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 planos[34]. 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 vidrio[35], 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 acero[2]. 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 autosimilares[3-7]. 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.

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 fractales[2-4]. 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 todo[5]. 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 geométricamente. 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 geometrías 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-Besicovitch [2-7].

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_o, se tiene que $N(\delta) = \frac{L_0}{\delta}$, entonces dicha longitud matemáticamente se puede representar de la siguiente manera:

$$L = \sum \delta^1 = (N(\delta))(\delta^1) \xrightarrow[\delta \to 0]{} L_o \delta^0$$

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_o, $N(\delta) = \frac{A_0}{\delta^2}$, por lo tanto:

$$A = \sum \delta^2 = (N(\delta))(\delta^2) \xrightarrow[\delta \to 0]{} A_o \delta^0$$

Para un cubo euclidiano cuyo volumen es V_o, 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:

$$V = \sum \delta^3 = (N(\delta))(\delta^3) \xrightarrow[\delta \to 0]{} V_o \delta^0$$

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:

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

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

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 manera[9]:

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

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-couting dimension), la dimensión autosimilar, el método área-perímetro y el método de ventanas o bandas de ancho variable entre otros.

2.1.3 Autosimilitud

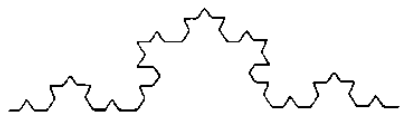
Como ya se estableció, aquellos objetos que muestran exactamente el mismo aspecto a cualquier grado de detalle que se les observe, se denominan autosimilares. La curva de Von Koch es un ejemplo clásico de autosimilitud. En la Tabla *1* se muestra la manera en que se puede construir dicha curva. El proceso 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 *1ª 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:

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

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:

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

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 $r(N) = \left(\frac{1}{N}\right)^{1/2}$ y $r(N) = \left(\frac{1}{N}\right)^{1/3}$ respectivamente. En general es posible usar un factor de escalamiento r dado por la siguiente ecuación $r(N) = \left(\frac{1}{N}\right)^{1/d}$ en donde d es la dimensión autosimilar. En la curva de Koch, $r = \left(\frac{1}{3}\right)^n$, empleando ya sea $N = 4^n$ segmentos para cubrir el prefractal, o bien $N \to \infty$ 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 direcciones[9-12], tales objetos se denominan autoafines o bien objetos que presentan autosimilitud estadística. La noción de autoafinidad fue aplicada por primera vez al movimiento fraccional Browniano[13] (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)*.

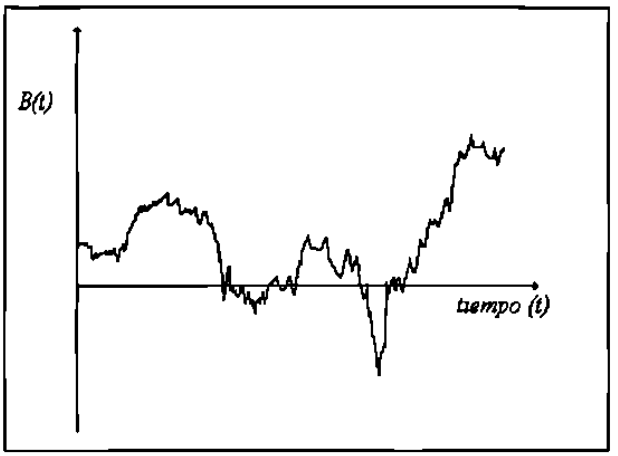


Figura *1*. Movimiento Browniano de una partícula en función del tiempo.

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:

$$\overline{B}(rt) = r^{\frac{1}{2}}\overline{B}(t)$$

En donde $\overline{B}$ 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]:

$$\left(B(t_1)-B(t_2)\right)^2 \cong t_1-t_2{}^{2\zeta}$$

En donde $\langle\ \rangle$ implica un promedio temporal, t_i 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]:

$$(x,y,z)\rightarrow\left(bx,by,b^{\zeta}z\right)$$

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.

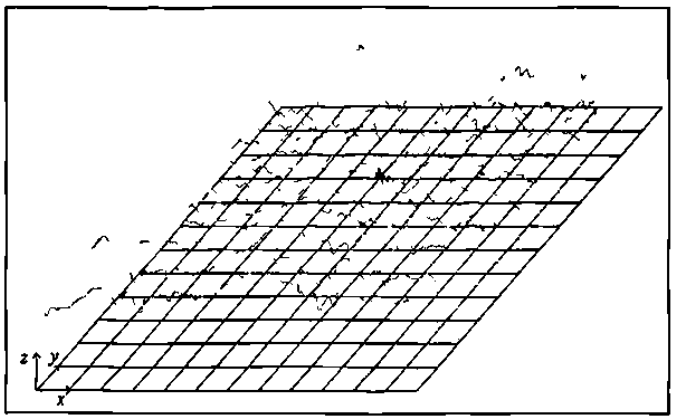


Figura *2*. Esquema de unos cuantos perfiles de alturas de una superficie rugosa hipotética.

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]:

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

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_o de dichas ventanas[12,13,28]. En la figura *3* se muestra lo anterior para *2* tamaños de ventana diferentes.

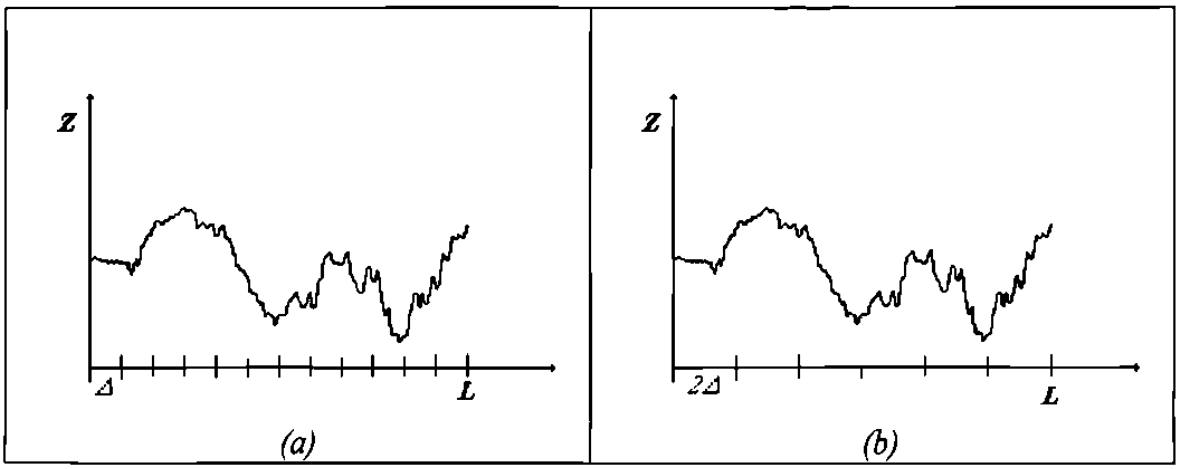


Figura *3*. a) Ventanas de tamaño Δ a lo largo de un perfil de alturas hipotético de longitud L. b) Ventanas de tamaño 2Δ para el mismo perfil.

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]:

$$S_{x_o} \alpha \Delta^{\zeta} \qquad\qquad Z_{max\ x_o} \alpha \Delta^{\zeta}$$

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_o} y $Z_{max\ x_o}$ 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 manera[12]:

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

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 comportamiento[10-16]:

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

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 elipse[22], 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 él 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:

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

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 problema[25-28].

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 especificas 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 grieta[34].

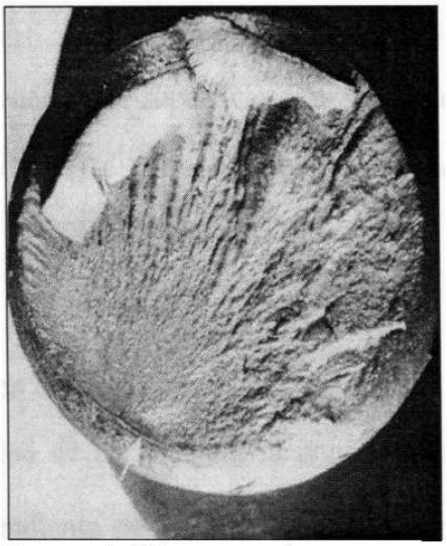


Figura *4*. Imagen a *7X*. Marcas de Chevron sobre una superficie de fractura de PVC.

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 conductora[30-33].

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 pulido[23]. 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 $A \alpha l^2$ y $P \alpha l^{(D-1)}$, donde *l* es el tamaño lineal de las islas, por lo tanto es posible establecer la siguiente relación:

$$A \alpha P^{\frac{2}{(D-1)}}$$

Graficando *A-vs-P* en escala log-log, encontraron dos regímenes. A logitudes 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:

$$Zmax(r) = a_o\left[\left(\frac{r}{\xi_C}\right)^{0.5} + \left(\frac{r}{\xi_C}\right)^{0.8}\right]$$

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 Å)* 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 Fermi[31]. 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 $k = \omega^2 m = 10\ \frac{N}{m}$, 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 una 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*.

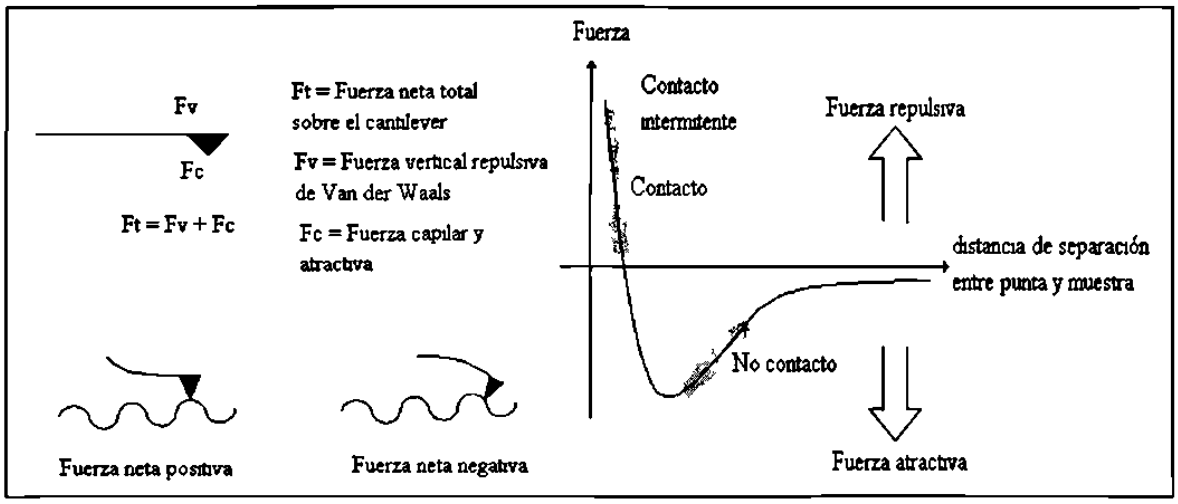


Figura *5*. Fuerzas que interactuan entre la punta y la muestra en el MFA.

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 sensitivo 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.

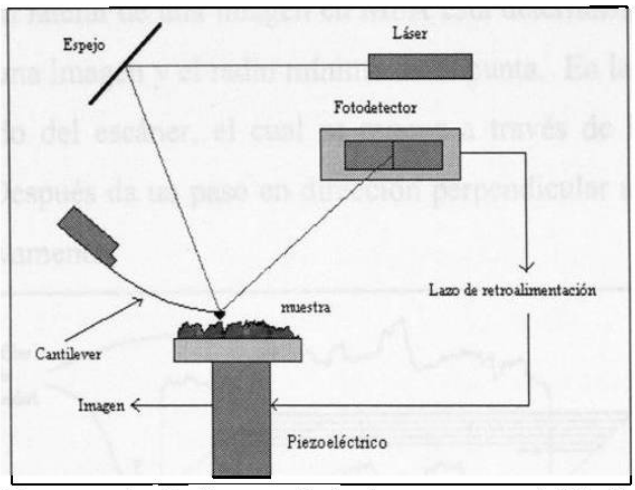


Figura *6*. Microscopio de Fuerza Atómica en su modalidad de contacto.

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.

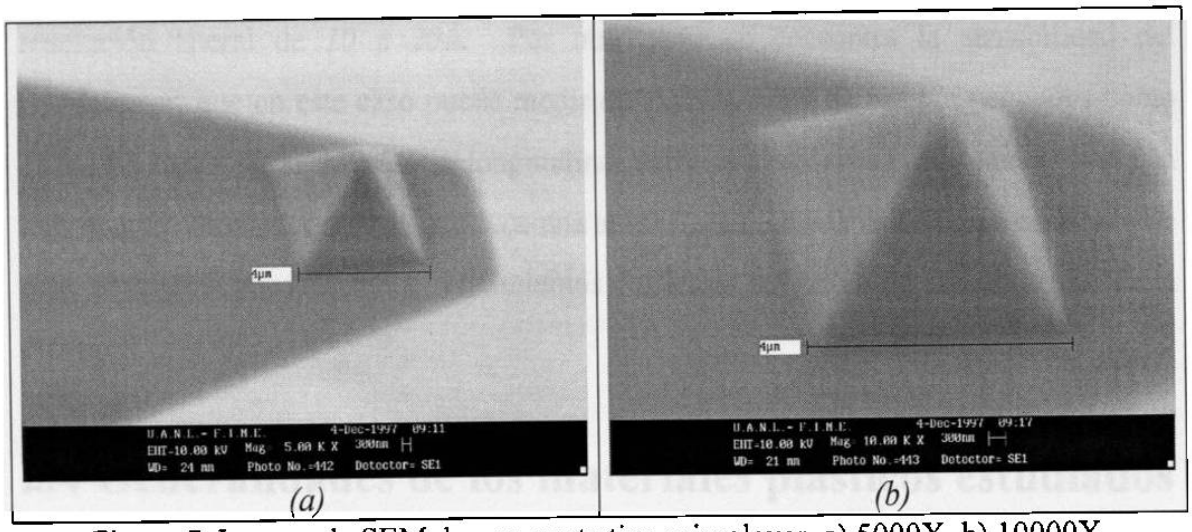


Figura 7. Imagen de SEM de una punta tipo microlever. a) 5000X. b) 10000X.

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.

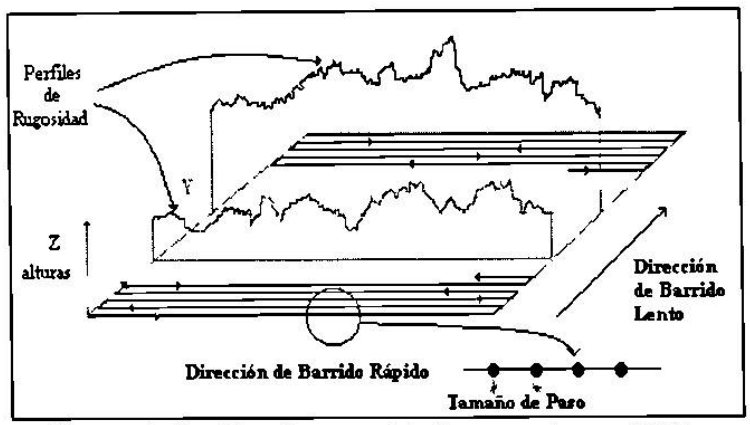


Figura *8*. Perfiles de rugosidad generados en MFA.

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 *1μm* por *1μm* tendrá un tamaño de paso y una resolución lateral de *20Å* aproximadamente. Además, las puntas disponibles comercialmente pueden tener un radio de *50Å*, 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 amorfos[37-39]. 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 capitulo *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.

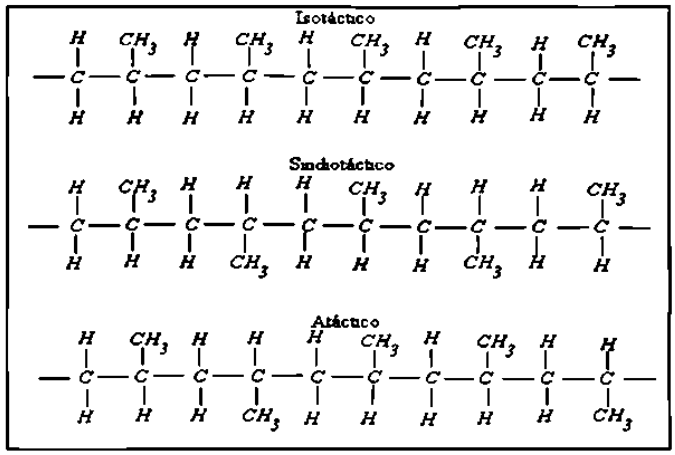


Figura *9*. Tacticidad presente en Polipropileno

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°C* y una temperatura de transición vítrea alrededor de *-18°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 multifacética[40-43]. 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 via radical o por via 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.

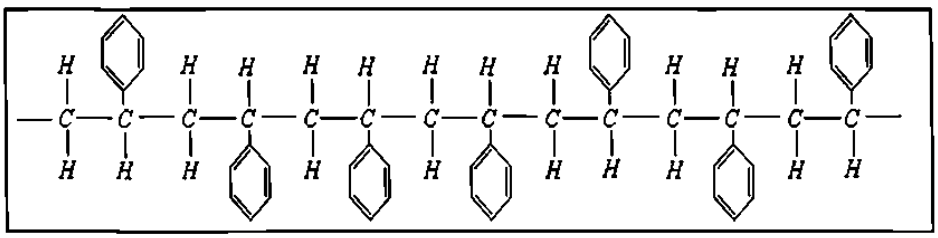


Figura *10*. Sección de la estructura de la cadena del poliestireno

Su temperatura de transición vítrea oscila en un intervalo de *80* a *120* ^oC, 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 otros[38-41].

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 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.

Calormetría 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 amplificaciones 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.

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 $190^{\circ}C$ para el caso del i-PP y de $180^{\circ}C$ 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 "ultrastyragel" 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:

$$(1-\lambda)\% = \frac{(\Delta H_{fobservado})(100)}{\Delta H_{feq}}$$

En donde $(1-\lambda)$ es el grado de cristalinidad en porcentaje y asumiendo que la entalpía de fusión al equilibrio (ΔH_{feq}) es cuando los polímeros se encuentran completamente en forma cristalina. Para el i-PP $\Delta H_{feq}= 198\ J\ gr$ [44] 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 enfriamiento[40-42] y una superficie amorfa, carente de esferulitas, para el PS[39-41]. 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 *(10μm* x *10μm)*. 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 $T=1^{\circ}C$ 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*.

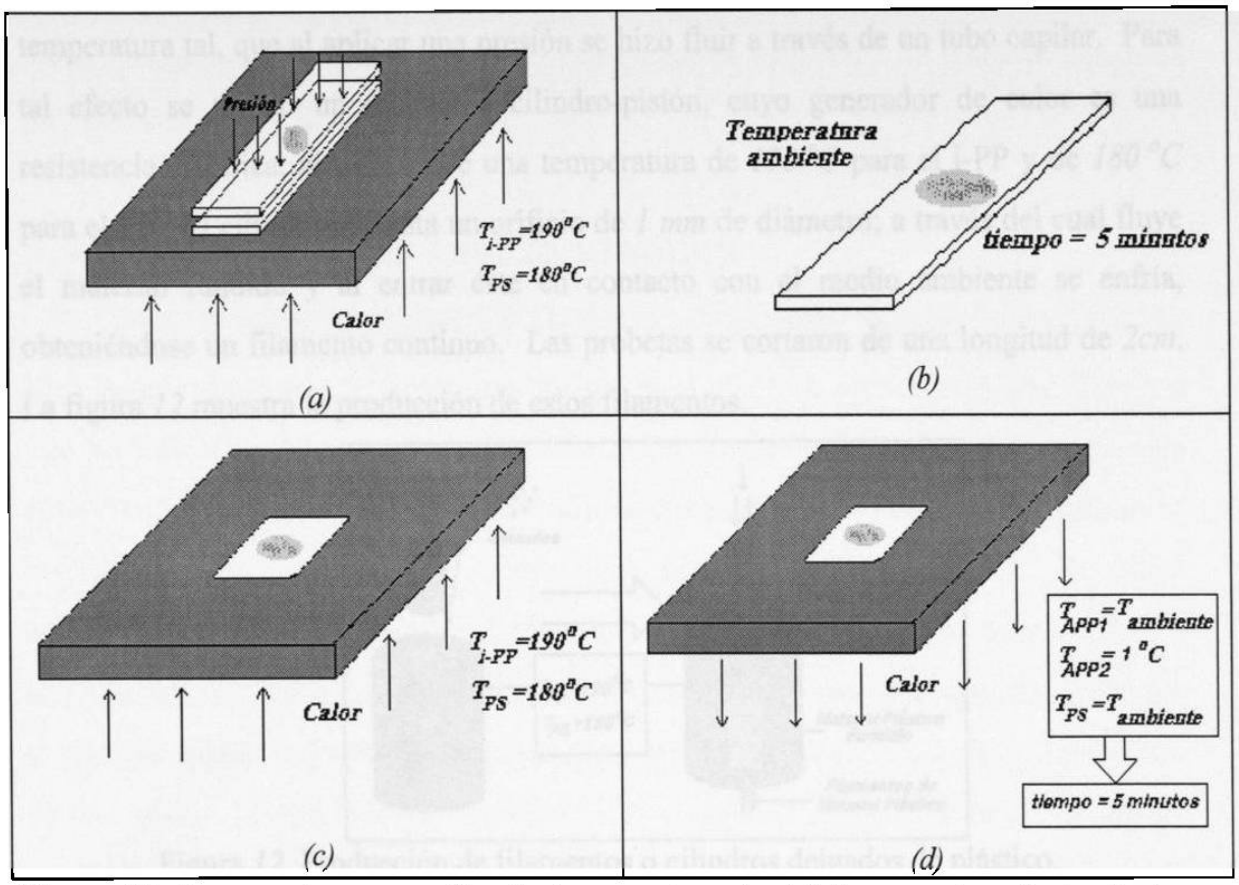


Figura *11*. Proceso de preparación de las muestras A. *(a)* Proceso de calentamiento, fusión del granulo y formación de la película delgada. *(b)* Relajamiento a temperatura ambiente de la película obtenida. *(c)* Proceso de fusión de la película relajada sobre un cubreobjetos. *(d)* Proceso de enfriamiento 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 *2 mm* 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 °C* para el i-PP y de *180 °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 *2cm*. La figura *12* muestra la producción de estos filamentos.

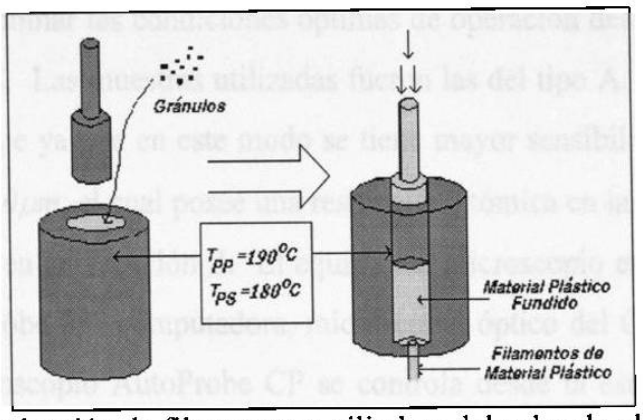


Figura *12*. Producción de filamentos o cilindros delgados de plástico.

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*.

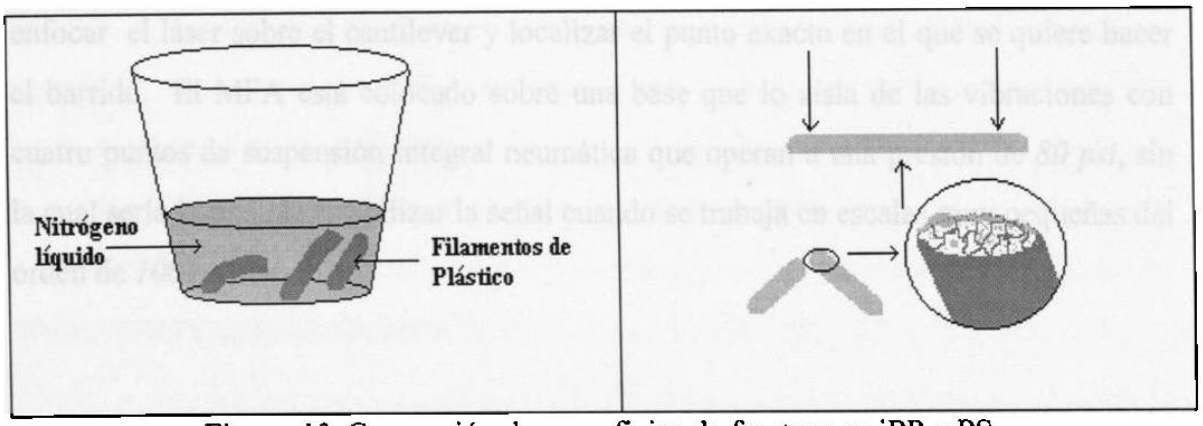


Figura *13*. Generación de superficies de fractura en iPP y PS.

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 *100*X hasta *20000*X.

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 sensibilidad[31]. Se utilizó un escáner de $10\mu m$ x $10\mu m$, el cual posee una resolución atómica en la dirección X-Y y una resolución < 0.5 Å 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* x *512 pixeles*, 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 *50Å*.

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 trabajo[31].

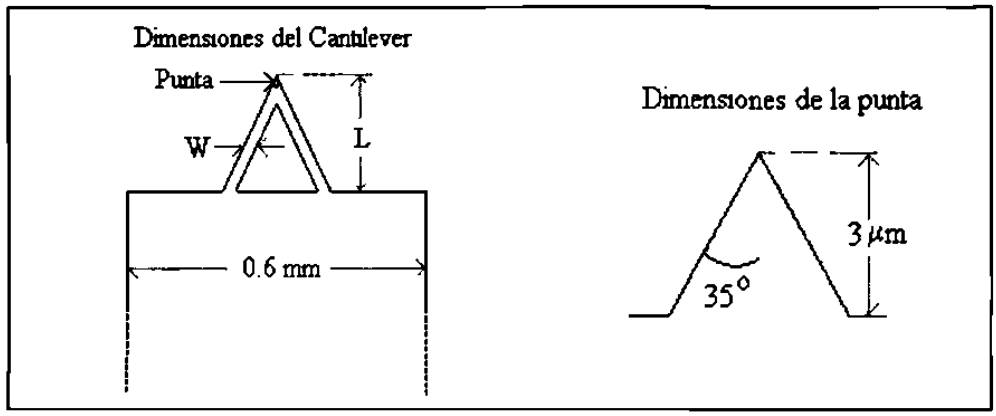


Figura *14*. Geometría del cantilever y la punta.

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 x 10μm* hasta *2.3 x 2.3μm* 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 autoafín de dimensión *D* presenta perfiles de rugosidad de dimensión *D-1* y su relación con el exponente de rugosidad se establece en la siguiente ecuación[10]:

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

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:

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

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 $10x10\mu m$ para la misma zona superficial, llegando a obtener imágenes con un tamaño de barrido de hasta 2.3 x $2.3\mu m$ 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.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1Caracterización 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 estiramiento C-H

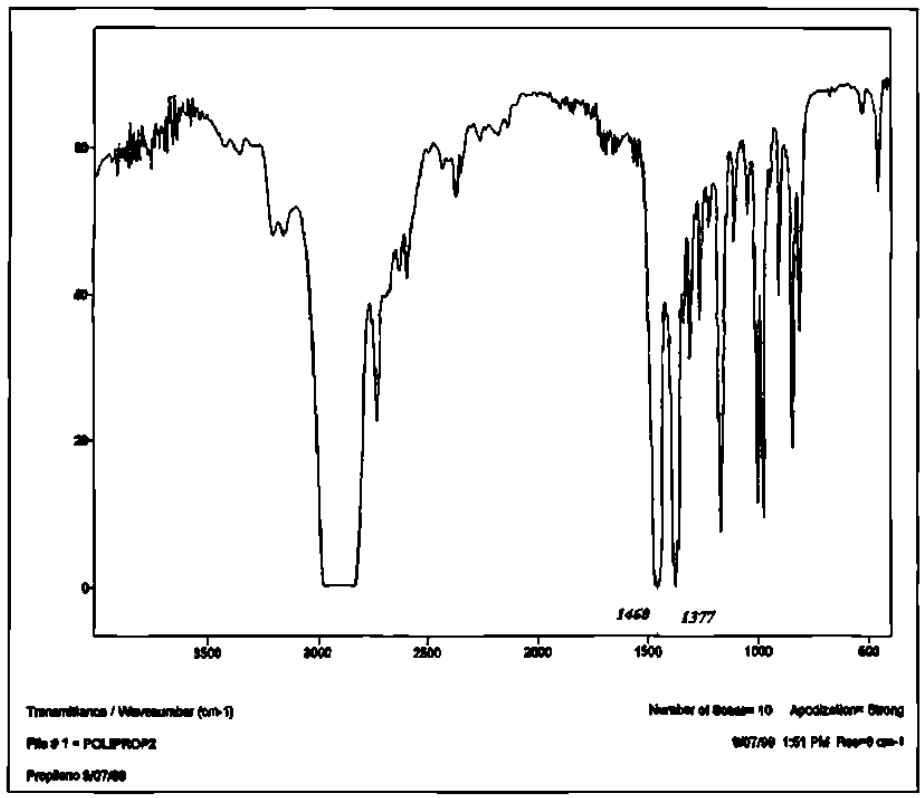


Figura *15*. Espectro de infrarrojo de la muestra de i-PP

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

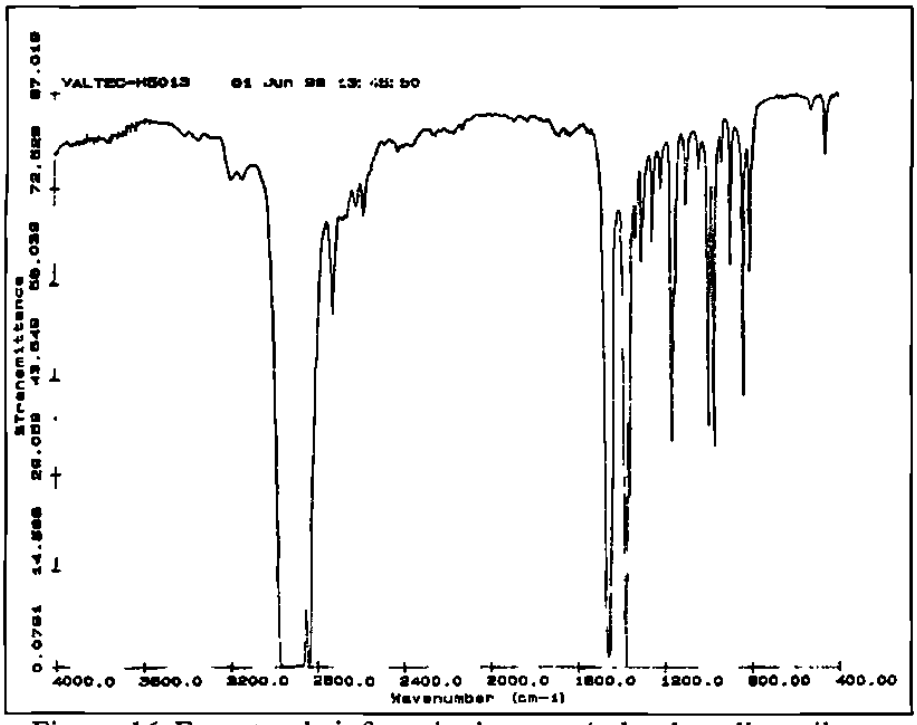


Figura *16*. Espectro de infrarrojo de un estándar de polipropileno.

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

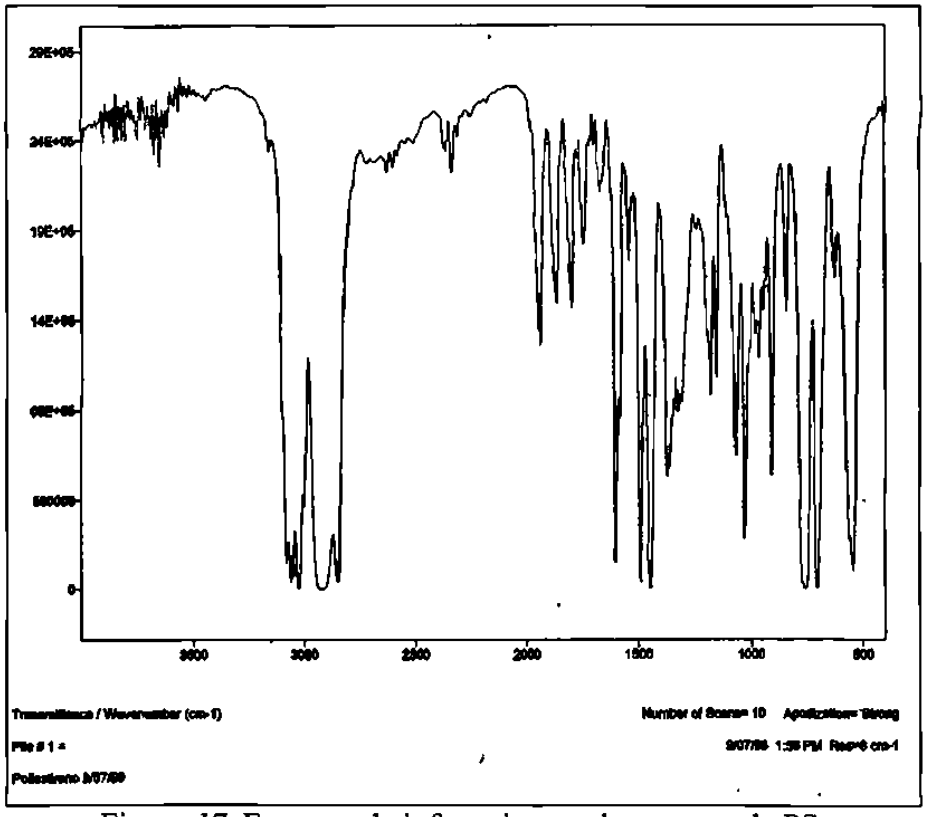


Figura *17*. Espectro de infrarrojo para la muestra de PS.

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 C-H ~ 3100 para aromáticos.

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

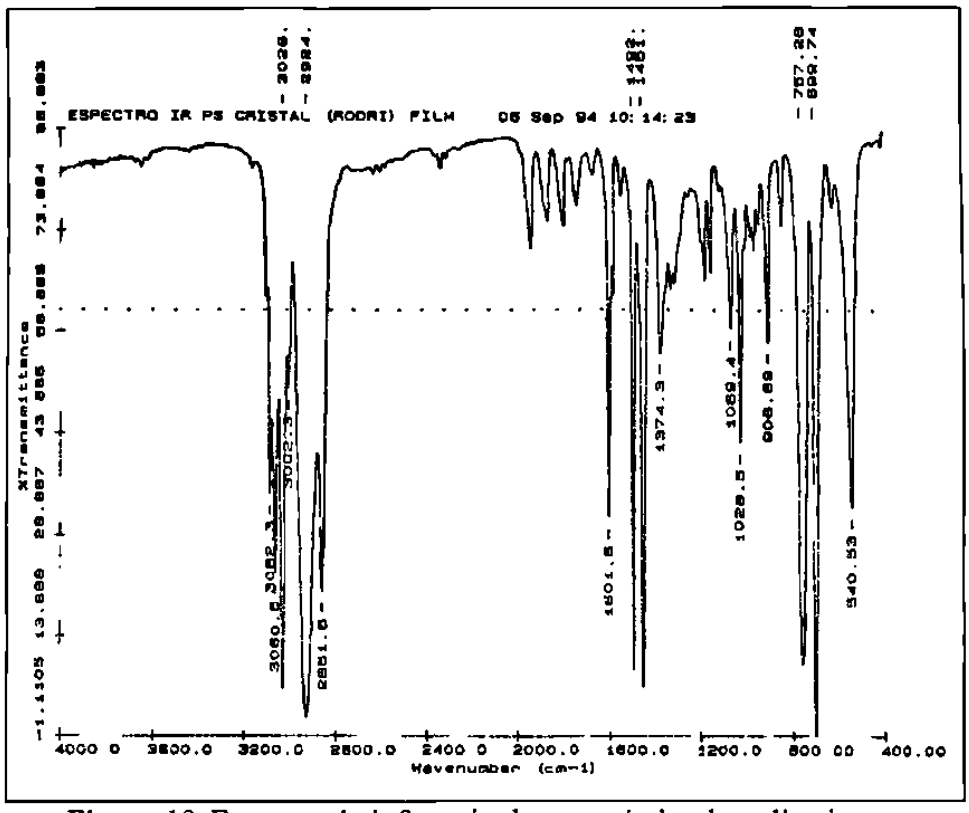


Figura *18*. Espectro de infrarrojo de un estándar de poliestireno.

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*.

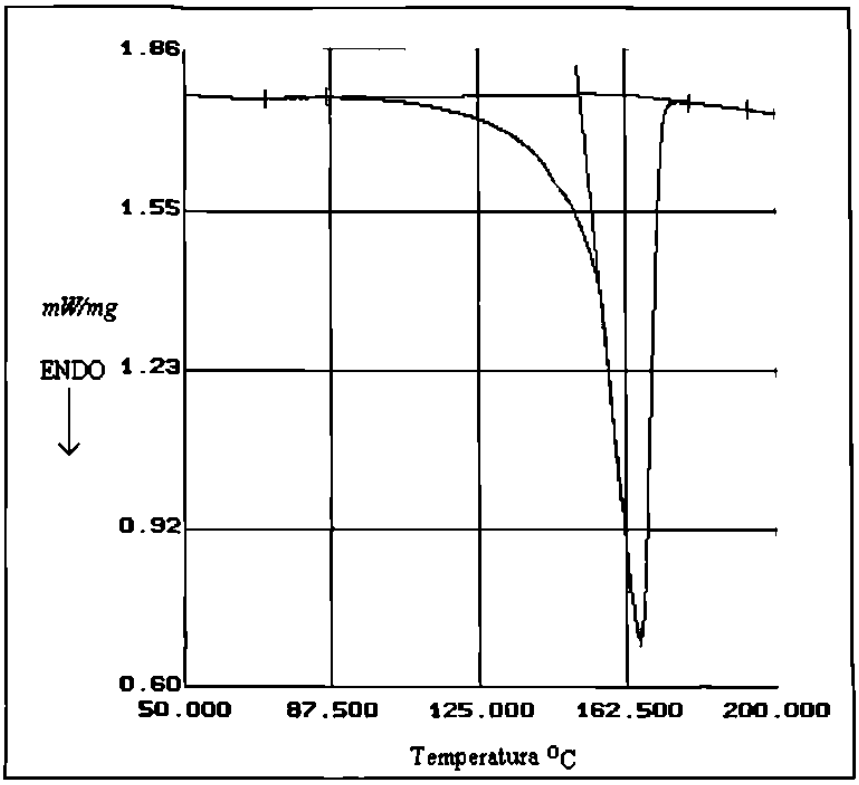


Figura *19*. Termograma de DSC para el i-PP.

Tabla *5*. Propiedades térmicas del i-PP.

T_m (°C)	ΔH_f (J/gr)	$(1-\lambda)\%$
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 funsión 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*.

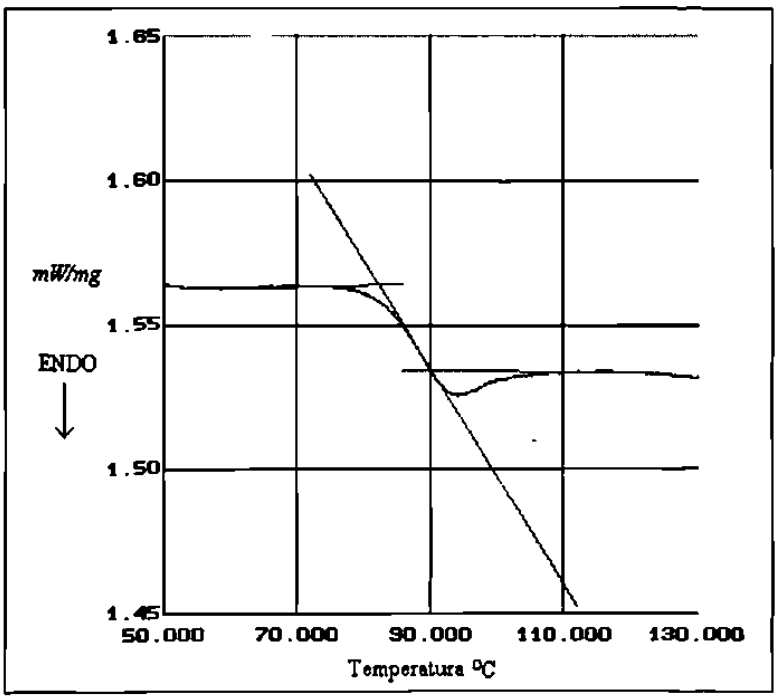


Figura *20*. Termograma de DSC obtenido para el PS.

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 deflección 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 usados[30-32] 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 $5x5\mu m$ y $2.3x2.3\mu m$ 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.

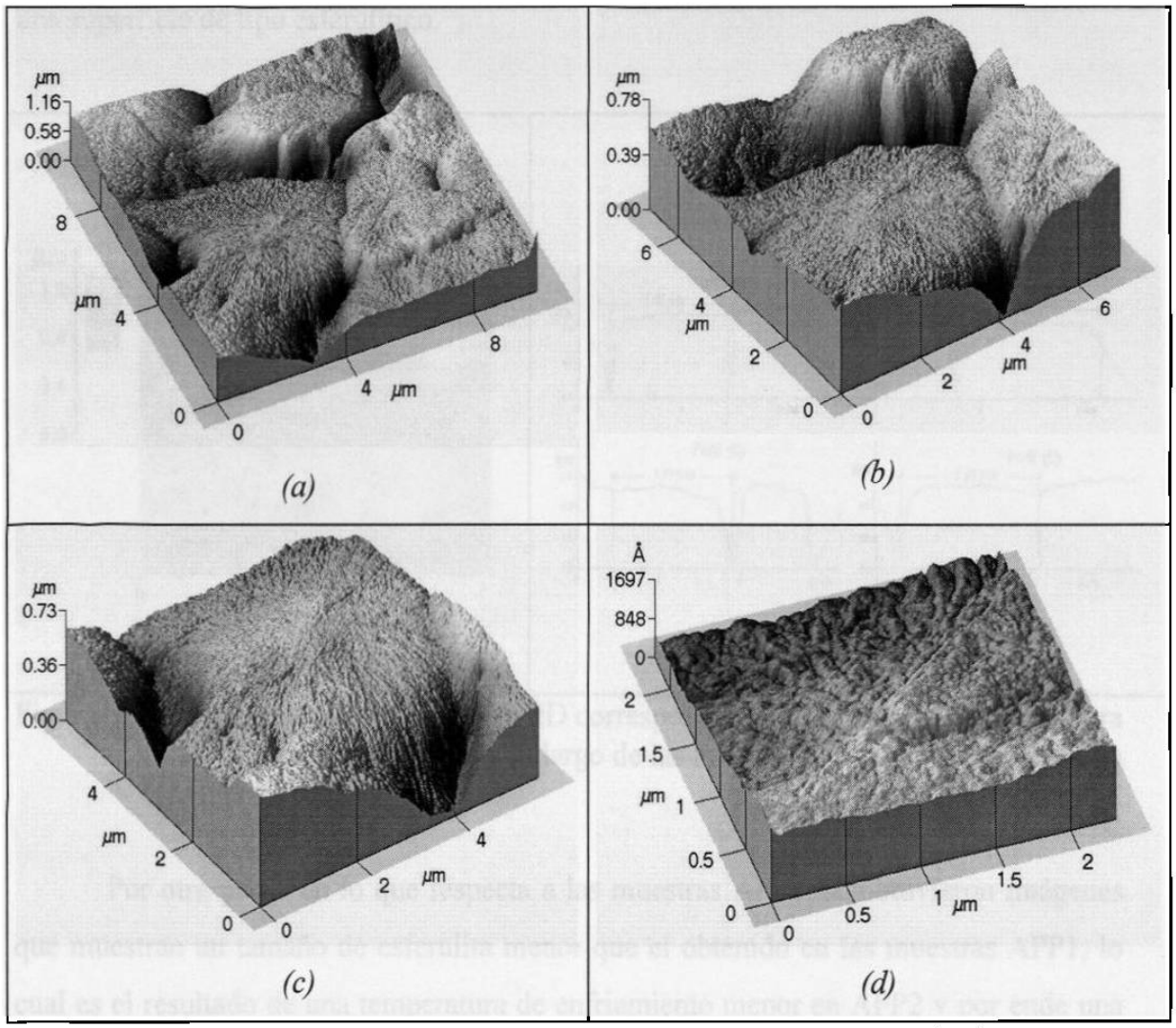


Figura *21*. Imágenes 3D de las películas de i-PP, muestra APP1. *a*)Barrido de *10x10µm* *b*)Barrido de *7x7µm* *c*)Barrido de *5x5µm* *d*)Barrido de *2.3x2.3µm*.

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 *8µm*. 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 *5.23µm*. 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.

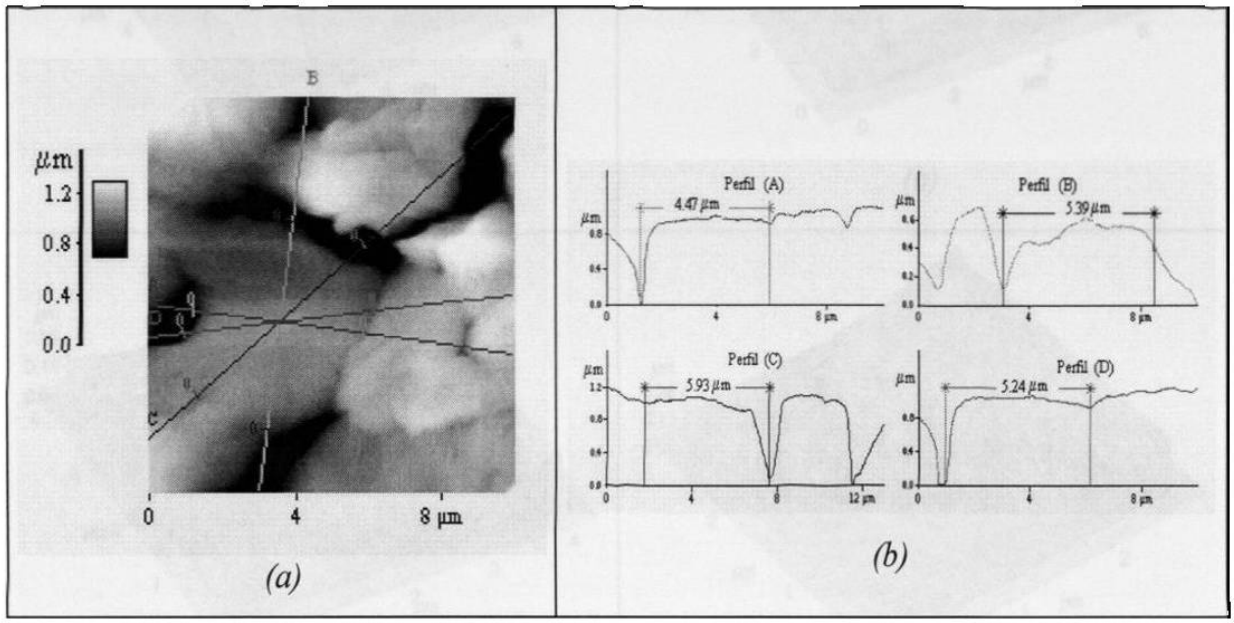


Figura *22*. Esferulita de i-PP. *a)* Imágen 2D correspondiente a la imagen 3D de la figura *21a*. *b)*Perfiles de alturas a lo largo de las líneas que se observan en la figura *22a*.

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 *3x3µm* (figura *23d*) es posible distinguir cierta orientación por parte de las laminitas que constituyen a dichas esferulitas.

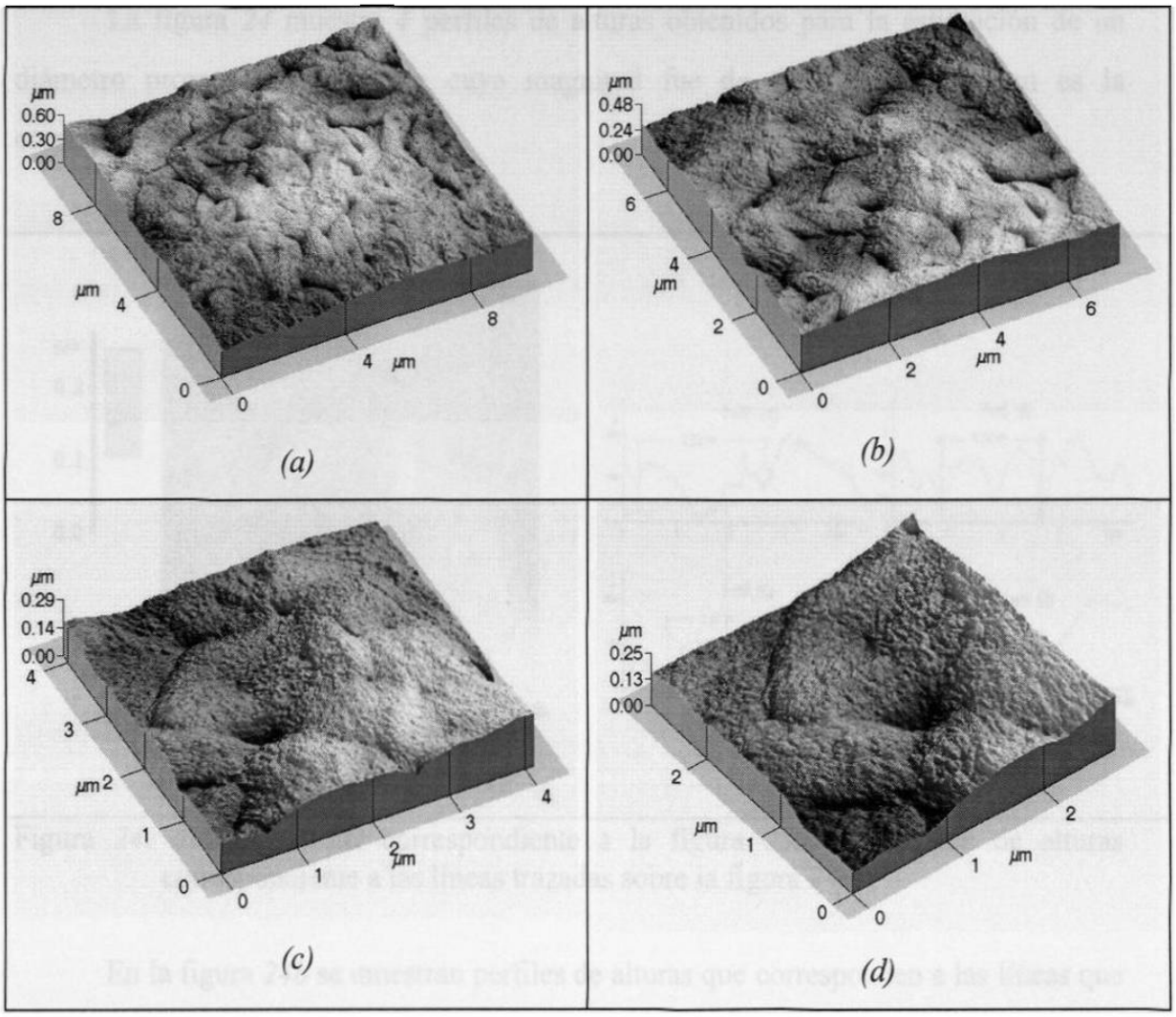


Figura *23*. Imágenes 3D de i-PP, muestra APP2. *a)*Barrido de *10*x*10µm*. *b)*Barrido de *7*x*7µm*. *c)*Barrido de *4*x*4µm*. *d)*Barrido de *3x3µm*.

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 µm*. 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 *3µm* 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 *1.9μm*, esta imagen es la correspondiente a la figura *23c*.

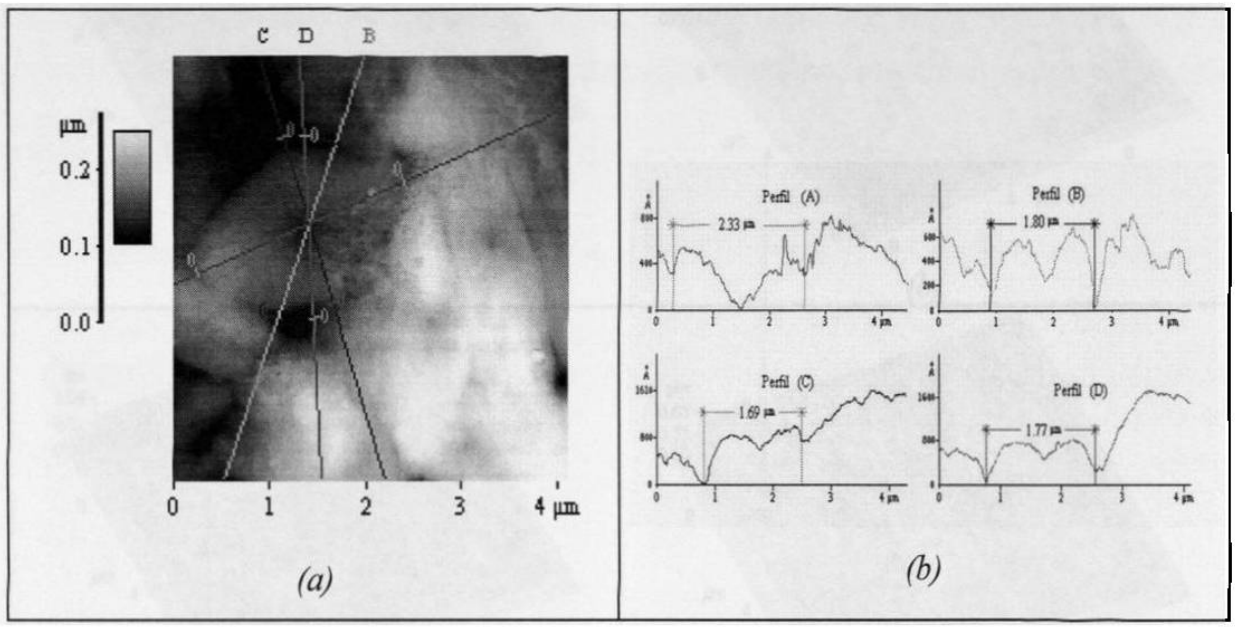


Figura *24*. *a*) Imagen *2D* correspondiente a la figura *23c*. *b*) Perfiles de alturas correspondiente a las líneas trazadas sobre la figura *24a*.

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.