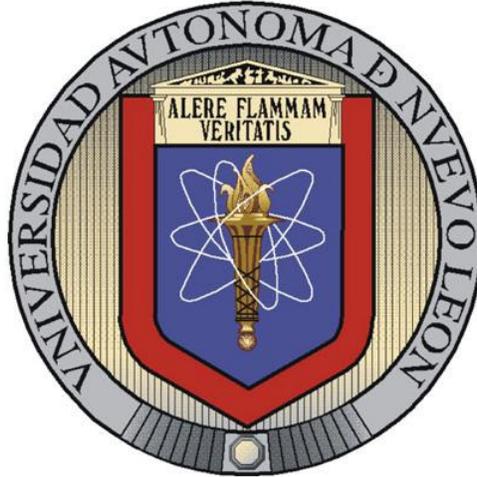


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN EL ESCALAMIENTO  
TOPOMETRICO EN SUPERFICIES DE FRACTURA EN NYLON**

**T E S I S**

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

**P R E S E N T A:**

JONATHAN SANCHEZ CARDENAS

CD. UNIVERSITARIA

JULIO 2009

## AGRADECIMIENTOS

*Quiero agradecer primero a Dios, por darme la oportunidad de vivir y rodearme de personas que me han ayudada a avanzar y crecer en este camino de vida.*

*Quiero agradecer a mi esposa Adriana, a mis hijas Adriana Vanessa y Barbara Leticia por ser los motores de mi vida.*

*Quiero agradecer a mis padres Leticia y Alejandro por darme las suficientes herramientas para vivir con responsabilidad, honestidad, dignidad y autosuficiencia*

*Quiero agradecer al Dr. Moises Hinojosa y al Dr. Virgilio por la gran paciencia que han tenido para este trabajo.*

*Quiero agradecer a mis hermanos Alejandro, Lety por tener la paciencia de permitir estar con ustedes durante los primeros años de vida.*

*Quiero agradecer a los nuevos integrantes de la familia; Denny y Cinthia por permitir estar como hermanos.*

*Quiero agradecer al Dr. Juan Antonio Aguilar, Dr. Ubaldo Ortiz, Dr. Alberto Perez y al Dr. Enrique Lopez por todas sus grandes enseñanzas.*

## Índice

<b>Resumen</b>	4
<b>1 Introducción</b>	5
<b>2 Mecánica de la fractura y fractografía</b>	9
2.1 Introducción	9
2.2 Mecánica de fractura	11
2.2.1 Balance de energía aplicado en la mecánica de fractura	11
2.2.2 Criterio de Griffith	12
2.3 Fractografía	14
2.3.1 Herramientas de la fractografía y topometría	14
2.3.2 Herramientas de la fractografía actual: Microscopio de Fuerza Atómica	15
2.3.2.1 Antecedentes	15
2.3.2.2 Características	15
2.3.2.3 Funcionamiento del MFA	16
2.3.3 Modos y Mecanismos de Fractura	18
2.3.4 Superficies de fractura	20
<b>3 Autoafinidad de las superficies de fractura</b>	23
3.1 Introducción	23
3.2 Autosimilitud y autoafinidad	27
3.3 Autoafinidad y el exponente de Hurst	28
3.3.1 Métodos de determinación del exponente de rugosidad.	30
3.4 Estado del arte	31
3.4.1 Autoafinidad de las superficies de fractura en condiciones tridimensionales	32
3.4.2 Autoafinidad de superficies de fractura en materiales poliméricos	35
3.4.3 Autoafinidad de línea de ruptura en condiciones bidimensionales	37
3.4.4 El modelo de líneas	37
3.4.5 Longitud de correlación y la microestructura	38
3.5 Sobre la presente investigación	40
<b>4. Experimentación</b>	41
4.1 Objetivo de la experimentación	41
4.2 Selección del material	41
4.3 Diseño de la experimentación	41
4.4 Caracterización del material inicial.	42
4.4.1 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)	42
4.4.2 Cromatografía de permeación en gel	42
4.4.3 Análisis de espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	43
4.5 Preparación de muestras	43
4.5.1 Preparación de muestras	43
4.5.2 Acondicionamiento de las muestras	44
4.6 Caracterización microestructural de las muestras acondicionadas.	45
4.7 Generación de superficies de fractura	45
4.8 Análisis fractográfico y fractométrico.	47
4.8.1 Microscopía electrónica de barrido.	47
4.8.2 Microscopía de Fuerza Atómica	47
4.9 Análisis de autoafinidad	48
<b>5 Resultados y discusión</b>	49

5.1	Caracterización del material inicial	49
5.1.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	49
5.1.2	Cromatografía de permeación en gel	49
5.1.3	Espectroscopía de infrarrojo	50
5.2	Tamaños esferulíticos en los especímenes acondicionados	51
5.3	Fractografía	56
5.4	Fractometría autoafín	61
<b>6</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>69</b>
6.1	Conclusiones	69
6.2	Recomendaciones	70
<b>7</b>	<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>71</b>
<b>Apéndice A.- Publicaciones</b>		
A1.-	Scaling properties of the fracture surfaces of a crystalline polymer, publicado en revista <i>Polymer</i>	
A2	Propiedades de escalamiento de las superficies de fractura del Nylon, publicado en la revista <i>Ingenierías</i>	

## RESUMEN

El carácter autoafín de las superficies de fractura está ampliamente documentado en la literatura, particularmente para materiales metálicos y cerámicos, existe menos evidencia experimental relacionada con materiales compósitos y menos aún para materiales plásticos. Para condiciones de fractura rápida, se encuentra que las superficies son autoafines con un exponente de rugosidad,  $\zeta$ , con valores que fluctúan alrededor de 0.8, se ha propuesto que este valor es universal. Asimismo se ha reportado que la longitud de correlación es en general proporcional al tamaño de las mayores heterogeneidades presentes en los materiales.

En el presente trabajo se exploran las propiedades de escalamiento de las superficies de fractura de la poliamida 6 o Nylon 6. Las superficies de fractura son generadas por flexión en tres puntos en muestras con diferentes historias de tratamiento térmico. Se prepararon muestras que fueron acondicionadas desde el fundido a dos velocidades de enfriamiento: 1 °C/min y 25 °C/min, obteniendo tamaños esferulíticos promedio de 20.9  $\mu\text{m}$  y 15.6  $\mu\text{m}$ , una tercera condición estructural se obtuvo enfriando súbitamente el nylon desde el fundido por inmersión en nitrógeno líquido, lo que permitió suprimir la formación de esferulitas. Todas las muestras fracturadas fueron previamente sumergidas en nitrógeno líquido.

El análisis fractográfico indica que, para las tres condiciones, el carácter de la fractura se puede describir como mixto, con aspecto frágil a baja magnificación, y se detecta la presencia de deformación plástica y/o viscoelástica, con fibrilaciones que sugieren que la fractura fue precedida por *crazing*, en todos los casos se detectaron burbujas o cavidades que parecen haber actuado como iniciadores de grietas.

El análisis autoafín, realizado por el método de ventanas de ancho variable sobre perfiles extraídos de imágenes de microscopía de fuerza atómica en el modo de contacto, resultó en valores de  $\zeta$  del orden de 0.84 a 0.87, con escasa dispersión. Este valor no parece ser influenciado por la presencia o ausencia de esferulitas ni por su tamaño. Además, los valores encontrados son significativamente superiores al valor “universal” de 0.8. Esta desviación puede deberse a mecanismos particulares en la fractura de los polímeros, tales como la deformación viscoelástica, *crazing* y la fibrilación. Los resultados aquí presentados apoyan la hipótesis de que el fenómeno de fractura rápida en medio tridimensional tiene asociado un valor atractor de 0.8, más que un valor universal.

# 1.-INTRODUCCION

Ingenieros y científicos de diferentes disciplinas han estudiado intensamente los fenómenos de la propagación de grietas y la fractura de los materiales; sin embargo estos procesos siguen planteando un reto de gran importancia científica, tecnológica y económica [1-3]. El estudio de los procesos de fractura se basa tradicionalmente en la observación, generalmente mediante microscopía electrónica para escalas menores, esto para estudiar los detalles topográficos de las superficies de fractura y para la interpretación de tales observaciones; para escalas mayores se realizan pruebas mecánicas enfocadas a crecimientos de grieta, hasta tiempos recientes se aplicaba casi exclusivamente la mecánica de la fractura lineal y elástica. Estos estudios han proporcionado información útil y valiosa, sin embargo el carácter fractal y estadístico de las superficies de fractura solo se reconoció después del trabajo pionero de Mandelbrot [4]. Antes de la aplicación de la geometría de fractales [5, 6], los complejos patrones generados por la propagación de grietas no podían cuantificarse, y fue Mandelbrot el primero en caracterizar superficies de fractura mediante la determinación de su dimensión fractal. A partir de dicho trabajo se han desarrollado estudios y métodos derivados de la geometría fractal para el estudio del carácter fractal o autoafín de superficies de fractura de diversos materiales [7-53].

Los métodos fractométricos de vanguardia se basan en el análisis estadístico y autoafín de perfiles de alturas [7-9], extraídos de las superficies de fractura usando técnicas como la microscopía de fuerza atómica (MFA), microscopía electrónica de barrido (MEB) y perfilometría, entre otras. Las propiedades de escalamiento se estudian usando la dimensión fractal o el exponente de rugosidad. Actualmente está claramente establecido que las superficies de fractura son fractales anisotrópicos, o sea objetos autoafines, caracterizados por el respectivo exponente de rugosidad, mismo que cuantifica el escalamiento de la altura típica  $h(r)$ , de acuerdo a la ley de potencia expresada por la Ec. (1):

$$h(r) = \left\langle [z(r_0 + r) - z(r_0)]^2 \right\rangle_{r_0}^{1/2} \cong r^\zeta \quad (1)$$

en la que  $z$  es la altura y los símbolos  $\langle \rangle$  indican el valor promedio. Esta ley de escalamiento implica que el objeto analizado es invariante para la transformación afín expresada por la Ec. (2):

$$X \rightarrow \lambda_x X; \quad Y \rightarrow \lambda_y Y; \quad Z \rightarrow \lambda_z Z \quad \text{con} \quad \lambda_x = \lambda_y; \quad \lambda_z = \lambda_x^\zeta \quad (2)$$

Desde el punto de vista de la física estadística, se ha sugerido que la fractura de medios heterogéneos manifiesta propiedades universales similares a las de una transición de fases crítica. También se ha conjeturado que la fractura rápida tiene asociado un exponente de rugosidad universal [10], lo cual ha sido motivo de controversia [11]. En muchos estudios se ha reportado un valor característico para  $\zeta$  en el intervalo de 0.78-0.80 [10, 12-35], para materiales metálicos, cerámicos y poliméricos fracturados en condiciones de propagación rápida de grietas, tales como ensayos de tensión, flexión e impacto. También se ha reportado que algunas superficies de fractura que resultan de propagación lenta presentan un exponente de rugosidad menor,  $\zeta = 0.5$  [13,20,27,28,34,35]. Este escenario desafortunadamente indica que las propiedades mecánicas como la tenacidad a la fractura no están asociadas al carácter autoafín de las superficies de fractura. Una superficie de fractura es autoafín hasta un límite de escala de longitud llamado la longitud de correlación. Si el análisis se efectúa para escalas mayores a la longitud de correlación entonces la superficie puede describirse como un objeto Euclidiano.

Se ha sugerido que el llamado *modelo de la línea (line model)* [54-56] puede aplicarse al fenómeno de propagación de grietas. El frente de propagación se modela como una línea continua que avanza a través de la microestructura impulsada por una fuerza motriz. La superficie de fractura es entonces simplemente la traza de la línea al avanzar en su trayectoria. La cinética de este proceso está regida por una ecuación de Langevin no lineal, en la que la configuración queda determinada por tres contribuciones: una fuerza uniforme, una fuerza aleatoria asociada a las impurezas y una contribución de las fuerzas elásticas entre diferentes partes de la línea. Por supuesto, la forma de la línea influye en la rugosidad de la superficie de fractura resultante. De acuerdo con este modelo, las superficies de fractura son autoafines porque el frente de propagación posee también un carácter autoafín, mismo que resulta de la interacción del frente de la grieta

con heterogeneidades del material a diferentes escalas de longitud. Este modelo muestra una concordancia cualitativa con la cinética de propagación en algunos materiales frágiles, pero no logra predecir correctamente los valores del exponente de rugosidad observados experimentalmente. También se ha aplicado este modelo al estudio de una posible relación entre los parámetros microestructurales y la longitud de correlación. Por otro lado, en base a resultados experimentales, se ha reportado que  $\xi$  coincide con el tamaño de grano en aleaciones de níquel policristalinas [13], en aleaciones de aluminio es del orden de los tamaños dendríticos [17-19, 24], y es del orden del tamaño esferulítico en polipropileno [19], todo lo cual indica una relación entre la longitud de correlación y las mayores heterogeneidades de la microestructura.

El presente trabajo fue motivado por las siguientes observaciones: de entre los muchos materiales que se han investigado bajo esta óptica, la mayoría son metales y cerámicos, solo se han analizado un limitado número de polímeros respecto al comportamiento autoafín o fractal de sus superficies de fractura, recientemente Guerrero et al. [21] reportó valores de  $\zeta = 0.77$  para polipropileno y  $\zeta = 0.71$  para poliestireno. Surgen muchas dudas acerca del posible efecto de las diferencias y particularidades de los mecanismos de nucleación y propagación de grietas en polímeros, especialmente si se toman en cuenta los efectos viscoelásticos y la absorción de energía mediante flujo por corte y el mecanismo de desgarre (*crazing*, en inglés). Otra intrigante cuestión es el papel que juegan las esferulitas y la cantidad de material amorfo en determinar los exponentes de rugosidad resultan en materiales parcialmente cristalinos como las poliamidas.

En este trabajo exploramos el carácter autoafín de las superficies de fractura de la poliamida 6, con dos diferentes tamaños esferulíticos, con el propósito de contribuir al estudio del fenómeno de propagación de grietas en materiales poliméricos. La poliamida 6 es un buen candidato dado que, como es el caso para muchos polímeros [57-61], cristaliza de acuerdo a la teoría de nucleación secundaria; a partir de los centros de nucleación crecen esferas formadas de lamelas dando lugar a la superestructura de la poliamida 6, tanto el radio de las esferulitas como el espesor de las lamelas disminuyen a medida que desciende la temperatura de cristalización. El proceso de cristalización se lleva a cabo entre la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y el punto de fusión de equilibrio,  $T_m^\circ$ . Tanto la tasa de nucleación primaria como la rapidez de crecimiento

disminuyen a medida que la temperatura se aproxima a los límites y alcanzan un máximo para un valor intermedio entre  $T_g$  y  $T_m$ . Este comportamiento permite controlar el tamaño promedio final de las esferulitas mediante el control de la rapidez de enfriamiento.

En la literatura no se ha encontrado antecedentes relativos al estudio del carácter autoafín de las superficies de fractura en un mismo material en la condición de amorfo o parcialmente cristalino con diferentes tamaños esferulíticos.

## 2.- MECANICA DE LA FRACTURA Y FRACTOGRAFIA

### 2.1 Introducción

La fractura es la separación ó fragmentación de un cuerpo sólido en dos o más partes debido a la ruptura de enlaces como resultado de la aplicación de una carga [62-65]. El objetivo de la mecánica de la fractura [65] no necesariamente es evitar la fractura, sino preverla para aplicar acciones preventivas y no lamentar pérdidas humanas o económicas, las herramientas que utiliza la mecánica de fractura para sus cálculos son aquellas orientadas a la descripción cuantitativa de los tamaños y formas de grietas, también los modos de aplicación de cargas que conducen a un material a fracturarse, así como las propiedades de los materiales bajo estudio.

Existen varias metodologías de análisis de componentes agrietados; dependiendo de la extensión de la deformación plástica se pueden dividir en las siguientes categorías:

- Fractura lineal elástica: La extensión de la zona plástica es una zona pequeña localizada en la punta de la grieta.
- Fractura elastoplástica: La zona plástica se encuentra en el ancho de la pieza sobre el plano de la grieta.
- Colapso plástico: La fractura es precedida por deformación plástica generalizada.

Entre otros posibles objetivos, la mecánica de fractura busca responder tres preguntas básicas:

¿Cuál es la carga de fractura para un tamaño de grieta conocido?

¿Cuál es el tamaño máximo tolerable de la grieta antes de la fractura?

¿En cuánto tiempo una grieta alcanzará su tamaño crítico?

Un importante parámetro utilizado en la mecánica de fractura lineal elástica es el factor de intensidad y/o concentración de esfuerzos, el cual puede ser expresado como:

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi c} \quad (3)$$

donde  $Y$  es un parámetro geométrico de la grieta y del componente,  $c$  es el la semilongitud de la grieta y  $\sigma$  es la magnitud del esfuerzo del componente. Cuando éste valor alcanza un valor crítico se le conoce como tenacidad a la fractura ( $K_c$ ), la cual es una propiedad que se puede determinar en el laboratorio. Por lo tanto, si  $K > K_c$ , la fractura ocurrirá.

Existen tres modos principales de propiciar la propagación de una grieta con fines de análisis, (Fig. 2.1). El modo I, llamado de abertura tensil, consiste en aplicar la carga en

dirección perpendicular al plano de propagación de la grieta, el modo II, llamado de corte deslizante, la carga se aplica en el mismo plano de propagación y en direcciones paralelas a la propagación, mientras que el modo III, llamado de corte tangencial, la carga se aplica también en el mismo plano pero en direcciones perpendiculares a la propagación de la recta.

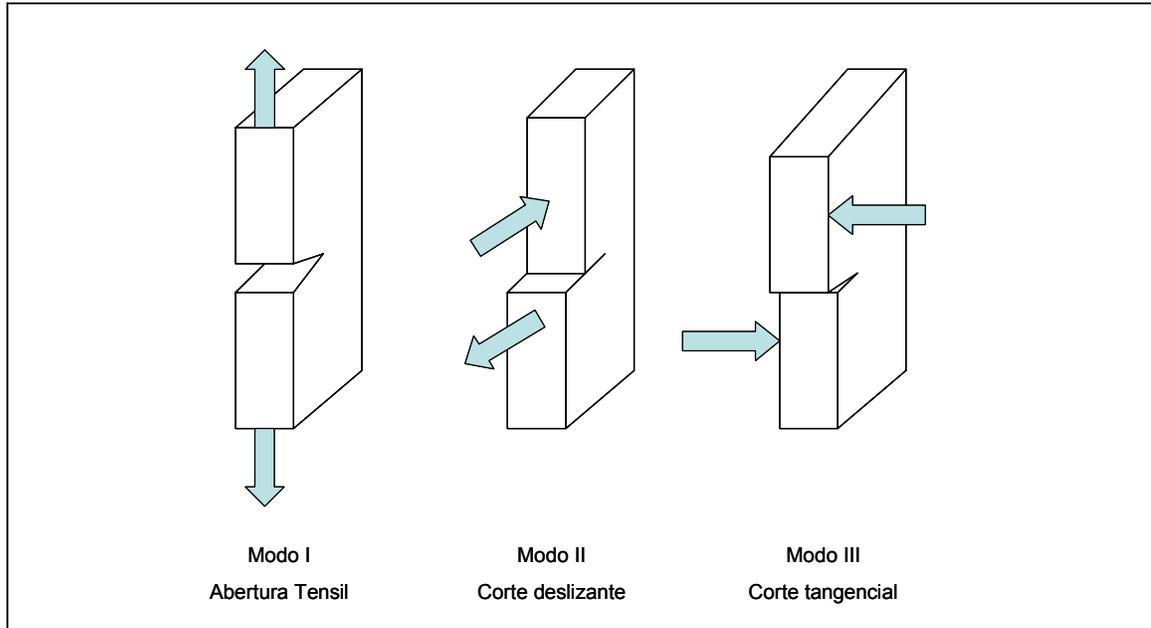


Figura 2.1 Modos de carga en una placa con una grieta.

La fractografía es esencialmente el estudio y la descripción, generalmente cualitativa, de las superficies de fractura. En la mayoría de los casos el análisis de las superficies de fractura tiene como objetivo encontrar el origen de la falla, buscando a la vez conocer el estado de esfuerzos y la probable secuencia de eventos que promovieron la nucleación y crecimiento de las grietas que provocaron la fractura.

La fractografía hace uso de diversas herramientas o técnicas experimentales, entre las que destacan: la microscopía óptica estereográfica, la microscopía electrónica de barrido (MEB) y la microscopía de fuerza atómica (MFA).

## 2.2 Mecánica de la fractura

### 2.2.1 Balance de energía aplicado en la mecánica de la fractura

Considerando que el sistema a ser fracturado es un sistema cerrado, si a este se le añade, mediante la aplicación de un esfuerzo, una cantidad de energía,  $U_1$ , esta es utilizada por el sistema de tres maneras, una parte de dicha energía,  $U_2$ , se traduce en el incremento entropía, por y es irreversible, una segunda parte,  $U_3$ , produce un incremento en la energía potencial y la última,  $U_4$ , un incremento en la energía cinética. De acuerdo a la ley de conservación de la energía podemos expresar la ecuación 4.

$$U_1 = U_2 + U_3 + U_4 \quad [4]$$

Si consideramos que la energía aplicada se utilizará en el incremento del área de la fractura,  $A$ , podemos diferenciar la ecuación [4] respecto al área de la fractura y tendríamos:

$$\frac{\partial U_1}{\partial A} = \frac{\partial U_2}{\partial A} + \frac{\partial U_3}{\partial A} + \frac{\partial U_4}{\partial A} \quad [5]$$

Este balance de energía se esquematiza en la figura 2.2.

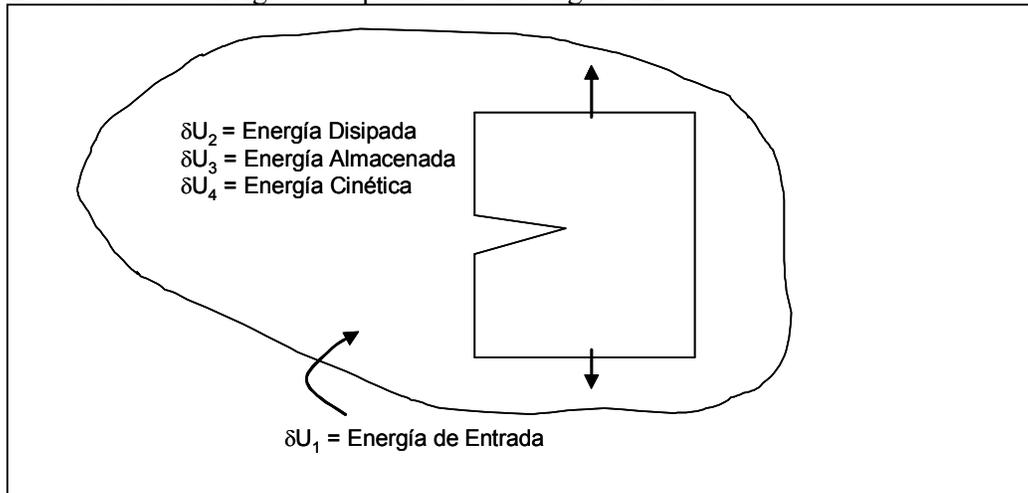


Figura 2.2 Comportamiento mecánico en un sistema cerrado con una energía de entrada, causando un crecimiento de grieta.

Ya que la  $U_2$  es la parte irreversible, el término  $\delta U_2 / \delta A$  es considerado como una medida de la resistencia a la fractura, generalmente representado por “R”, y que puede ser conceptualizado como la energía disipada para el incremento del área de la fractura. R depende de la naturaleza del material, su geometría y de la carga aplicada. Entre mayor R, el material es más tenaz.

Por su parte, la rapidez de liberación de energía durante la formación de la superficie de fractura, se representa mediante la ecuación [6]

$$G = \frac{\partial U_1}{\partial A} - \frac{\partial U_3}{\partial A} \quad [6]$$

Substituyendo [6] en [5], tenemos:

$$G = \frac{\partial U_2}{\partial A} + \frac{\partial U_4}{\partial A} \quad [7]$$

Además como el primer término de la derecha es “R”, entonces:

$$G = R + \frac{\partial U_4}{\partial A} \quad [8]$$

Por lo que queda claro que: la fractura ocurre debido a que la rapidez de liberación de energía siempre será mayor que la resistencia a la fractura.

### 2.2.2 Criterio de Griffith [64]

Los cálculos teóricos para determinar la resistencia máxima de un material indican valores que son extremadamente mayores a los reales; por ejemplo, en los materiales de ingeniería la resistencia a la fractura es del orden de 10 a 1000 veces menor que los valores teóricos.

Griffith fue de los primeros en investigar esta incógnita, enfocando sus esfuerzos a los materiales frágiles, como es el caso del vidrio. En estos materiales, debido a que idealmente no tienen un comportamiento plástico, toda la energía antes de la propagación de la grieta es la energía elástica almacenada, Griffith propuso que los materiales frágiles contienen una gran cantidad de pequeñísimas grietas que producen una concentración o amplificación de esfuerzos tal que se rebasa la resistencia cohesiva local, lo que resulta en propagación de la grieta. El criterio de Griffith acerca de la propagación de una grieta puede expresarse como: *una grieta se propagará cuando se reduzca la energía de deformación elástica y sea menor a la energía requerida para crear una nueva superficie de la grieta*, es decir cuando la energía elástica almacenada se reduzca de tal modo que esta diferencia de energía se tiene que transferir a otro medio, sucederá la creación de una nueva superficie.

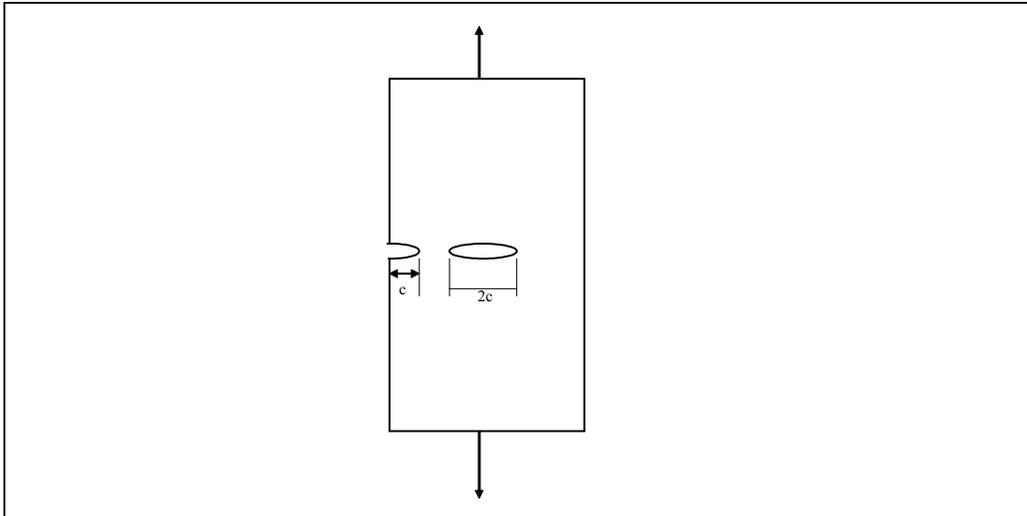


Figura 2.3 Modelo de grieta de Griffith

Con relación a la figura 2.3, la energía elástica almacenada en una placa por unidad de espesor es igual a:

$$U_e = -\frac{\pi c^2 \sigma^2}{E} \quad (8)$$

donde  $\sigma$  es el esfuerzo aplicado normal a la longitud de la grieta  $2c$ , y  $E$  es el módulo de Young, el signo negativo es debido a que cuando crece la grieta disminuye la energía elástica almacenada. La energía de superficie debido a la presencia de una grieta es:

$$U_s = 4c\gamma_s \quad (9)$$

donde  $\gamma_s$  es la energía de superficie. Los cálculos de Griffith llevaron a determinar el esfuerzo de fractura:

$$\sigma_f = \left( \frac{2E\gamma_s}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (10)$$

La ecuación 10 permite estimar el esfuerzo al cuál se propagará la fractura en un material frágil teniendo en cuenta el tamaño de la microgrieta.

Considerando la fractura de materiales dúctiles, Orowan mejoró éste cálculo añadiendo la aportación de un componente de energía plástica concentrada en la punta de la grieta:

$$\sigma_f = \left( \frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (11)$$

La energía de superficie de la zona elástica ( $\gamma_s$ ) puede ser eliminada debido a que la energía de superficie plástica es entre de  $10^2$  a  $10^3$   $\text{Jm}^{-2}$  por lo cual es desperdiciable comparado con valores de  $\gamma_s$  de entre 1 a 2  $\text{Jm}^{-2}$ .

En resumen, Griffith hizo dos importantes aportaciones:

- a) Establecer una relación entre el esfuerzo de fractura y el tamaño de grieta.
- b) Un criterio que indica que la fractura es resultado de un proceso de conversión de energía, que depende del esfuerzo y tamaño de grieta.

## **2.3 Fractografía**

### **2.3.1 Herramientas de la fractografía y topometría**

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, hay varias herramientas que se pueden utilizar en el marco de la fractografía [67-69], la cual implica generalmente un estudio cualitativo; por otro lado, cuando interesa particularmente el estudio de las superficies de manera cuantitativa, se habla del conjunto de técnicas y métodos englobados bajo el término de “topometría”.

El microscopio óptico estereográfico es un instrumento para la examinación de superficies de fractura a magnificaciones moderadas. El origen de la fractura puede ser encontrado en la mayoría de las ocasiones usando el microscopio óptico. Una importante consideración es que el espécimen se encuentre inalterado, a diferencia de la observación empleando otros instrumentos, ya que es muy importante que el espécimen que se está examinando se preserve sin la contaminación de análisis previos, ya que la superficie de fractura es muy sensible y podría ser modificada, por consecuencia no podría llevarse a cabo la interpretación de una manera efectiva.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es usado frecuentemente en el estudio de superficies de fractura debido a la alta resolución, que puede llegar al orden de algunos nanómetros, además de la apariencia tridimensional de la imagen del espécimen, resultado de la gran profundidad de campo. Sin embargo, salvo en equipos de nueva generación, generalmente los materiales no conductores como es el caso de muchos polímeros, deben ser cubiertos con una delgada capa conductora de oro ó carbono del orden de algunas decenas de nm de espesor, lo cual necesariamente altera la apariencia de la superficie.

## 2.3.2 Herramienta de la fractografía actual: Microscopía de Fuerza Atómica

### 2.3.2.1 Antecedentes

Antes del microscopio de tunelamiento y fuerza atómica se desarrolló en 1981 el primer microscopio con una resolución atómica, inventado por los científicos Gerd Binnig y Heinrich Röhrer de la IBM, dicho microscopio es conocido como microscopio de tunelamiento [70], en éste una punta metálica de dimensiones muy reducidas se coloca a una distancia del orden de ángstroms de la superficie de la muestra (ver *figura 2.4*). Se aplica una diferencia de potencial, generalmente de 1.5 Volts (hasta 3 Volts) entre la punta y la muestra, por lo que los electrones son forzados a moverse en una dirección, esta corriente es llamada de *tunelamiento*. Este microscopio refleja la estructura electrónica de las últimas capas atómicas de la superficie del material. El material debe ser conductor o semiconductor para que suceda la corriente de tunelamiento.

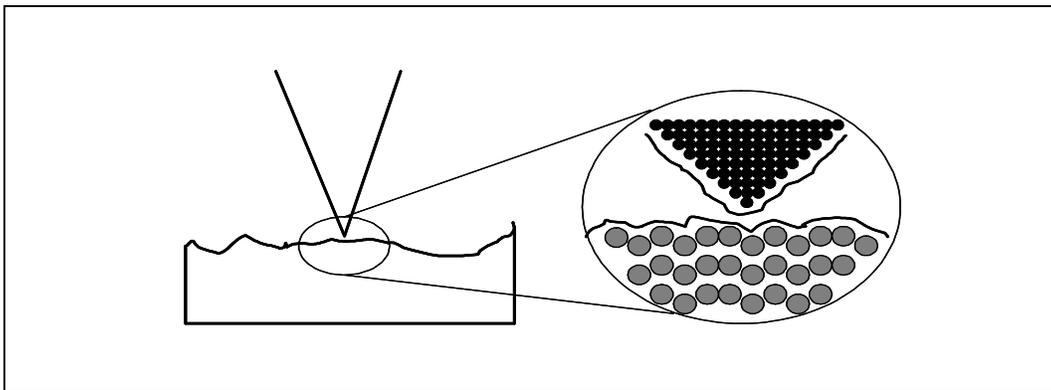


Figura 2.4 Zona entre punta y superficie del material.

### 2.3.2.2 Características

Gerd Binnig y Heinrich Röhrer fueron premiados en 1986 con el premio Nobel gracias al desarrollo del microscopio de tunelamiento. Además de la corriente de tunelamiento los átomos en el vértice de la punta experimentan una fuerza hacia los átomos de la superficie las cuales son del orden de las distancias interatómicas. Con este fenómeno el mismo Binnig, Quate y Gerber, desarrollaron el microscopio de fuerza atómica (MFA) [71,72] en el mismo año en que Binnig y Röhrer recibieron el premio Nobel. En contraste con la microscopía de tunelamiento, el MFA no requiere que la muestra sea conductora eléctrica, y es la característica principal por la que se usa en la investigación

de vidrio y polímeros. Un ejemplo de una imagen en el MFA se observa en la figura 2.5.

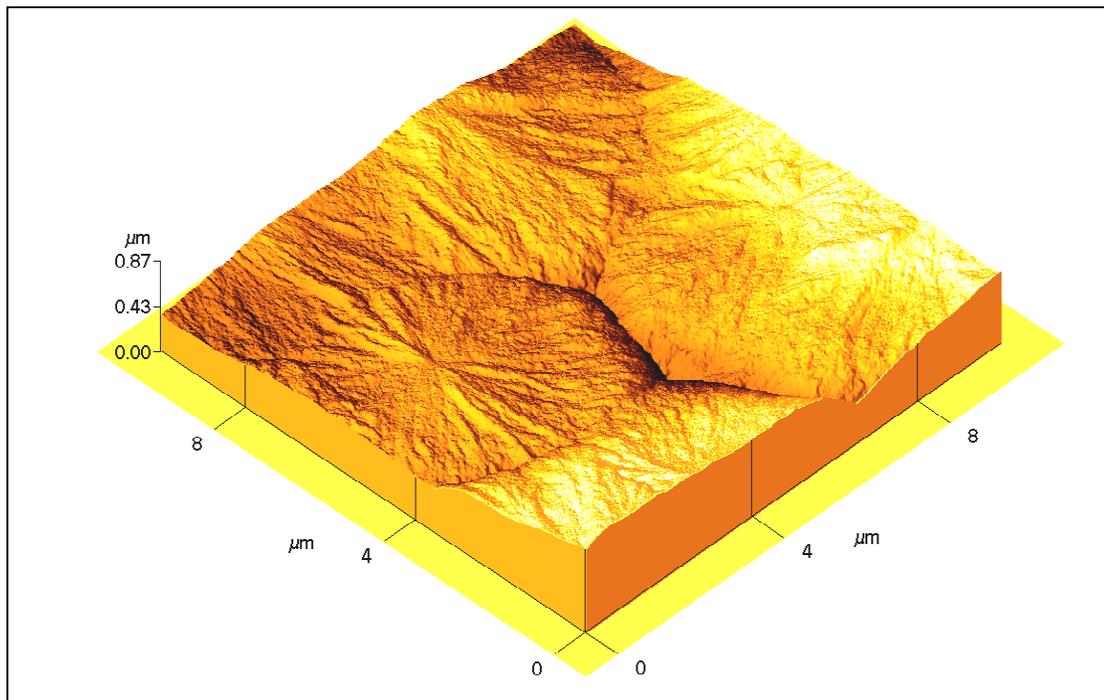


Figura 2.5 Imagen de una esferulita en el MFA.

### 2.3.2.3 Funcionamiento del MFA

Las principales partes que componen este equipo, en la variante utilizada en este trabajo son: es el láser, cantiliver, punta, escáner o piezotubo, fotodetector y procesador de datos (ver *figura 2.6*).

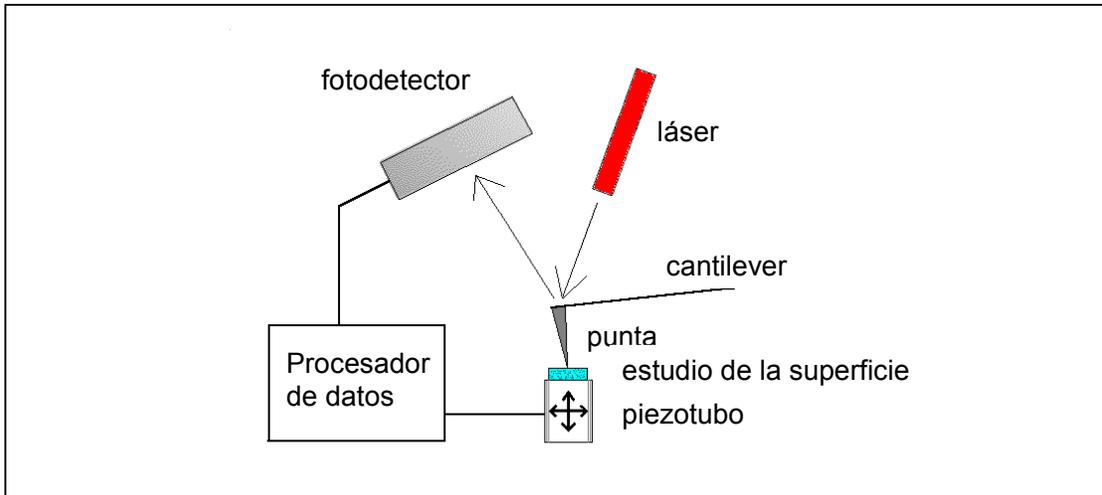


Figura 2.6 Partes principales del MFA

La punta (Fig. 2.7) tiene algunos micrometros de longitud y 10-100 nm de radio. Esta punta se encuentra en el extremo de un voladizo o cantiliver. Los materiales de éstas puntas son, entre otros, de Si y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

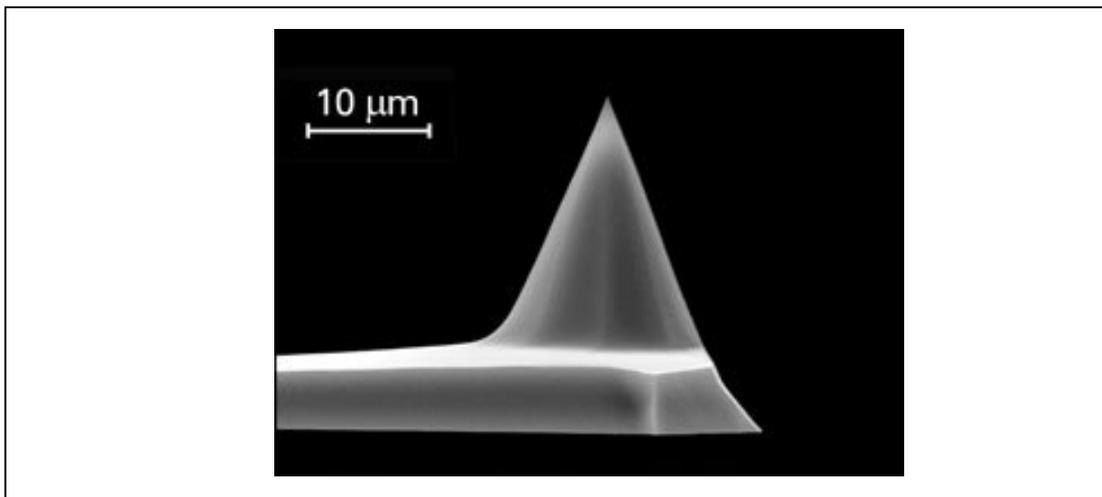


Figura 2.7 Imagen de una punta del cantiliver en el MEB

La muestra se coloca sobre el escáner y éste efectúa el barrido (movimiento en “x”, “y”) sobre la muestra. El escáner está hecho de materiales cerámicos (conocidos como piezoeléctricos cerámicos) que cambian sus dimensiones en respuesta a un voltaje aplicado. El escáner se mueve a través de la primera línea de barrido y regresa al punto de partida, después se mueve verticalmente y efectúa la segunda línea de barrido y así

sucesivamente hasta terminar con el barrido. El principio de operación se basa en la interacción atómica entre una “punta” y la superficie analizada, las fuerzas producidas son del orden de  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  N y son conocidas como fuerzas de Van der Waals. Como se puede ver en la figura 2.8 se tiene el régimen repulsivo y el régimen de atracción. Que a su vez representan modos del MFA.

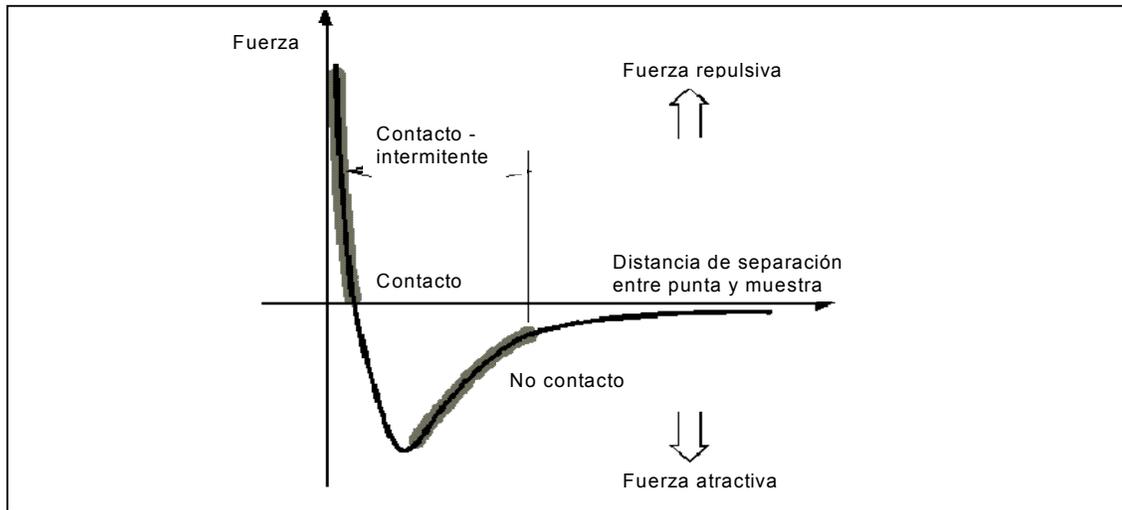


Figura 2.8 Fuerzas de van Der Waals según la distancia interatómica.

En el modo de contacto, el cantiliver se lleva a unos pocos ángstroms de distancia de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantiliver y la muestra es repulsiva. La punta de cantiliver se flexiona al hacer contacto con la muestra, estas flexiones son detectadas cuando se hace incidir un haz de láser, éste haz es reflejado y llega al fotodetector para posteriormente procesar dichas flexiones.

En el modo de no-contacto el cantiliver se lleva a unos cientos de ángstrom de separación de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre el cantiliver y la muestra es de atracción.

### 2.3.3 Modos y mecanismos de fractura

Los principales de modos de fractura en los materiales de los polímeros [68,69] son: frágil y dúctil, la diferencia entre ellas se basa en la apariencia macroscópica. La fractura dúctil involucra deformación plástica, existe un encuellamiento en los bordes de los límites de las superficies de fractura que ocurre después de una apreciable deformación plástica del cuerpo. Algunos polímeros que exhiben este comportamiento son el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polietileno (PE), poliestireno de alto

impacto (HIPS), poliamidas(PA), policarbonatos(PC), polietilen tereftalato(PET) y cloruro de polivinilo(PVC).

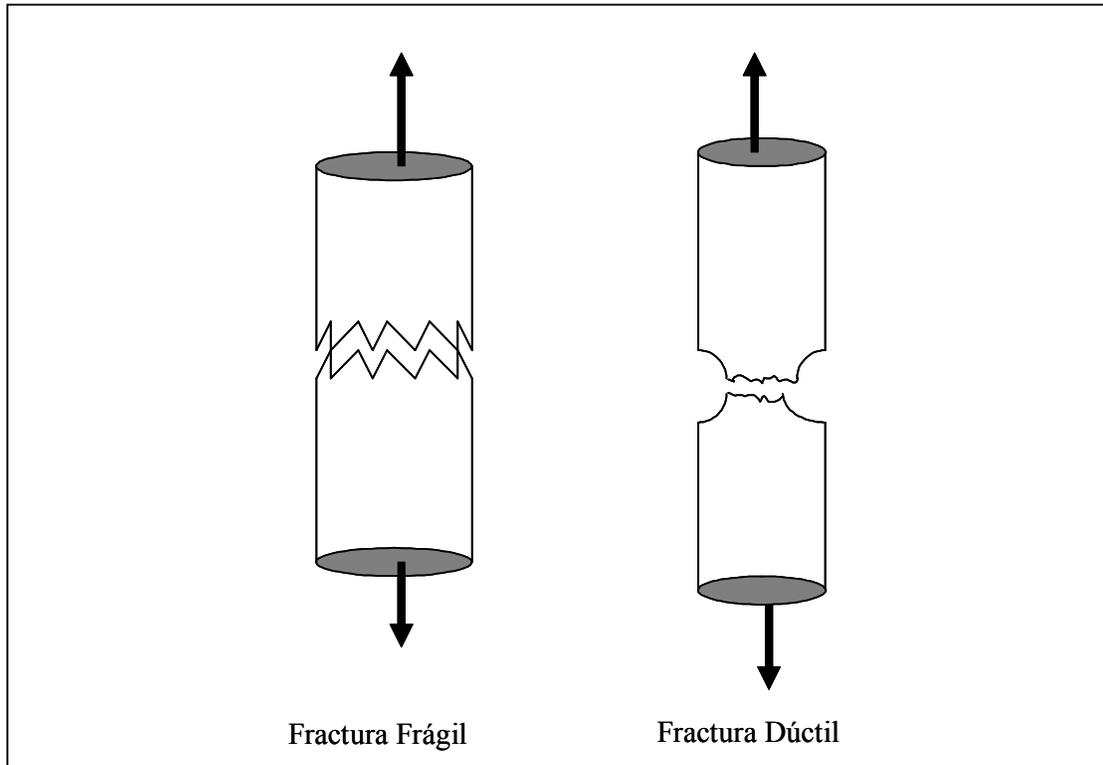


Figura 2.9 Principales modos de fractura.

La fractura frágil se puede observar de manera microscópica, no hay cambios apreciables de forma, tampoco encuellamientos, se puede identificar fácilmente ya que coinciden uniendo las caras de fractura como un rompecabezas. Algunos ejemplos de materiales poliméricos que presentan este tipo de fractura son el poliestireno(PS), acrilonitrilo-estireno, polimetil-metalcrilato(PMMA), y muchas resinas termofijas. En la *figura 2.9* se puede observar de una manera general estos dos tipos de fractura.

El *crazing* [68] es uno de las principales mecanismos de liberación de energía en los materiales frágiles poliméricos, en la etapa previa a la creación de las nuevas superficies de fractura. Los *crazes* son redes espaciadas en forma de fibrillas. Estos son observables en capas transparentes de polímeros amorfos, por ejemplo en el poliestireno, se observan una red de líneas blancas después de un esfuerzo aplicado. En la *figura 2.10* se pueden observar por microscopio electrónico de transmisión (MET) estos espaciados, es una mezcla de polymetalcrilato/poliestireno 96/4 mezclado por vaciado a partir de

tolueno y tratada con  $\text{RuO}_4$ . En los polímeros amorfos también se observan la formación de bandas de corte.

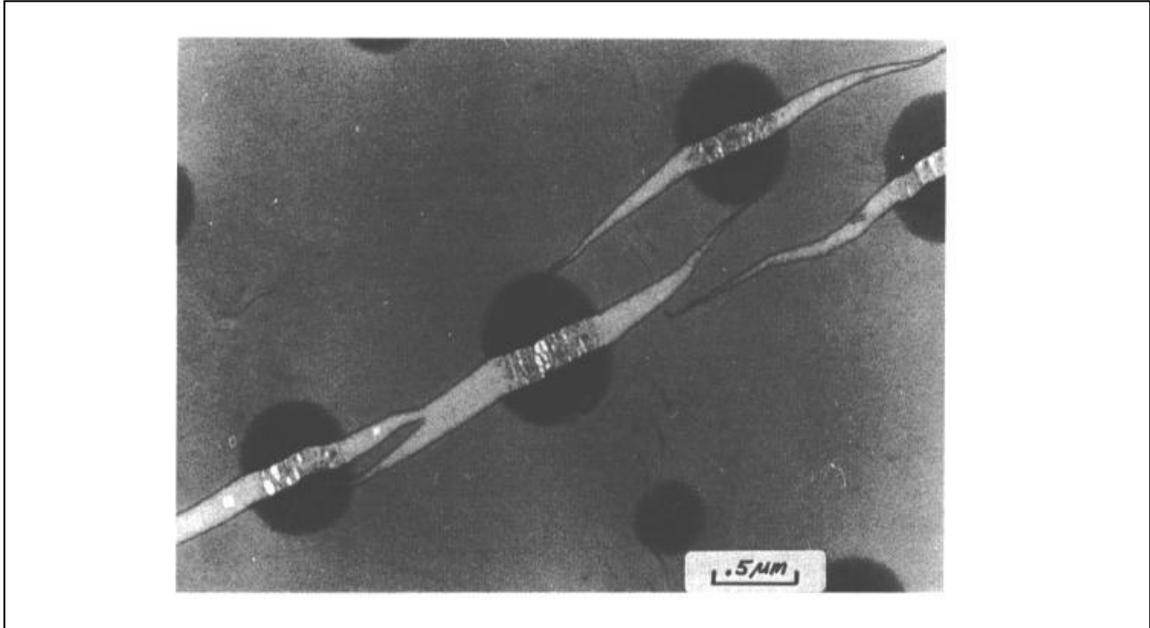


Figura 2.10 Micrografía del TEM de una capa de 96/4 polimetil-metalacrilato / poliestireno sometida a esfuerzo.

### 2.3.4 Superficies de fractura

Las superficies de fractura son de gran importancia independientemente de la forma que se lleva a cabo ya que contiene información valiosa de como se llevó a cabo la fractura. En los polímeros frágiles amorfos se presenta el patrón característico [67] que consta de las llamadas zona espejo, difusa y fibrosa, es el mismo patrón que se observa en materiales cerámicos frágiles como el vidrio. La zona espejo se llama así porque refleja la luz, esta zona se encuentra en la primera etapa del crecimiento de la grieta es donde se inicia el mecanismo *crazing*, en esta zona el crecimiento de la grieta es lento, en la *figura 2.11* se puede observar la zona espejo la cual se encuentra en la sección izquierda de la imagen, ésta es una superficie de fractura de PMMA. La frontera de la zona espejo marca la transición de la velocidad de la grieta lenta y estable a una velocidad acelerada y por consecuencia conlleva a la fractura del material.

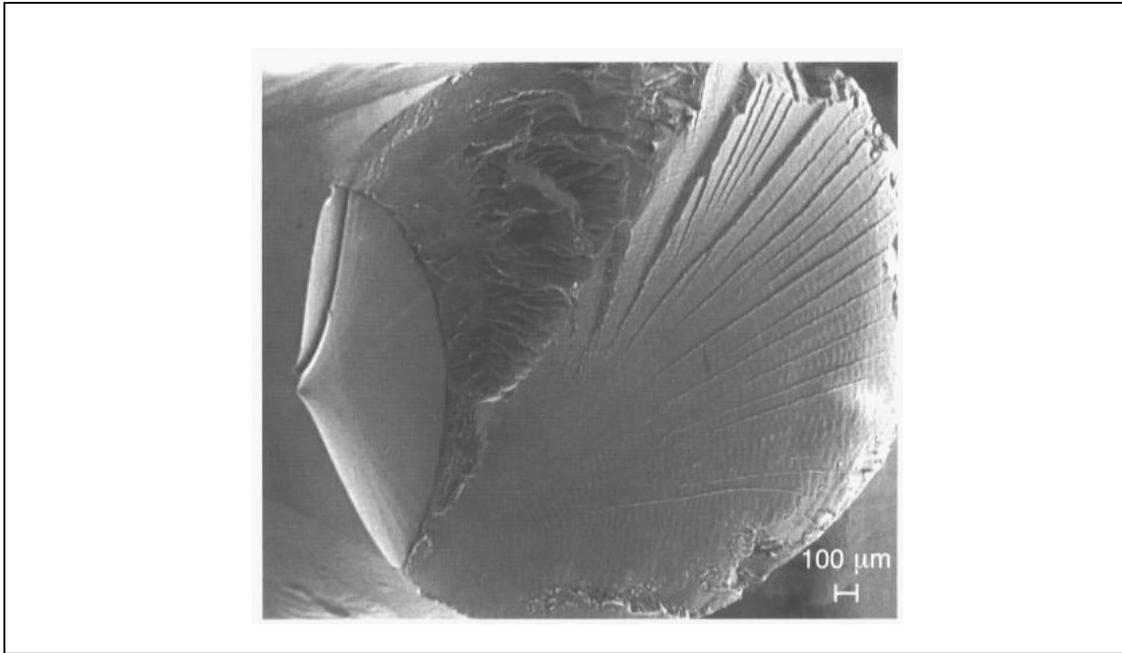


Figura 2.11 Imagen del MEB de una superficie de PMMA .

La zona difusa se encuentra alrededor de la zona espejo, esto se puede observar en los polímeros amorfos como es el PS, PMMA y PC. La zona difusa es llamada así ya que su inicio y final no son claros en el MEB, esta región es aparentemente plana, esta área no tiene rasgos distintivos sólo que unos pequeños cambios en la textura de superficie tiene un aspecto brumoso. En los polímeros la región difusa no está necesariamente confinada a estar solamente en los alrededores de la zona espejo.

La región fibrosa a diferencia de las anteriores zonas es particularmente rugosa, en la *figura 2.11* se observa en la sección superior como se va propagando esta región fibrosa.

La región fibrosa aparece en la región donde el campo de esfuerzos cambia repentinamente, debido a la rapidez de disipación de energía habrá ramificaciones de grietas.

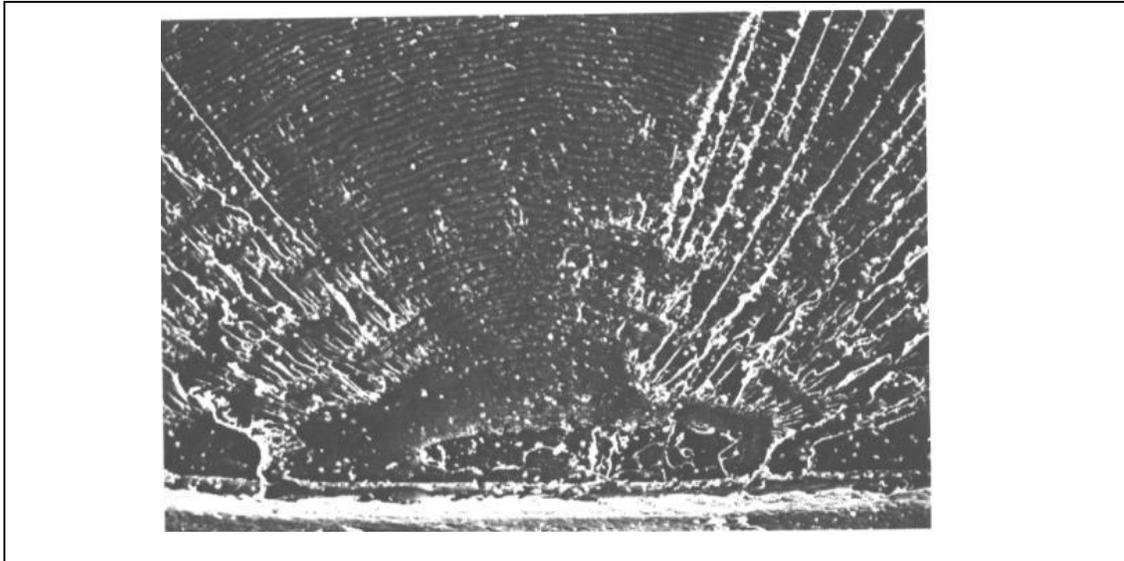


Figura 2.12 Superficie de fractura de PC mostrando las zonas espejo, difusa, fibrosa y líneas de Wallner. Magnificación 21 x

También se pueden observar en la figura 2.12 las líneas de Wallner, se encuentran a partir de la sección central hasta la sección superior de dicha imagen, son pequeñas estricciones, son formadas cuando las líneas de esfuerzo intersecan una propagación de grieta.

Las marcas de costillas (rib markings) son huellas de las grietas, se forman cuando un frente de grieta es detenido, son llamadas así porque se asemejan a la curvatura de los huesos de costillas, algunos autores las consideran equivalentes a las líneas de Wallner. En la *figura 2.13* se observan estas marcas de grietas.

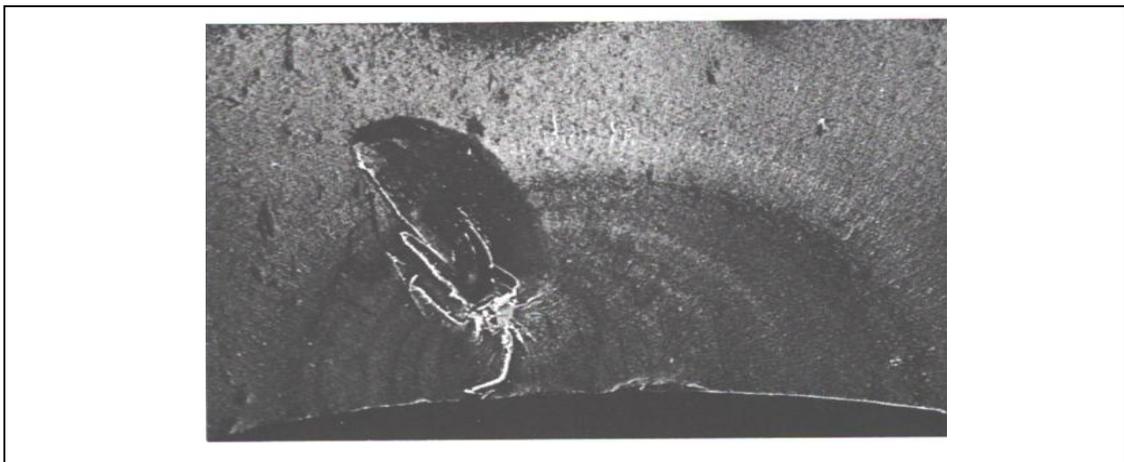


Figura 2.13 Marcas de costilla en una fractura de PE. Magnificación 21x

## CAPITULO 3

### AUTOAFINIDAD DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA

#### 3.1 Introducción

La no linealidad es la fuente de la diversidad y aparente complejidad alrededor de nosotros. Mandelbrot [6] define un fractal como un conjunto de formas que generados normalmente por un proceso de repetición, se caracterizan por poseer detalle a toda escala, por tener longitud ( u otra medida) infinita, por no ser diferenciables y por exhibir dimensión fraccionaria. Un fractal se observa igual a cualquier escalamiento. Esta definición con el transcurso de los años ha cambiado, ya que no se ha limitado éste tipo de geometría y naturaleza. El mismo Mandelbrot en 1986 definió un fractal como una forma compuesta por partes que son similares a un todo en alguna manera. Antes de Mandelbrot predominaba la geometría Euclidiana donde se emplean en forma general las tres dimensiones representadas en la tabla 3.1:

Dimensión	Forma
1	Línea
2	Plano
3	Espacio

El origen del concepto de las matemáticas de los fractales reside en el desarrollo de la topología, donde no era suficiente el espacio euclidiano. Los fractales se encuentran en los puntos intermedios entre éstas dimensiones, implicando que una curva fractal puede ser “más que” una línea, pero “menos que” un plano, en este caso, este fractal poseerá una dimensión entre 1 y 2, es decir conlleva a números fraccionarios; mientras mayor sea la parte fraccionaria, más se acercará a un plano. Este tipo de geometría tiene aplicaciones potenciales infinitas, entre ellas está una nueva forma de estudiar y describir las superficies. Los fractales pueden describirse o cuantificarse mediante la dimensión de Hausdorff-Besicovitch, la cual es una medida de la “eficiencia” con la que un fractal llena el espacio que lo contiene. Como ejemplo para introducir esta dimensión considérese el problema de medir una línea curva de longitud  $L_0$ , para realizar la medición dicha curva puede cubrirse o dividirse en  $N(\delta)$  segmentos de longitud  $\delta$ , entonces el número de segmentos está definido por:

$$N(\delta) = \frac{L_0}{\delta^1} \quad (12)$$

por lo que la longitud será:

$$L = \sum \delta^1 = [N(\delta)]\delta^1 = \left[\frac{L_0}{\delta^1}\right]\delta^1$$

Entonces, la longitud total y exacta se obtendría cuando  $\delta$  tienda a cero, entonces:

$$L=L_0 \quad (13)$$

Igualmente, para medir un plano de área  $A_0$  se utilizarán  $N(\delta)$  segmentos de área  $\delta^2$ , entonces;

$$N(\delta) = \frac{A_0}{\delta^2} \quad (14)$$

el área será:

$$A = \sum \delta^2 = [N(\delta)]\delta^2 = \left[\frac{A_0}{\delta^2}\right]\delta^2$$

Entonces el área total y exacta se obtiene cuando  $\delta$  tienda a cero:

$$A=A_0 \quad (15)$$

Equivalentemente, para un volumen  $V$ :

$$V = [N(\delta)]\delta^3 \quad (16)$$

Por lo tanto cuando  $\delta$  tienda a cero:

$$V=V_0 \quad (17)$$

Las anteriores conceptos se pueden resumir en la Fig. 3.1, donde se observan los segmentos para cubrir una línea, un plano o un volumen. Nótese en los anteriores ejemplos que para obtener la medida, sea esta la longitud, área o el volumen, se usa como exponente de  $\delta$  la dimensión euclidiana del objeto, este razonamiento se puede generalizar para objetos fractales.

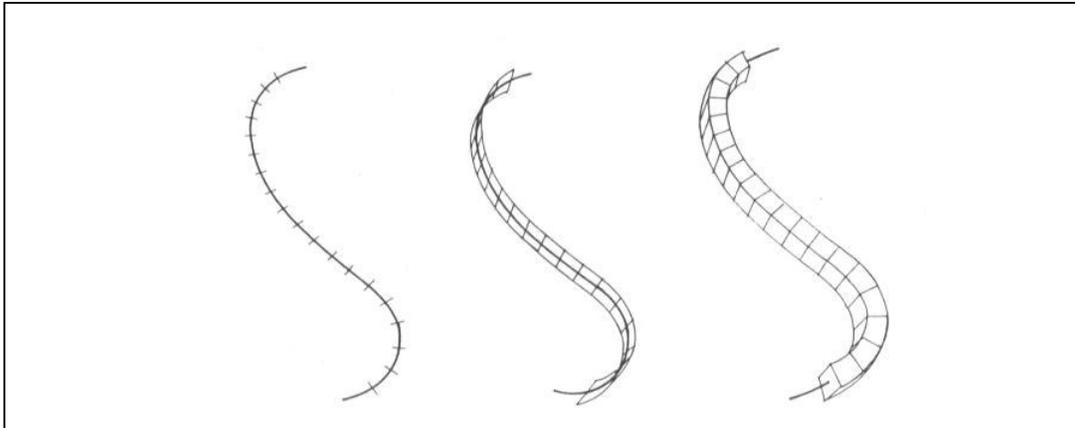


Figura 3.1 Medidas en una curva

En los anteriores ejemplos, si no se usa el exponente adecuado no se puede obtener el valor de la medida respectiva. Por ejemplo, si un plano se ha tratado de cubrir con líneas (lo que implica que queremos medir su longitud), necesitaríamos un número infinito de líneas y si deseáramos medir el volumen (dimensión 3) de un plano, la medida será cero.

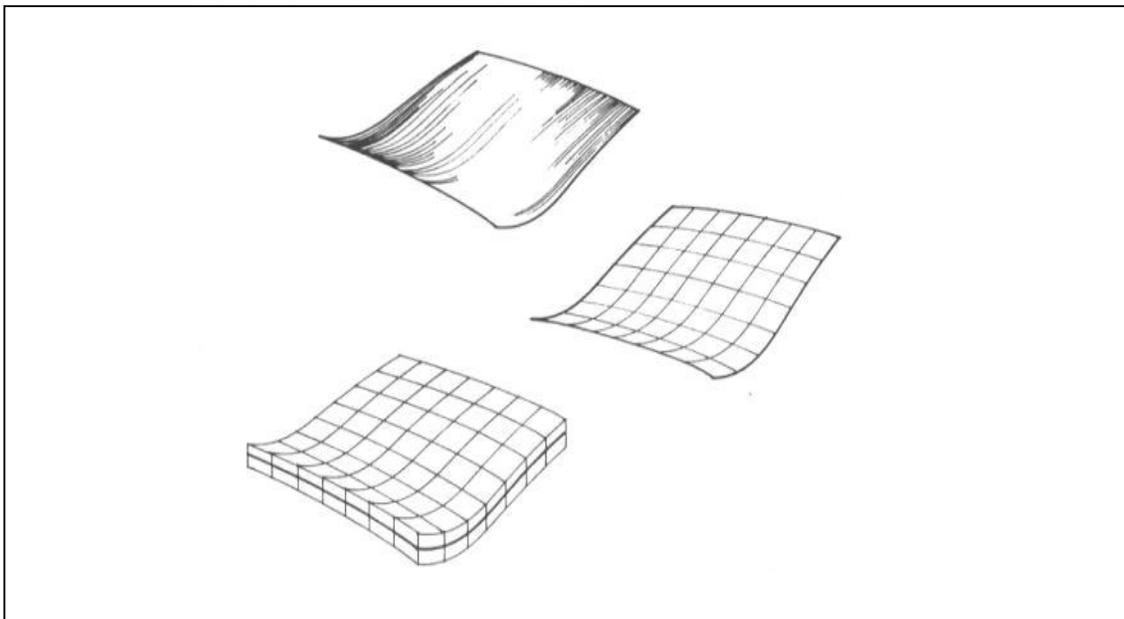


Figura 3.2 Determinación de la medida de una superficie.

En conclusión, la manera de medir una superficie euclidiana implica usar el exponente que corresponde a su dimensión (2), si no es así, el resultado será cero o infinito. Entonces, en general si se selecciona un valor “ $d$ ” menor a la dimensión del objeto “ $D$ ”, la medida resultante es igual a infinito y si “ $d$ ” es mayor que “ $D$ ” entonces la medida es cero. Generalizando las observaciones anteriores para objetos fractales se tiene:

$$M_d = N(\delta)[\gamma_d] \delta_d \rightarrow \infty \text{ cuando } d < D$$

$$M_d = N(\delta)[\gamma_d] \delta_d \rightarrow 0 \text{ cuando } d > D$$

Donde “ $M_d$ ” es la medida correspondiente a la dimensión “ $d$ ” y “ $\gamma_d$ ” es un factor geométrico asociado a la unidad de medida usada “ $\delta$ ”.

La dimensión fractal o de Hausdorff-Besicovith es el valor de “ $d$ ” en el punto en que  $M_d$  pasa de infinito a cero. En general la dimensión fractal se usa para cuantificar la variación de la longitud y/o área con cambios en la escala de medición, por consecuencia el análisis fractal provee una descripción de cómo el espacio es ocupado por una curva o forma [13]. La dimensión fractal no dice todo sobre la morfología del sistema, p.e. dos sistemas pueden tener la misma dimensión fractal y son llamados fractales homomórficos y se pueden ver muy diferentes y tener diferentes tipo de propiedades. En la *figura 3.3* se pueden ver un ejemplo de los fractales homomórficos donde (a) y (b) son dos tipos de ramas diseñadas por fractales, (c) es la curva de Koch y por último (d) es el triángulo de Sierpinski, nótese que todos estos fractales tienen la misma dimensión pero diferentes propiedades de conectividad. La morfología de un sistema tiene relación con sus características topológicas, tales como las interconexiones de elementos microscópicos individuales del sistema y por la geometría, es decir, la forma y tamaño de los elementos individuales y su distribución.

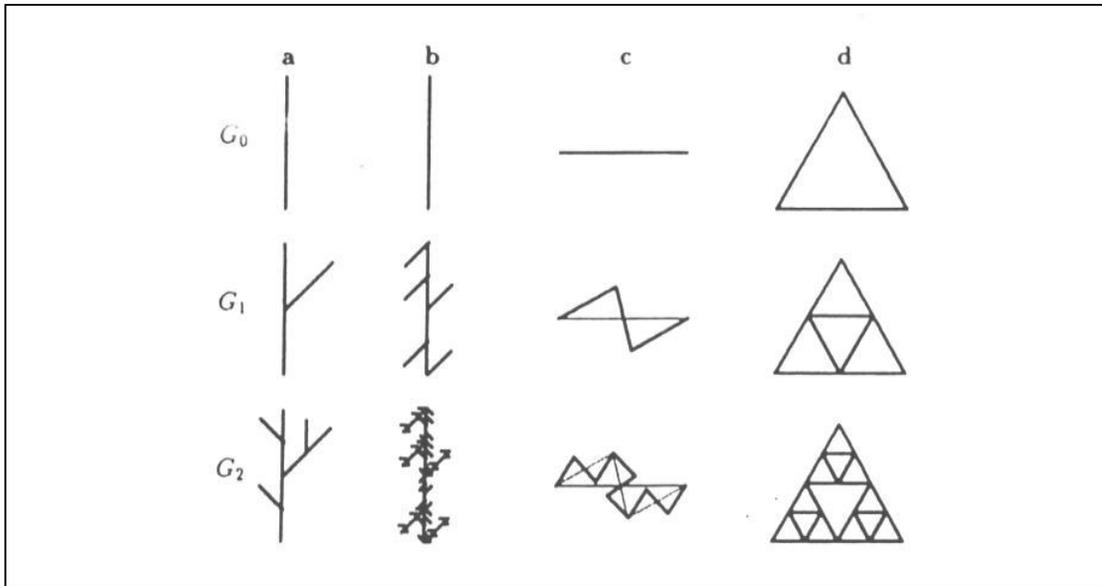


Figura 3.3 Cuatro fractales homomórficos de dimensión  $D = \ln 3 / \ln 2$

### 3.2 Autosimilitud y autoafinidad

Aquellos objetos que presentan el mismo aspecto a cualquier grado de detalle que se les observe, se denomina autosimilares, la curva de von Koch, Fig. 3.5 a, es un ejemplo clásico de autosimilitud, en dicha curva podemos amplificar cualquier segmento y obtener una copia exacta del todo. La transformación autosimilar transforma los puntos  $x = (x_1, \dots, x_E)$  en el espacio de la dimensión  $E$  hacia los nuevos puntos  $x' = (rx_1, \dots, rx_E)$  con el mismo valor de escalamiento  $r$ . En la transformación autosimilar el conjunto de puntos  $x$  es idéntico a  $x'$  en la forma de éstos. La dimensión autosimilar está definida como:

$$D_s = \frac{\ln N}{\ln 1/r} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde  $N$  es el número de segmentos que contiene la curva y  $r$  es el factor de escalamiento.

Se puede definir el concepto de autosimilitud como un mismo cambio de escala o escalamiento en todas las direcciones euclidianas, lo que se traduce en objetos que tienen el mismo aspecto que el original.

los fractales autosimilares [5] pueden dividirse en en dos categorías, una son los fractales regulares y otros son los fractales aleatorios, esta diferencia entre regulares y aleatorios se ilustra en la figura 3.5.

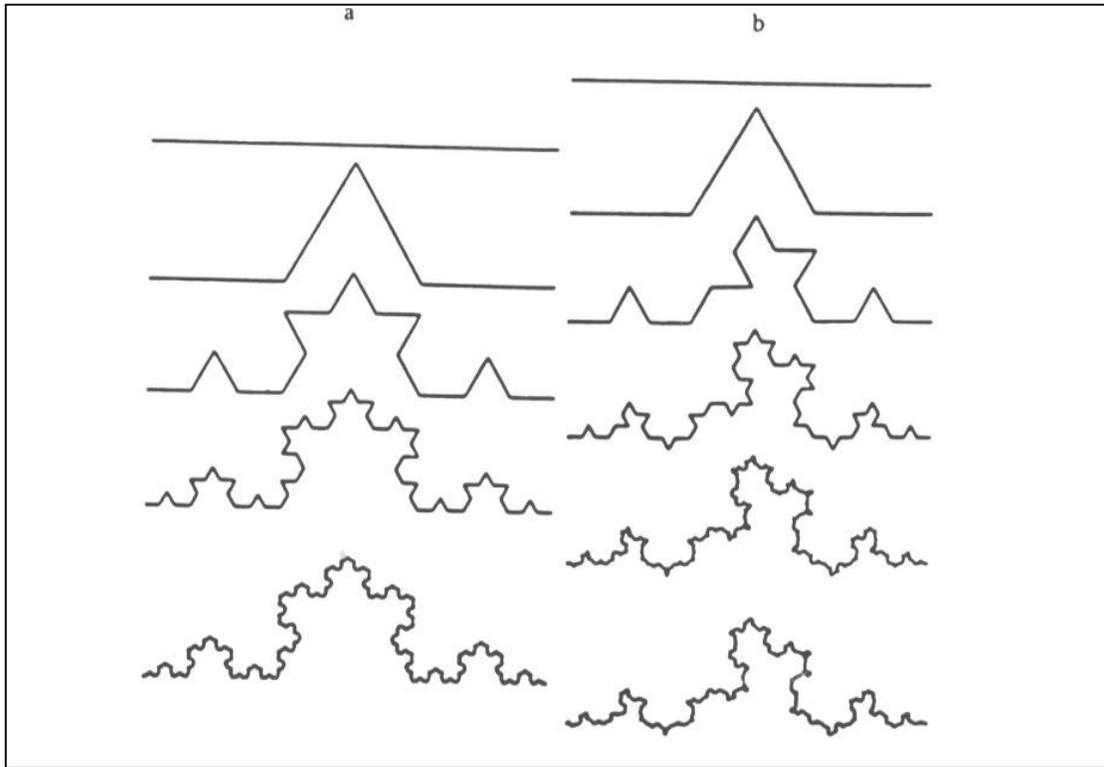


Figura 3.5 Versiones de la curva de Koch. (a) Autosimilar regular (b) Autosimilar aleatorio .

En la mayoría de los casos de la naturaleza no se presenta escalamientos autosimilares sino autoafines, por ejemplo en el movimiento browniano no se espera que el tiempo y la posición se encuentren con un mismo escalamiento, en los eventos de la naturaleza se presenta con una mayor frecuencia el escalamiento autoafín. La autoafinidad implica una transformación más general, es una propiedad anisotrópica, este comportamiento ha sido notado en gran variedad de fenómenos físicos y químicos, entre ellos las superficies de fractura. El efecto de la autoafinidad es destruir la similitud, por ejemplo si la figura es un cuadrado, este se transforma a un rectángulo, un triángulo es reducido a un triángulo con otros ángulos. La transformación autoafín del punto  $x = (x_1, \dots, x_E)$  es  $x' = (r_1x_1, \dots, r_Ex_E)$ , donde los factores de escalamiento  $r_1, \dots, r_E$  pueden ser diferentes.

### 3.3 Autoafinidad y el exponente de Hurst.

En 1840, el botánico escocés Robert Brown (1773-1858), haciendo uso de un microscopio, puso de manifiesto la naturaleza desordenada de los movimientos de las partículas en suspensión en un medio líquido (granos de polen en agua). Mandelbrot y Van Ness [6] introdujeron el movimiento browniano fraccionario, en cuya descripción aparece un parámetro relevante  $\zeta$ , cuyo valor, para el movimiento browniano estándar es  $\frac{1}{2}$  [11,14].

En la *figura 3.6* se puede observar la gráfica del movimiento Browniano en donde se grafica la posición de la partícula contra tiempo.

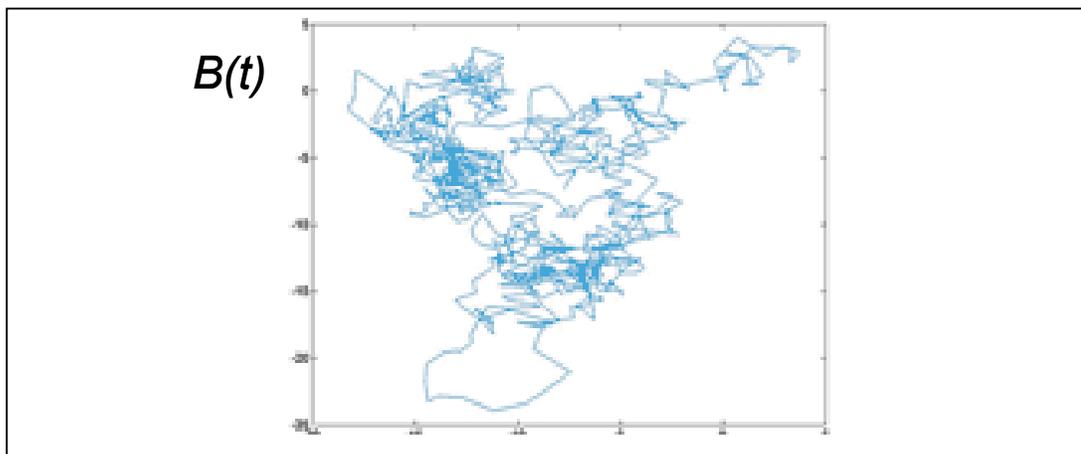


Figura 3.6 Movimiento Browniano

La autoafinidad no es estadísticamente invariante a través de una dilatación global pero sí en una transformación autoafín, como ejemplo consideremos el escalamiento de un objeto tal como una superficie de fractura:

$$(x,y,z) \rightarrow (bx,by,b^{\zeta}z) \quad \text{Ecuación 3.9}$$

donde  $z$  es la altura,  $x,y$  es un plano perpendicular al eje  $z$  (ver *figura 3.7*) y  $\zeta$  es el llamado *exponente de rugosidad* ó de *Hurst*, El exponente de rugosidad es a los objetos autoafines lo que la dimensión fractal es a los objetos estrictamente fractales (autosimilares).

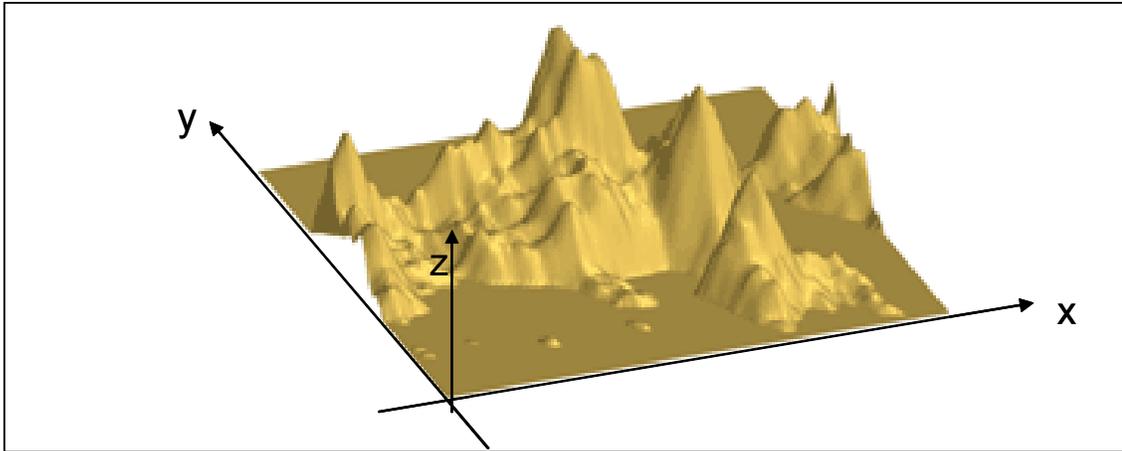


Figura 3.7 Superficie de fractura autoafin

La ecuación 3.9 implica que la altura característica  $h(r)$  en un punto  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  está dada por:

$$h(r) = \langle (z(r_0 + r) - z(r_0))^2 \rangle_{r_0}^{1/2} \approx r^\zeta \quad \text{Ecuación 3.10}$$

donde  $\zeta$  esta entre un valor de 0 y 1 y su relación con su dimensión fractal es:

$$d_f = 3 - \zeta \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Las superficies autoafines manifiestan el escalamiento hasta un limite superior de longitud de escala, llamado longitud de correlación  $\xi$ , más allá de esta longitud la superficies puede describirse como un objeto euclidiano de dimensión 2, es decir un plano.

### 3.3.1 Métodos de determinación del exponente de rugosidad.

Existen diversos métodos analíticos y prácticos para determinar la dimensión fractal, para los propósitos de esta tesis, solamente se ha enfocado a describir en forma resumida algunos de los más relevantes métodos para determinar el exponente de Hurst o de rugosidad asociado a perfiles o superficies autoafines.

El método de covarianza es relativamente simple [7-9] y es él que se utiliza en este trabajo. En este método un perfil de longitud L es dividido en ventanas o bandas de ancho r identificadas por la posición del primer punto de la banda, (i=1), como se muestra en la figura 3.8.

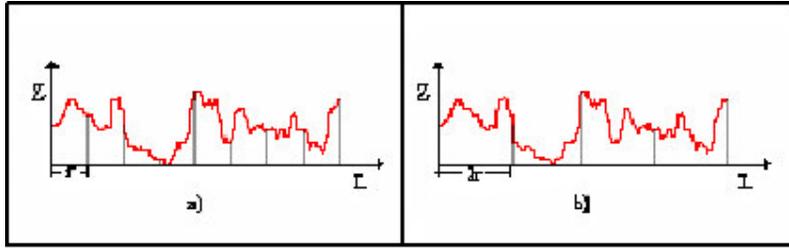


Fig. 3.8. a) Ventanas de tamaño  $r$  a lo largo de un perfil de alturas hipotético de longitud  $L$ . b) Ventanas de tamaño  $2r$  para el mismo perfil.

Anchos de banda mayores a  $L/2$  deberán descartarse debido a la insuficiencia de espacio disponible en el perfil. Para cada banda se calcula la desviación estándar de las alturas  $\sigma(i)$ , después se promedian todas las bandas necesarias para cubrir la longitud del perfil al variar el origen, de acuerdo a [12]:

$$W(r) = \frac{1}{N_d} \sum_{i=1}^{N_d} \sigma(i)$$

Donde  $N_d$  representa el número de ventanas correspondientes a todo el perfil. Posteriormente se traza una gráfica logarítmica de  $W(r)$  vs.  $r$  obteniéndose un comportamiento lineal si el perfil analizado es autoafín. La pendiente promedio corresponde a la magnitud del exponente de rugosidad de acuerdo a [12]:

$$W(r) = Kr^\zeta$$

### 3.4 Estado del arte

A continuación se discute brevemente el estado del arte referente al estudio de las superficies de fractura en su carácter autoafín, particularmente enfocado a polímeros. En el plano experimental existen dos grandes vertientes que hay que distinguir: el estudio de trayectorias o líneas de ruptura en materiales y condiciones cuasibidimensionales [26, 38,39], y el estudio de la fractura en condiciones tridimensionales. Si bien el estudio “teórico” de la mecánica de la fractura en condiciones bidimensionales es el mejor documentado, experimentalmente la gran mayoría de las observaciones se realizan en condiciones de 3D. La discusión del carácter fractal o autoafín toma en cuenta también las particularidades distintivas de la fractura frágil y la fractura dúctil, aspecto que tiende a conjugarse con las dos grandes tendencias en la interpretación de la autoafinidad, como son la de los universalistas y la de sus contrapartes. En el ámbito experimental, para la determinación del carácter autoafín o multiafín es necesario

emplear uno o más métodos para analizar los datos topométricos, que a su vez se registran mediante distintas técnicas experimentales, las cuáles no se discuten en esta exposición. Otro aspecto de gran relevancia, particularmente para la interpretación y eventualmente la elucidación de los aspectos fenomenológicos son los modelos de fractura que consideran el carácter autoafín de las superficies resultantes, para los propósitos de esta tesis solo se discute brevemente el llamado modelo de líneas [54-57].

#### **3.4.1. Autoafinidad de las superficies de fractura en condiciones tridimensionales**

Una de las primeras aplicaciones prácticas de la Geometría de Fractales fue el estudio de superficies de fractura en metales, en busca de correlaciones entre la dimensión fractal y propiedades como la tenacidad a la fractura. En 1984, Mandelbrot, Passoja and Paullay [4], estudiaron 6 muestras de acero tipo *maraging* con diferentes tratamientos térmicos y las fracturaron en ensayos de impacto Charpy. Las superficies se estudiaron mediante secciones verticales por el método de *Slit Island Analysis* registrando imágenes metalográficas ópticas y se determinó la dimensión fractal a partir del espectro de potencias, los valores de la dimensión fractal corresponden a exponentes de rugosidad entre 0.72 y 0.90, con tendencia a decrecer al aumentar la energía de impacto. A partir de dicho trabajo se inició una línea de investigación en la búsqueda de desarrollar métodos para determinar la propiedades fractales de las superficies de fractura, así como continuar encontrando relaciones con propiedades macroscópicas. Entre los diversos materiales que se estudiaron a fines de los 1980s y principios de los 1990s, la gran mayoría fueron metales, particularmente aceros, y cerámicos, reportándose correlaciones entre la tenacidad a la fractura y el exponente de Hurst. En 1989 [73] Mecholsky reportó el estudio de las superficies de seis tipos de alúmina y cinco tipos de vidrios-cerámicos, encontrando valores del orden de  $\zeta = 0.77 \pm 0.08$  para alúmina y  $0.88 \pm 0.06$  para los vidrios cerámicos. Maloy [74] reportó, en 1991, valores de 0.90 para grafito, 0.75 para porcelana, 0.86 para baquelita y 0.95 para yeso.

En 1990 Bouchaud [10] realizó mediciones en una aleación de aluminio 7475, analizó cuatro muestras con diferentes tratamientos térmicos y con diferentes energías de fractura. Las superficies de fractura se obtuvieron por medio de tensión. Se midió  $\zeta$  en varias décadas de longitud de escala desde:  $0.5 \mu\text{m} < r < 0.5 \text{ mm}$  obteniendo un exponente de rugosidad,  $\zeta = 0.80 \pm 0.05$ , con esto se propuso que este valor es

*universal*, esto es, independiente de las condiciones de ruptura, propiedades y microestructura.

En una de las primeras aplicaciones del Microscopio de Tunelamiento (MT) al estudio de superficies de fractura, McAnulty [75] y otros analizaron fracturas en aceros a escalas nanométricas, los valores reportados fueron significativamente menores que el exponente “universal”, teniendo un valor entre 0.4 y 0.6.

En su revisión de 1994, Milman y coautores [46], analizaron los múltiples resultados publicados hasta entonces y concluyen que la evidencia indica que las superficies de fractura son autoafines para diversos materiales y condiciones de fractura, aduciendo correlaciones entre la dimensión fractal y/o el exponente de Hurst y las propiedades de los materiales.

Por otra parte, en su revisión del estado del arte de 1997, Bouchaud [12] establece que se puede hablar de dos valores universales para  $\zeta$ . El valor cercano a 0.8 se presenta en condiciones de fractura relativamente rápida (tales como ensayos convencionales de tensión e impacto) y cuando las superficies de fractura se analizan a escalas del orden de micrómetros y mayores. Para condiciones de fractura lenta (como en ensayos de fatiga en el régimen del umbral de fatiga) y particularmente para análisis a escalas pequeñas menores a un micrómetro, se presenta el valor de  $\zeta$  cercano a 0.5. Más aún, para entonces ya se había reportado la coexistencia de ambos regímenes o valores [20,34] cuando el análisis se empezó a realizar tanto a escalas pequeñas como grandes empleando distintas técnicas experimentales (como MEB y MFA) de manera concurrente. En experimentos con una aleación intermetálica y con vidrio se encontró que a escalas pequeñas se manifiesta el régimen de 0.5 y a escalas mayores el valor de 0.8, separados a una longitud de quiebre (*cut-off* o *crossover*) dependiente de la cinética de propagación, Fig. 3.9.

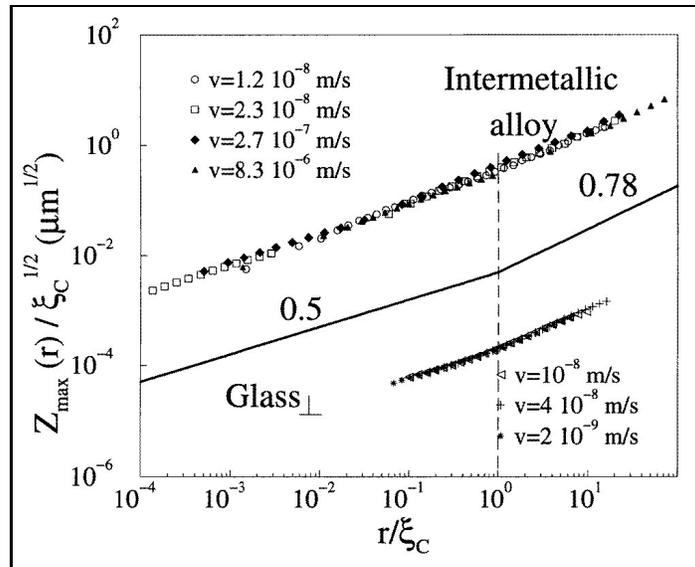


Fig.3.9 - Curvas correspondientes al análisis autoafín en superficies de vidrio y una aleación intermetálica en la que coexisten los valores de 0.5 y 0.8 para el exponente de rugosidad [34].

En 1997 se publicó otro extenso artículo de revisión [11] que destaca la controversia entre la conjetura de la universalidad y la visión que busca relaciones entre parámetros autoafines con la microestructura y propiedades.

En una revisión publicada en 2003, [27] se enfocan los esfuerzos a tratar de separar los parámetros universales de aquellos que sí dependen del material, para entonces también se empezó a incluir el estudio del llamado “daño” (damage) como parte del origen del comportamiento autoafín, además de explorar el efecto de las ondas de corrugación en materiales frágiles, que presumiblemente estarían asociadas al régimen con exponente *universal* de 0.5.

Más recientemente, en 2006, Ponson analiza el estado del arte y publica resultados en materiales como vidrio de sílica, cuasicristales de AlPdMn, aleación de aluminio, mortero y madera, enfocando sus esfuerzos a explorar a establecer el posible carácter anisotrópico de las superficies de fractura, en el marco del escalamiento llamado de Family-Vicksec, distinguiendo con precisión el escalamiento en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de propagación de las grietas; en resumen, los valores que reporta para  $\zeta$  fluctúan entre 0.74 y 0.81.

También recientemente [28, 35] se ha reportado la coexistencia, en superficies de fractura lenta de vidrio sódico-cálcico, de tres posibles regímenes cuyas distribuciones estadísticas del exponente de Hurst están centradas en valores cercanos a 0.5, 2/3 y 0.8, Fig. 3.10.

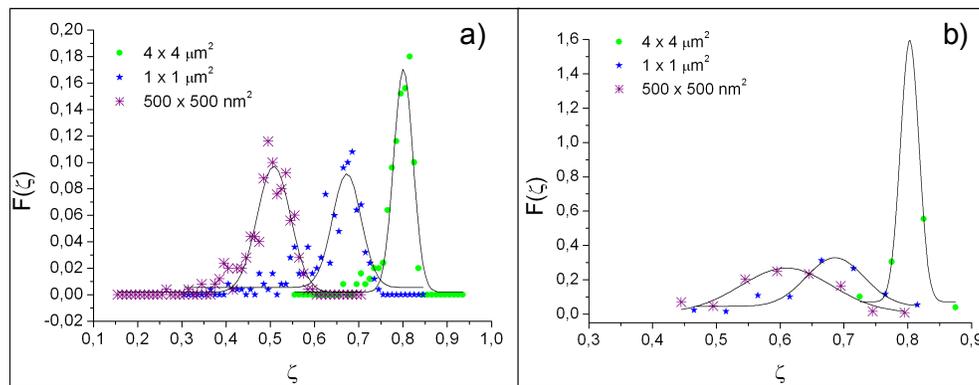


Fig. 3.10.- Posible coexistencia de tres distribuciones estadísticas del exponente de rugosidad en una misma superficie de fractura lenta de vidrio [35].

### 3.4.2 Autoafinidad de superficies de fractura en materiales poliméricos

En la revisión de 1994 de Milman [46] solo se identifican algunos pocos trabajos referentes al estudio de la autoafinidad de superficies de fractura en polímeros, tales como el estudio de Maloy [74] en baquelita ( $\zeta = 0.86$ ), y los estudios de composites reforzados con fibra de carbono ( $0.62 < \zeta < 0.90$ ) [77], resina epóxica y composites de epóxica ( $\zeta = 0.75$ ) [78]. En la revisiones de Bouchaud [12, 27] y de Balankin de 1997 [11] no se discuten otras evidencias en polímeros, tampoco Charkaluk y coautores reportan información adicional en su revisión de 1998 [79]. En 1997 se reportó [p] el estudio de la propagación un frente de grietas interfacial en un bloque transparente de PMMA, que fue preparado uniendo dos placas planas, a  $205 \text{ }^\circ\text{C}$ , generando un plano mecánicamente débil por donde se propagó una grieta, reportando exponentes del orden de 0.6 para los perfiles correspondientes al frente de grieta. Este trabajo no se enfoca en los exponentes correspondientes a perfiles de alturas de la superficie de fractura propiamente dicha, por lo que no es posible comparar los resultados con los anteriormente discutidos en esta sección.

En 2002, Lapique y colaboradores [52], estudiaron la fractura generada mediante ensayos Charpy de dos tipos de polietileno y dos de polipropileno, con diferentes grados de cristalinidad y diferentes tamaños esferulíticos, las superficies de fractura se obtuvieron a temperaturas de  $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para homopolímero de PP, se reportan valores del exponente de Hurst del orden de 0.62 a 0.64, no se encuentra variación con la temperatura. En el caso de copolímero de PP, se detectan dos regímenes con valores de  $\zeta$  entre 0.56 y 0.61 a escalas pequeñas y valores del orden de 0.8 a escalas grandes. En el caso de homopolímero de PE, se detecta un solo regimen con valores de 0.5, mientras que para copolímero de HDPE se presentan dos regímenes, a escalas pequeñas con valores del orden de 0.4 y escalas mayores con valores del orden de 0.6 y 0.7. Nótese la amplia variación en los valores reportados en este trabajo, llama también la atención la presencia de un regimen a escalas pequeñas con exponente con valor cercano a 0.5, sobretodo considerando que la fractura se obtuvo en condiciones rápidas.

Reyes, Hinojosa y colaboradores han reportado [21, 23] el estudio de la autoafinidad de superficies de fractura en polipropileno isotáctico y en poliestireno, para ambos materiales se detectó la morfología de marcas de Chevron acompañadas de escalones; en el caso del poliestireno, que es un polímero completamente amorfo, se observó la morfología que es característica de materiales frágiles como el vidrio, en la cual se describen la zonas espejo, difusa y fibrosa. El estudio de las características de autoafinidad se realizó a partir de imágenes de microscopía de fuerza atómica en modo de contacto, y se empleó el método de ventanas de ancho variable, los resultados indicaron que las superficies de fractura son claramente autoafines con exponentes de autoafinidad del orden de 0.77 para el polipropileno y de 0.71 para el poliestireno y se argumenta que apoyan la hipótesis de la universalidad del exponente de autoafinidad en condiciones de propagación rápida [23].

En 2006, Zhou y coautores [53] estudiaron las características fractales de superficies de fractura en polipropileno expandido con dióxido de carbono, aplicando relaciones área-perímetro, concluyen que las superficies son autoafines y la dimensión fractal muy cercana a 2, encuentran superficies de fractura más rugosas, con mayor dimensión fractal, a temperaturas bajas.

### 3.4.3 Autoafinidad de línea de ruptura en condiciones bidimensionales.

La propagación bidimensional de grietas es un problema típico de la mecánica de fractura, el cual se trata de manera básica en los libros de texto. Desde el punto de vista experimental, distintos autores han estudiado el carácter autoafín de las trayectorias de grietas, también llamadas líneas de ruptura (*rupture lines*), en materiales delgados tales como papel, bajo condiciones de esfuerzo plano. Los resultados [26, 38,39] publicados hasta la fecha sugieren que existe un exponente con valor en el intervalo de 0.6 a 0.7. Recientemente, Bouchbinder [39] ha sugerido que las líneas de ruptura exhiben un comportamiento multiescalar o multiafín. Desde el punto de vista teórico, la fractura bidimensional se ha estudiado empleando el modelo de fusibles aleatorios (random fuse model), cuyos detalles no se discuten en este trabajo, pero que predice un exponente cercano a 0.7.

### 3.4.4 El modelo de líneas

Una formulación que se ha utilizado [12] para describir la propagación del frente de grieta en materiales heterogéneos consiste en imaginar el frente de fractura como una línea moviéndose a través de un material que contiene obstáculos microestructurales aleatoriamente distribuidos. Fig. 3.11. Este frente va a separar el espécimen en dos piezas. La morfología de la línea en cada tiempo  $t$  determina la topografía de la superficie de fractura final.

El movimiento del frente de grieta se describe por una ecuación local no lineal de tipo Langevin, aplicada primero por Ertas y Kardar [54-56] en un contexto muy diferente

$$\rho \delta / \delta t = \delta^2 r + f\{x, r(x, t)\} + F \quad \text{Ecuación 3.21}$$

Donde  $\rho$  es el inverso de la movilidad,  $f(x, r)$  es una fuerza aleatoria debida a las impurezas del medio heterogéneo y  $F$  es una fuerza uniforme aplicada.

Los términos no lineales toman en cuenta las variaciones de la velocidad local del frente de grieta. Esta ecuación predice un gran número de regímenes, dependiendo de los valores relativos de las constantes de los términos no lineales. Aunque este modelo no está exento de limitantes sugiere la existencia de por lo menos dos regímenes de fractura. Para velocidades tendientes a cero, la línea es capaz de liberarse de los obstáculos microestructurales. Esto se conoce como la transición de desanclaje en el problema de la línea atrapada o anclada (*pinning-depinning*).

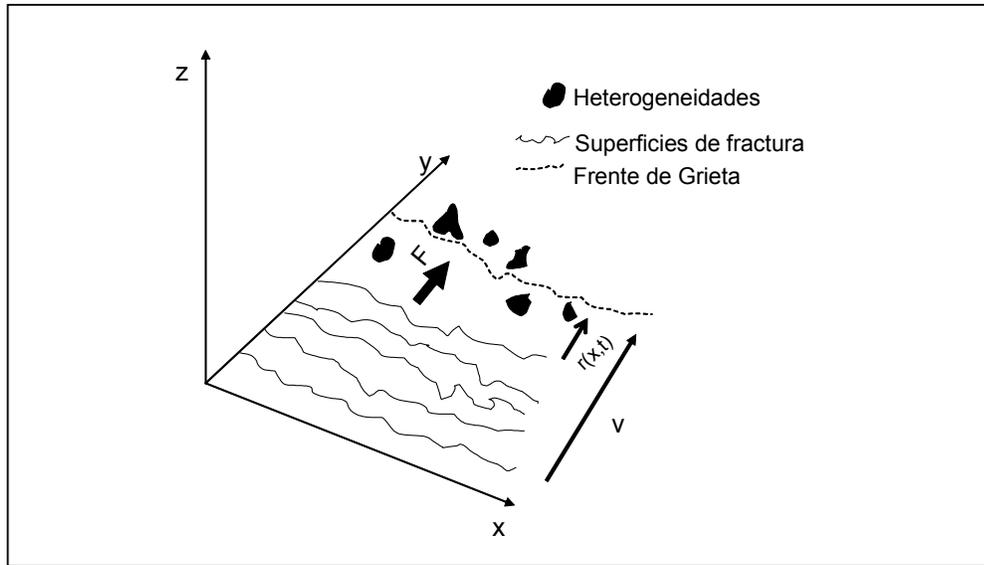


Figura 3.11 Representación de una línea moviéndose a lo largo del eje y, dentro de un medio heterogéneo dejando detrás una superficies rugosa.

### 3.4.5 La longitud de correlación y la microestructura.

Considerando el análisis de un perfil autoafín (Fig 3.11) efectuado por ejemplo mediante el método de ventanas de ancho variable, tenemos que:

$$Z(r) \propto r^\zeta \quad \text{ó} \quad W(r) \propto r^\zeta$$

En un gráfico log-log, fácilmente puede observarse el intervalo de escalas de longitud en que se obedece la ley de potencia del escalamiento, identificando el límite superior como la longitud de correlación,  $\xi$ . Este parámetro corresponde a la escala de análisis más allá de la cuál el perfil ya no es un objeto autoafín y puede considerarse un objeto euclidiano.

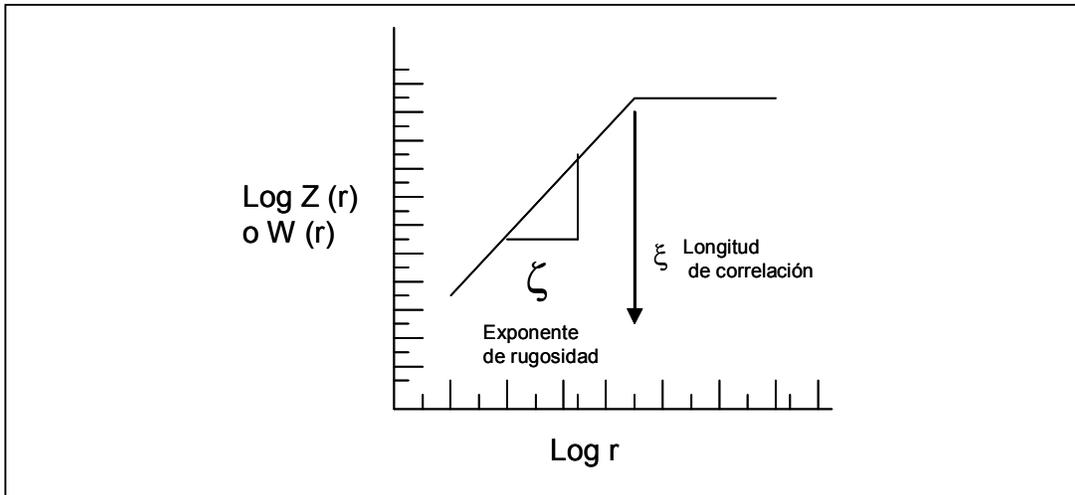


Fig. 3.12 Comportamiento idealizado de un perfil autoafín, mostrando el límite superior del régimen de autoafinidad, llamado la longitud de correlación.

Asumiendo, en el marco del modelo de líneas, que la superficie de fractura es el resultado que deja tras de sí el frente de grieta al propagarse a través del material y visualizando dicho frente como una línea elástica, Fig. 3.11, posiblemente autoafín, que avanza impulsada por una fuerza motriz y que interactúa con los campos de esfuerzo asociados con los obstáculos u heterogeneidades microestructurales, resulta casi intuitivo pensar que el frente se abrirá paso por segmentos o “saltos” de una longitud que deberá estar relacionada con los tamaños o longitudes características de la microestructura, esto es, es plausible pensar que la longitud de correlación deberá estar determinada por el tamaño de las mayores heterogeneidades presentes en el material. La validez de dicha hipótesis fue confirmada por primera vez [13] para el caso de una aleación de níquel en dos condiciones que resultaban en tamaños de grano muy diferentes (10 y 100 micrometros) acompañados de otros microconstituyentes de menor tamaño, encontrándose claramente que  $\xi$  corresponde al tamaño de grano. Resultados similares han sido reportados para una aleación de aluminio fundida, en la que  $\xi$  corresponde al tamaño de grano o al de las dendritas; también se encuentra en vidrio ópalo que el tamaño de las partículas opacificantes determina  $\xi$ . En el caso de materiales poliméricos, se ha explorado [19] la posibilidad de que la longitud de correlación corresponda, específicamente para un polímero parcialmente cristalino como lo es el polipropileno isotáctico, al tamaño de las esferulitas, los resultados reportados sugieren

también la validez de la hipótesis mencionada, aunque no se pueden considerar concluyentes.

### **3.5 Sobre la presente investigación**

A partir de la discusión del estado del arte, se desprende que el estudio de la autoafinidad de las superficies de fractura ha sido abundante para el caso de materiales metálicos y cerámicos, mientras que solo existen unos pocos trabajos que involucran materiales poliméricos. También es claro que persiste una controversia entre las interpretaciones que apoyan la hipótesis de la existencia de uno o más valores *universales* y las interpretaciones que tratan de asociar las variaciones con aspectos cinéticos, químicos o microestructurales, entre otros. Desde la óptica *universalista*, llama la atención que los valores reportados en los pocos estudios de materiales plásticos, muestren una variabilidad mayor que los correspondientes a metales y cerámicos. Igualmente, la posible relación entre la longitud de correlación con parámetros microestructurales no está suficientemente estudiada en lo que respecta a materiales poliméricos.

En base a las observaciones anteriores, resulta pertinente y necesario abundar en el estudio de las superficies de fractura de materiales plásticos y su carácter autoafín buscando: (a) Aportar más evidencias que documenten el carácter autoafín de las superficies de fractura en polímeros, (b) contar con más elementos para elucidar la validez de la hipótesis de la universalidad del exponente de rugosidad de las superficies de fractura para el caso de polímeros, (c) documentar más ampliamente y eventualmente explicar las variaciones o desviaciones respecto de los valores universales para el exponente de rugosidad y (d) explorar las relaciones entre la longitud de correlación y el tamaño de las esferulitas en polímeros parcialmente cristalinos.

Los anteriores argumentos y propósitos llevaron a proponer como material de estudio un polímero parcialmente cristalino, con esferulitas, en el que se pueda variar el tamaño de las mismas, o bien suprimir su aparición; siendo la polamida 6 el material seleccionado.

## CAPITULO 4 EXPERIMENTACIÓN

En este capítulo se describe la experimentación realizada, que consistió esencialmente en la selección, caracterización y acondicionamiento del material de trabajo, la generación y caracterización de superficies de fractura y finalmente el análisis autoafín de las mismas.

### 4.1 Objetivo de la experimentación

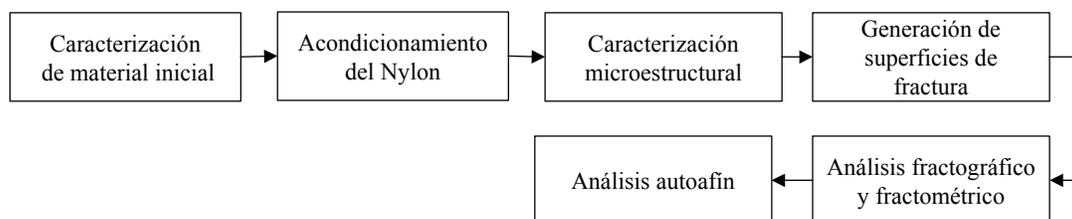
La estrategia experimental aquí planteada busca una exploración sistemática de las propiedades de escalamiento de las superficies de fractura en un material polimérico que presenta esferulitas en su estructura, a través de la determinación del exponente de rugosidad para diferentes condiciones microestructurales, se desea también dilucidar las posibles relaciones entre los parámetros de autoafinidad y la estructura del material.

### 4.2 Selección del material

Se seleccionó una poliamida, el nylon 6 (BASF), porque además de ser un material de alto consumo mundial, que se emplea, entre otras aplicaciones, en engranajes y partes antifricción debido a sus propiedades de alta dureza, es un polímero que cristaliza de acuerdo a la teoría de nucleación secundaria [57-61]. A partir de centros de nucleación crecen esferulitas compuestas de lamelas generando la superestructura del polímero, tanto el radio de las esferulitas como el espesor de las lamelas decrecen al disminuir la temperatura de cristalización. Es posible controlar el tamaño final de las esferulitas, y se puede incluso suprimir su formación, mediante el control de la rapidez de enfriamiento.

### 4.3 Diseño de la experimentación.

De manera resumida la experimentación que se describe en el resto del presente capítulo consistió en las siguientes etapas:



#### 4.4 Caracterización del material inicial.

El material inicial (BASF) se caracterizó mediante calorimetría diferencial de barrido, cromatografía de permeación en gel y espectroscopia de infrarrojo.

##### 4.4.1 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

Para este análisis se empleó un equipo marca Perkin Elmer modelo DSC-7, calibrado con estándares de Indio y Estaño. Una de las principales limitaciones del equipo es el peso máximo de las muestras, que es de 10 mg. Las condiciones del equipo se presentan en la tabla 4.1:

Tabla 4.1

Pesos Limitantes:	5-10mg.
Velocidad de Calentamiento:	10°C / min
Atmósfera :	Nitrógeno

El nylon 6 fue calentado a una temperatura de 280 °C y mantenido así durante tres minutos para borrar la historia térmica y mecánica que podría tener el material para posteriormente ser enfriado rápidamente y después calentar bajo las condiciones descritas en la tabla 4.1 Con esto se obtendrán las temperaturas y entalpías de cristalización y fusión. Teniendo como referencia que el nylon 6 es un material “parcialmente cristalino” se puede obtener el porcentaje de cristalinidad con la ecuación:

$$(1 - \lambda) = \frac{(\Delta H_{\text{observado}})(100)}{\Delta H_{\text{eq}}} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

En donde  $(1-\lambda)$  es el grado de cristalinidad,  $\Delta H_{\text{observado}}$  es la entalpía de fusión y  $\Delta H_{\text{eq}}$  es la entalpía de fusión del polímero totalmente cristalino.

##### 4.4.2 Cromatografía de permeación en gel

Esta técnica se basa en forma general en pasar al polímero a estudiar en solución en una columna con porosidad controlada. Por los poros caben algunas macromoléculas y otras no, primero saldrán las moléculas más grandes y al último las más pequeñas, después de pasar por esta columna el polímero pasa por un detector que envía una señal que se transforma a una gráfica de distribución de pesos moleculares, en la última

región de este diagrama se detecta el disolvente. Esta técnica permite obtener el peso molecular promedio numérico ( $M_N$ ), el peso molecular promedio pesado ( $M_W$ ), el peso molecular promedio ( $Z$ ) y el índice de polidispersidad (MWD). El análisis se realizó en un cromatógrafo equipado con detectores de índice de refracción y ultravioleta con arreglo de diodos múltiples. El equipo consta de columnas de poliestireno-divinil benceno con porosidad lineal media de 100 nm. El material a analizar se disolvió en ácido trifluoroacético primero y después en tetrafluoruro de carbono, posteriormente fue inyectado en el cromatógrafo.

#### **4.4.3 Análisis de espectroscopía de infrarrojo (FTIR)**

La radiación infrarroja está en el rango de  $10,000-100\text{ cm}^{-1}$ , al hacerla incidir sobre una muestra esta radiación es absorbida y convertida por las moléculas orgánicas en energía vibracional. El nylon 6 se preparó formando un película de un espesor menor de 0.5 milímetros, por prensado entre dos teflones en una plancha a una temperatura de  $280\text{ }^\circ\text{C}$ . El prensado se realizó sin control de carga. Se utilizó un espectrometro marca Perkin Elmer con resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### **4.5 Preparación y acondicionamiento de muestras**

#### **4.5.1 Preparación de muestras**

Para la preparación se requieren muestras de un espesor mayor de 1 milímetro, por lo tanto se prensó el nylon 6 entre 2 placas de teflón, además de un tercer teflón utilizado como molde. En la figura 4.1 se puede observar en (a) que un teflón es utilizado como base (teflón inferior) y el otro (teflón superior) como molde, en este molde se observan los pelets de nylon 6, en (b) por medio de la plancha térmica se calienta hasta una temperatura aproximada de  $280\text{ }^\circ\text{C}$  para que funda el material y por último en (c) se observa que en el momento en que empieza la fusión se coloca la última placa de teflón para aplicar presión sin control de carga, esto se realiza durante un tiempo no mayor de 2 minutos, después de estos pasos se procede a quitar el teflón y a cortarlo para poder colocarlo en las cazuelas del DSC.

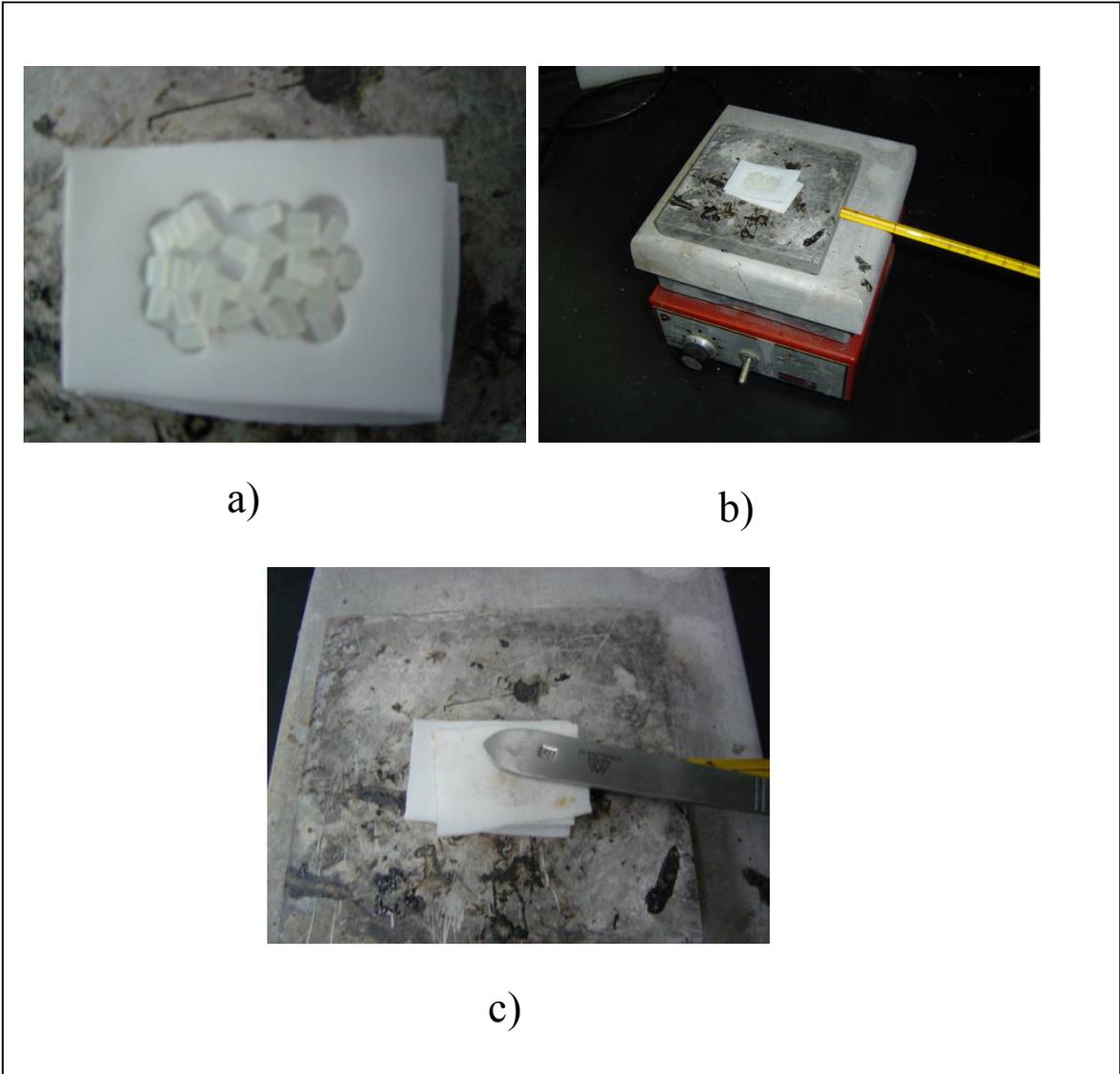


Figura 4.1 Preparación de películas gruesas

#### 4.5.2 Acondicionamiento de las muestras

Después de preparar las muestras, éstas se colocarán en una pequeña cazuela de aluminio para su acondicionamiento en el DSC, tomando en cuenta las consideraciones descritas en la Tabla 4.2, se realizará una corrida para las muestras que se fracturarán (F) y se realizarán 2 corridas para cada rapidez de enfriamiento en las muestras sin fracturar (S).

Tabla 4.2

Temperatura de inicio:	280 °C
------------------------	--------

Temperatura final:	30 °C
Calibración:	Indio-Zinc
Rango de Masa:	15 – 25 mg.

Las rapidezces de enfriamiento, como se detalló en el diseño de experimentos, fueron de 1 y 25 °C/min, otra muestra se enfrió en nitrógeno líquido desde el estado fundido. De esta manera se obtendrán 3 diferentes enfriamientos para tener 3 diferentes tamaños de esferulitas.

#### **4.6 Caracterización microestructural de las muestras acondicionadas.**

Las muestras se analizan mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. la determinación del tamaño de las esferulitas se realiza mediante técnicas de análisis de imágenes. Las observaciones de microscopía electrónica de barrido se realizaron en la modalidad de electrones secundarios, se empleó un microscopio electrónico de barrido, Leica S440, con filamento de tungsteno. Las muestras se recubrieron con una delgada capa de oro, empleando un equipo Pelco SC-7.

#### **4.7 Generación de superficies de fractura**

Antes de proceder a la fractura, las muestras se enfriarán en nitrógeno líquido durante un tiempo aproximado de 10 minutos con el objeto de minimizar los fenómenos viscoelásticos y buscando provocar una fractura con carácter frágil. En la figura 4.2 se observa el recipiente con nitrógeno líquido en donde se introducirán las muestras de Nylon 6.



Figura 4.2 Recipiente de nitrógeno líquido

Después de haber estado el material en nitrógeno líquido, inmediatamente se procede a la fractura por flexión en tres puntos sin control de carga, debido a que se han hechos trabajos similares, este mecanismo se puede observar en la figura 4.3.

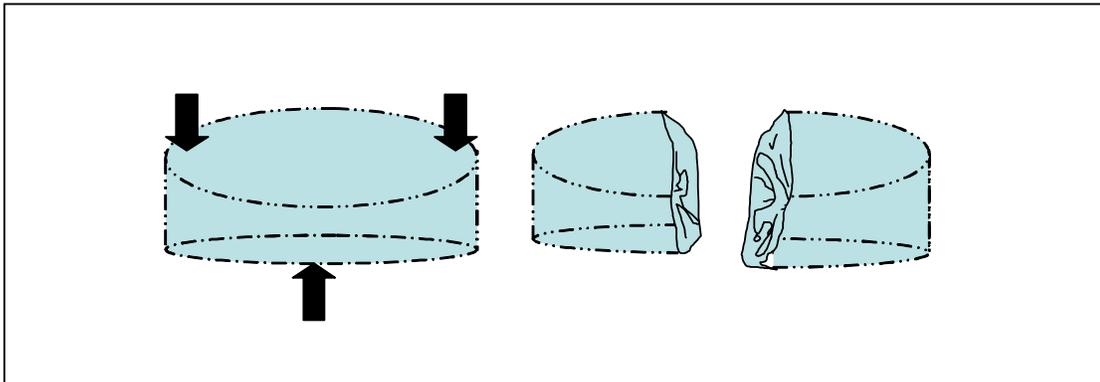


Figura 4.3 Fractura de Nylon 6

En la figura 4.3 se puede observar el modo de fractura, sin embargo las dimensiones están limitadas por el equipo de DSC las cuales son aproximadamente de 1 centímetro de diámetro, esto se puede observar en la figura 4.4.



Figura 4.4 Imagen de una muestra de fractura de nylon 6

#### **4.8. Análisis fractográfico y fractométrico.**

##### **4.8.1 Microscopía electrónica de barrido.**

El análisis cualitativo de las superficies de fractura se realiza mediante observaciones de microscopía electrónica de barrido, en la modalidad de electrones secundarios. Para tal efecto, las muestras se prepararon depositándoles una delgada capa conductora y fueron observadas a baja magnificación con objeto de conocer el carácter general de la propagación de grietas que resulta en la generación de la superficie de fractura final.

##### **4.8.2 Microscopía de Fuerza Atómica**

El análisis topométrico se realiza mediante Microscopía de Fuerza Atómica en el modo de contacto, sobre las superficies de fractura sin recubrir, los barridos se realizaron a tamaños entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ , la mejor resolución lateral, que corresponde al mínimo de

longitud de escala de análisis, fue de 20 nanómetros, correspondiendo a los barridos de 10  $\mu\text{m}$ . Las imágenes obtenidas son de 512 x 512 pixeles.

#### **4.9 Análisis de autoafinidad**

Este análisis se realiza empleando los perfiles de alturas extraídos de las imágenes de MFA de 512 x 512 pixeles. Se extraen 250 perfiles, en la dirección de barrido, distribuidos uniformemente. El análisis se realiza mediante el método de ventanas de ancho variable, descrito en la sección 3.3.1, usando la desviación estándar de la distribución estadística de las alturas.

## Capítulo 5

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 5.1 Caracterización del material inicial

##### 5.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los resultados del análisis térmico mediante DSC se muestran en la figura 5.1, donde se observan las temperaturas características del material empleado.

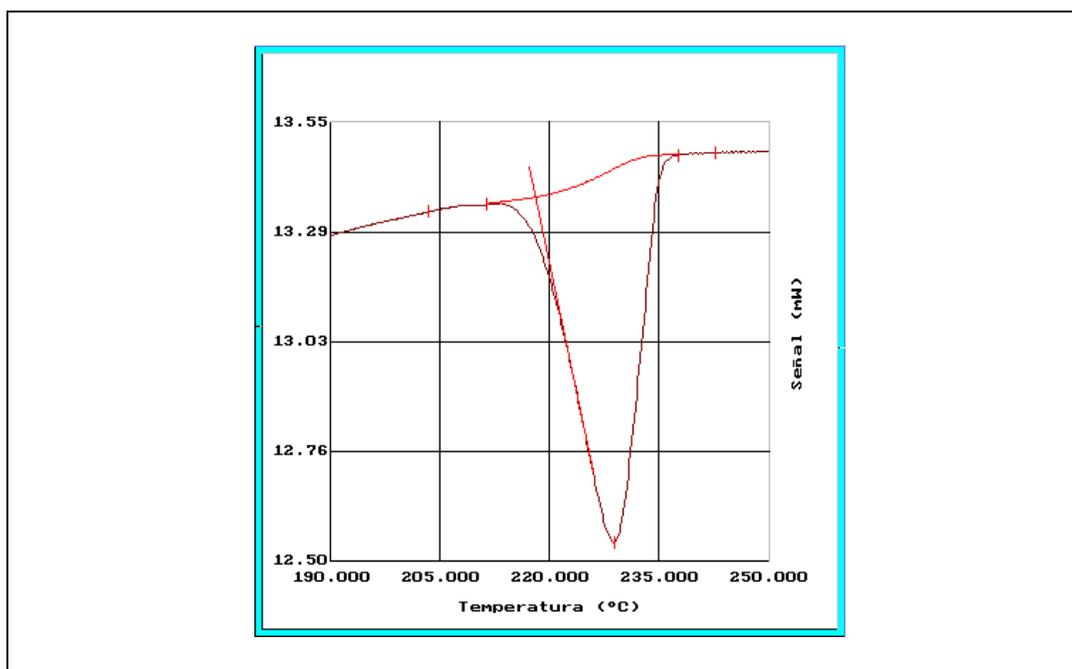


Figura 5.1 Termograma del DSC para el Nylon 6

Los datos térmicos obtenidos del DSC, para la temperatura de fusión ( $T_m$ ), la entalpía de fusión ( $\Delta H$ ) y el grado de cristalinidad ( $1-\lambda$ ) se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1

$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J/gr)	( $1-\lambda$ ) %
228.368	53.230	27.88

Estos datos térmicos concuerdan con el historial de este material, en particular se reporta en la literatura un valor de  $T_m$  de 228 °C para el Nylon 6.

##### 5.1.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Los resultados se concentran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2

Distribución de Pesos Moleculares	
$M_n$	34,313 g/mol
$M_w$	68,683 g/mol
$M_z$	111,211 g/mol
Polidispersidad	2.001649

Estos resultados se encuentran dentro de los rangos de las poliamidas y en forma particular del nylon 6 [80].

### 5.1.3 Análisis de espectroscopía de infrarrojo

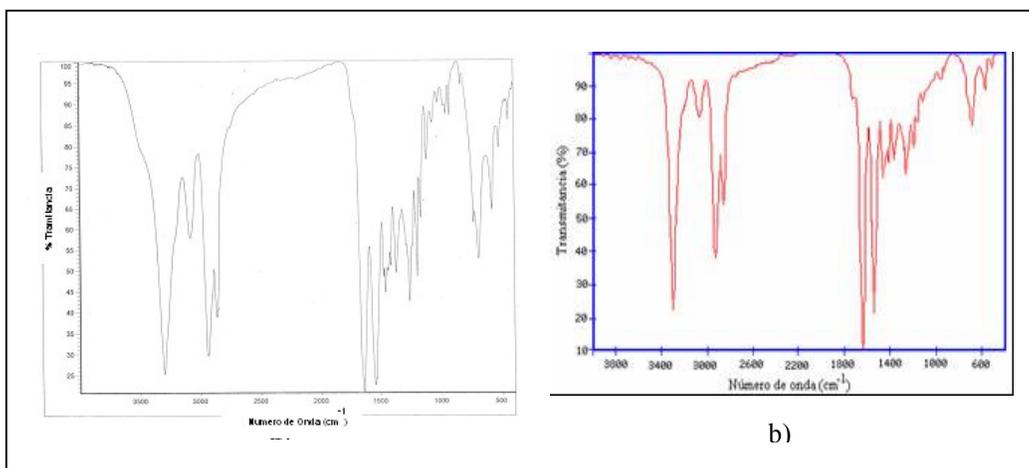


Figura 5.2 a) Espectro infrarrojo de muestra de Nylon 6 y b) Muestra estándar de Nylon 6

Para este análisis es importante considerar los picos característicos de este material, Fig. 5.2, los cuales se observan en los números de onda 3400 y 1500 ( $\text{cm}^{-1}$ ). Los grupos NH asimétricos se encuentran en la región de 3350  $\text{cm}^{-1}$  y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , los grupos CH se encuentran en la región de 2840 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  y la segunda banda de las amidas se encuentra en la región de 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro se puede observar en la figura 5.2 donde se compara la muestra con un estándar y los picos mencionados se observan en dichos números de onda observándose además de que los dos espectros son similares. En conclusión, coinciden los picos característicos con los de la muestra, corroborando que se trata de Nylon 6.

## 5.2 Tamaños esferulíticos en los especímenes acondicionados

En la *figura 5.3* se observan las esferulitas en la muestras S1, que fueron enfriadas lentamente ( $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). La distribución de tamaños de la figuras 5.4 muestra que el tamaño promedio es de 20.9 micrómetros.

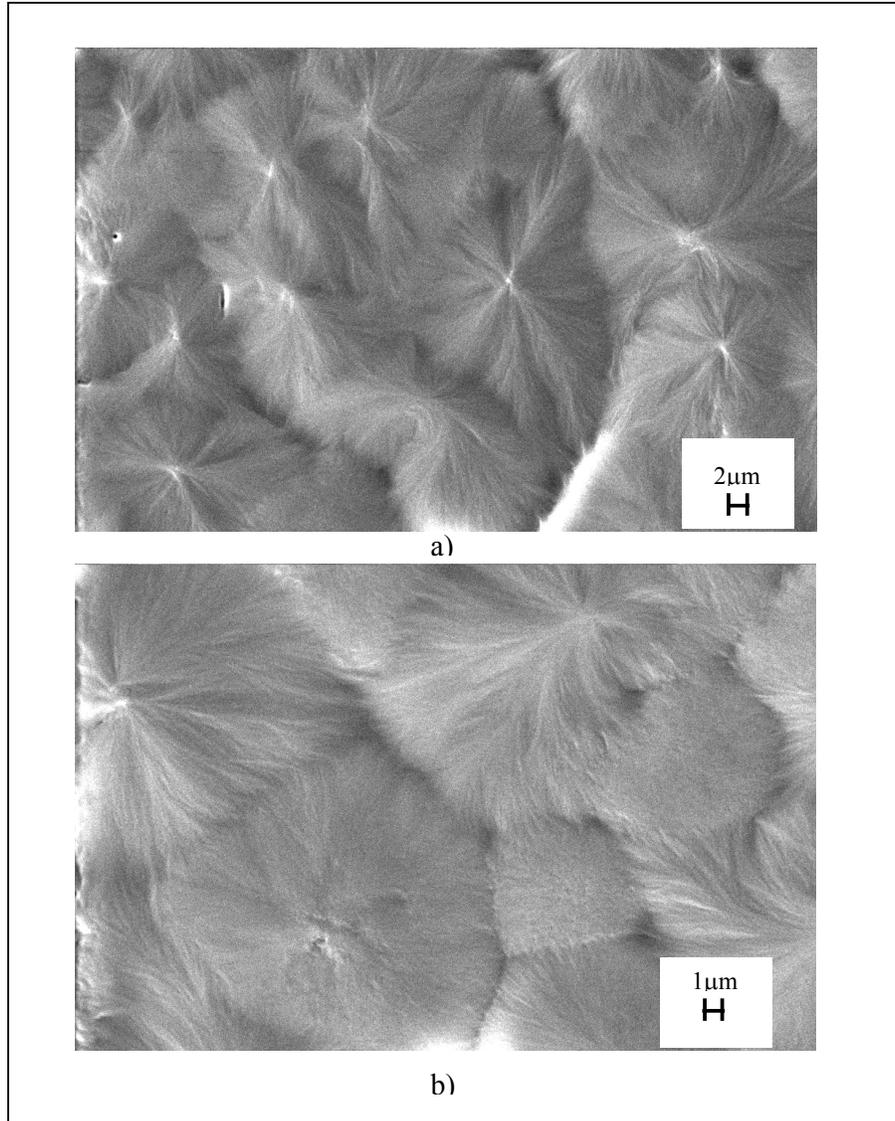


Figura 5.3 Imágenes de MEB mostrando esferulitas en los especímenes enfriados a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

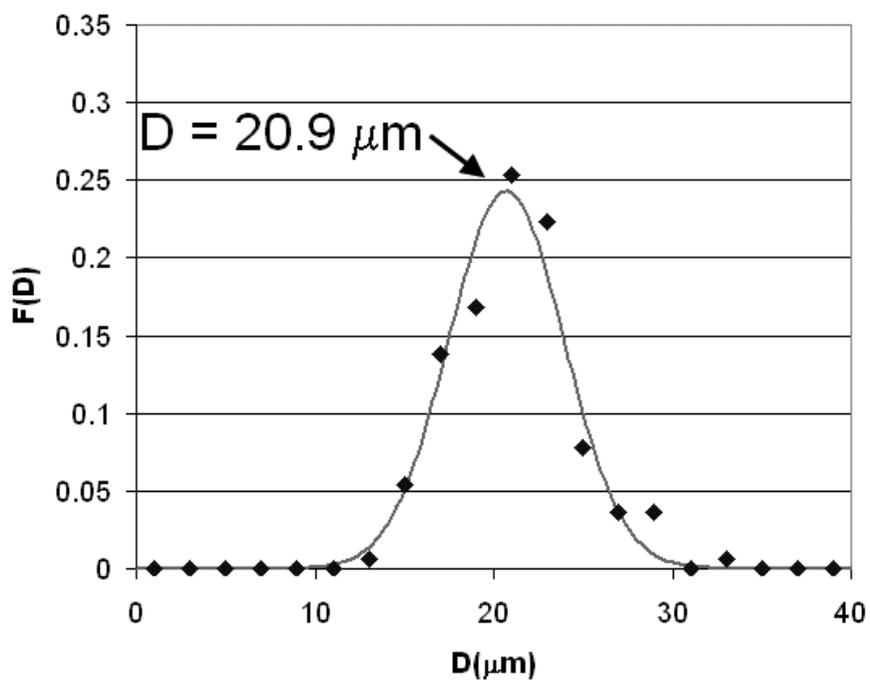


Figura. 5.4 - Distribución de tamaños de las esferulitas para la condición de enfriamiento de 1°C/min.

En la Fig. 5.5 se muestran las esferulitas en la muestras S25, que fueron enfriadas a 25°C/min. La distribución de tamaños de la figura 5.6 indica que el tamaño promedio es de 15.6 micrómetros.

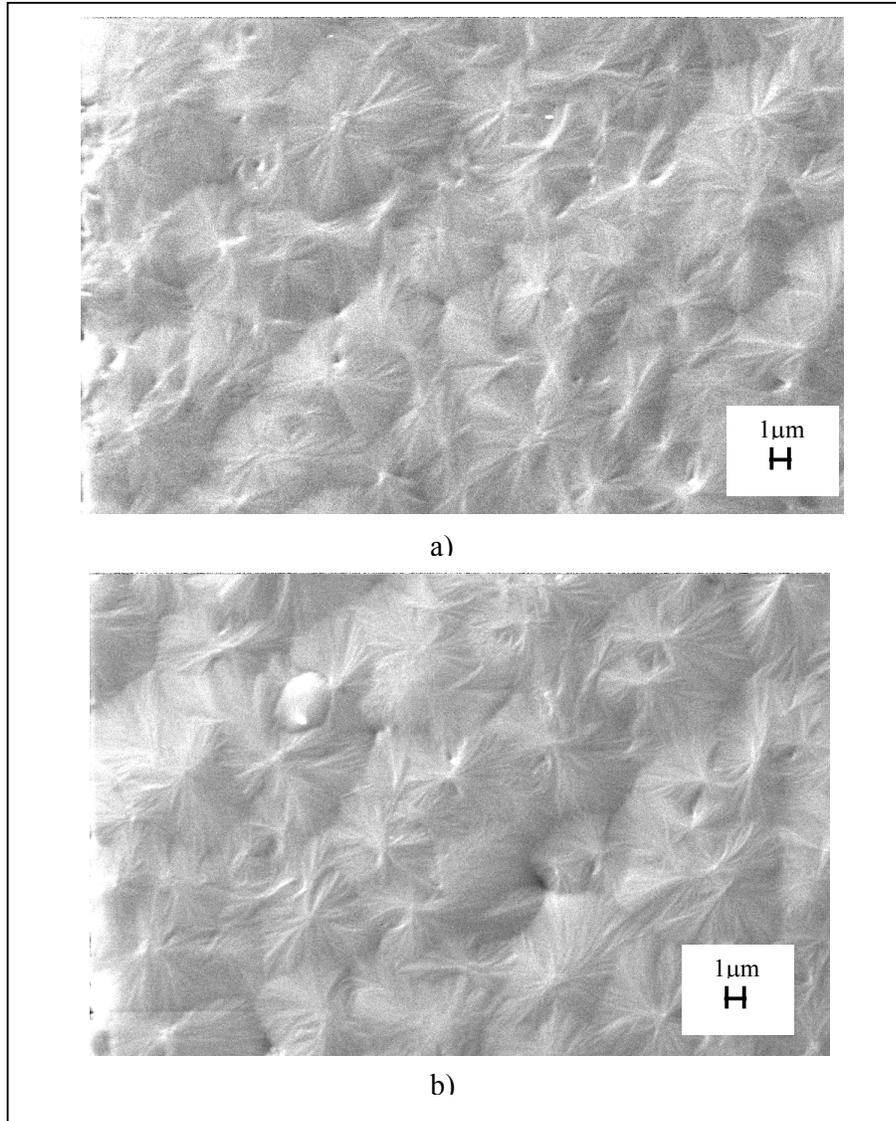


Figura 5.5 Dos imágenes de MEB mostrando las esferulitas obtenidas en los especímenes enfriados a 25°C/min (Muestras S25).

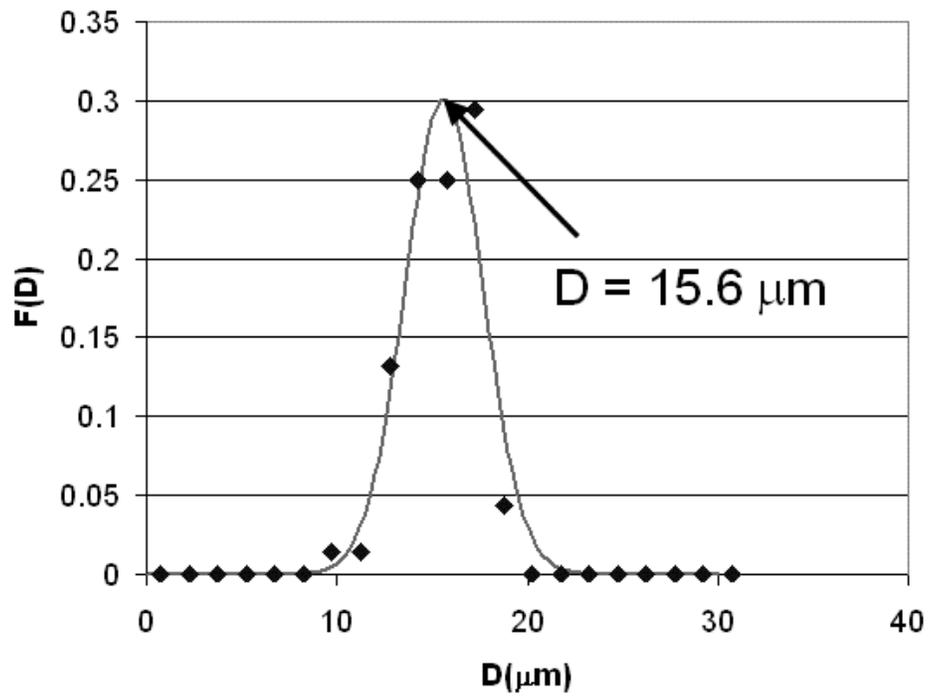


Figura. 5.6 - Distribución de tamaños de las esferulitas para la condición de enfriamiento de 25 °C/min.

La figura 5.7 muestra imágenes de las muestras del Nylon 6 enfriadas rápidamente por inmersión en nitrógeno líquido, en ellas no se detecta claramente la presencia de esferulitas, lo que puede interpretarse como que el enfriamiento fue lo suficientemente rápido que suprimió la cristalización, o bien que las esferulitas son muy pequeñas para ser detectadas mediante MEB.

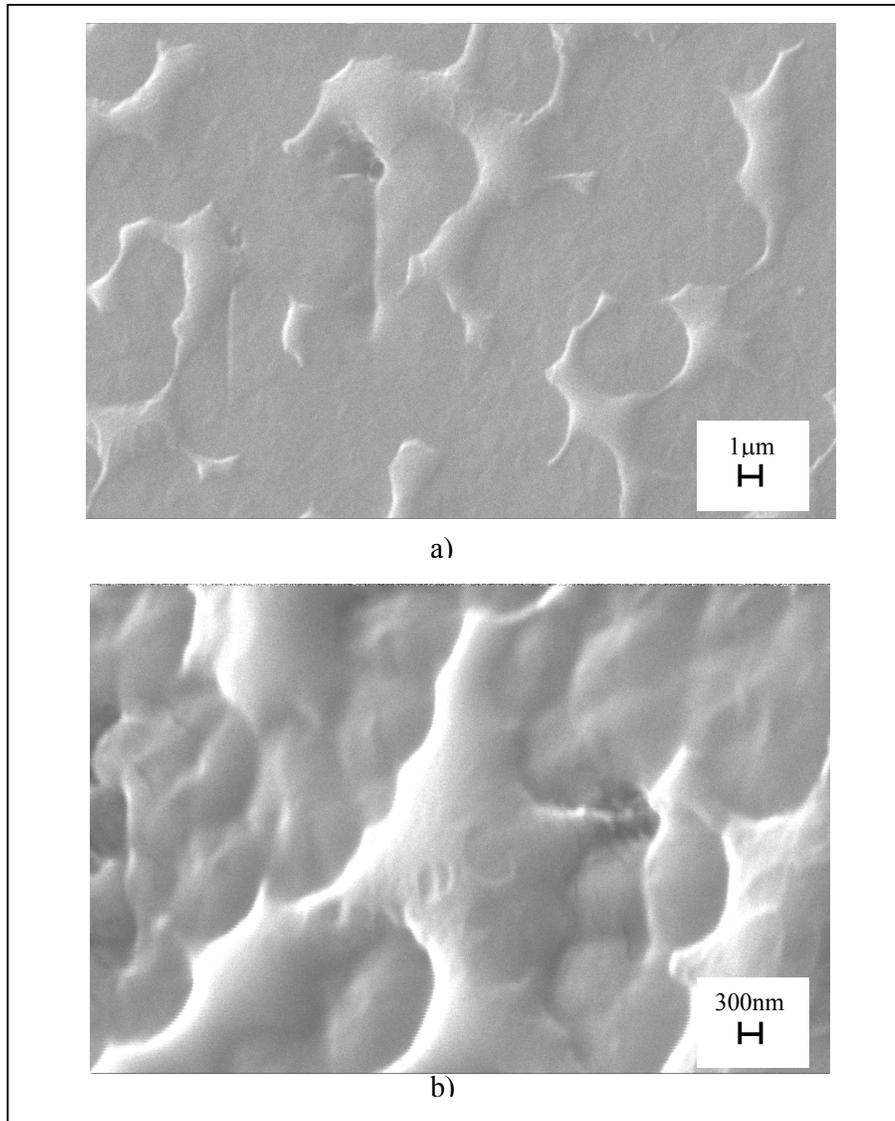


Figura 5.7.- Imágenes de MEB de superficies de especímenes enfriados en nitrógeno líquido desde el fundido, en baja (a) y alta (b) magnificación, (muestra SNL).

Los resultados anteriores demuestran que fue posible obtener diferentes tamaños esferulíticos mediante el control de la rapidez de enfriamiento; en concordancia con la teoría de la nucleación secundaria, se obtuvo un mayor tamaño para las muestras enfriadas más lentamente. Se logró suprimir, mediante el enfriamiento con nitrógeno líquido, la formación de esferulitas detectables.

### 5.3 Fractografía

Antes de proceder a la discusión de los resultados del análisis fractográfico, es pertinente recordar que todos los especímenes que se fracturaron después de acondicionarlos, fueron sumergidas en nitrógeno líquido antes de romperlos.

En la figura 5.8, se observa una superficie de fractura correspondiente a la condición de enfriamiento más lento ( $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), la cual se denominó *F1*, nótese la presencia de poros y/o burbujas que posiblemente actuaron como sitios de iniciación de distintos frentes de propagación de la fractura, el aspecto observado a esta baja magnificación se puede describir de manera general como mixto, ya que si bien la superficie es relativamente lisa o “frágil”, como se puede esperar por la inmersión en nitrógeno líquido previa a la fractura en flexión, existen también marcas o estrías que se pueden asociar a deformación plástica local, estas marcas son semejantes a las que se observan en algunos metales y que son descritas como marcas de río. Dichas marcas se observan más claramente en la figura 5.9, donde la orientación de las mismas parece estar influenciada por la presencia de las burbujas. A mayor magnificación, Fig. 5.10, es posible apreciar grietas secundarias que surgen de las burbujas. Es posible especular que en las grietas, al momento de la separación, existió el mecanismo llamado “crazing” característico de algunos polímeros, que implica que las cadenas poliméricas no se separan completamente de las superficies, esto explicaría en parte la morfología que se observa más detalladamente en la Fig. 5.11 donde las marcas de río se aprecian como cordilleras o estrías. Dentro de esta descripción cualitativa no podemos dejar de mencionar que al interior de las burbujas es posible visualizar las formaciones esferulíticas.

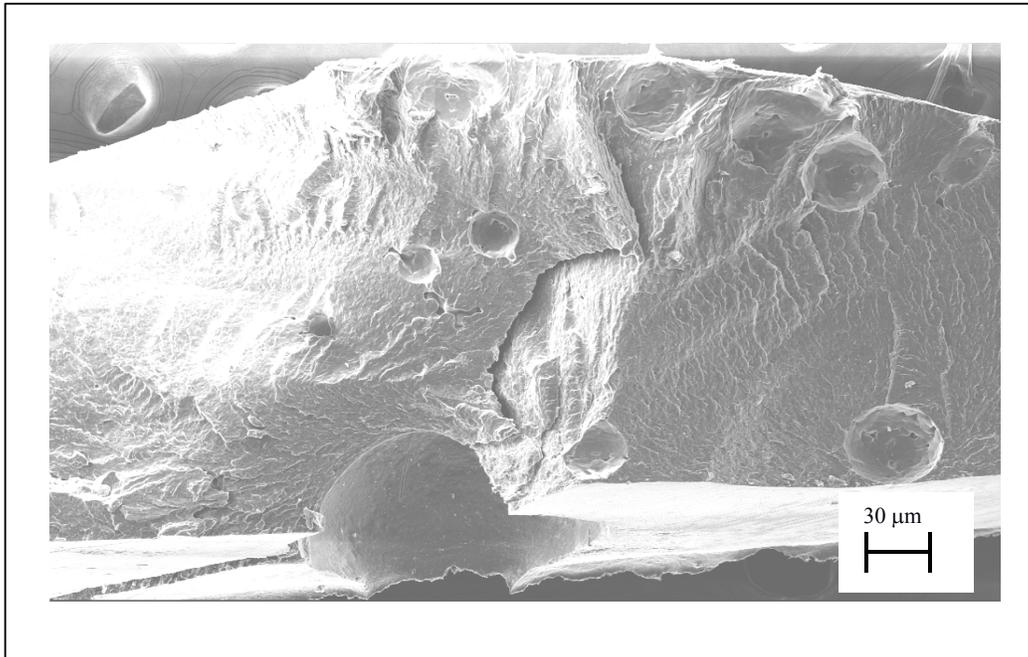


Figura 5.8 Imagen de MEB de una superficie de fractura correspondiente a la condición de enfriamiento de 1°C/min (muestra F1).

Las fig 5.12 y 5.13 muestran el aspecto de una superficie de fractura para la condición de enfriamiento intermedio de 25 °C/min. En general, para este enfriamiento son válidas las observaciones discutidas en el párrafo anterior para la muestras enfriada a 1 °C/min. la fractura puede en general nuevamente considerarse como mixta, con un carácter frágil acompañado de deformación plástica local que se manifiesta por las estrías o marcas de río, que en este caso se aprecian más finas que para el enfriamiento a 1°C/min, lo cual puede explicarse por el menor tamaño de las esferulitas y posiblemente por la mayor finura de sus laminillas. Nuevamente pueden apreciarse esferulitas dentro de las burbujas. Finalmente, en las figuras 5.14 y 5.15 se muestran las superficies de fractura correspondientes a las muestras que fueron enfriadas súbitamente en nitrógeno líquido desde el fundido, lo cual suprimió la formación de esferulitas, como ya se demostró. El aspecto es similar al de las anteriores muestras, salvo por una menor rugosidad aparente que puede asociarse a la ausencia de esferulita; en altas magnificaciones (fig. 5.15) las formaciones observadas son en esencia similares a las correspondientes a las muestras enfriadas más lentamente y nuevamente se aprecia la presencia de grietas secundarias.

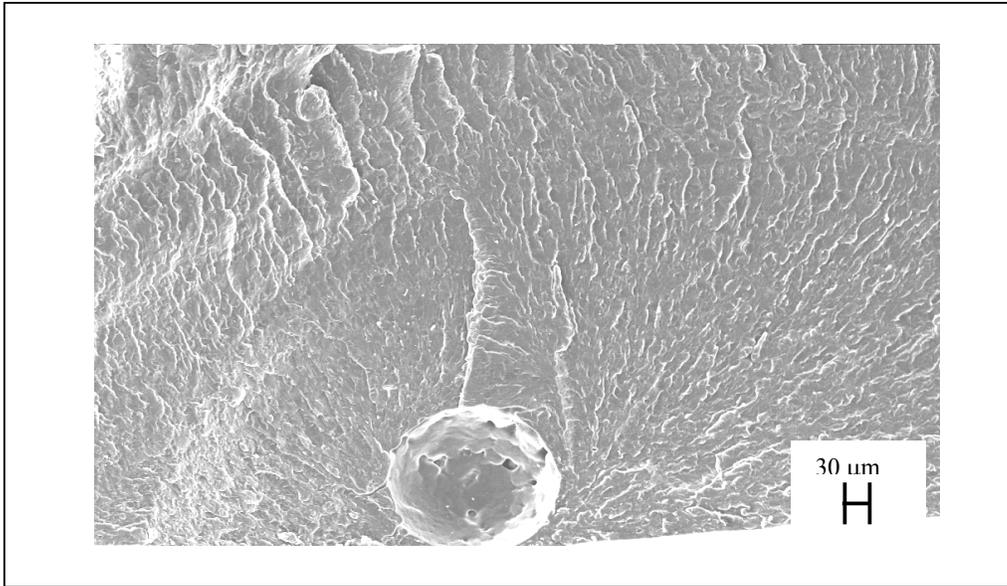


Figura 5.9 Observación de la propagación de las marcas de río de la muestra F1

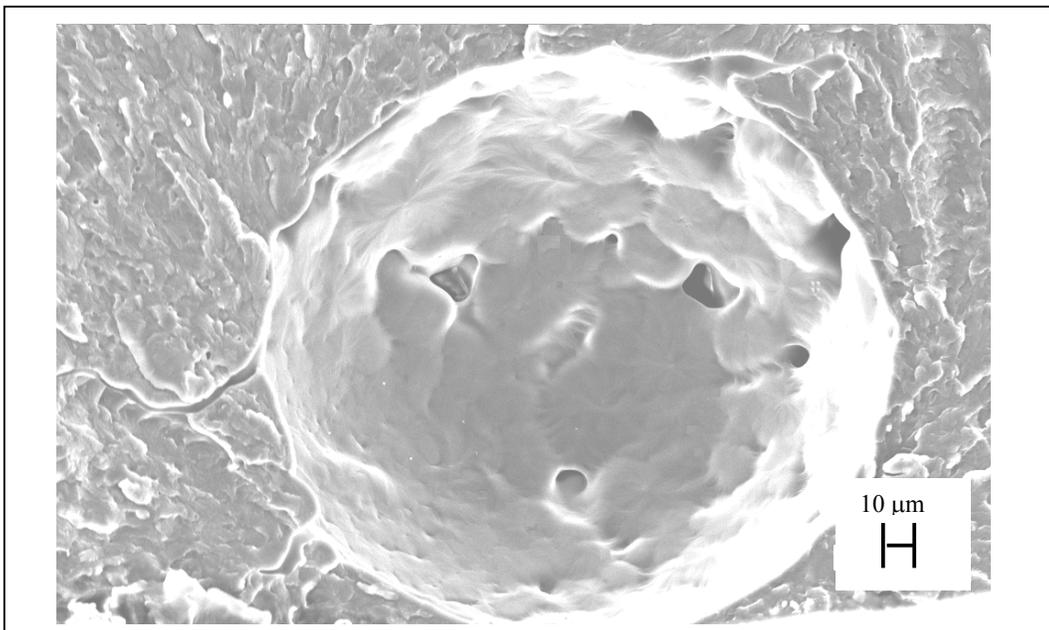


Figura 5.10 Esferulitas en la cavidad de inicio de fractura de la muestra F1

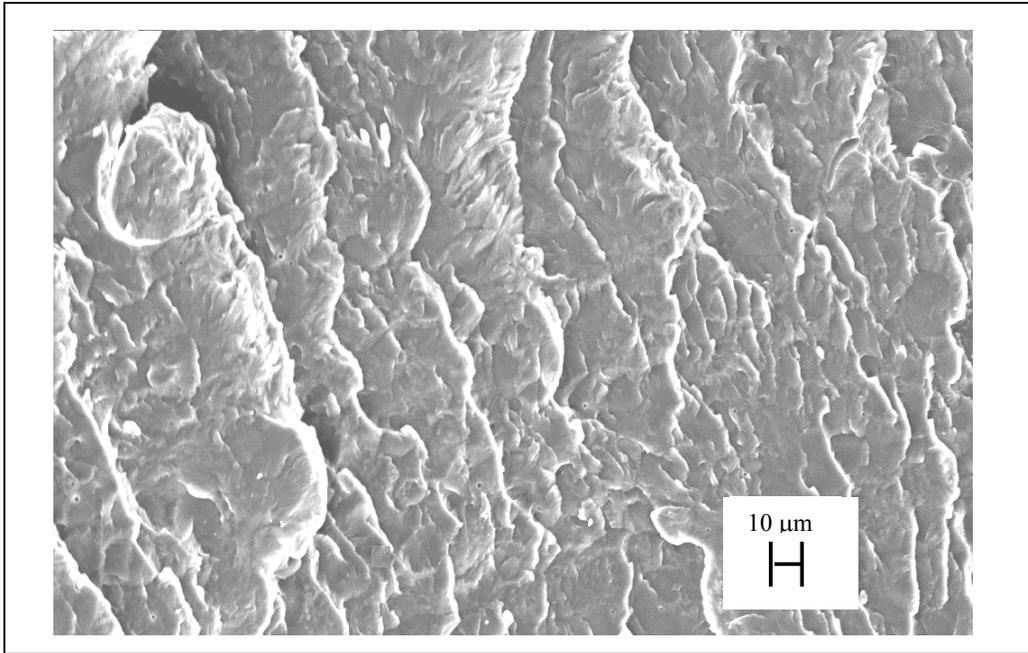


Figura 5.11 Marcas de ríos en forma de “montañas” de la muestra F1

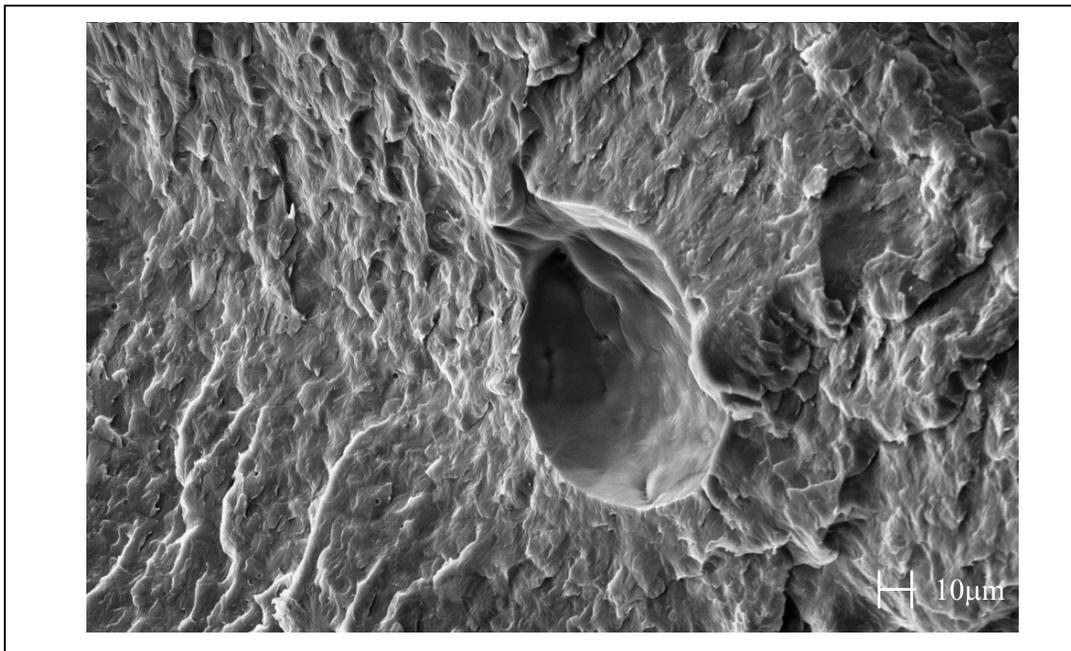


Figura 5.12 Imagen de MEB de una superficie de fractura correspondiente a la condición de enfriamiento de 25°C/min, (muestras F25).

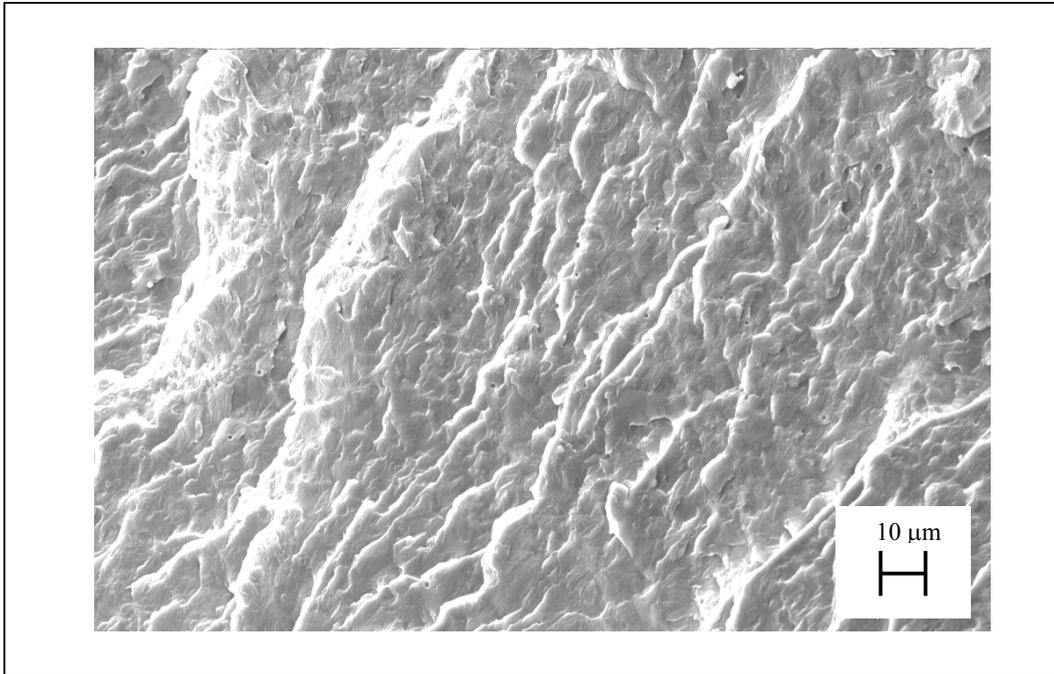


Figura 5.13.- Marcas de río de la muestra F25

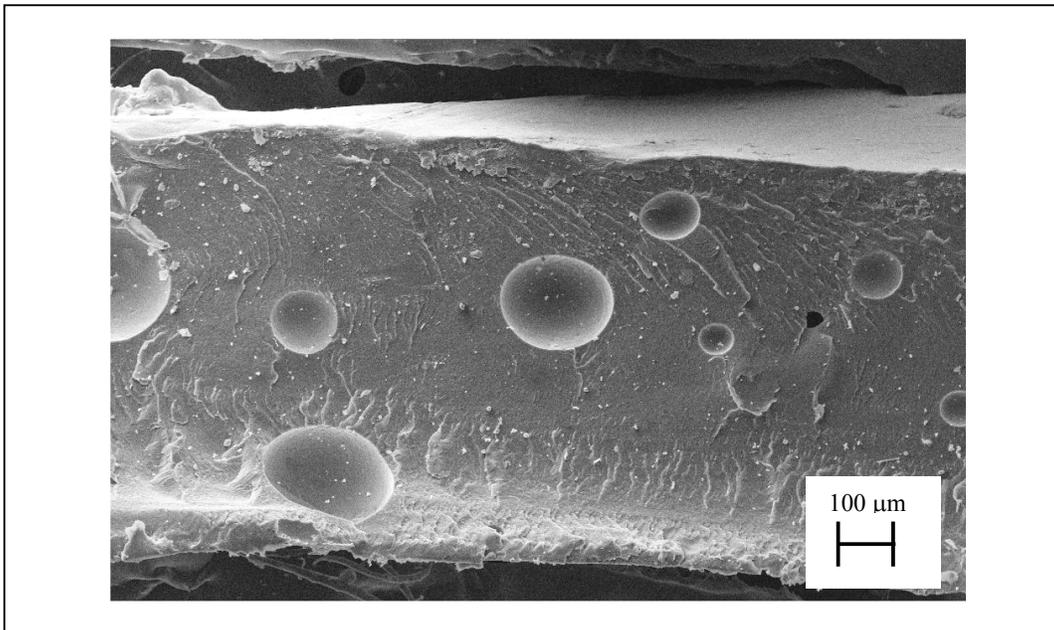


Figura 5.14.- Superficie de fractura enfriada en nitrógeno líquido (muestra FNL).

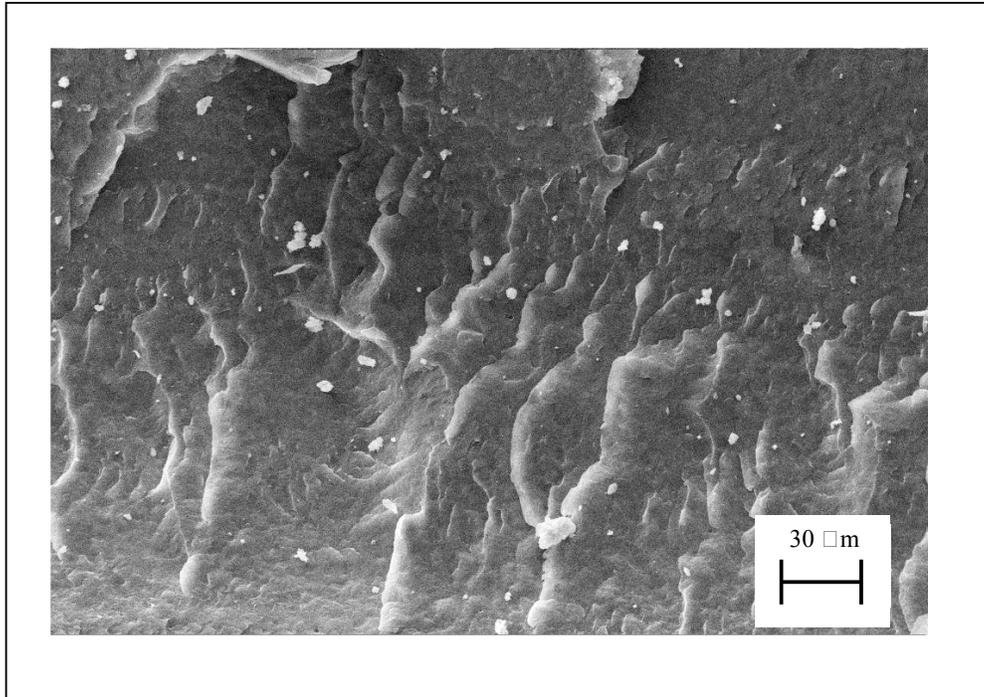


Figura 5.15.- Marcas de río de la superficie de la muestra FNL

#### **5.4 Fractometría autoafín.**

La topografía de las superficies, revelada mediante MFA, se muestra en las figuras 5.16 , 5.17 y 5.18, para las condiciones de enfriamiento de 1 °C/min, 25°C/min y nitrógeno líquido, respectivamente. Como puede apreciarse, dichas imágenes están libres de defectos como el ruido instrumental, “polvo” u otras irregularidades que podrían dificultar el análisis cuantitativo y el estudio del carácter autoafín, ya que la presencia de tales defectos podría dar lugar a valores erróneos del exponente de rugosidad. De manera cualitativa, parece que las superficies tienden a ser más lisas para las mayores rapidezces de enfriamiento, sin embargo, estas observaciones cualitativas deben complementarse con la discusión del carácter autoafín que se ofrece a continuación.

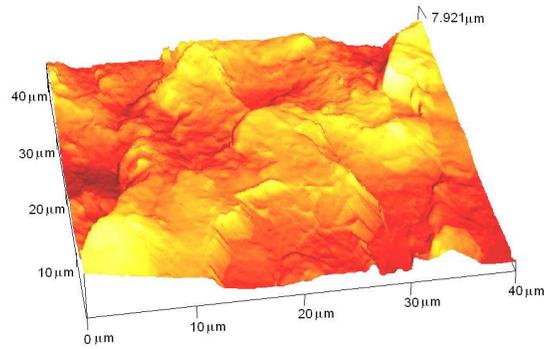


Figura 5.16.- Topografía en una superficie de fractura para la condición de enfriamiento de de 1°C/min.

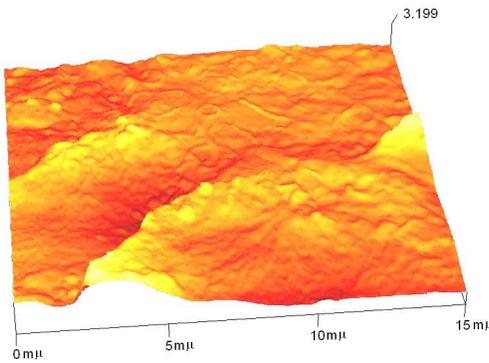


Figura 5.17.- Topografía en una superficie de fractura para la condición de enfriamiento de de 25°C/min.

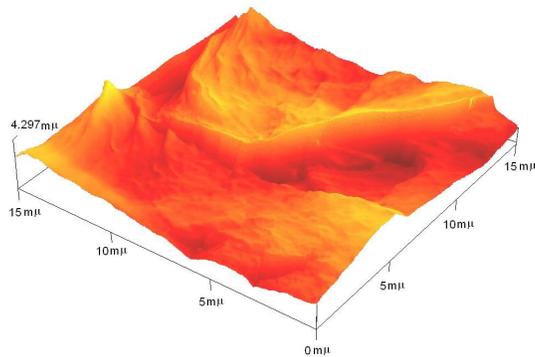


Figura 5.18.- Topografía en una superficie de fractura para la condición de enfriamiento súbito en nitrógeno líquido.

Las figuras 5.19 a 5.21 presentan las curvas de autoafinidad correspondientes a 250 perfiles para cada caso, también se incluye el gráfico promedio para las diferentes condiciones de enfriamiento; puede observarse que todos los perfiles se ajustan a la ley de potencia que indica de manera inequívoca el carácter autoafín de las superficies de fractura. Otra importante característica es la escasa dispersión estadística de los valores del exponente de rugosidad, Fig. 5.22, para el análisis de 2750 perfiles correspondientes a una muestra enfriada a 1 °C/min, con desviación estándar de 0.02, este valor es considerablemente más bajo que otros que se han reportado para el análisis de perfiles sintéticos o superficies naturales, lo cual permite que subsecuentemente se empleen menores cantidades de perfiles o tamaños de muestra. En las figuras 5.23 y 5.24 se presentan las distribuciones del exponente de rugosidad para 250 perfiles correspondientes a las muestras enfriadas a 25 °C/min y las enfriadas en N<sub>2</sub>, respectivamente. Nótese que los valores del exponente de rugosidad y sus desviaciones estándar son muy similares a los obtenidos para los 2750 perfiles correspondientes a la muestra enfriada a 1 °C/min. Todas las superficies de fractura mostraron un exponente de rugosidad entre 0.84 y 0.87 con desviación estándar entre perfiles de la misma condición de 0.02, el análisis estadístico permite asegurar con alto grado de confiabilidad que este valor caracteriza la naturaleza autoafín de la topografía de las superficies de fractura cuando esta poliamida se fractura en flexión.

En las figuras 5.19-5.21 se observa con claridad que el carácter autoafín se mantiene en todo el intervalo de escalas analizado, no se detecta la longitud de correlación. Los valores de  $\zeta$  encontrados son claramente independientes de las condiciones de enfriamiento, por lo que puede decirse que la presencia o ausencia de esferulitas no tiene un efecto significativo sobre el exponente de rugosidad de las superficies resultantes. Estos resultados permiten aportar mayor evidencia para decir que las superficies de fractura de los polímeros son autoafines sin importar el carácter amorfo o el grado de cristalinidad.

Más aún, este carácter invariante del escalamiento respecto de la microestructura coincide con las observaciones reportadas para una diversidad de materiales fracturados en condiciones cinéticas similares, sin embargo el valor del exponente de rugosidad es sin duda considerablemente superior al llamado valor universal de 0.78-0.80. Una

posible causa de esta diferencia puede estar asociada a los mecanismos particulares de fractura en los polímeros, que en general no se presentan para materiales metálicos o cerámicos a temperaturas comunes. Recordemos que en los polímeros la energía puede disiparse por diferentes procesos como el flujo por corte, desgarre (crazing) y propagación de grietas, todo lo cual implica la deformación viscoelástica de las cadenas poliméricas, fibrilación y finalmente la creación de nuevas superficies. Es posible, por lo tanto, que la combinación de estos efectos resulte en desviaciones del comportamiento observado en metales y cerámicos. Considerando además que otros autores han reportado valores también significativamente diferentes que el valor universal en otros polímeros en condiciones cinéticas similares, esto sugiere que en efecto, dicho valor no es universal; puede especularse que aunque existen diferencias significativas, existe de cualquier manera una tendencia en los polímeros hacia el valor de 0.78-0.80, lo cual sugiere que dicho valor puede considerarse un valor atractor hacia el que tiende dicho parámetro. Los mecanismos particulares de fractura en los polímeros, parecen desviar el valor hacia magnitudes significativamente superiores o inferiores.

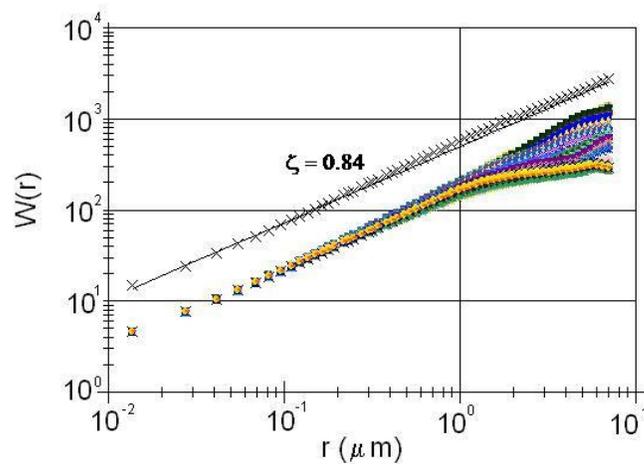


Figura 5.19.- Curvas de autoafinidad para 250 perfiles de las superficies de fractura correspondientes a la condición de enfriamiento de 1 °C/min. Se muestra también la curva promedio y el exponente de Hurst con valor de 0.84.

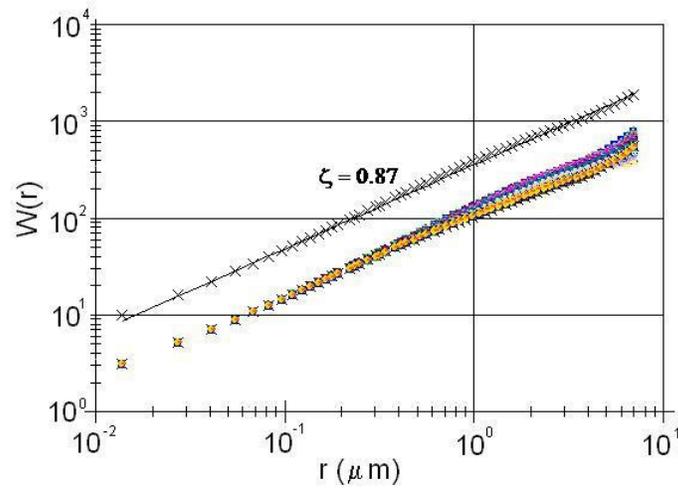


Figura 5.20.- Curvas de autoafinidad para 250 perfiles de las superficies de fractura correspondientes a la condición de enfriamiento de 25 °C/min. Se muestra también la curva promedio y el exponente de Hurst con valor de 0.87.

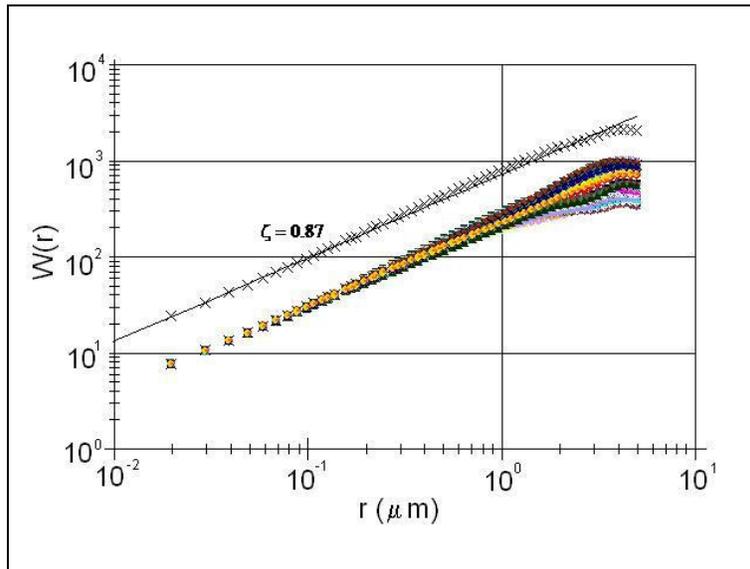


Figura 5.21.- Curvas de autoafinidad para 250 perfiles de las superficies de fractura correspondientes a la condición de enfriamiento rápido en nitrógeno líquido. Se muestra también la curva promedio y el exponente de Hurst con valor de 0.87.

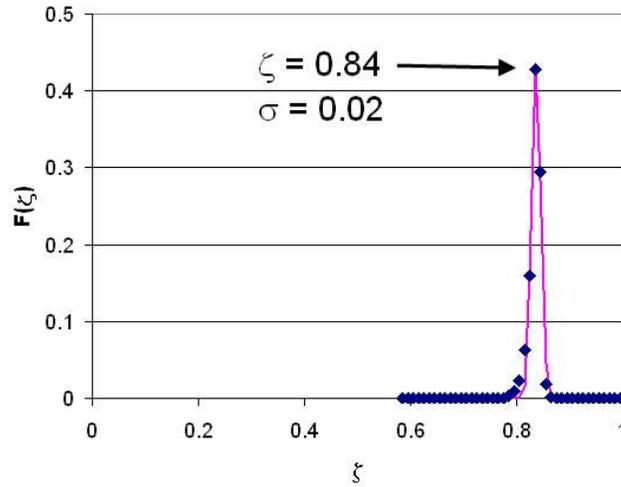


Figura 5.22.- Distribución de valores de exponente de rugosidad para el enfriamientos a 1°C/min, nótese la estrecha dispersión de 0.02 como desviación.

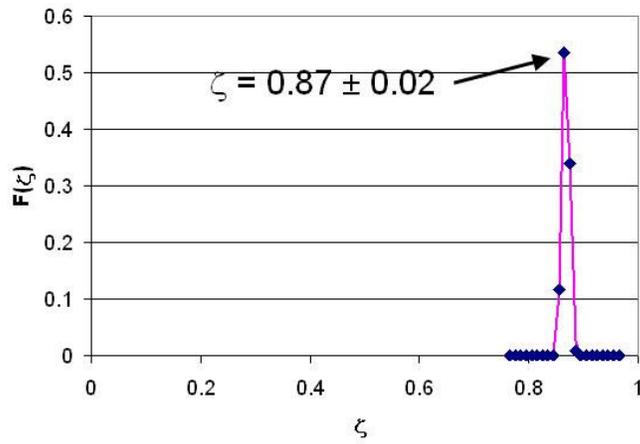


Figura 5.23.- Distribución de valores de exponente de rugosidad para el enfriamientos a 25°C/min, nótese la estrecha dispersión de 0.02 como desviación.

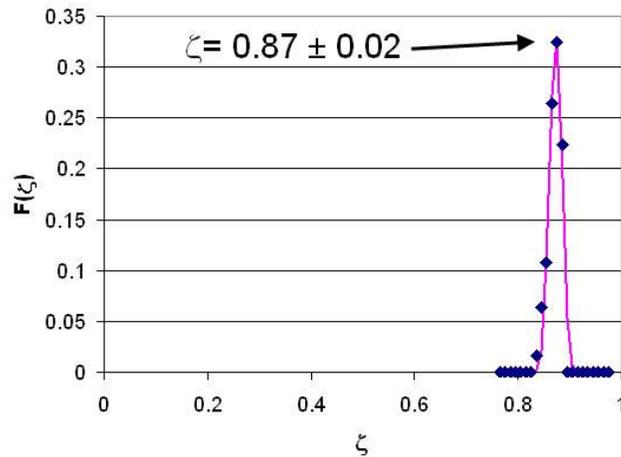


Figura 5.24.- Distribución de valores de exponente de rugosidad para el enfriamientos en nitrógeno líquido.

Aunque se ha reportado que el exponente de rugosidad muestra un valor alrededor del propuesto como universal de 0.78 a 0.8, en materiales de distinta composición y morfología microestructural tales como vidrios, aleaciones metálicas y, más recientemente, polímeros, los resultados combinados de nuestros experimentos y los reportados por Guerrero et al. [21] para polipropileno y poliestireno muestran desviaciones considerables respecto del valor universal y son diferentes entre sí. Las principales diferencias entre las muestras de los polímeros analizados en estos trabajos, además de la composición química, son el tipo de preparación de la muestra, morfología y sección transversal (Tabla 2). Como puede apreciarse, es difícil concluir acerca de las causas de las diferencias en el exponente de rugosidad, se necesitan más experimentos para dilucidar esta cuestión.

¶Tabla 5.3. ¶Diferencias en exponentes de rugosidad, preparación de muestras y morfología entre los experimentos reportados en este trabajo y los publicados en varios trabajos [15].

<b>Polímero</b>	<b>Preparación de muestras.</b>	<b>Morfología</b>	<b>Geometría de sección transversal</b>	<b><math>\zeta \pm \sigma</math></b>
PS	Extrusión, enfriamiento rápido	Amorfo	Circular, 1 mm diámetro	$0.77 \pm 0.09$
i-PP	Extrusión, enfriamiento rápido	Semi cristalino	Circular, 1 mm diámetro	$0.71 \pm 0.07$
Poliamida 6	Prensado en caliente, enfriada a 1 °C/min	Semi cristalino	Rectangular 5 X 1 mm	$0.84 \pm 0.02$
Poliamida 6	Prensado en caliente, enfriada a 25 °C/min	Semi cristalino	Rectangular 5 X 1 mm	$0.87 \pm 0.02$
Poliamida 6	Prensado en caliente, enfriada, enfriada en N2 líquido	Semi cristalino	Rectangular 5 X 1 mm	$0.87 \pm 0.02$

## **CAPITULO 6**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

#### **6.1 Conclusiones**

Se prepararon y fracturaron especímenes de poliamida 6, en condición de 100% amorfos así como parcialmente cristalinos, en este último caso el tamaño esferulítico depende de la rapidez de enfriamiento, con valores promedio de 15.6  $\mu\text{m}$  y 20.9  $\mu\text{m}$  para las rapidezces de enfriamiento de 25°C/min y 1°C/min, respectivamente. El análisis de los resultados obtenidos permite establecer las siguientes conclusiones:

-El análisis fractográfico mediante MEB no mostró diferencias significativas entre las muestras con diferente tratamiento térmico; a bajas magnificaciones se observó un aspecto en general frágil mientras que en alta magnificación se aprecia deformación plástica localizada.

-Para las tres condiciones analizadas, las superficies de fractura del nylon generadas por flexión en tres puntos son claramente autoafines en el intervalo de escalas de nanómetros hasta cerca de 100  $\mu\text{m}$ , sin importar el carácter amorfo o el grado de cristalinidad.

- Las superficies de fractura analizadas presentan exponentes de rugosidad con valores entre 0.84 y 0.87, que son significativamente mayores que el valor llamado universal de 0.78 reportado para metales y cerámicos fracturados en condiciones cinéticas similares y no parecen depender del tratamiento térmico ni del grado de cristalinidad.

-Estos valores también son significativamente diferentes a los reportados para superficies de fractura de poliestireno (0.71) y polipropileno isotáctico (0.71).

-Estas diferencias pueden estar asociadas a los mecanismos particulares de fractura en polímeros. Adicionalmente, la composición química, preparación de las muestras y las diferentes secciones transversales de área pueden explicar las diferencias respecto a los valores reportados en otros trabajos.

- Los resultados mostrados en este trabajo, al conjuntarlos y compararlos con resultados publicados en la literatura, sugieren que los valores del exponente de autoafinidad de las superficies de fractura de polímeros son mucho más variables que los observados en metales y cerámicos, aunque tienden a centrarse alrededor del valor considerado *universal*.

-El carácter no lineal de los fenómenos disipativos que acompañan a los particulares mecanismos de fractura en polímeros, aunado al carácter fractal o autoafín de las superficies de fractura, permiten proponer que es posible describir la fractura de los polímeros como un fenómeno con características caóticas que resulta en superficies de fractura con exponentes de rugosidad que pueden considerarse como *atractores*, más que valores universales, que pueden estar sujetos a desviaciones significativas.

-No fué posible detectar la longitud de correlación para el intervalo de escalas analizado.

## **6.2 Recomendaciones**

-Es recomendable realizar un estudio comparativo en este material, fracturando rápidamente, así como lentamente, con el objeto de explorar los efectos cinéticos y la posible existencia del régimen autoafín con exponente de 0.5 que se ha reportado en algunos materiales.

- Es deseable extender el intervalo de escalas de análisis hacia valores mayores empleando otras técnicas topométricas, tales como perfilometría o digitalizador tridimensional. Esto permitiría determinar eventualmente la longitud de correlación.

## Referencias bibliográficas

1. Science, vol 281, p. 943.
2. M. Marder and J. Fineberg, *Physics Today*, September 1996, p.24.
3. M. E. Eberhart, *Scientific American*, October 1999, p. 44-51
4. Mandelbrot BB, Passoja DE, Paullay A. J. *Nature* 1984;308:721-722.
5. Feder, J. “Fractals”; Department of physics, University of Oslo; Plenum Press; New York and London; Oslo, Norway; p.p. 11-15, 170-171, 232-234.
6. Mandelbrot, B.B.; “The fractal Geometry of Nature”, W.H. Freeman and Company; New York, USA; 1982; p.p. 48-52.
7. González V., Chacon O., Hinojosa M. and Guerrero C. *Fractals* 2002;10(3):373
8. Schmittbuhl J, Vilotte JP and Roux S. *Phys. Rev. E*. 1995;51:131
9. Øystein Haaving Bakke J, Hansen A (2007) Accuracy of roughness exponent measurement methods *Phys. Rev. E* 76: 031136.
10. Bouchaud E, Lapasset G, Planés J (1990) Fractal dimension of a fractured surfaces: a universal value?. *Europhysics Letters* 13(1):73-79.
11. Balankin A. *Eng. Fracture Mech.* 1997;57(2/3):135-203
12. Bouchaud E, *J. Phys.: Condens. Matter* 1997;9:4319-4344
13. Hinojosa M, Bouchaud E, Nghiem B. In: Beltz GE, Blumberg RL, Kim KS, Marder MP, editors. Fracture and ductile vs. brittle behavior – theory, modeling and experiment. *Mat. Res. Soc. Proc.*, Vol. 539. Pennsylvania: Materials Research Society; 1999. pp. 203–208
14. Reyes E, Guerrero C, González V, Hinojosa M in Robertson I.M., Lassila D.H., Devincere B., Phillips R., editors. Multiscale Phenomena in Materials- Experiments and Modeling, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 578, Pennsylvania: Materials Research Society, 2000, pp 357-361.
15. Garza F, Hinojosa M and Chavez L. Self –affine Properties on Fracture Surfaces of Ionic Exchanged Glass, Emergent Nature, *Proceedings of the International Conference Fractal 2002*, World Scientific 2002, p. 23.
16. Hinojosa M, and Chavez L, *The Glass Researcher* 2000;9:23
17. Hinojosa M and Aldaco J. *J. Mat. Res.* 2002;17:2002
18. Hinojosa M, Aldaco J, Ortiz U And González V. *Alum. Trans.* 2000;3:53
19. Hinojosa M, Aldaco J, Ortiz U and González JA. “Microstructure and Fracture Surface Correlation Length”, *Euromat 2000*, pp. 1469-1474

20. Daguier P, Henaux S, Bouchaud E and Creuzet RF, *Phys. Rev. E.* 1996;53:5637-5642
21. Guerrero C, Reyes E, and González V. *Polymer* 2002;43:6683-6693
22. Bouchaud J-P, Bouchaud E. *Phys. Rev. Lett.* 1993;71:2240
23. Reyes Melo, Edgar I.; “Autoafinidad de superficies de fractura en materiales plástico”; Tesis M.C. FIME U.A.N.L.
24. Aldaco J., Hinojosa M. “Long Distance fracture on a dendritic Aluminum Alloy”, Vol. 578 “Multiscale Phenomena in Materials”. completar
25. Aldaco J., “Autoafinidad de Superficies de Fractura en una Aleación Al-Si”, Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales; FIME; UANL, Febrero 2000 p.p. 62-65.
26. Guerrero D.Xavier, “Autoafinidad de la propagación de las grietas en papel de Aluminio“, Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales; FIME; UANL, Febrero 2000 p.p. 62-65
27. Bouchaud E (2003) The Morphology of Fracture Surfaces: A Tool for Understanding Crack Propagation in Complex Materials. *Surface Review and Letters* 10(5):797-814
28. Guerra-Amaro C, Hinojosa M, Reyes-Melo E, González-González V (2007), Self-affine quasi-static fracture of soda-lime glass *Materials Science Forum* 560: 41
29. Hinojosa M, Aldaco J, Rodríguez R, Ortiz U (2005) Roughness exponents, microstructure, correlation length, and the possible origin of self affine fracture. *Mater. Res, Soc. Symp. Proc.*, Vol.882E, pp. EE3.1.1-EE3.1.6.
30. Hinojosa M, González V, Sánchez J, Ortiz U (2004) Scaling properties of the fracture surfaces of a crystalline polymer. *Polymer* 45:4829-4836.
31. Niño J, Hinojosa M, González V (2006) Microstructure and self-affine fracture surface parameters in steel. *Materials Science Forum* 509:43-48.
32. Aldaco J, tesis doctoral, UANL, en preparación, 2008.
33. T. Engoy, K.J. Maloy, A. Hansen, and S. Roux, *Phys. Rev. Lett.* 73, 834 (1994)
34. Daguier P, Nghiem B, Bouchaud E and Creuzet F 1997 *Phys. Rev. Lett.* 78 1062
35. Hinojosa M., Reyes Melo, Guerra Claudia, Gonzalez V, Ortiz U. Scaling properties of slow fracture in glass: from deterministic to irregular topography, *Int. J Fract*, DOI 10.1007/s10704-008-9251-1.(2008).

36. Wu Li X, Tian J, Kang Y, and Wang Z. *Scripta Metallurgica et Materialia* 1995;33(5):803-809
37. Pande CS, Richards LR, Lovat N, Dempey BD, Schwoeble AJ. *Acta Metall.* 1987;35(7):1633-637.
38. Alexander S. Balankin and F.J. Sandoval “Self-affine properties of fracture surfaces”, *Revista Mexicana de Física* 43; No. 4; p.p.545-591.
39. E. Bouchbinder, I. Procaccia, S. Santucci and L. Vanel, Fracture surfaces as Multiscaling Graphs, *Physical Review Letters*, 96, 055509 (2006)
40. F. Family, T. Vicsek (editors), *Dynamics of Fractals Surfaces*, World Scientific,1991.
41. West JW, Mecholsky JJ Jr., Hench LL (1999) The application of fractal and quantum geometry to brittle fracture. *Journal of Non-Crystalline Solids* 260:99-108.
42. Bouchaud JP, Bouchaud E, Lapasset G, Planés J (1993) Models of fractal cracks. *Phys. Rev. Lett.* 71(14):2240-2243.
43. M. Alava, P. Nukala, S. Zapperi, *Statistical Models of Fracture*, en prensa, *Advances in Physics*, 2007.
44. Cherepanov, Balankin, Ivanova, *Fractal Fracture Mechanics- A review*, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 51, No. 6, pp. 997-1033, 1995.
45. Balankin, The Concept of Multifractal Elasticity, *Phys. Lett. A* 210, p. 51-59, 1996.
46. Milman, Stelmashenko, Blumenfeld, *Fracture Surfaces: A Critical Review of Fractal Studies and a Novel Morphological Analysis of Scanning Tunneling Microscopy Measurements*, *Progress in Materials Science* Vol. 38, pp 425-474, 1994
47. Davy Dalmas, Anne Lelarge and Damien Vandembroucq, Depinning transition and scaling of fracture surfaces: the crucial role of disorder, preprint arXiv:0712.4197 [cond-mat. Other] 27 Dec 2007
48. J. M. Boffa, C. Allain, and J.-P. Hulin, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2, 281 (1998).
49. S. M. Wiederhorn, J. M. Lopez-Cepero, J. Wallace, J.-P. Guin, and T. Fett, *J. Non-Cryst. Sol.* 353, 1582 (2007).
50. J. F. Boudet, S. Ciliberto and V. Steinberg, *Dynamics of Crack Propagation in Brittle Materials*, *J. Phys. II France* 6 (1996) 1493-1516.

51. Hinojosa M. Morales E.I., Mohamed N, *Materials Science Forum* 560 pp. 91-96, 2007
52. Lapique F, Meakin P, Feder J, Jøssang T, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, 973–983 (2002)
53. Wei-Xing Zhou, Bin Li, Tao Liu, Gui-Ping Cao, Ling Zhao, and Wei-Kang Yuan, *PHYSICAL REVIEW E* **73**, 011801 \_2006\_
54. Ertas D., and Kardar M. *Physics Review Letters*, p.p.69, 929 en 1992.
55. Ertas D., and Kardar M. *Physics Review E*. p.p.48, 1227 en 1993.
56. Ertas D., and Kardar M. *Physics Review Letters*, p.p.73, 1703 en 1994
57. Lauritzen, J. I.; Joffman, J. D. *J. Appl. Phys.* 1973;44:4340.
58. Fatou JG. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Supplement Volume on Crystallization Kinetic*, 2nd ed. *J. Wiley and Sons Inc.:* New York, 1989, p213
59. Phillips P.J. *Rep. Prog. Phys.* 1990;53:549
60. Di Lorenzo ML, and Silvestre C. *Prog. Polym. Sci.* 1999;24:917
61. Brandrup J and Immergut EH. *Polymer Handbook* Ed. John Willey and Sons. USA (1989), p. V/113
62. Dieter, George E.; “*Mechanical Metallurgy*”; SI Metric Edition, Mc Graw Hill, pp. 246-249.
63. C. E. Inglis, *Stresses in a Plate Due to the Presence of Cracks and Sharp Corners*, *Transactions -Institute of Naval Architects*, Vol. 60, London 1913.
64. A.A. Griffith, *The Phenomena of Rupture and Flow in Solids*, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, Vol. 221, 1920.
65. T.L. Anderson, *Fracture Mechanics*, Taylor and Francis, 2005
66. R. C. Bradt, R. Tressler (editores), *Fractography of glass*, Plenum Press, 1994.
67. Hull D, *Fractography*, Cambridge University Press, 1999, pp. 242-243
68. S. H. Petrie, “*Crazing and Fracture*”, in *Engineered Materials Handbook*, Vol.2 “*Engineering Plastics*”, pp. 734-740, ASM International, Metals Park, OH, 1987.
69. So PK, “*Fractography*”, en *Engineered Materials Handbook*, Vol.2 “*Engineering Plastics*”, pp. 805-810, ASM International, Metals Park, OH, 1987.
70. Roher. H; “*Scanning tunneling microscopy: a surface science tool and beyond*” *Surface Science* 299/300.1994-Elsevier Science B.V.
71. Binning G, Quate C.F. and Gerber, “*Atomic Force Microscope*”. *Physical Review Letters*, Vol. 56 Number 9, 930-933, March 1986

72. Sarid D.; "Scanning Force Microscopy", Oxford University Press, Inc.1994.
73. J.J. Mecholsky, D.E. Passoja, K.S. Feiberg-Ringel, J. Am. Ceram. Soc. 72,60(1989).
74. K.L. Maloy, A. Hansen E.L. Hinrichsen y S. Roux, Phys. Rev. Lett. 68,213(1991).
75. P. McAnulty, L.V. Meisel and P.J. Cote, Phys. Rev. A46, 3523(1992).
76. Ponson, L. Tesis doctoral, Ecole Polytechnique (2006).
77. G.M. Lin y K.L. Lai J. Mater, Sci. Lett 12, 470(1993).
78. Ma. Zhenyi, S.C. Langford, J.T. Dickinson, M.H. Engelhard and D.R. Baer, J. Mater Res. 6, 183(1991).
79. E. Charkaluk, M. Bigerelle, A. Iost, Fractals and Fracture, Engineering Fracture Mechanics 61(1998) 119-139.
80. Handbook "Engineering Plastics"; First Edition pp. 805-810.
81. Sperling, L.H. "Introduction to physical polymer science"; Wiley-Interscience, Thrid Edition p.p.103-109, 477-480
82. Woodward. Arthur E.; "Polymer Morphology", Hanser Gardner Publications, Munich, Vienna, NY. 1995 pp.102 103
83. Woodward. Arthur E.; "Atlas of Polymer Morphology"; Hanser Gardner Publications, Munich, Vienna, NY. 1995 pp 419, 432.
84. R.C. Robert, "Polymer Handbook", pp124-125(c5)
85. Grellmann W., "Deformation and Fracture Behaviour of Polymers", Springer, p.p3-11, 209-226
86. Kaiserberger, E. "DSC on polymer Materials", p.p. -7-15
87. González, Virgilio, "Notas del Curso de Polímeros", Doctorado en Ingeniería de Materiales", FIME, UANL, 2002.
88. Silvertsein, Robert. M., "Identification of Organic Compounds", John Wiley& Sens IC., Sixth Edition p.p. 71-76
89. Ortiz Laura, "Efecto de la cristalización dinámica en la rugosidad de PET", Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales; FIME; UANL, Noviembre 2002 p.p. 5-14
90. Babinec, P, Chaos, Solitons & Fractals, V. 22, 5, 1007-1011.2004
91. Gao, Ji, Jaeger, Materials Become Insensitive to Flaws at Nanoscale, PNAS, vol, 100, No. 10, 2003, 5597-5600

92. Vivek Tomar, M. Rauf Gungor, and Dimitrios Maroudas, *Physics Review Letters* 100, 036106 (2008), 25 JANUARY 2008

# **APENDICE A1**

## **APENDICE A2**



# Scaling properties of the fracture surfaces of a crystalline polymer

M. Hinojosa\*, V. González, J. Sánchez, U. Ortiz

*Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, A.P. 076 Suc. F, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza N.L., C.P. 66450, Mexico*

Received 14 November 2003; received in revised form 26 April 2004; accepted 26 April 2004

Available online 25 May 2004

## Abstract

The scaling properties of the fracture surfaces of polyamide 6 are explored in this work. Fracture surfaces were generated by three-point bending on samples with different thermal history and hence different spherulite size distribution. The topometric analysis was based on atomic force microscopy and the self-affine parameters were determined by the variable bandwidth method. Values of the roughness exponent are in the range of 0.84–0.87, which is significantly higher than the so-called universal value of 0.78–0.80 reported for a variety of materials broken in similar kinetic conditions.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Self-affinity; Fracture surfaces; Polyamide 6

## 1. Introduction

Despite the considerable effort that has been undertaken both by engineers and scientists of different disciplines, crack propagation and the fracture of materials continues to be catastrophic phenomena of scientific, technological and economical importance. The classical approach to elucidate the fracture process was based on the application of linear elastic fracture mechanics to the interpretation, often subjective, of the topographic details of fracture surfaces as observed mainly by Scanning Electron Microscopy (SEM). Though these studies provided invaluable information, the statistical and fractal character of the fracture surfaces was only recognized after the pioneering work of Mandelbrot [1]. The complex patterns developed during crack propagation could not be quantified before these developments, Mandelbrot was the first to characterize fracture surfaces of metals by quantifying their fractal dimension. Following this work, methods derived from fractal geometry have been applied to the study of the fractal or, more properly, the self-affine character of fracture surfaces on all types of materials [2–15].

State-of-the-art fractometric methods are based on the statistical and self-affine analysis of height profiles extracted from the fracture surfaces [16] as observed using different

techniques such as atomic force microscopy (AFM), SEM, optical microscopy and stylus profilometers, among others. The determination of the scaling properties is achieved using either the fractal dimension [1,4] or the Hurst or roughness exponent,  $\zeta$  [5–16]. It is now clearly established that fracture surfaces are anisotropic or self-affine fractals characterized by the roughness exponent, which quantifies the scaling of the typical height,  $h(r)$ , according to the power law expressed by Eq. (1):

$$h(r) = \langle [z(r_0 + r) - z(r_0)]^2 \rangle_{r_0}^{1/2} \cong r^\zeta \quad (1)$$

where  $z$  is the height and the brackets  $\langle \rangle$  indicate the average value. This scaling law implies that the analyzed geometry is invariant under the affine transformation represented in Eq. (2):

$$X \rightarrow \lambda_x X; Y \rightarrow \lambda_y Y; Z \rightarrow \lambda_z Z \text{ with } \lambda_x = \lambda_y; \lambda_z = \lambda_x^\zeta \quad (2)$$

From the statistical physics point of view, it has been suggested that the fracture of heterogeneous media has some universal properties similar to critical phase transitions [17], it has also been conjectured that the rapid fracture process is characterized by a universal roughness exponent, though this has been a controversial topic in recent years [3]. In many experiments devoted to explore the self-affine character of the fracture surfaces of a variety of materials, a characteristic value of  $\zeta$  at around 0.78–0.80 has been reported for metals, ceramics and polymers broken in

\* Corresponding author. Fax: +52-8332-0904.

E-mail address: [hinojosa@gama.fime.uanl.mx](mailto:hinojosa@gama.fime.uanl.mx) (M. Hinojosa).

Table 1  
Molecular weight and melting point of the polyamide used in this work

Molecular weight (g/mol) obtained by SEC	DSC			
$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_w/M_n$	$T_m$ (°C)
34,313	68,683	111,211	2.16	230

conditions of relatively rapid crack propagation, such as tension, bending and impact testing. It has also been found that some fracture surfaces resulting from propagation at low speeds such as that of fatigue testing below the fatigue threshold result in a lower value of the roughness exponent,  $\zeta \approx 0.5$ . This scenario, unfortunately, indicates that the fracture toughness and other macroscopic properties are not directly linked to the self-affine character of fracture surfaces, i.e. there is no relationship between the fractal dimension or the roughness exponent and the mechanical properties.

As a natural anisotropic fractal, a fracture surface is self-affine up to a limiting characteristic length scale, which is called the correlation length,  $\xi$ . If the analysis of the fracture surface is performed at length scales beyond the correlation length, the fracture surface can be described as a flat Euclidean object.

It has been suggested that the so-called line model [18] might be applied to the crack propagation phenomenon. In this model [19] the crack front is considered a continuous line, which is advancing through the microstructure of the material under the action of a driving force, the fracture surface is then the trace left behind by the line as it advances along its path. The kinetics of the process is then governed by a non-linear Langevin equation in which the configuration of the line is determined by three contributions: a uniform applied force, a term representing the force due to randomness and impurities and a contribution of the elastic forces between different parts of the line. The morphology of the line thus influences the resulting roughness of the fracture surface. According to this model, fracture surfaces are self-affine because the crack front morphology has a self-affine character, which arises by the interaction of the crack front with heterogeneities at different length scales. This model provides qualitative agreement with the kinetics of crack propagation in some brittle materials [13,14], but fails to predict the value of the roughness exponents observed experimentally. This model has also been applied to study the possible relationships between microstructural parameters and the correlation length. It has been reported that  $\xi$ , for polycrystalline Ni alloys coincides with the grain size [6], in Al alloys with dendritic sizes [10,11] and in semi-crystalline polypropylene with spherulitic size [12], indicating a possible relationship between  $\xi$  and the largest characteristic heterogeneities.

The present investigation was motivated by the following observations: Of the many materials that have been studied

under this approach, the majority are metals and ceramics, only a limited number of polymers have been analyzed with respect to the self-affine or fractal behavior of the fracture surfaces, recently Guerrero et al. [15] has reported values of  $\zeta = 0.77$  for polypropylene and  $\zeta = 0.71$  for polystyrene. Many questions arise about the possible effect of the differences and particularities in crack nucleation and propagation mechanisms in polymers, specially if one takes into account the viscoelastic effects and energy absorption by shear yielding and crazing. Another intriguing question is the possible role of the size of the spherulites and the quantity of amorphous material on the self-affine roughness exponents in partially crystalline polymers such as polyamides.

This work explores the self-affine character of the fractures surface of polyamide 6 with two different spherulitic sizes, with the aim of contributing to the study of crack propagation phenomenon in polymers. Polyamide 6 was considered a good candidate material given that, as it is the case for many polymers [20–23], it crystallizes according to the secondary nucleation theory; spheres constructed with lamellas growing from the nucleation centers constitute the crystalline superstructure of polyamide 6, and both spherulite radius and lamellar thickness decrease when the crystallization temperature is lowered. Crystallization takes place in the range of temperatures defined by the glass transition,  $T_g$ , and the equilibrium melting point,  $T_m^\circ$ , both primary nucleation and grow rates decrease while temperature approaches the range limits reaching a maximum somewhere between  $T_g$  and  $T_m^\circ$ . This behavior permits control of the final average spherulitic size by controlling the cooling rate.

## 2. Experimental

The polyamide (ultramid from BASF, USA), was used as received and characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and size exclusion chromatography (SEC).

FTIR spectra shows all the characteristic bands of secondary amides: N–H asymmetric stretching at 3350 and 3170  $\text{cm}^{-1}$ , C–H stretching in the 2840 to 3000  $\text{cm}^{-1}$  region, amide I band at 1650  $\text{cm}^{-1}$  and amide II band at 1750  $\text{cm}^{-1}$ . All this observations along with the agreement between the data-base and experimental spectra confirm that the sample is polyamide 6. The DSC and SEC results (Table 1), indicate the polymeric character of the sample.

Specimens were prepared by hot-pressing small discs 2 mm thick and 5 mm in diameter, the conditioning of the specimens was carried out by cooling from a temperature slightly above the equilibrium melting point ( $T_m = 260^\circ\text{C}$ ) [24] to room temperature at controlled rates of 1 and 25  $^\circ\text{C}/\text{min}$  in  $\text{N}_2$  atmosphere into the DSC, another specimen was quenched from the melt into liquid  $\text{N}_2$  in order to obtain a very fast cooling rate.

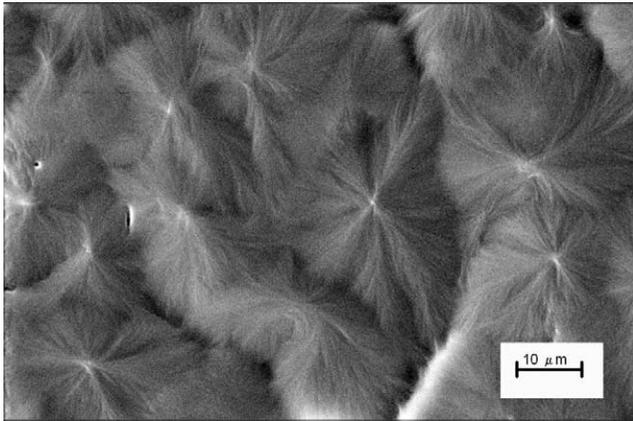


Fig. 1. SEM image of spherulites of polyamide 6 cooled at 1 °C/min.

The conditioned specimens were analyzed by SEM and optical microscopy, in the cases where spherulites were present their equivalent diameters were measured by image analysis techniques. After microscopy examination the specimens were quenched into liquid N<sub>2</sub> then fractured by three-point bending. The topography of the fracture surfaces was analyzed by AFM in the contact mode, scan sizes were in the range of 10–100 μm. The best lateral resolution, i.e. the minimum length scale, obtained in the 10 μm height profiles was of about 20 nm.

From each of the 512 × 512 pixels AFM images, 250 uniformly distributed height profiles were extracted, the profiles were used to perform the self analysis applying the variable bandwidth method using the standard deviation of the statistical distribution of the heights [25,26]. In this method the profile is divided into  $N(r)$  moving windows of variable size  $r$ , the standard deviation,  $\sigma$ , is calculated within each window and averaged over all the possible bands of size  $r$ . The self-affine function  $W(r)$  is constructed according to Eq. (3):

$$W(r) = (1/N(r)) \sum_{i=1}^{N(r)} \sigma(i) \quad (3)$$

Finally, the roughness exponent is obtained from a log–log

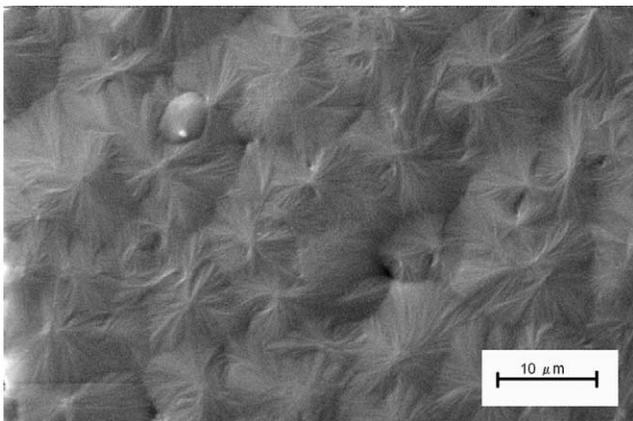


Fig. 2. SEM image of spherulites of polyamide 6 cooled at 25 °C/min.

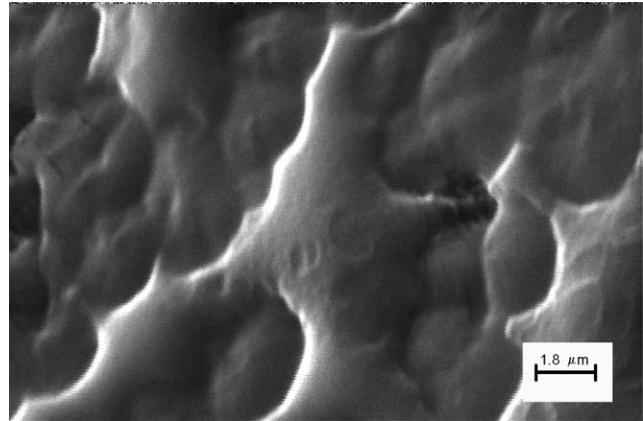


Fig. 3. SEM image of polyamide 6 quenched in liquid N<sub>2</sub>.

plot knowing that  $W(r)$  follows the power law expressed by Eq. (4):

$$W(r) \propto r^\zeta \quad (4)$$

### 3. Results and discussion

The samples cooled at 1 and 25 °C showed, as expected, a spherulitic morphology, Figs. 1 and 2, whereas in the sample quenched in liquid N<sub>2</sub> there is not evidence of any crystalline morphology, indicating the amorphous character of the specimen in this condition (Fig. 3).

In agreement with the secondary nucleation theory, at first view the spherulitic size in samples cooled at 25 °C/min are smaller than those cooled at 1 °C/min, this observation can be certified by looking at the distributions of the equivalent diameter presented in Figs. 4 and 5, the mean spherulitic sizes, measured as equivalent diameter are 20.9 and 15.6 μm for the specimens cooled at 1 and 25 °C/min,

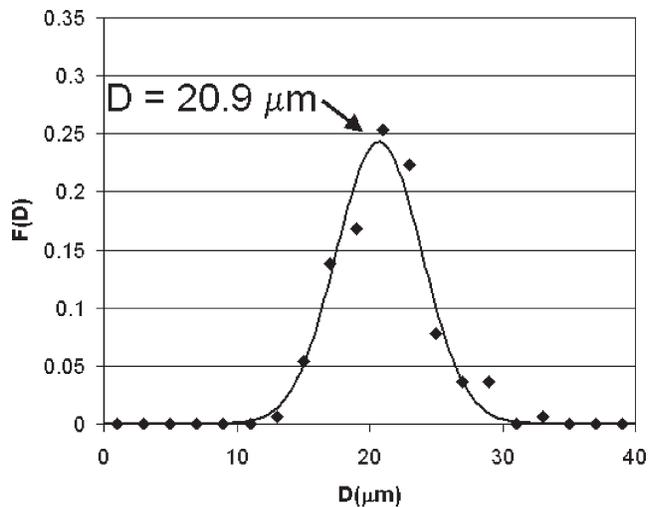


Fig. 4. Equivalent spherulitic diameter distribution of specimen cooled at 1 °C/min.

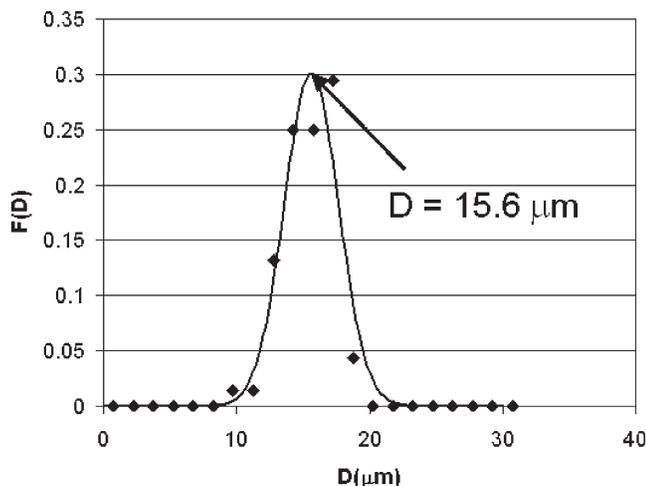


Fig. 5. Equivalent spherulitic diameter distribution of specimen cooled at 25 °C/min.

respectively. Thus, the different cooling rates promoted a difference in spherulitic size of about 5  $\mu\text{m}$ .

The fractures surfaces of the specimens as observed by SEM are shown in Figs. 6–11. As it can be seen, in all the cases the overall appearance was of brittle fracture, as expected from the fracture conditions promoted by the  $\text{N}_2$  quenching, the fracture surfaces appear relatively smooth at low magnifications, however, the features revealed at high magnifications indicate that there existed extensive local plastic deformation. There is evidence of some fibrillation, which suggests [27–29] that the fracture was preceded by crazing. It is also visible that crack propagation was influenced and promoted by the presence of voids or bubbles inside the material, thus it is also possible that fracture proceeded by the advance of a crack generated from a craze and the interaction of the main crack front with new fronts of microcracks generated at voids and bubbles, this is suggested by the presence of secondary cracks. These ‘ductile’ features are not surprising if we recall that it is known that the fracture process can produce some adiabatic heating, particularly at the tip of the crack, thus though the

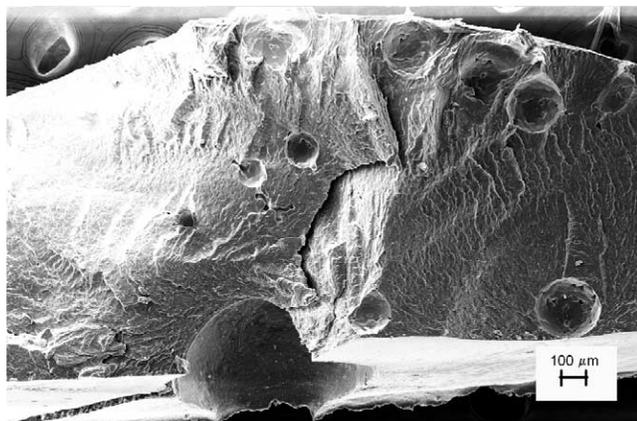


Fig. 6. SEM image at 150  $\times$ , of the fracture surface of specimen cooled at 1 °C/min.

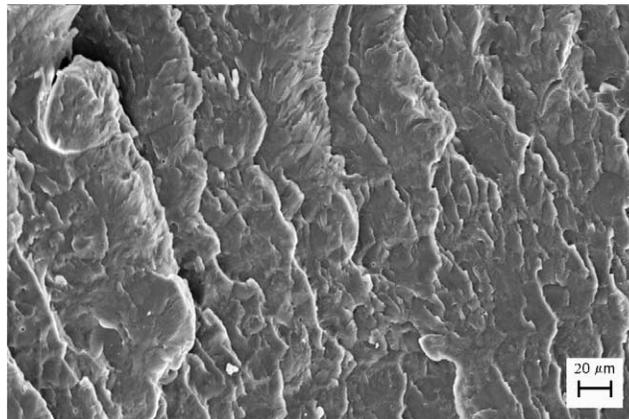


Fig. 7. SEM image at 1000  $\times$ , of the fracture surface of specimen cooled at 1 °C/min.

general appearance is of a brittle fracture, there is some evidence of plastic and viscoelastic deformation.

The topography of the fracture surfaces as revealed by AFM are shown in Figs. 12–14. As it can be seen, they are free from defects such as instrumental noise, dust or other undesirable irregularities, these conditions are important for the self-affine analysis [15] since the presence of artifacts may result in erroneous values of the roughness exponents. It appears that the fracture surface tends to be smoother as the cooling rate is increased, however our conclusions must consider first the results of the self-affine analysis discussed below.

Figs. 15–17 show the self-affine curves for the 250 profiles for each case along with the average plot for the different cooling treatments, it can be seen that all the profiles fit to a log–log straight line indicating unequivocally the self-affine character of the fracture surfaces. Another important feature is the very narrow statistical dispersion of the data: this is exemplified by the statistical distribution, Fig. 18, of the roughness exponents of 2750 profiles taken from 11 AFM images corresponding to the sample cooled at 1 °C/min, the standard deviation of 0.02 is very low compared to the reported ones in other works

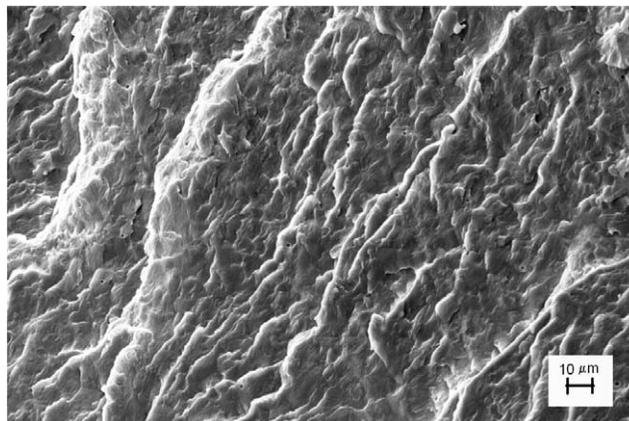


Fig. 8. SEM image at 1500  $\times$ , of the fracture surface of specimen cooled at 25 °C/min.

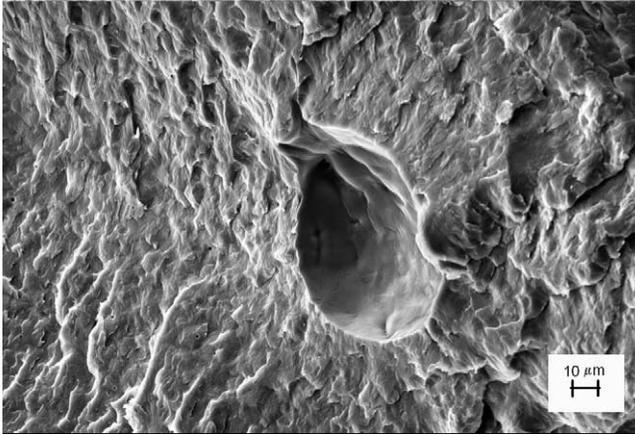


Fig. 9. SEM image at 1500 × , of the fracture surface of specimen cooled at 25 °C/min.

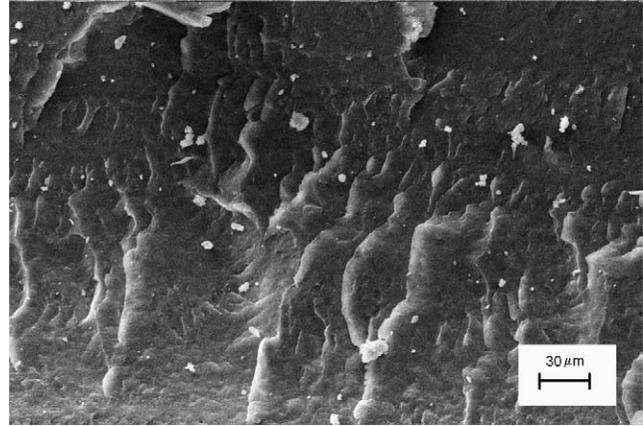


Fig. 11. SEM image at 1000 × , of the fracture surface of specimen quenched in liquid N<sub>2</sub>.

Table 2  
Differences of sample preparation and morphologies of analyzed and reported [15] roughness exponent of fractures in polymers

Polymer	Sample preparation	Morphologies	Cross section area geometry	$\zeta \pm \sigma$
PS	Extruder, fast cooling	Amorphous	Circular 1 mm diameter	$0.77 \pm 0.09$
<i>I</i> -PP	Extruder, fast cooling	Semi crystalline	Circular 1 mm diameter	$0.71 \pm 0.07$
Polyamide 6	Hot pressed, cooling rate of 1 °C/min	Semi crystalline	Rectangular 5 × 1 mm	$0.84 \pm 0.02$
Polyamide 6	Hot pressed, cooling rate of 25 °C/min	Semi crystalline	Rectangular 5 × 1 mm	$0.87 \pm 0.02$
Polyamide 6	Hot pressed, quenched in liquid N <sub>2</sub>	Semi crystalline	Rectangular 5 × 1 mm	$0.87 \pm 0.02$

analyzing synthetic profiles [25] or natural surfaces [15], and permit us to use smaller sample sizes. In Figs. 19 and 20 are presented the distributions of the roughness exponents of 250 profiles for the specimens cooled at 25 °C and quenched in liquid N<sub>2</sub>, respectively. Note that the computed values of  $\zeta$  and the standard deviations are the same than that obtained for the 2750 profiles corresponding to the specimen cooled at 1 °C/min. All of the fracture surfaces analyzed showed a roughness exponent of 0.87 with a standard deviation of 0.02, the statistical analysis permit to assure with a high reliability that this value characterizes the self-affine nature of the topography of the fracture surfaces of the polyamide analyzed when it is broken in bending.

In Figs. 15–17 the self-affine character of the surfaces is maintained for all the range of scales analyzed, i.e. the correlation length was not detected. Note that these values of 0.84–0.87 found for the roughness exponents are clearly independent of the cooling conditions, thus the presence or absence of spherulites has no effect on the self-affine exponent of the resulting surface. This is in agreement with the observations reported for a variety of materials broken in similar conditions, however the value is undoubtedly and significantly higher than the so-called universal value of 0.78–0.80. A possible explanation of this difference might be associated to the particular mechanisms for polymers that are not present in general in metals and ceramics at common

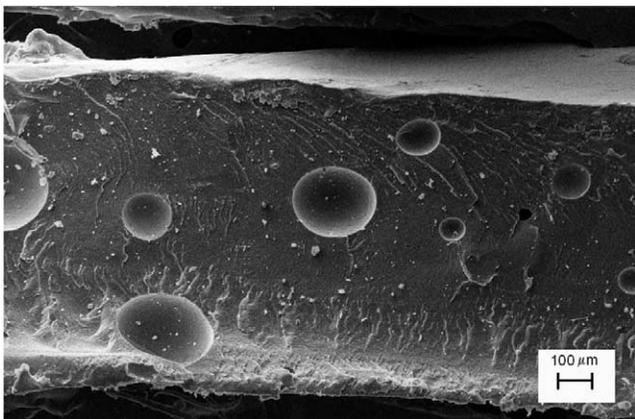


Fig. 10. SEM image at 200 × , of the fracture surface of specimen quenched in liquid N<sub>2</sub>.

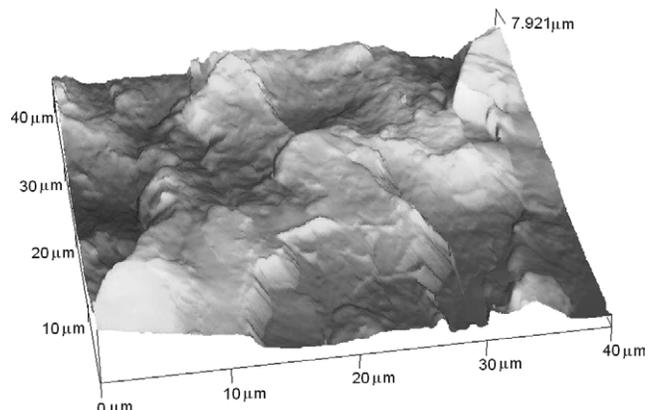


Fig. 12. 3D topography of fracture surface of sample cooled at 1 °C/min, scan size of 40 μm.

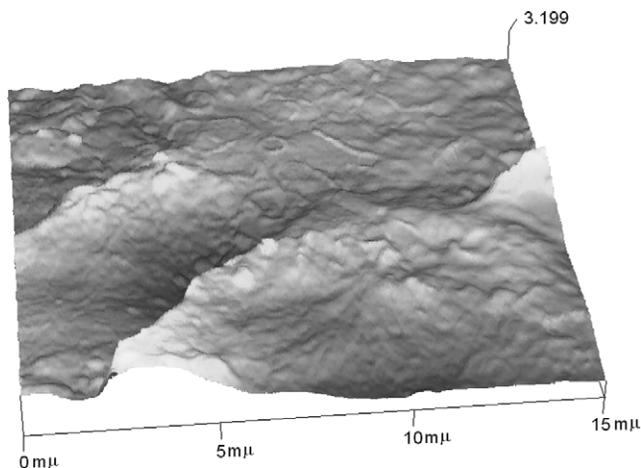


Fig. 13. 3D topography of fracture surface of sample cooled at 25 °C/min, scan size of 15 μm.

temperatures. Lets recall that in polymers, energy may be dissipated by different processes such as shear yielding, crazing, or cracking, all of this implies viscoelastic deformation of the polymer chains, fibrillation, and finally the creation of new surface areas. Thus, it is possible that this combination of effects result in deviations from the behavior observed in metals and ceramics.

Although it has been reported for materials of diverse composition and morphology like glasses [8,9], metallic alloys [10,11] and recently polymers [15], that the self-affine exponent is always close to the so called universal value 0.78–0.8, the combined results of this experimentation to those of Guerrero et al. [15] for *i*-PP and PS, shows deviations of consideration from these value and are quite different between them. The main differences between the samples of analyzed polymers, in addition to their chemical composition are: the sample preparation, the morphology and the geometry of the cross-section area (Table 2).

As can be appreciated, is difficult to conclude on the causes of these differences in  $\zeta$ , as observations we can say that: besides the chemical nature, the geometry of the

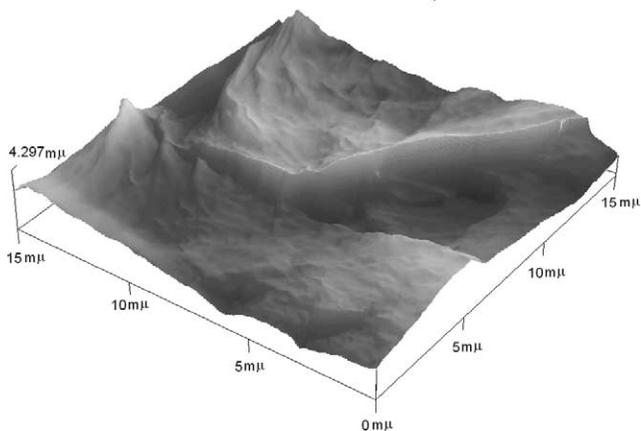


Fig. 14. 3D topography of fracture surface of sample quenched in liquid N<sub>2</sub>, scan size of 15 μm.

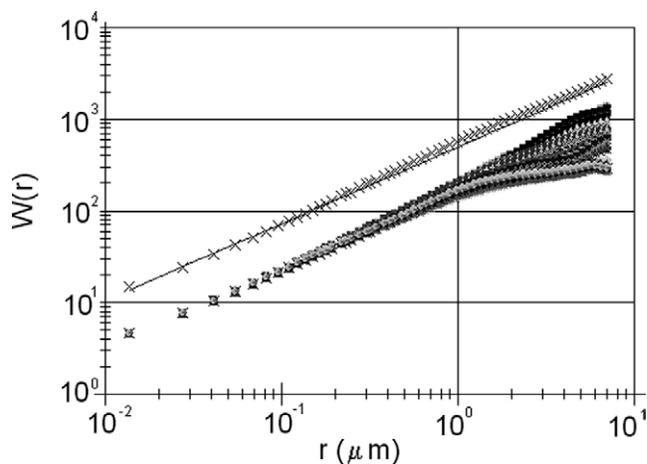


Fig. 15. Self-affine curves of 250 profiles (low) and average (x) with straight line (solid line) of sample cooled at 1 °C/min.

sample and its preparation method, are the most evident variables that could make the difference between low and high  $\zeta$ . Nevertheless more experimentation is necessary to elucidate the causes of these differences.

#### 4. Conclusions

Specimens of 100% amorphous and partially crystalline polyamide 6 were prepared, in the case of the partially crystalline specimens the average spherulitic size depended on the cooling rates (19 μm for 25 °C/min and 40 μm for 1 °C/min).

The fractographic analysis showed no overall differences among samples with different thermal treatment, a general brittle appearance was observed whereas at high magnification evidence of local plastic deformation was observed.

The surfaces generated by fracture in three point bend loading, are clearly self-affine in the range from nanometers up to 100 μm, they have a roughness exponent in the range  $0.84 \leq \zeta \leq 0.87$  regardless of the heat treatment and the

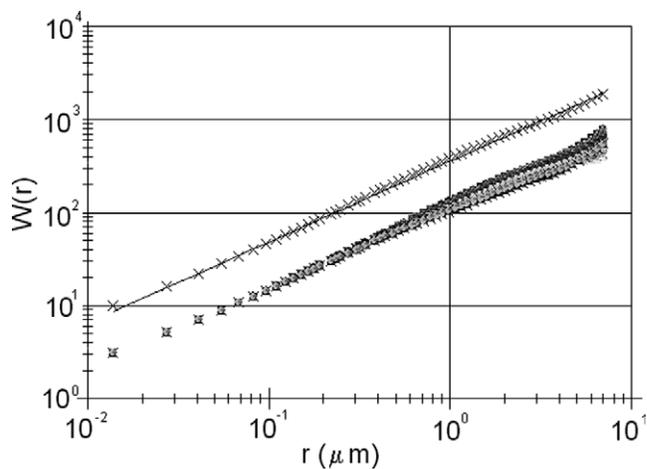


Fig. 16. Self-affine curves of 250 profiles (low) and average (x) with straight line (solid line) of sample cooled at 25 °C/min.

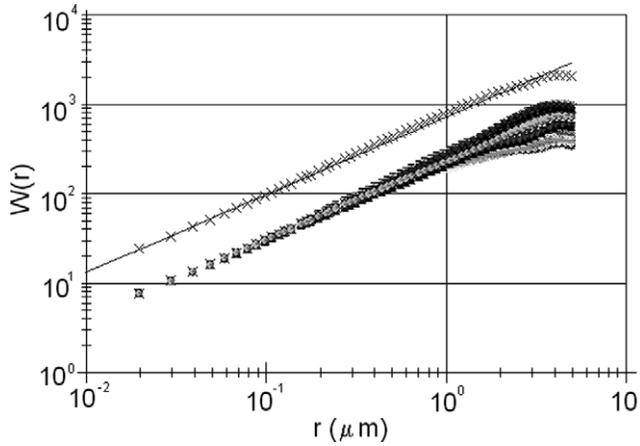


Fig. 17. Self-affine curves of 250 profiles (low) and average (×) with straight line (solid line) of sample quenched in liquid N<sub>2</sub>.

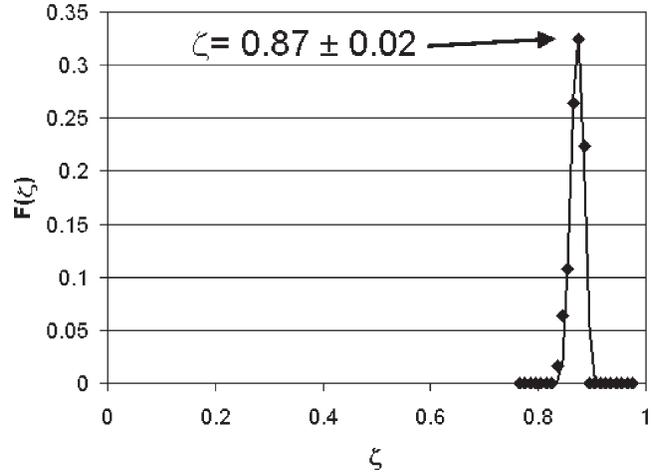


Fig. 20. Self-affine exponent distribution for 250 profiles of a surface of a sample quenched in liquid N<sub>2</sub>.

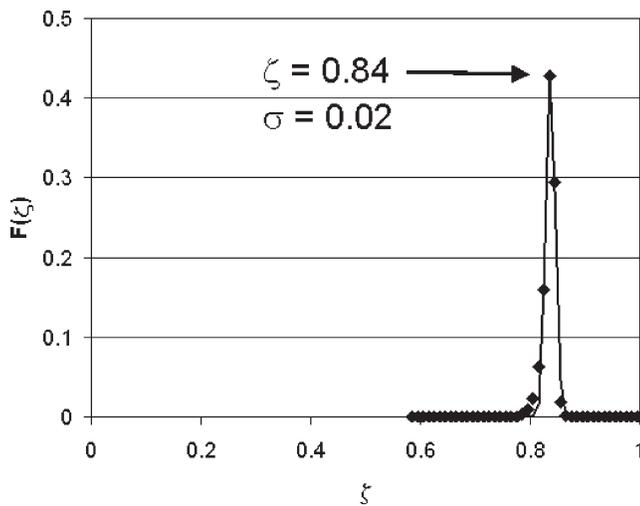


Fig. 18. Self-affine exponent distribution for 2750 profiles from 11 AFM topographies of a sample cooled at 1 °C/min.

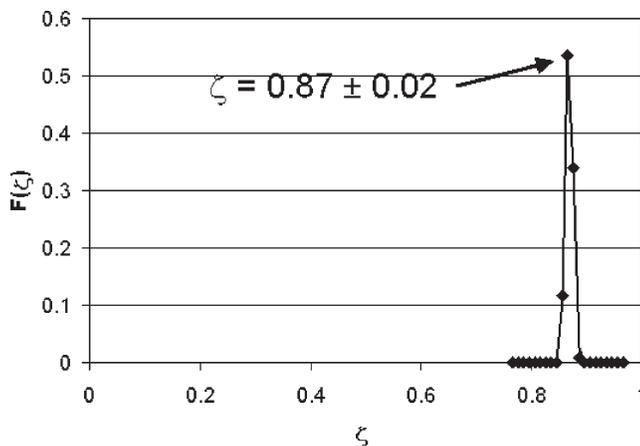


Fig. 19. Self-affine exponent distribution for 250 profiles of a surface of a sample cooled at 25 °C/min.

morphology, this value is significantly higher than the so called universal value of 0.78 reported for metals and ceramics and polymers broken in similar kinetic conditions.

This difference is accounted for by the particular mechanisms of fracture in polymeric materials. Our results suggest chemical nature, sample preparation and cross section area geometry as possible causes of the observed differences, more experiments are necessary to carry out to elucidate this behavior.

The correlation length was not detected for the scale range of this analysis, it is recommended to continue with this analysis at larger scales.

### Acknowledgements

This work was supported by the Mexican Council for Science and Technology (Conacyt, grant 38873-U), the help of R. Garza, F. Garza, L. M. Martínez, J. Aguilar and C. Guerrero is gratefully acknowledged.

### References

- [1] Mandelbrot BB, Passoja DE, Paullay AJ. *Nature* 1984;308:721–2.
- [2] Bouchaud E. *J Phys: Condens Matter* 1997;9:4319–44.
- [3] Balankin A. *Engng Fracture Mech* 1997;57(2/3):135–203.
- [4] Pande CS, Richards LR, Lovat N, Dempey BD, Schwoeble AJ. *Acta Metall* 1987;35(7):1633–7.
- [5] Bouchaud E. *J Phys: Condens Matter* 1997;9:4319.
- [6] Hinojosa M, Bouchaud E, Nghiem B. In: Beltz GE, Blumberg RL, Kim KS, Marder MP, editors. *Fracture and ductile vs. brittle behavior—theory, modeling and experiment*. Material Research Society Proceedings, vol. 539. Pennsylvania: Materials Research Society; 1999. p. 203–8.
- [7] Reyes E, Guerrero C, González V, Hinojosa M. In: Robertson IM, Lassila DH, Devincere B, Phillips R, editors. *Multiscale phenomena in materials—experiments and modeling*. Material Research Society Symposium Proceedings, vol. 578. Pennsylvania: Materials Research Society; 2000. p. 357–61.
- [8] Garza F, Hinojosa M, Chavez L. Self-affine properties on fracture

- surfaces of ionic exchanged glass. Emergent nature, proceedings of the international conference fractal 2002. Singapore: World Scientific; 2002. p. 23.
- [9] Hinojosa M, Chavez L. *Glass Res* 2000;9:23.
- [10] Hinojosa M, Aldaco J. *J Mater Res* 2002;17:2002.
- [11] Hinojosa M, Aldaco J, Ortiz U, González V. *Alum Trans* 2000;3:53.
- [12] Hinojosa M, Aldaco J, Ortiz U, González JA. Microstructure and fracture surface correlation length, *Euromat*; 2000. p. 1469–74.
- [13] Daugier P, Henaux S, Bouchaud E, Creuzet RF. *Phys Rev E* 1996;53:5637–42.
- [14] Schmittbuhl J, Roux S, Vilotte JP, Maloy KJ. *Phys Rev Lett* 1995;74:1787.
- [15] Guerrero C, Reyes E, González V. *Polymer* 2002;43:6683–93.
- [16] Wu Li X, Tian J, Kang Y, Wang Z. *Scripta Metallurgica et Materialia* 1995;33(5):803–9.
- [17] de Arcangelis L, Redner S, Herrmann HJ. *J Phys Lett* 1985;46:585–90.
- [18] Bouchaud J-P, Bouchaud E. *Phys Rev Lett* 1993;71:2240.
- [19] Ertas D, Kardar M. *Phys Rev Lett* 1992;79:929.
- [20] Lauritzen JI, Joffman JD. *J Appl Phys* 1973;44:4340.
- [21] Fatou JG. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, 2nd ed. Supplement volume on crystallization kinetic, New York: Wiley; 1989. p. 213.
- [22] Phillips PJ. *Rep Prog Phys* 1990;53:549.
- [23] Di Lorenzo ML, Silvestre C. *Prog Polym Sci* 1999;24:9107.
- [24] Brandrup J, Immergut EH. *Polymer handbook* Ed. USA: Willey; 1989. p. V/113.
- [25] González V, Chacon O, Hinojosa M, Guerrero C. *Fractals* 2002;10(3):373.
- [26] Schmittbuhl J, Vilotte JP, Roux S. *Phys Rev E* 1995;51:131.
- [27] Hull D. *Fractography*. Cambridge: Cambridge University Press; 1999. p. 242–3.
- [28] Petrie SH, editor. *Crazing and fracture*. Engineered materials handbook, vol. 2. Metals Park, OH: ASM International; 1987. p. 734–40.
- [29] So PK, editor. *Fractography*. Engineering plastics. Engineered materials handbook, vol. 2. Metals Park, OH: ASM International; 1987. p. 805–10.