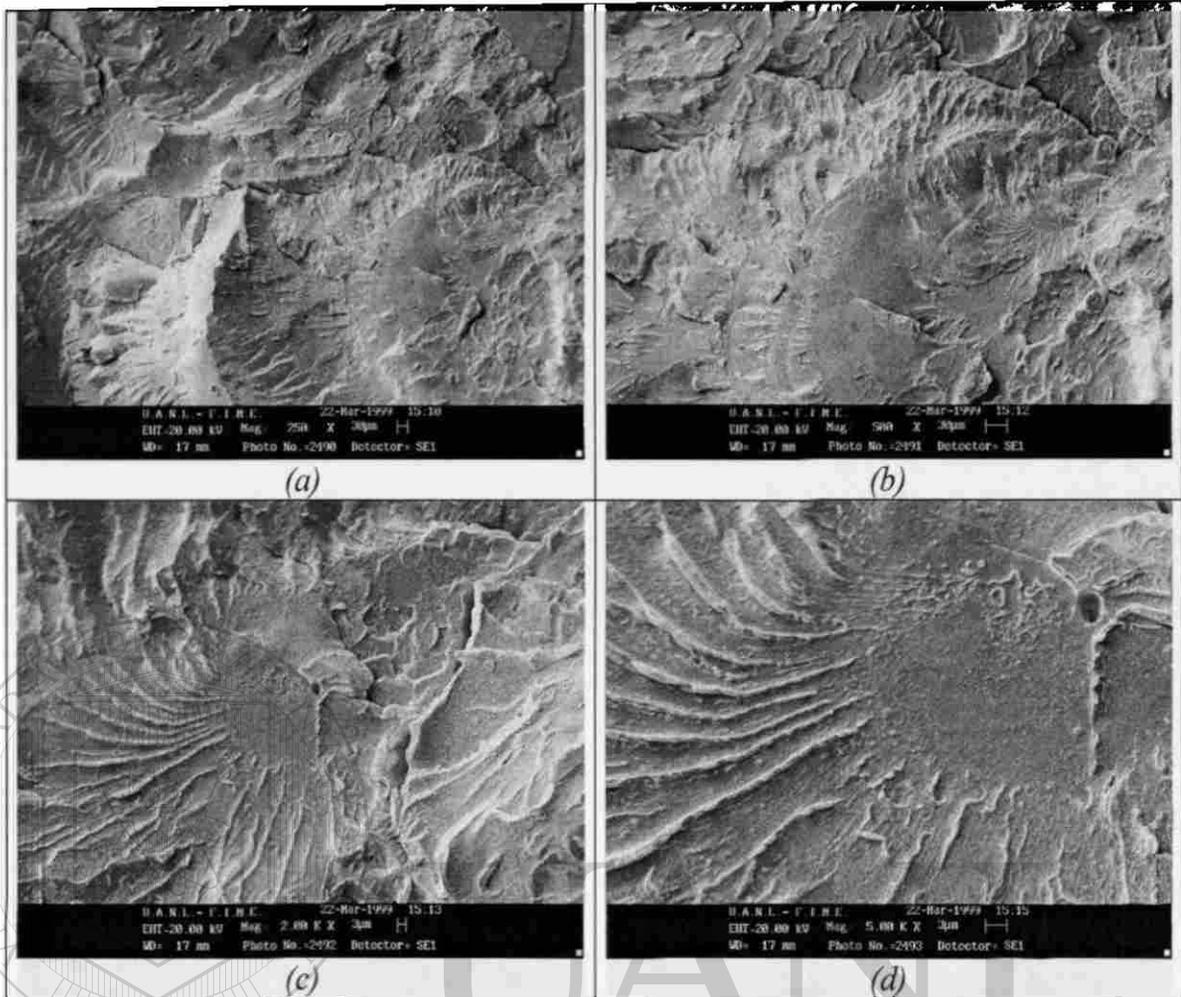


Figura 31. Imágenes de superficies de fractura de PS, mediante MEB. a)250X. b)500X. c)2000X. d)5000X.

En las figuras 31c y 31d se logra observar un pequeño poro o defecto de extrusión, el cual al momento de aplicar la carga se comportó como una grieta de gran tamaño, propagándose a través del material. Es posible observar la dirección que ésta siguió, a través de las marcas de Chevron, observándose éstas como líneas gruesas blancas, irregulares y curvadas que aparentemente convergen en el poro. Sin embargo en la zona muy cercana a éste, dichas marcas no se logran apreciar, correspondiendo a dicha zona a lo que se conoce como zona espejo.

La figura 32 muestra que también se presenta la morfología en forma de escalones para el PS, distinguiéndose de manera más clara a magnificaciones mayores a 500X.

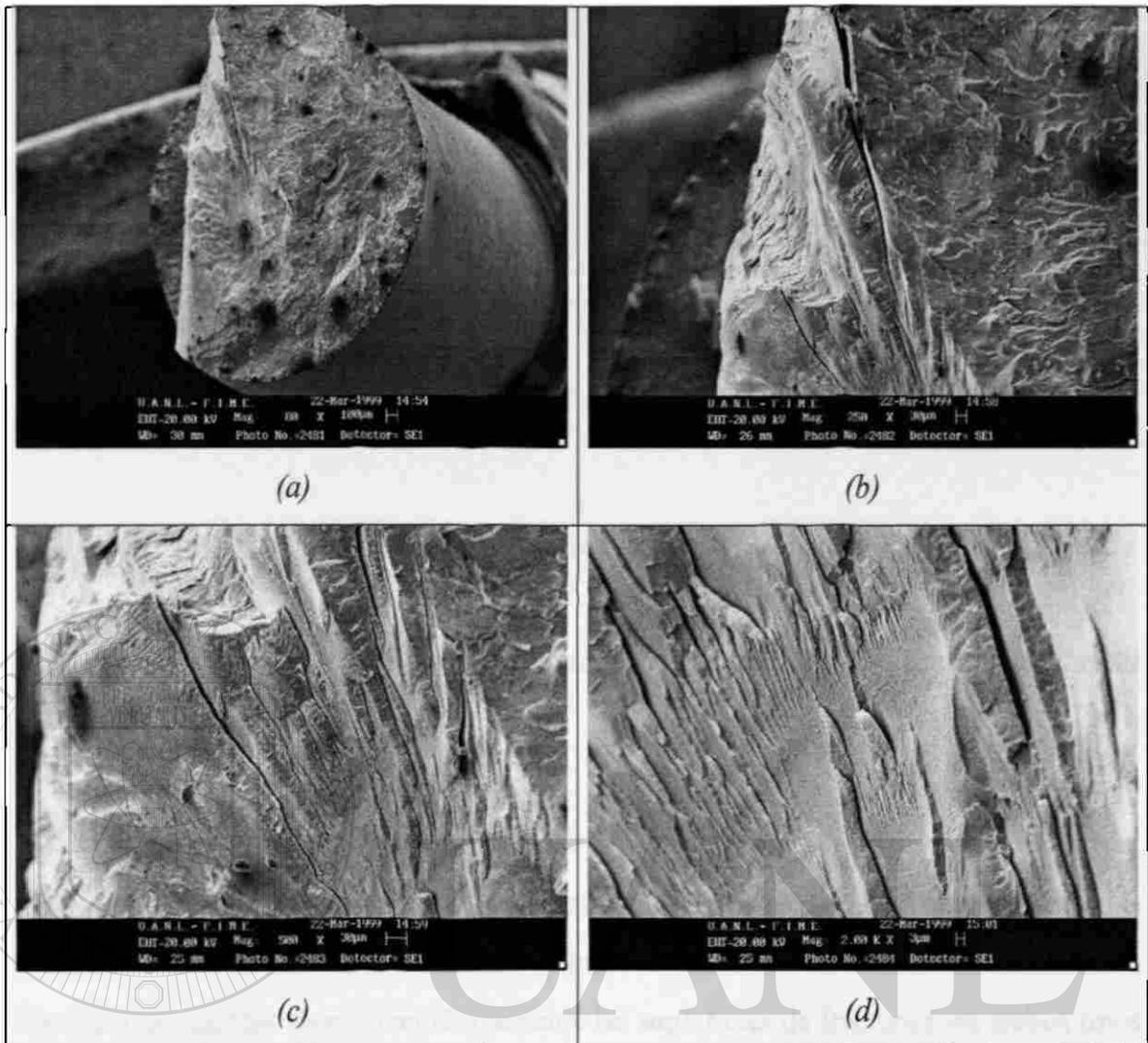


Figura 32. Imágenes de superficies de fractura de PS, mediante MEB. *a)*100X. *b)*250X. *c)*500X. *d)*2000X.

La figura 33a y 33b corresponden a una zona de la figura 32d a mayores magnificaciones. Se distinguen una serie de morfologías similares a lo que se ha reportado como morfologías de “parche” y que son el resultado de la remoción de “parches aislados” de material plástico³⁴. Esto se debe a la presencia de regiones en que cadenas del polímero tienen en conjunto una orientación perpendicular a la carga que genera la fractura, desprendiéndose éstas y generándose de esta manera dichos “parches”.

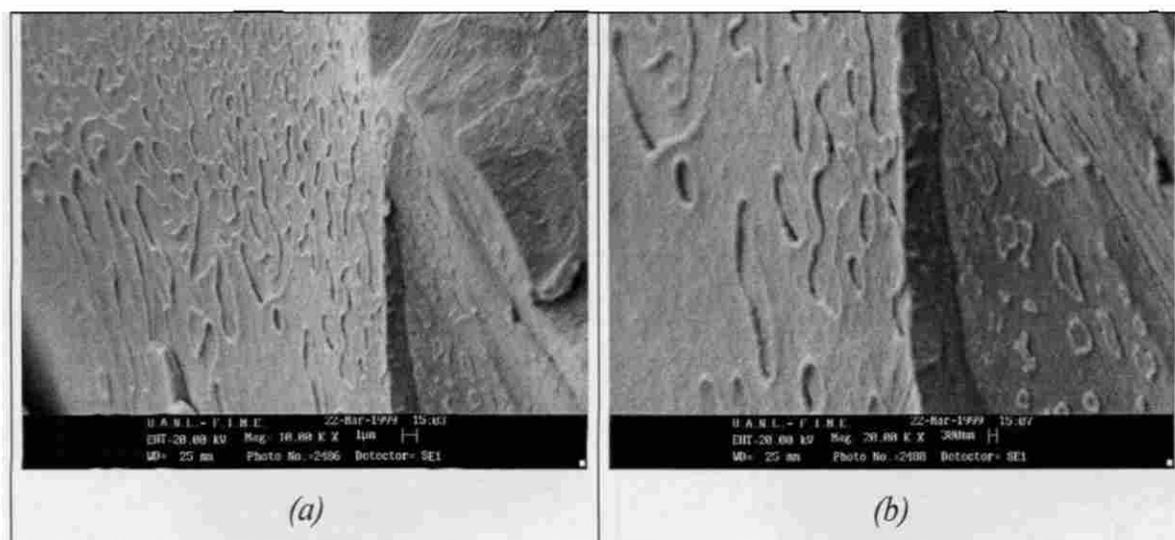


Figura 33. Imágenes de superficies de fractura de PS, mediante MEB. a)10000X. b)20000X.

Debido al elevado grado de cristalinidad que presenta el i-PP, es difícil encontrar lo anterior en sus superficies de fractura.

4.3.2 Microscopía de fuerza atómica

Muestras de superficies de fractura sin recubrimiento metálico fueron analizadas mediante C-MFA, bajo las condiciones óptimas de operación antes mencionadas, con la finalidad de analizar ahora cuantitativamente las superficies de fractura para ambos tipos de materiales.

4.3.2.1 Polipropileno isotáctico

La figura 34 muestra imágenes 3D que revelan la irregularidad que caracteriza a las superficies de fractura de i-PP, en 4 zonas diferentes a través de un área de barrido de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$. En la figura 34d se logra observar una morfología con orientación radial que es muy parecida a lo que se ha reportado en imágenes obtenidas mediante MEB para materiales poliméricos semicristalinos fracturados bajo condiciones mínimas de viscoelasticidad, como la propagación de la grieta a través de una esferulita, generándose este tipo de morfología sobre la superficie de fractura³⁴.

Imágenes no mostradas aquí muestran que al efectuar barridos de menor tamaño sobre cada una de estas zonas se siguen observando detalles que reflejan la irregularidad

de dichas superficies, esto puede considerarse como indicador cualitativo de que existe autoafinidad.

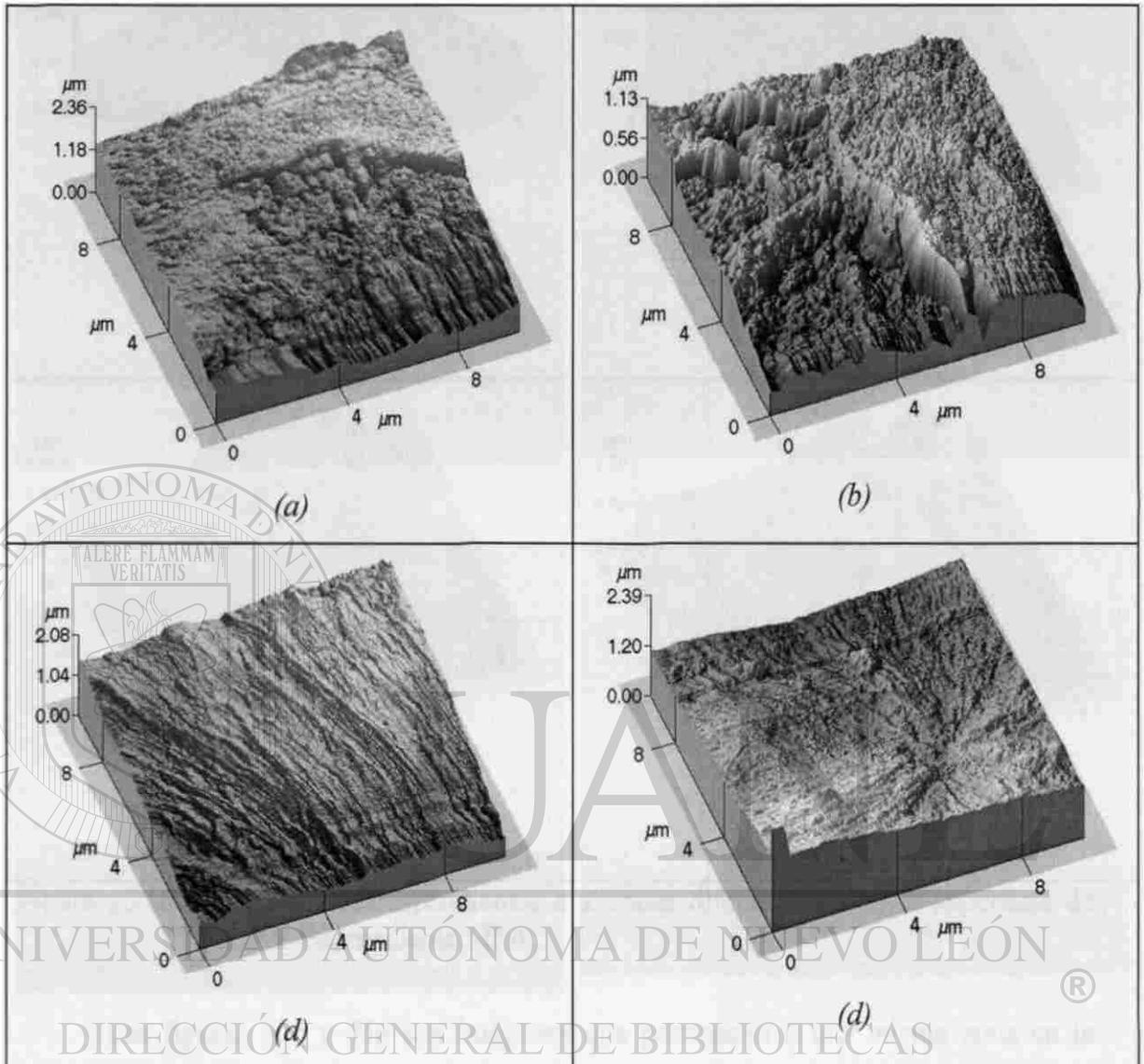


Figura 34. Imágenes 3D correspondientes a 4 zonas diferentes sobre la superficie de fractura de i-PP mediante MFA.

4.3.2.2 Poliestireno

En la figura 35 se muestra la irregularidad que es el resultado del proceso de fractura para el Poliestireno. La figuras 35a y 35b pertenecen a una misma región a tamaños de barrido de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ y de $3.5\mu\text{m} \times 3.5\mu\text{m}$, estas imágenes corresponden a la zona menos irregular que se observó en las imágenes mediante MEB.

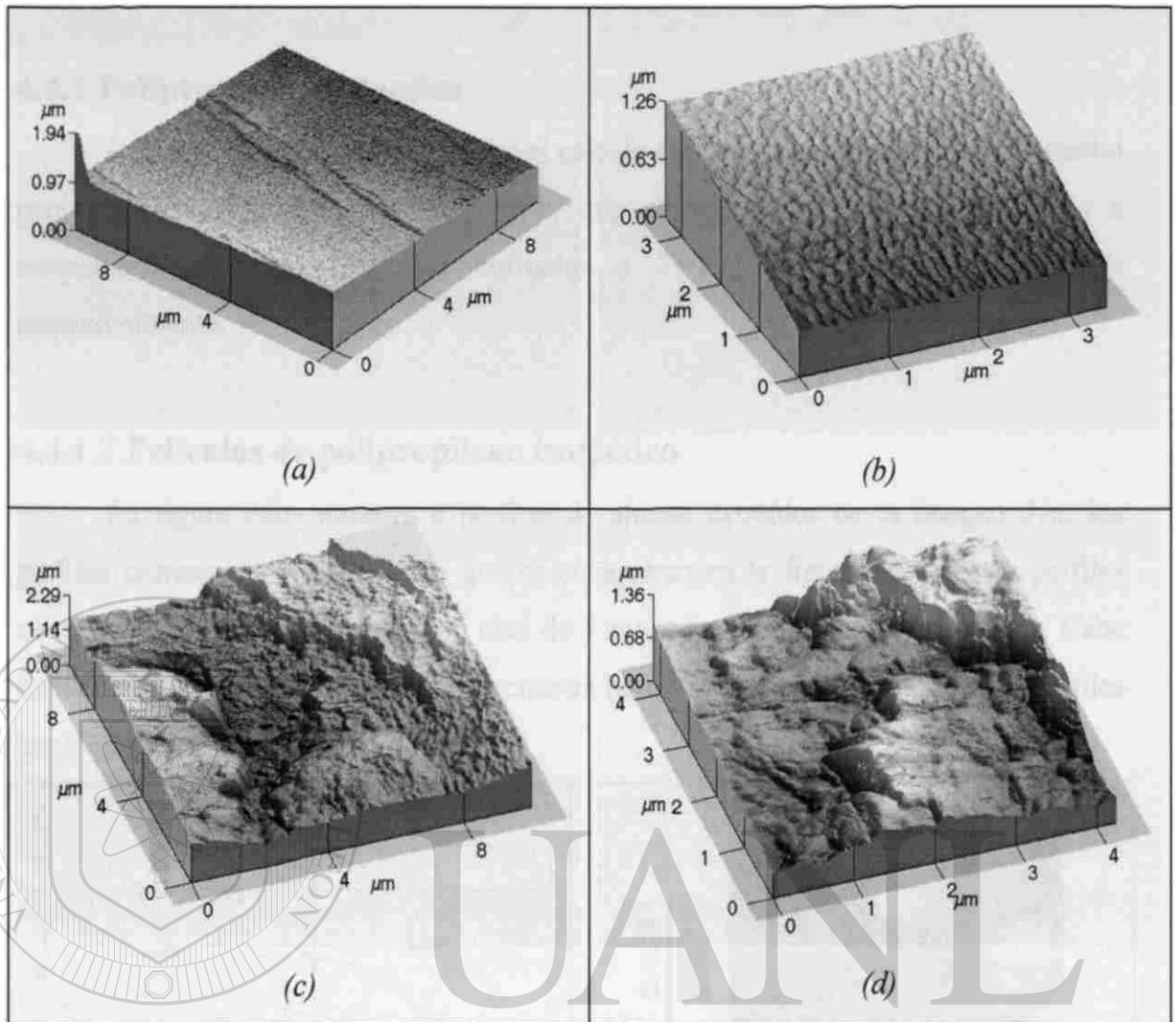


Figura 35. Imágenes 3D correspondientes a 2 zonas diferentes sobre la superficie de fractura de PS, mediante MFA.

Las figuras 35c y 35d son imágenes que pertenecen a una misma zona en la región más irregular de la superficie de fractura.

En general podemos decir que en las zonas más lisas se observa cierto grado de irregularidad superficial a barridos menores de $5 \times 5 \mu\text{m}$. Para la otra zona, se sigue observándose irregular, esto se puede considerar como un indicador cualitativo de que las superficies de fractura en ambas zonas presentan autoafinidad.

4.4 Análisis de autoafinidad

Mediante el método de ventanas de ancho variable se estimó el exponente de rugosidad promedio para superficies de i-PP y PS tanto para las películas como para las superficies de fractura, a continuación se muestran los resultados obtenidos.

4.4.1 Polipropileno isotáctico

Para este material se llevó a cabo el cálculo del exponente de rugosidad promedio para las muestras APP1, APP2 y BPP, que corresponde a películas enfriadas a temperatura ambiente, películas enfriadas a $T=1^{\circ}C$ y superficies de fractura respectivamente.

4.4.1.2 Películas de polipropileno isotáctico

La figura 36a muestra 6 perfiles de alturas extraídos de la imagen 21a, los perfiles corresponden a las líneas que se encuentran en la figura 36b. Estos perfiles corresponden a una sola zona de un total de 5 zonas analizadas para esta muestra. Cabe hacer mención que en cada zona se efectuaron barridos de menor tamaño, cuyos perfiles también fueron analizados.

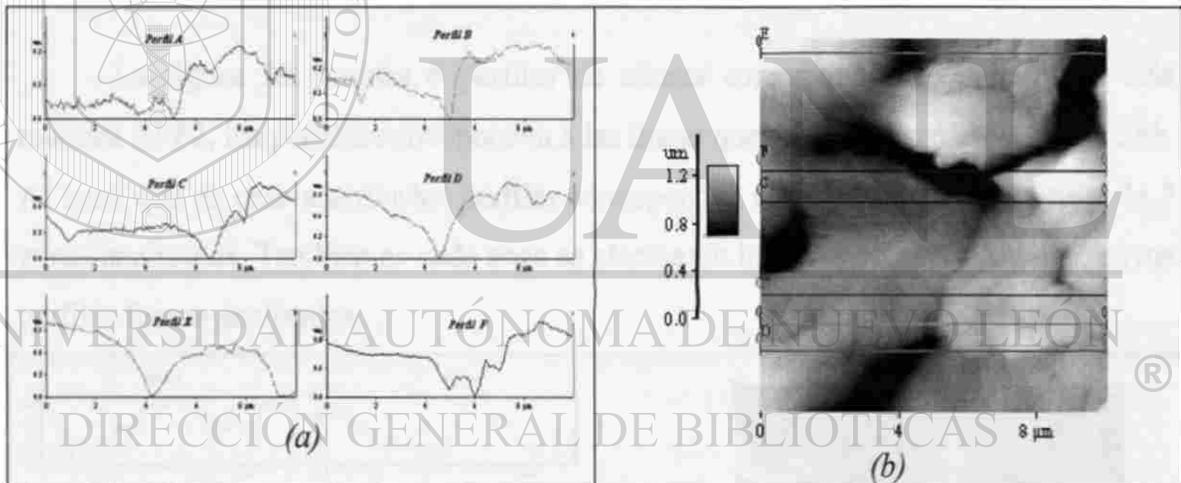


Figura 36. (a) Perfiles de alturas correspondientes a las líneas de la figura 36b.
(b) Imagen 2D correspondiente a la figura 21a.

En la figura 37 se muestra el gráfico de Z_{max} vs r en escala log-log para todos los perfiles de alturas analizados, correspondientes a todas las zonas para la muestra APP1. La regresión lineal efectuada sobre el gráfico nos refleja que el valor del exponente de rugosidad promedio para esta muestra fue de 0.789 con una desviación estándar de 0.019. Es decir que el crecimiento esferulítico del i-PP genera una superficie cuya rugosidad o irregularidad presenta un comportamiento autoafín. Dicho comportamiento se mantiene a lo largo de una longitud que va desde $0.01 \mu m$ hasta $1.0 \mu m$, sin que esto

signifique que dicho comportamiento, solo esté presente entre estos valores de longitud, sino más bien el MFA nos permite observar solo en éste intervalo de longitud dicho comportamiento.

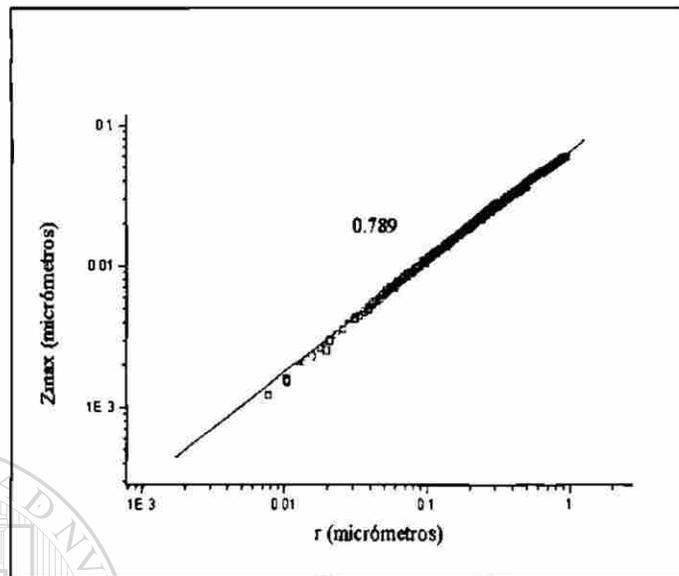


Figura 37. Gráfico de Z_{max} vs r para las muestras APP1.

La figura 38 muestra 6 perfiles de alturas correspondientes a la figura 23a muestra APP2, los perfiles corresponden a las líneas que se encuentran en la figura 38b. Al igual que en caso anterior los perfiles corresponden a una sola zona de un total de 5 zonas analizadas. También en cada zona se efectuaron barridos de menor tamaño, cuyos perfiles fueron analizados.

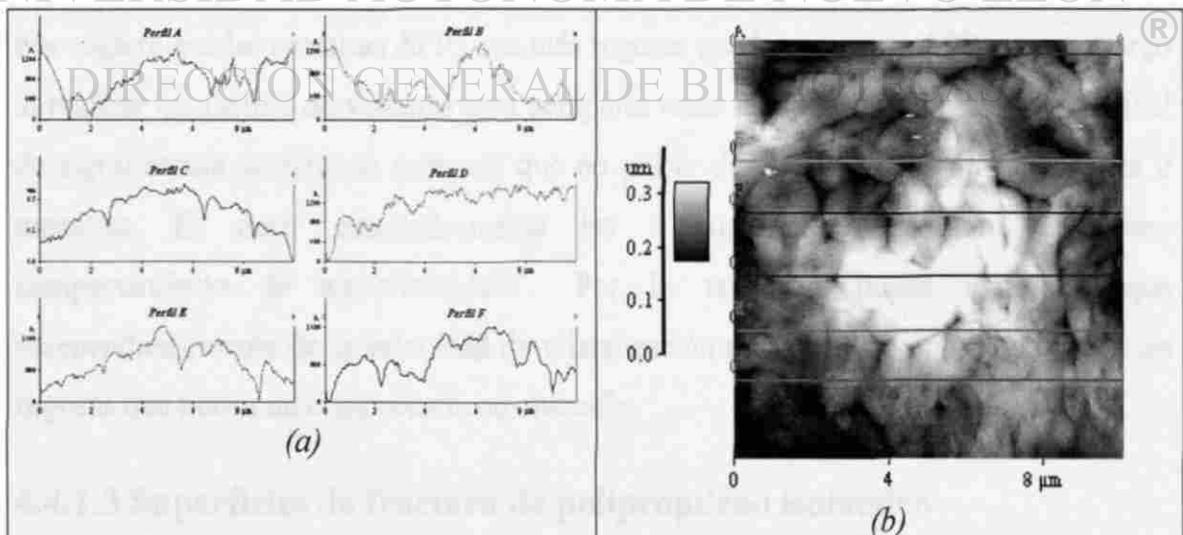


Figura 38. (a) Perfiles de alturas correspondientes a las líneas de la figura 38b. (b) Imagen 2D correspondiente a la figura 23a (APP2).

El mismo análisis efectuado ahora sobre esta muestra APP2 nos arroja como resultado un exponente de rugosidad de 0.817 con una desviación estándar de 0.013 . En la figura 39 se muestra el gráfico correspondiente al análisis de autoafinidad para este tipo de muestra y al igual que para la anterior el comportamiento autoafín encontrado se presenta en todo el rango de longitud que nos permite observar el microscopio, es decir desde $0.01\ \mu\text{m}$ hasta $1.0\ \mu\text{m}$.

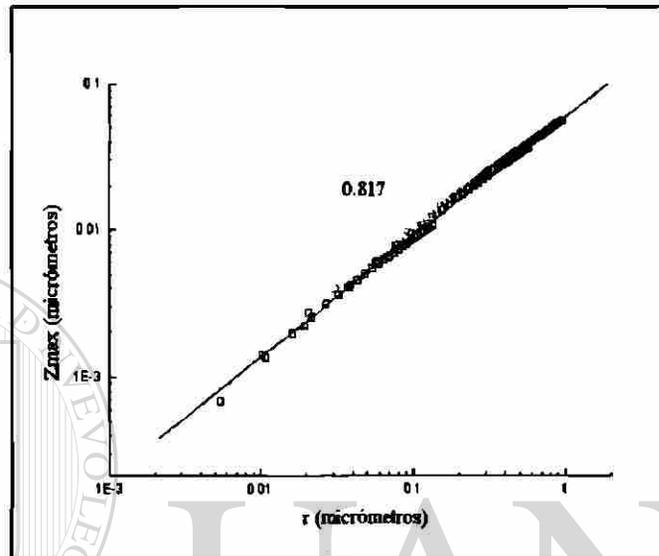


Figura 39. Gráfico de Z_{max} vs r para las muestras APP2.

A medida que el exponente de rugosidad disminuye la rugosidad de las superficies es mucho mayor y por el contrario cuando el exponente tiende a 1 la rugosidad de las superficies disminuye es decir las superficies son planas. Lo anterior nos sugiere que las muestras APP2 son más rugosas que las muestras APP1, sin embargo al realizar un análisis de varianza para comparar estas 2 poblaciones de datos a un nivel de significancia de 0.05 se encontró que no existe diferencia significativa entre las 2 muestras. Es decir estadísticamente las 2 superficies presentan el mismo comportamiento de autoafinidad. Por lo tanto se puede establecer que independientemente de la velocidad de cristalización empleada, se obtienen superficies rugosas que tienen un comportamiento autoafín.

4.4.1.3 Superficies de fractura de polipropileno isotáctico

La figura 40 muestra 6 perfiles de alturas correspondientes a la figura 34a los perfiles corresponden a las líneas que se encuentran en la figura 40b. Estos perfiles

corresponden a una sola zona de un total de 5 zonas analizadas. En cada zona se efectuaron barridos de menor tamaño, cuyos perfiles también fueron analizados.

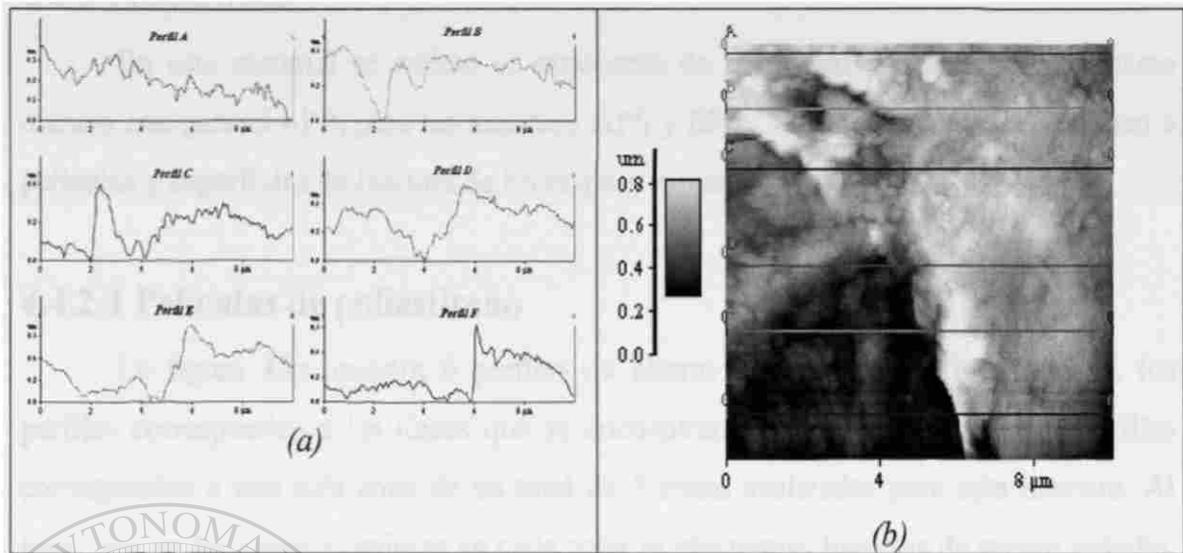


Figura 40. (a) Perfiles de alturas correspondientes a las líneas de la figura 40b. (b) Imagen 2D correspondiente a la figura 34b.

El exponente de rugosidad calculado para estas muestras fue de 0.788 con una desviación estándar de 0.008, a lo largo de una longitud que va desde $0.01 \mu\text{m}$ hasta $1.0 \mu\text{m}$. En la figura 41 se muestra el gráfico de Z_{max} vs r en escala logarítmica correspondiente a esta muestra.

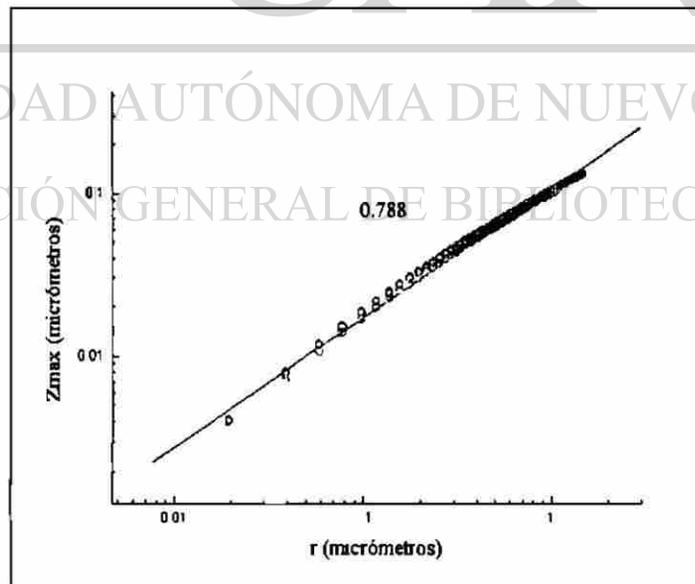


Figura 41. Gráfico de Z_{max} vs r para las muestras BPP.

En todos los perfiles analizados, no se encontró dependencia del exponente de rugosidad con respecto a alguna dirección en particular de dichos perfiles sobre la superficie de fractura.

4.4.2 Poliestireno

En este material se estimó el exponente de rugosidad promedio de la misma manera que para el i-PP, para las muestras APS y BPS. Estas muestras corresponden a películas y superficies de fractura de PS respectivamente.

4.4.2.1 Películas de poliestireno

La figura 42a muestra 6 perfiles de alturas extraídos de la imagen 25d, los perfiles corresponden a las líneas que se encuentran en la figura 42b. Estos perfiles corresponden a una sola zona de un total de 5 zonas analizadas para esta muestra. Al igual que en los casos anteriores en cada zona se efectuaron barridos de menor tamaño, cuyos perfiles también fueron analizados.

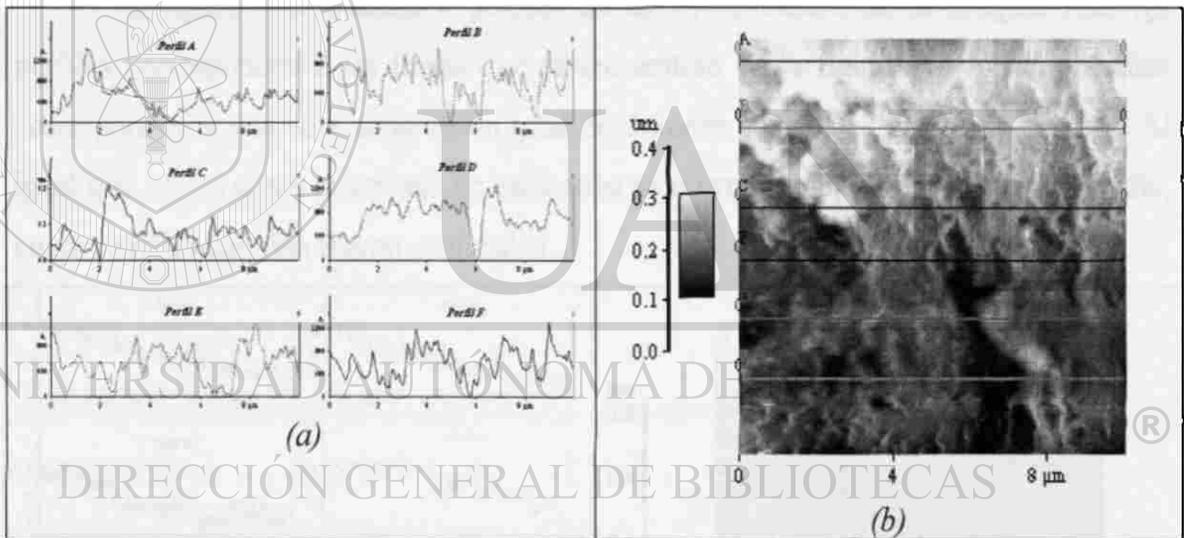


Figura 42. (a) Perfiles de alturas correspondientes a las líneas de la figura 42b.
(b) Imagen 2D correspondiente a la figura 25d.

En la figura 43 se muestra el gráfico de Z_{max} vs r en escala log-log para la muestra APS. La regresión lineal efectuada sobre el gráfico nos refleja que el valor del exponente de rugosidad promedio para esta muestra fue de 0.808 con una desviación estándar de 0.013, este comportamiento se mantiene desde $0.02\mu m$ hasta $1.0\mu m$. Este comportamiento muy probablemente está asociado a la historia de proceso en la manufactura de las películas y al enfriamiento a la que fue sometida.

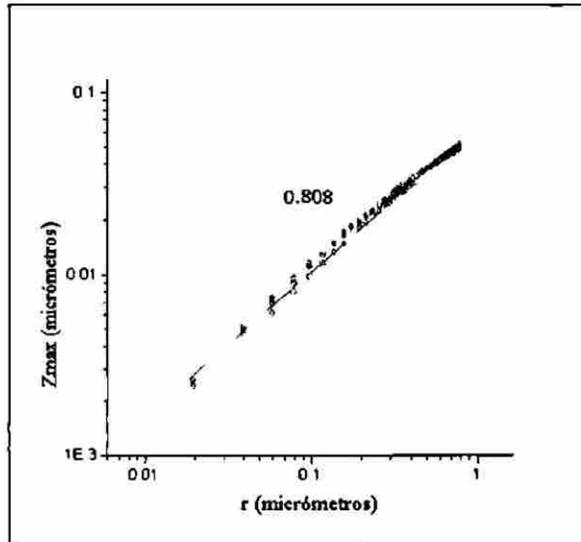


Figura 43. Gráfico de Z_{max} vs r para las muestras APS.

4.4.2.2 Superficies de fractura de poliestireno

La figura 44a muestra 6 perfiles de alturas extraídos de la imagen 35a, los perfiles corresponden a las líneas que se encuentran en la figura 44b. Estos perfiles corresponden a una sola zona de un total de 5 zonas analizadas para esta muestra. Al igual que en los casos anteriores en cada zona se efectuaron barridos de menor tamaño, cuyos perfiles también fueron analizados.

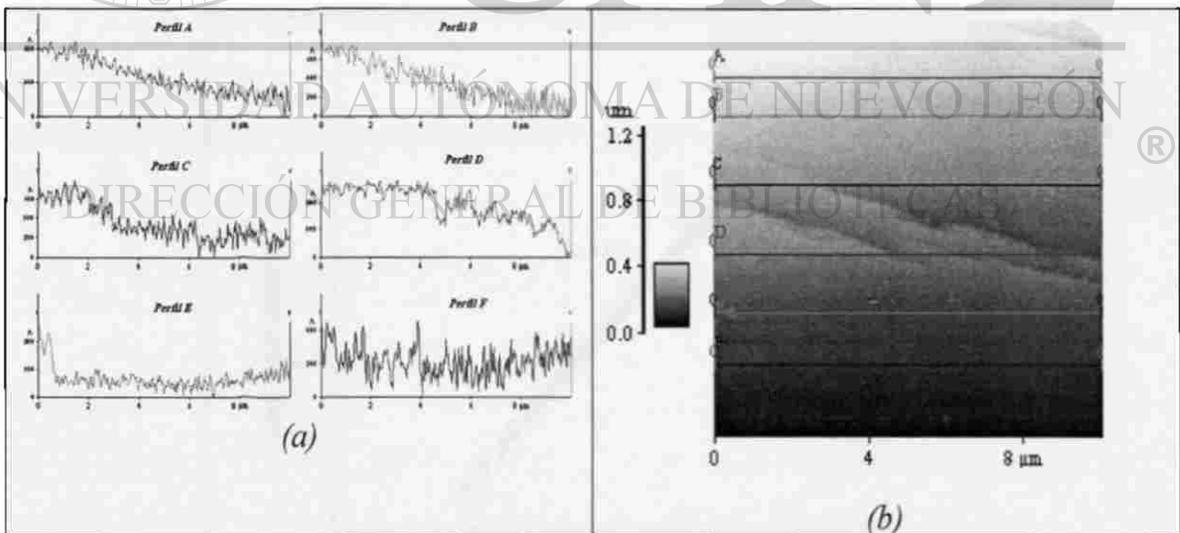


Figura 44. (a) Perfiles de alturas correspondientes a las líneas de la figura 44b. (b) Imagen 2D correspondiente a la figura 35a.

Para esta muestra también se calculó el exponente de rugosidad promedio obteniéndose un valor de 0.805 con una desviación estándar de 0.023 , a lo largo de una longitud que va desde $0.002\mu\text{m}$ hasta $0.1\mu\text{m}$, para las zonas menos irregulares sobre la

superficie de fractura. En la figura 45 se muestra el gráfico de Z_{max} vs r en escala log-log correspondiente para esta zona de la muestra.

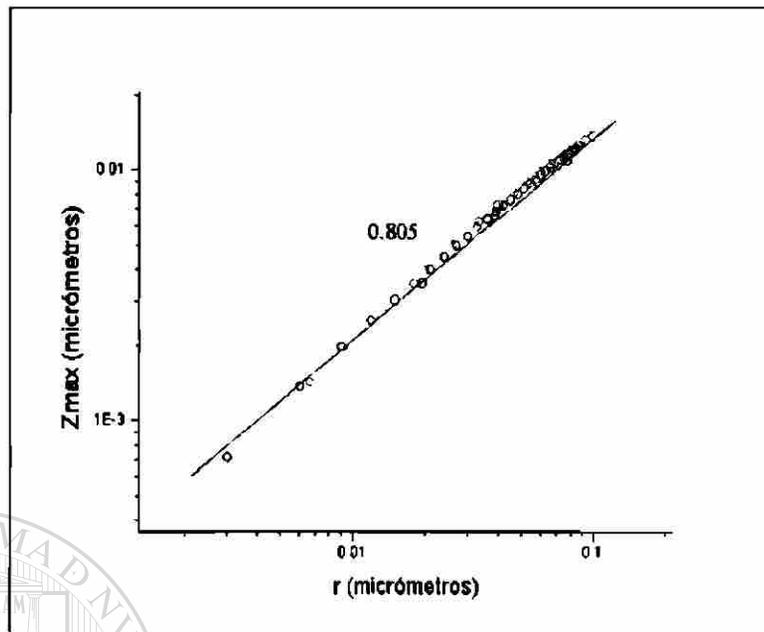


Figura 45. Gráfico de Z_{max} vs r para las muestras BPS, correspondiente a las zonas menos irregulares.

De la misma manera se efectuó un análisis en las zonas más irregulares (zona Hackel) de esta superficie de fractura. En la figura 46 se muestra el gráfico obtenido para el análisis de las zonas más irregulares sobre la superficie de fractura.

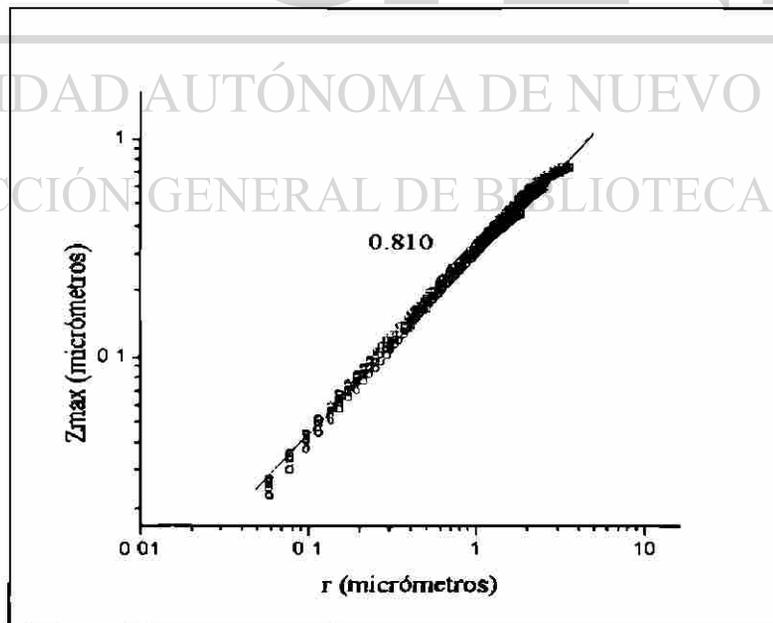


Figura 46. Gráfico de Z_{max} vs r para las muestras BPS, correspondiente a las zonas más irregulares.

Se obtuvo un exponente de rugosidad promedio de 0.810 con una desviación estándar de 0.015 a lo largo de una longitud en la escala desde $0.006\mu\text{m}$ hasta $3.0\mu\text{m}$. Aunque no existe diferencia significativa entre los exponentes de rugosidad para estas 2 zonas, se obtienen 2 intervalos diferentes de longitud en la escala, en donde se logra apreciar el comportamiento autoafín. Para la zona más irregular el intervalo de longitud se ubica en la escala a valores más pequeños que el intervalo de las zonas más irregulares, esto probablemente se debe a que estas zonas presentan longitud de correlación diferente.

En general, se puede establecer que para los dos materiales estudiados, en las condiciones descritas en el presente trabajo se obtienen superficies de fractura rugosas que presentan comportamiento autoafín con el mismo valor del exponente de rugosidad $\zeta \sim 0.8$. Se tiene el mismo comportamiento independientemente de la microestructura, es decir, no importa si el material es amorfo o presenta un cierto grado de cristalinidad.

Para el caso de las películas se obtiene el mismo comportamiento de autoafinidad, para el caso del i-PP no influye el tamaño de las esferulitas sobre el exponente de rugosidad, es decir aparentemente este comportamiento es independiente de la velocidad de enfriamiento de las películas.

Estos resultados permiten corroborar que las superficies de fractura de estos materiales poliméricos son efectivamente autoafines y para las condiciones estructurales, térmicas y cinéticas descritas presentan el valor universal del exponente de rugosidad $\zeta \sim 0.8$.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

La caracterización de los materiales utilizados en el presente trabajo, permitió asegurar que se trabajó con los materiales originalmente propuestos. Esto es fundamental para el establecimiento de las condiciones óptimas de operación del MFA en su modalidad de contacto, puesto que se buscó visualizar la topografía superficial que caracteriza al i-PP y al PS.

La optimización de las condiciones de operación del MFA en su modalidad de contacto, para con los materiales plásticos bajo estudio, permitió concluir que es posible analizar sus superficies mediante esta técnica. Para el caso específico de i-PP y PS se encontró que con fuerzas alrededor de $10^9 N$ y frecuencias de barrido por parte del escáner de 1 a 1.5 Hz se obtienen imágenes tridimensionales muy nítidas y claras. Es posible llevar a cabo mediciones cuantitativas de las superficies analizadas. Específicamente se comprobó que en las películas de i-PP cuando la cristalización viene del estado fundido a medida que la temperatura de enfriamiento es menor el tamaño de las esferulitas sobre la superficie también es menor. Para el caso de películas de PS este análisis muestra la ausencia de algún indicador sobre la superficie que sugiera algún indicio de cristalización, corroborándose con esto que el PS es un material amorfo.

En lo referente a las superficies de fractura, las imágenes tridimensionales tanto para el i-PP como para el PS, a diferentes tamaños de barrido, muestran las irregularidades que son características de las superficies de fractura. Para el caso específico del i-PP fue posible observar sobre la superficie una topografía con orientación radial que presumiblemente se trata de una esferulita que fue atravesada por algún frente de grieta.

El análisis de autoafinidad realizado en las películas de i-PP y PS, revelan que dichas superficies presentan un comportamiento autoafín con un exponente de rugosidad muy aproximado a 0.8, en ambos casos el comportamiento se mantiene a lo largo de una longitud de escala que va desde 0.01 hasta $1.0 \mu m$. Para el caso específico de las muestras de i-PP analizadas, se concluye que existe un comportamiento autoafín independientemente de la temperatura de enfriamiento..

En lo referente a superficies de fractura se encontró para el i-PP un valor del exponente de rugosidad de 0.788 a lo largo de más de 2 décadas en la longitud de escala, este valor se encuentra dentro del intervalo del valor reportado como universal para superficies de fractura de materiales heterogéneos. Para el PS se obtuvo un valor de 0.8 , para las dos zonas encontradas en las superficies de fractura, sin embargo se diferencian en la localización del intervalo en el que se mantiene el comportamiento autoafin, para las zonas más irregulares el intervalo va desde $0.006\mu\text{m}$ hasta $3.0\mu\text{m}$ y un intervalo que va desde $0.002\mu\text{m}$ hasta $0.1\mu\text{m}$ para las zonas menos irregulares.

En general podemos concluir que las superficies de fractura de los materiales plásticos analizados bajo condiciones de fractura no controlada, presentan un comportamiento autoafin como el que se ha reportado para materiales metálicos y cerámicos bajo condiciones de propagación de grietas no controladas, reforzando con esto la conjetura de universalidad del exponente de rugosidad para superficies de fractura independientemente del tipo de material.

Las técnicas de análisis de superficies de fractura mediante MEB y MFA son complementarias, permitiéndonos con esto una mejor interpretación de las imágenes obtenidas mediante estas dos técnicas. El MEB revela mucha información cualitativa a pocas magnificaciones, mientras que con el MFA se logran observar características superficiales hasta un área de barrido del orden de los micrómetros para el caso de materiales plásticos.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pande, C.S.; Richards, L.R.; and Smith, S.; "Fractal characteristics of fractured surfaces". Journal of Materials Science Letters 6; pp. 295-297. 1987.
2. Mandelbrot, B.B., "The Fractal Geometry of Nature". W.H. Freeman and Co. New York, 1982.
3. Mandelbrot B.B., Passoja D.E., and Paullay A.J. 1984 Nature 308. 721.
4. Mandelbrot, B.B., "Fractals: Form, Chance, and Dimension". W.H. Freeman and Co. San Francisco, 1977.
5. Mandelbrot, B.B. "A multifractal walk down wall street".Scientific American. February 1999. pp. 50-53.
6. Peitgen, Heinz-Otto; Jürgens, Hartmut; and Saupe, Dietmar; "Chaos an Fractals- New Frontiers of Science". Springer-Verlag, New York, 1992.
7. Devaney, R.L. "Chaos, Fractals, and Dynamics". Addison Wesley Publishing Company. 1990.
8. Talanquer, V.; "Fractus, Fracta, Fractal, Fractales, de Laberintos y Espejos". Secretaría de Educación Pública, Fondo de Cultura Económica. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. México, D.F. 1986.
9. Feder, J., "Fractals". Department of Physics.University of Oslo. Plenum Press. New York and London. Oslo, Norway.
10. Vicsek, T. "Fractal Growth Phenomena". Second Edition. World Scientific. London 1992.
11. Majumdar, A. and Bhushan, B., "Role of Fractal Geometry in Roughness Characterization and Contact Mechanics of Surfaces". Journal of Tribology. Vol.112, No.2., April 1990.
12. Schmittbuhl, J., Vilotte, J.P., and Roux, S.; "Reliability of self-affine measurements". Physical Review. Vol. 51. Number 1. January 1995.

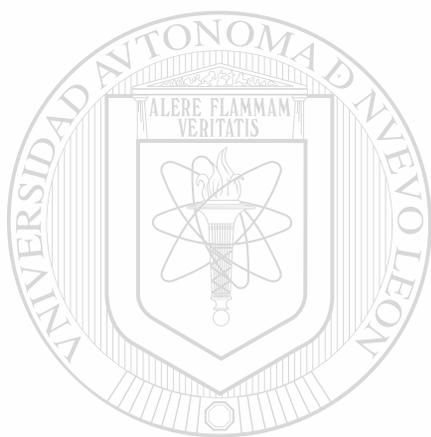
13. Russ, J.C., "Surface Characterization: Fractal Dimension, Hurst Coefficients, and Frequency Transforms". *Journal of Computer Assisted Microscopy*. Vol.2, No.3., 1990.
14. Zhang, X., Knacjstedt, M.A., Chan, D.Y.C. and Paterson, L.; "On the universality of fracture surface roughness". *Europhysics Letters*. 34(2). Pp. 121-126. 1996.
15. Pande, C.S., Richards, L.E., Louat, N., Dempsey, B.D. and Scowoble, J.E.. "Fractal Characterization of fractured surfaces". *Acta metall.* Vol.35., No.7., pp.1633-1637. 1987.
16. Dauskardt, R.H., Haubensak, F. and Ritchie, R.O.; "On the interpretation of the fractal character of fracture surfaces". *Acta Metall. Mater.* Vol.38., No-2, pp.143-159. 1990.
17. Bouchaud, E., "Fractal properties of fracture surfaces: roughness indices and relevant lengthscales". *Mat. Res. Soc. Proc.* Vol.367. 1995 Materials Research Society.
18. Daguier, P., Henaux, S., Bouchaud, E., and Creuzet, F., "Quantitative analysis of a fracture surface by atomic force microscopy". *Physical Review E*, Volume 53, Number 6. June 1996.
-
19. Daguier, P. Bouchaud, E., "Fracture surfaces of complex metallic materials: roughness indices, scaling and universality". *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*. Mai 1997.
20. Doi, M. "Introduction to Polymer Physics". Department of Applied Physics, Nagoya University, Japan. Claredon Press Oxford. 1997.
21. Boyd R.H. and Philips, P.J., "The Science of Polymer Molecules". Cambridge University Press 1993.
22. Ward, I.M. and Hadley, D.W. "An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers". John Wiley & Sons. England 1993.
23. Bouchand, E. "Scaling Properties of cracks". *Journal Phys. Condens. Matter* 9. 1997.
24. Krim, J. and Indekeu J.O.; "Roughness exponents: A paradox resolved". *Physical Review*. Vol.48., No.2., August 1993.

25. Balakin, A.S., "Mechanics of self-affine cracks". *Revista Mexicana de Física* 41. No.4- 1995.
26. Balakin, A.S., "Mechanics of self-affine cracks: the concept of equivalent traction, path integrals and energy release rate". *Revista Mexicana de Física* 42. No.2. 1996.
27. Schmittbuhl, J. and Måloy, K.J.; "Direct Observation of Self-Affine Crack Propagation". *Physical Review Letters*. Volume 78. Number 20. May 1997.
28. Xiao Wu Li, JiFering Tian, Yan Kang, and ZhongGuang Wang.; "Quantitative analysis of fracture surfaces by roughness and fractal method". *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol.33, No.5. pp.803-809. Elsevier Science Ltd. 1995.
29. Rohrer, H.; "Scanning tunneling microscopy: a surface science tool and beyond". *Surface Science* 299/300. 1994-Elsevier Science B.V.
30. Binning G., Quate C.F., and Gerber, Ch.; "Atomic Force Microscope". *Physical Review Letters*, Vol.56, Number 9, 930-933, March 1986.
31. Sarid D.; "Scanning Force Microscopy". Oxford University Press, Inc. 1994.
32. "User's guide to autoprobe CP and LS". Park Scientific Instruments. 1992-1995.
33. Lei Xu, Xiao-Wei Yao, Lan-Ping Zhang, Min-Qian Li, and Fu-Jia Yang. "Interpretation of atomic-resolution images in atomic-force microscopy". *Physical Review B*. Volume 51. Number 15. April 1995-I.
34. Hertzberg R.W.; "Fracture Surface Micromorphology in Engineering Solids".[®] *Fractography of Moderns Engineering Materials: Composites and Metals*. ASTM STP 948, J.E. Masters and J. J. Au, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1987, pp 5-36.
35. Mecholsky, J.J., Freiman, S.W. and Rice, R.W., "Fractographic analysis of ceramics", *Fractography in Failure Analysis*. American Society for Testing and Materials, 1978. pp.363-379.
36. Scmittbuhl, J., Roux, S., Vilotte J.P. and Maloy K.J.; "Interfacial Crack Pinning: Effect of Nonlocal Interactions". *Physical Review Letters*. Vol.74., No..10. March 1995.
37. López, J.M. and Rodríguez, M.A.; "Interface Dynamics at the Depinning Transition". *J.Phys. I France*. Page 1191. October 1997.

38. Adamson, A.W., and Gast, A.P.; "Physical Chemistry of Surfaces". Sixth Edition. A Wiley-Interscience Publication. Jhon Wiley & Sons. Inc. 1997.
39. Woodward, A.E.; "Understanding Polymer Morphology". Hanser Gardner Publicatios, Munich Vienna New York. 1995.
40. Garnassi, F., Morra, M., and Occhiello E.; "Polymer Surfaces From Physics to Technology". Jhon Wiley & Sons. 1997.
41. Angulo, J.L. "Caracterización Fisicoquímica de Polímeros". Editorial Limusa. 1994.
42. Norton, D.R. and Keller, A.. "The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropilene". Polymer. Vol. 26, May 1985.
43. Aboulfaraj, M., Ulrich, B., Dahound, A. and G'Sell, C.; "Spherulitic morphology of isotactic polypropilene investigated by scanning electron microscopy". Polymer, Vol. 34. No. 23. 1993.
44. Kaiserberger, E., Mohler, H., DSC on Polymer Materials. Netzch Annual for science and industry, volume 1. 1991
45. Aboulfaraj, M., G'Sell, C., Ulrich, B., and Dahaoun, A., "*In situ* observation of the plastic deformation of polypropilene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope". POLYMER. Volume 36. Number 4. 1995.
46. Castelein, G., Coulon, G., and G'Sell, C.; "Polymers Under Mechanical Stress: Deformation of the Nanostructure of Isotactic Polypropilene Revealed by Scanning Force Microscopy". Polymer engineering and science. Vol. 37. No. 10. October 1997.

INDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1	Las primeras cuatro generaciones de la curva de Von Koch.	10
2	Condiciones de la corrida del DSC	34
3	Dimensiones para el cantilever y la punta del fig.14	39
4	Valores obtenidos mediante GPC	44
5	Propiedades térmicas del i-PP	44



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



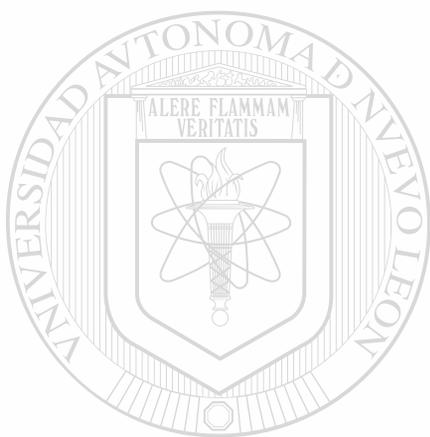
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Movimiento Browniano de una partícula en función del tiempo.	12
2	Esquema de unos cuantos perfiles de alturas de una superficie rugosa hipotética.	13
3	a) Ventanas de tamaño Δ a lo largo de un perfil de alturas hipotético de longitud L . b) Ventanas de tamaño 2Δ para el mismo perfil.	15
4	Imagen a $7X$. Marcas de Chevron sobre una superficie de fractura de PVC.	20
5	Fuerzas que interactúan entre la punta y la muestra en el MFA.	25
6	Microscopio de Fuerza Atómica en su modalidad de contacto.	26
7	Imagen de SEM de una punta tipo microlever. a) 5000X. b) 10000X.	27
8	Perfiles de rugosidad generados en MFA.	27
9	Tacticidad presente en Polipropileno	29
10	Sección de la estructura de la cadena del poliestireno	30
11	Proceso de preparación de las muestras A. (a) Proceso de calentamiento, fusión del granulo y formación de la película delgada. (b) Relajamiento a temperatura ambiente de la película obtenida. (c) Proceso de fusión de la película relajada sobre un cubreobjetos. (d) Proceso de enfriamiento para las muestras APP1 y APP2 a sus respectivas temperaturas.	36
12	Producción de filamentos o cilindros delgados de plástico.	37
13	Generación de superficies de fractura en iPP y PS.	37
14	Geometría del cantilever y la punta.	39

15	Espectro de infrarrojo de la muestra de i-PP	41
16	Espectro de infrarrojo de un estándar de polipropileno	42
17	Espectro de infrarrojo para la muestra de PS.	42
18	Espectro de Infrarrojo de un estándar de poliestireno.	43
19	Termograma de DSC para el i-PP.	44
20	Termograma de DSC obtenido para el PS.	45
21	Imágenes 3D de las películas de i-PP, muestra APP1. <i>a) Barrido de 10x10 μm b) Barrido de 7x7 μm c) Barrido de 5x5 μm d) Barrido de 2.3x2.3 μm.</i>	47
22	Esferulita de i-PP. <i>a) Imágen 2D correspondiente a la imagen 3D de la figura 21a. b) Perfiles de alturas a lo largo de las líneas que se observan en la figura 22a.</i>	48
23	Imágenes 3D de i-PP, muestra APP2. <i>a) Barrido de 10x10 μm. b) Barrido de 7x7 μm. c) Barrido de 4x4 μm. d) Barrido de 3x3 μm.</i>	49
24	<i>a) Imagen 2D correspondiente a la figura 23c. b) Perfiles de alturas correspondiente a las líneas trazadas sobre la figura 24a.</i>	50
25	Imágenes 3D correspondientes a 4 zonas diferentes sobre una película de PS.	51
26	Imágenes 3D de la superficie de filmes de PS mediante MFA. <i>a) Barrido de 10x10 μm. B) Barrido de 6.2x6.2 μm. c) Barrido de 4.5x4.5 μm.</i>	52
27	Imágenes de Superficies de Fractura de i-PP, mediante MEB. <i>a) 100X. b) 250X. c) 500X. d) 500X</i>	53
28	Imágenes de superficies de fractura de i-PP, mediante MEB. <i>a) 500X. b) 2000X. c) 5000X. d) 15000X.</i>	54
29	Imágenes de superficies de fractura de PS, mediante MEB. <i>a) 500X. b) 1000X.</i>	55
30	Imagen de superficie de Fractura de PS, mediante MEB a 100X.	56

31	Imágenes de superficies de fractura de PS, mediante MEB. <i>a)</i> 250X. <i>b)</i> 500X. <i>c)</i> 2000X. <i>d)</i> 5000X.	57
32	Imágenes de superficies de fractura de PS, mediante MEB. <i>a)</i> 100X. <i>b)</i> 250X. <i>c)</i> 500X. <i>d)</i> 2000X.	58
33	Imágenes de superficies de Fractura de PS, mediante MEB. <i>a)</i> 10000X. <i>b)</i> 20000X.	59
34	Imágenes 3D correspondientes a 4 zonas diferentes sobre la superficie de fractura de i-PP mediante MFA.	60
35	Imágenes 3D correspondientes a 2 zonas diferentes sobre la superficie de fractura de PS, mediante MFA.	61
36	<i>(a)</i> Perfiles de alturas correspondientes a las líneas de la figura 36 <i>b</i> . <i>(b)</i> Imagen 2D correspondiente a la figura 21 <i>a</i> .	62
37	Gráfico de Z_{max} vs r para las muestras APP1.	63
38	<i>(a)</i> Perfiles de alturas correspondientes a las líneas de la figura 38 <i>b</i> . <i>(b)</i> Imagen 2D correspondiente a la figura 23 <i>a</i> (APP2).	63
39	Gráfico de Z_{max} vs r para las muestras APP2.	64
40	<i>(a)</i> Perfiles de alturas correspondientes a las líneas de la figura 40 <i>b</i> . <i>(b)</i> Imagen 2D correspondiente a la figura 34 <i>b</i> .	65
41	Gráfico de Z_{max} vs r para las muestras BPP.	65
42	<i>(a)</i> Perfiles de alturas correspondientes a las líneas de la figura 42 <i>b</i> . <i>(b)</i> Imagen 2D correspondiente a la figura 25 <i>d</i> .	66
43	Gráfico de Z_{max} vs r para las muestras APS.	67
44	<i>(a)</i> Perfiles de alturas correspondientes a las líneas de la figura 44 <i>b</i> . <i>(b)</i> Imagen 2D correspondiente a la figura 35 <i>a</i> .	67
45	Gráfico de Z_{max} vs r para las muestras BPS, correspondiente a las zonas menos irregulares.	68
46	Gráfico de Z_{max} vs r para las muestras BPS, correspondiente a las zonas más irregulares.	68



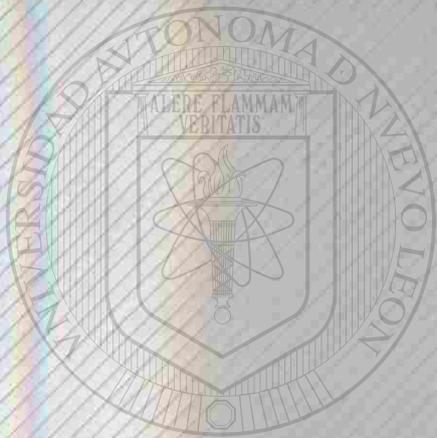
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS