

DIRECTORIO DE ALUMNOS DEL
I CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES
I MODULO
POLIMEROS Y COMPUESTOS
DEL 1 AL 5 DE JUNIO DE 1992.

- 1.- ALTAMIRANO MEZA ADOLFO
ENCARGADO DEL LABORATORIO DE PRUEBAS MECANICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECANICA
FACULTAD DE INGENIERIA, UNAM
CIUDAD UNIVERSITARIA, D.F.
TEL. 550 00 41 OFNA., 574 37 84 DOM.
- 2.- AYORA GONZALEZ PAUL. - (ECUADOR)
- 3.- CARRETO TAPIA JOSE JOB
INGENIERO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
INDUSTRIAS CONELEC S.A DE C.V.
15 NTE. 5602, COL. STA. MARIA, CIUDAD DE PUEBLA, PUE.
TEL. 46 21 00 OFNA., 46 21 00 / 81 00 70 7 DOM.
- 4.- CASSINA BASAISTEGUI JOSE CARLOS
PROFESOR ADJUNTO GRADO 3
FACULTAD DE INGENIERIA - MONTEVIDEO URUGUAY
J. HERRERA Y REISSIG 565 (MONTEVIDEO)
TEL. 71 07 44 OFNA.
- 5.- FERNANDEZ LUCO LUIS
PROF. ADJUNTO Y JEFE DE T. PRACTICOS
FACULTAD DE INGENIERIA, UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
LAS HERAS 2214, CAP. FED.
TEL. 8 03 06 46 OFNA., 54 (1) 821 67 56 DOM.
- 6.- GARZA GUERRA JOEL
JEFE DEPTO. DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
PLASTICOS AUTOMOTRICES DINA, S.A.
CORREDOR INDUSTRIAL SAHAGUN, CD SAHAGUN, HGO.
TEL. 91 (596) 3 29 00 OFNA., 706 20 DOM.
- 7.- GARZA VAZQUEZ ALEJANDRA
AYUDANTE DE PROFESOR
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECANICA
FACULTAD DE INGENIERIA, UNAM
CIUDAD UNIVERSITARIA, D.F.
TEL. 550 00 41 OFNA., 579 03 56 DOM.
- 8.- IGNACIO GARZON JUAN CARLOS
DOCENTE - INVESTIGADOR
UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES (LA PAZ BOLIVIA)
AV. MCAL. SANTA CRUZ No. 1175, LA PAZ BOLIVIA C.P. 12956
TEL. 35 95 38 OFNA., LA PAZ, BOLIVIA.

9. - MURILLO GARCIA DANIEL
 PROFESIONAL 4
 RESOPE
 SAN ANTONIO GUADALUPE, 300 N. CLINICA CATOLICA, COSTA
 RICA, TEL. 506 35 92 60 DOM.
10. MORTIZ RAMIREZ FERNANDO
 INGENIERO DE DISEÑO
 INSTITUTO COSTARRICENSE DE ELECTRICIDAD
 SAN JOSE, COSTARRICA
11. RODRIGUEZ OCHOA ALFREDO (MEXICO)
12. TORO MONTOYA FERNANDO (COLOMBIA)
13. VILLALBA DE LA ROSA SILVA MARIA BEATRIZ
 COORDINADORA AREA INGENIERIA CIVIL
 FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
 CAMPUS UNIVERSITARIO SAN LORENZO - PARAGUAY
 TEL. 502 775 OFNA., 85 077 DOM.
14. ZARATE DIAZ LUIS ALFREDO
 PROFESOR Y ENCARGADO DEL CENTRO EXPERIMENTAL
 PANAMA, PROVINCIA DE CHIRIQUI, URBANIZACION LASSONDE
 TEL. 75 45 63 OFNA., 75 03 58 DOM.
15. ZULETA MORATAYA JOSE FRANCISCO
 SECRETARIO DE ESCUELA ING. MECANICA, PROFESOR
 UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
 FINAL 25 AVENIDA NORTE, SAN SALVADOR
16. ZUMELZU DELGADO ERNESTO
 DIRECTOR INSTITUTO DE MATERIALES Y PROC. TEHMOMEC
 G. LABOS 2086 CASILLA 567, VALDIVIA CHILE.

50. A. B. L. 100-100
 O. J. 100-100 Y 100-100 100-100 100-100
 100-100 100-100 100-100 100-100 100-100
 100-100 100-100 100-100 100-100 100-100

A. B. L. 100-100
 O. J. 100-100 Y 100-100 100-100 100-100
 100-100 100-100 100-100 100-100 100-100
 100-100 100-100 100-100 100-100 100-100

100-100 100-100 100-100 100-100 100-100

100-100 100-100 100-100 100-100 100-100
 100-100 100-100 100-100 100-100 100-100

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA

PRIMER CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES

POLIMEROS Y COMPUESTOS

Del 01 al 26 de Junio de 1992.

FECHA	HORARIO	TEMA	PROFESOR
LUNES 01 de Junio	9:00 a 11:00	Presentación General del Curso INAUGURACION Objetivos del 1er. módulo	DCFI, ING. UBALDO EDUARDO MARQUEZ AMADOR M. EN C. ARTURO BARBA P.
LUNES 01 de Junio	11:00 a 13:00	Introducción a los polímeros, Estructura, propiedades, met. de obtención (proyección)	DR. RICARDO VERA GRAZIANO
LUNES 01 de Junio	15:00 a 17:00	Introducción a los polímeros. Estructura - propiedades, met. de obtención (proyección)	DR. RICARDO VERA GRAZIANO
LUNES 01 de Junio	17:00 a 19:00	Clasificación de polímeros	DR. RICARDO VERA GRAZIANO
MARTES 02 de Junio	9:00 a 11:00	Propiedades de polímeros y sus aplicaciones	DR. RICARDO VERA GRAZIANO
MARTES 02 de Junio	11:00 a 13:00	Ensayos mecánicos fundamentales de polímeros, Tracción	DR. RICARDO VERA GRAZIANO
MARTES 02 de Junio	15:00 a 17:00	Avances en polímeros	DR. RICARDO VERA GRAZIANO
MARTES 02 de Junio	17:00 a 19:00	Avances Polímeros	DR. RICARDO VERA GRAZIANO
MIÉRCOLES 03 de Junio	9:00 a 11:00	Introducción a los materiales compuestos	ING. UBALDO EDUARDO MARQUEZ AMADOR
MIÉRCOLES 03 de Junio	11:00 a 13:00	Principios del comportamiento mecánico de ma teriales compuestos	ING. UBALDO EDUARDO MARQUEZ AMADOR
MIÉRCOLES 03 de Junio	17:00 a 19:00	Materiales compuestos Laminados	M. EN C. ARTURO BARBA P. ING. JAVIER JIMENEZ

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
 FACULTAD DE INGENIERIA
 DIVISION DE EDUCACION CONTINUA

PRIMER CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES

POLIMEROS Y COMPUESTOS

Del 01 al 26 de Junio de 1992.

FECHA	HORARIO	TEMA	PROFESOR
MIERCOLES 03 de Junio	15:00 a 17:00	Materiales compuestos reforzados x fibras Matrices poliméricas	M. EN C. AMANDO PADILLA
JUEVES 04 de Junio	9:00 a 11:00	Práctica sobre prep. de mat. compuestos. (orientación, tipo de fibra y de matriz)	ING. JESUS ROVIROZA
JUEVES 04 de Junio	11:00 a 13:00	Materiales compuestos ref. por partículas (matriz metálica)	M. EN C. ALEJANDRO GARCIA
JUEVES 04 de Junio	15:00 a 17:00	Práctica evaluación de mat. comp. (prop. mec.)	ING. UBALDO EDUARDO MARQUEZ AMADOR ING. SARA CERRUD ING. ADOLFO ALATAMIRANO
JUEVES 04 de Junio	17:00 a 19:00	Materiales compuestos reforzados x fibras Matrices metálicas	M. EN C. AMANDO PADILLA
VIERNES 05 de Junio	9:00 a 11:00	Biomateriales	DRA. CRISTINA PIÑA
VIERNES 05 de Junio	11:00 a 13:00	Materiales compuestos ref. por partículas (matriz polimérica)	M. EN C. AMANDO PADILLA
VIERNES 05 de junio	15:00 a 17:00	Mat. Compuestos Obtenidos por explosión.	DR. DAVID JARAMILLO
VIERNES 05 de Junio	17:00 a 19:00	Mesa redonda final	M. EN C. AMANDO PADILLA DR. MIGUEL EGUILUZ DR. RICARDO VERA ING. UBALDO EDUARDO MARQUEZ AMADOR

EVALUACION DEL PERSONAL DOCENTE

CURSO: PRIMER CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES POLIMEROS Y COMPUESTOS

FECHA: Del 01 al 26 de junio de 1992

		DOMINIO DEL TEMA	EFICIENCIA EN EL USO DE AYUDAS AUDIOVISUALES	MANTENIMIENTO DEL INTERES. (COMUNICACION CON LOS ASISTENTES, AMENIDAD, FACILIDAD DE EXPRESION).	PUNTUALIDAD
CONFERENCISTA					
1	DCFI. Ing. Ubaldo E. Márquez A.				
2	M. en C. Arturo Barba P.				
3	Dr. Ricardo Vera Graziano				
4	Ing. Javier Jiménez				
5	M. en C. Amando Padilla				
6	Ing. Jesús Roviroza				
7	M. en C. Alejandro García				
8	Ing. Sara Cerrud				
9	Ing. Adolfo Altamirano				
ESCALA DE EVALUACION: 1 a 10					

EVALUACION DEL PERSONAL DOCENTE

CURSO: PRIMER CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES POLIMEROS Y COMPUESTOS

FECHA: Del 01 al 26 de junio de 1992

		DOMINIO DEL TEMA	EFICIENCIA EN EL USO DE AYUDAS AUDIOVISUALES	MANTENIMIENTO DEL INTERES. (COMUNICACION CON LOS ASISTENTES, AMENIDAD, FACILIDAD DE EXPRESION).	PUNTUALIDAD	
CONFERENCISTA						
10	<i>Dra. Cristina Piña</i>					
11	<i>Dr. David Jaramillo</i>					
12	<i>Dr. Ricardo Vera</i>					
13						
14						
15						
16						
17						
18						
ESCALA DE EVALUACION : 1 a 10						

EVALUACION DE LA ENSEÑANZA

SU EVALUACION SINCERA NOS AYUDARA A MEJORAR LOS PROGRAMAS POSTERIORES QUE DISEÑAREMOS PARA USTED.

PRIMER CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES POLIMEROS Y COMPUESTOS.

Del 01 al 26 de junio de 1992

TEMA		ORGANIZACION Y DESARROLLO DEL TEMA	GRADO DE PROFUNDIDAD LOGRADO EN EL TEMA	GRADO DE ACTUALIZACION LOGRADO EN EL TEMA	UTILIDAD PRACTICA DEL TEMA	
1	Presentación General del Curso INAUG. Obj. del 1er. módulo.					
2	Introducción a los polímeros, Estruct. prop., met. de obt. (proyecc.)					
3	Clasificación de polímeros					
4	Propiedades de polímeros y sus aplicaciones					
5	Ensayos mecánicos fundamentales de polímeros. Tracción					
6	Avances en polímeros.					
7	Introducción a los materiales compuestos					
8	Principios del comportamiento mecánico de materiales compuestos					
9	Materiales compuestos laminados					
10	Materiales compuestos reforzados por fibras materiales poliméricas					
ESCALA DE EVALUACION: 1 a 10						

EVALUACION DE LA ENSEÑANZA

SU EVALUACION SINCERA NOS AYUDARA A MEJORAR LOS PROGRAMAS POSTERIORES QUE DISEÑAREMOS PARA USTED.

PRIMER CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES POLIMEROS Y COMPUESTOS

Del 01 al 26 de junio de 1992

TEMA		ORGANIZACION Y DESARROLLO DEL TEMA	GRADO DE PROFUNDIDAD LOGRADO EN EL TEMA	GRADO DE ACTUALIZACION LOGRADO EN EL TEMA	UTILIDAD PRACTICA DEL TEMA	
11	<i>Práctica sobre prep. de mat. com. (orient., tipo fibra y de matriz)</i>					
12	<i>Materiales compuestos reforzados por partículas (matriz metálica)</i>					
13	<i>Práctica evaluación de mat. comp. (prop. mec.)</i>					
14	<i>Materiales compuestos reforzados por fibras matrices metálicas</i>					
15	<i>Biomateriales</i>					
16	<i>Materiales compuestos reforzados por partículas (matriz polimérica)</i>					
17	<i>Materiales compuestos obtenidos por explosión</i>					
ESCALA DE EVALUACION: 1 a 10						

EVALUACION DEL CURSO

C O N C E P T O		
1.	APLICACION INMEDIATA DE LOS CONCEPTOS EXPUESTOS	
2.	CLARIDAD CON QUE SE EXPUSIERON LOS TEMAS	
3.	GRADO DE ACTUALIZACION LOGRADO EN EL CURSO	
4.	CUMPLIMIENTO DE LOS OBJETIVOS DEL CURSO	
5.	CONTINUIDAD EN LOS TEMAS DEL CURSO	
6.	CALIDAD DE LAS NOTAS DEL CURSO	
7.	GRADO DE MOTIVACION LOGRADO EN EL CURSO	
EVALUACION TOTAL		

ESCALA DE EVALUACION: 1 A 10

1

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE
 BUREAU OF PLANT INDUSTRY
 WASHINGTON, D. C.

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

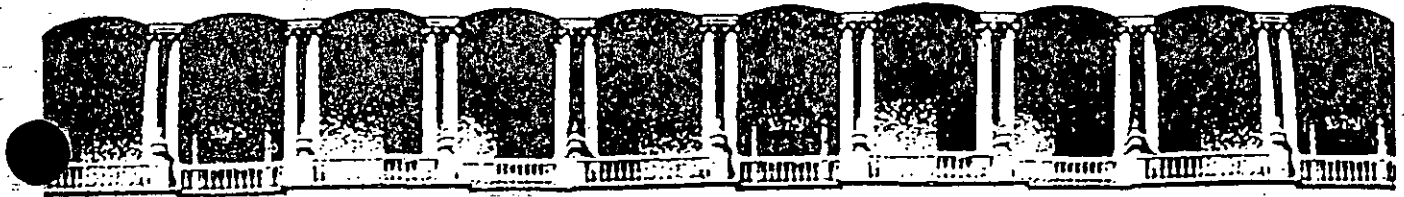
PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914

PLANT INDUSTRY REPORT NO. 100
 1914



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

CURSOS ABIERTOS

**I CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES
MODULO I POLIMEROS Y MATERIALES COMPUESTOS**

Del 1º al 16 de junio de 1992

NOCIONES SOBRE POLIMEROS

AVANCES SOBRE POLIMEROS

JUNIO - 1992

Nuevos polímeros

Los avances en la síntesis y en los métodos de procesado están generando polímeros con cualidades sin precedentes, como consecuencia de los nuevos conocimientos adquiridos sobre la relación entre estructura y propiedades

Eric Baer

Treinta años atrás, las aplicaciones de la mayoría de los polímeros se limitaban a usos especiales en productos tales como fibras, películas y revestimientos, o bien a su utilización habitual como materiales plásticos, económicos, para prestaciones ligeras. Aunque los materiales tradicionales han venido manteniendo su dominio en el ámbito exigente de las altas tecnologías, algunos polímeros ya están reemplazando al aluminio y a otros metales estructurales en aplicaciones que requieren grandes esfuerzos mecánicos o exposición a altas temperaturas. Los polímeros llegan incluso a sustituir a los materiales tradicionales en las comunicaciones ópticas y electrónicas y en los ordenadores. Cada una de estas nuevas aplicaciones constituye una muestra del enorme grado de control que puede ejercerse sobre las propiedades de los materiales poliméricos.

Esta ciencia encuentra su fuerza en la infinita versatilidad que presentan los polímeros sintéticos. No sólo el material acabado, sino también sus constituyentes básicos, las moléculas de polímero, se hacen a medida. La molécula de un polímero se construye a partir de unidades moleculares menores: los monómeros, que se repiten cientos o miles de veces en una estructura en cadena. La elección de los monómeros y el modo en que éstos se ensamblan definen las propiedades del material resultante.

El polímero puede diseñarse también a una escala mayor. Como si se tratara de un metal o un material com-

puesto, se le puede dar una microestructura: por ejemplo, una disposición orientada de las moléculas o una distribución controlada de regiones que difieran en composición. Los productos "por encargo" de la química de polímeros se conforman luego mediante procesos de transformación, según lo requieran las distintas necesidades.

El primer nivel en que los investigadores han logrado influir en las propiedades de los materiales poliméricos y que, por el momento, constituye uno de los campos más fructíferos para ejercer tal control, es el relativo al diseño a escala molecular. Cuatro factores inherentes al diseño de las macromoléculas, o cadenas de polímero, inciden de manera decisiva en el comportamiento físico del material: la longitud promedio de las cadenas, la magnitud de las fuerzas entre las cadenas de polímero, la regularidad con que dichas cadenas se empaquetan entre sí y la rigidez de las cadenas individuales en cada polímero. El primer factor —el de longitud promedio— deberá superar un cierto umbral para que el material alcance unos valores útiles de rigidez y tenacidad.

Las fuerzas intermoleculares más intensas se presentan cuando las cadenas se diseñan para entrecruzarse, es decir, para establecer enlaces químicos entre sí, hecho que ocurre a menudo cuando el polímero se calienta durante su procesado final. Gracias a ese entrecruzamiento, las cadenas de polímero se traban en una red tridimensional, lo que

impide que tales polímeros se moldeen de nuevo mediante calentamiento. Los plásticos rígidos de este tipo se llaman termoestables, representantes de los cuales son las resinas fenólicas. Los plásticos termoestables fueron de los primeros polímeros en mostrar alta resistencia mecánica y térmica. Los cauchos, tanto el natural como los sintéticos, también se entrecruzan cuando se tratan térmicamente. Esta estructura entrecruzada les permite soportar altas temperaturas y repetidos esfuerzos mecánicos sin acabar deformándose irreversiblemente. Por el contrario, muchos polímeros avanzados actuales, como los plásticos comunes empleados en los artículos de consumo, son termoplásticos, materiales que se reblandecen al calentarlos. Las cadenas de polímero de un termoplástico, aunque pueden interactuar entre sí de múltiples maneras, permanecen químicamente diferenciadas.

La presencia de atracciones fuertes entre las moléculas de un termoplástico aumenta la tenacidad y la resistencia a los disolventes, razón por la cual los investigadores de polímeros tienden a diseñar las cadenas moleculares para que dichas atracciones se incrementen. En el poliestireno puro, que consiste en una cadena principal de átomos de carbono enlazados covalentemente y rodeados por átomos de hidrógeno, de la que cuelga un anillo bencénico como sustituyente de uno de cada dos átomos de la cadena principal, la molécula es apolar, es decir, carece de concentraciones localizadas de carga positiva o negativa que pudieran dar lugar a fuerzas electrostáticas entre las cadenas. Sólo las débiles atracciones intermoleculares conocidas como fuerzas de van der Waals mantienen unidas las cadenas; ello hace que el poliestireno sea vulnerable a los disolventes orgánicos y se reblandezca a una temperatura bastante baja, aproximadamente 100 grados Celsius.

1. FIBRA EXPERIMENTAL DE ALTA PRESTACION, observada con luz polarizada, que permite mostrar la estructura orientada que le confiere gran rigidez y resistencia a la tracción. El polímero con el que se preparó la fibra tiene carácter de cristal líquido; es decir, cuando está en fase líquida (fundido en este caso), sus rígidas moléculas en forma de varilla pueden alinearse fácilmente. En las fibras hiladas a partir del fundido, las moléculas se alinean casi paralelas al eje de la fibra, produciendo la estructura fibrilar visible en la microfotografía. Se cree que las bandas transversales corresponden a la presencia de una ondulación periódica en la orientación molecular, ya que en fibras totalmente orientadas del mismo polímero dichas bandas no aparecen. Estas fibras se encuentran en fase experimental y se desarrollaron en la Celanese Research Co., Linda C. Sawyer, de Celanese, que ha proporcionado esta imagen.

POLIMERO	UNIDAD REPETITIVA	TEMPERATURA DE FUSION	TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA
POLICLORURO DE VINILO	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ Cl	—	82
POLIESTIRENO ATRACTICO	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ C ₆ H ₅	—	100
POLIMETACRILATO DE METILO ATRACTICO	$\text{---CH}_2\text{---C---}$ CH ₃ O=C—O—CH ₃	—	105
POLI (OXIDO DE 2,2'-DIMETIL FENILENO) (PPO)	$\text{---O---C}_6\text{H}_3\text{---}$ CH ₃ CH ₃	—	135
POLIETILENO LINEAL	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	138	-110
POLIPROPILENO ISOTACTICO	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ CH ₃	165	-10
POLI (OXIDO DE METILENO)	$\text{---CH}_2\text{---O---}$	180	-85
POLI (TEREFTALATO DE BUTILENGLICOL)	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---}$	240	17
POLI (ADIPATO DE HEXAMETILENDIAMINA)	$\text{---N---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N---C(=O)---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C(=O)---}$	265	50
POLI (TEREFTALATO DE ETILENGLICOL)	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---}$	265	70
POLITETRAFLUOROETILENO	---C---C--- F F F F	327	-150
POLI (CARBONATO DE 4,4'-DIHIDROXI-2,2'-DIFENILPROPANO)	$\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---C(CH}_3)_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---C(=O)---}$	—	149
POLIETERSULFONA	$\text{---C}_6\text{H}_4\text{---C(CH}_3)_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---S(=O)}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---}$	—	190
POLIARILATO	$\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---C(CH}_3)_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---C(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---}$	—	190
POLI (SULFURO DE FENILENO)	$\text{---C}_6\text{H}_4\text{---S---}$	285	185
COPOLIMERO AMIDA-IMIDA	$\text{---C}_6\text{H}_4\text{---NH---C(=O)---C}_6\text{H}_3\text{---C(=O)---NH---}$	—	SUPERIOR A 290
POLIETERETERCETONA	$\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---}$	334	143
COPOLIESTER AROMATICO DE LOS ACIDOS 6,2-HIDROXINAFTOICO Y 1,4-HIDROXIBENZOICO	$\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---O---C}_6\text{H}_3\text{---C(=O)---}$	INTERVALO TERMICO ANCHO	
POLI (PARAFENILENBENZOBISIMIDAZOL) (PBI)	$\text{---C}_6\text{H}_4\text{---N=C---N=C---C}_6\text{H}_3\text{---N=C---N=C---C}_6\text{H}_4\text{---}$	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION	SUPERIOR A 400
POLI (PARAFENILENBENZOBISOXAZOL) (PBO)	$\text{---C}_6\text{H}_4\text{---N=C---N=C---C}_6\text{H}_3\text{---N=C---N=C---C}_6\text{H}_4\text{---}$		SUPERIOR A 400
POLI (PARAFENILENBENZOBISTIAZOL) (PBT)	$\text{---C}_6\text{H}_4\text{---N=C---N=C---C}_6\text{H}_3\text{---N=C---N=C---C}_6\text{H}_4\text{---}$		SUPERIOR A 400
POLIIMIDA	$\text{---C}_6\text{H}_4\text{---N=C---N=C---C}_6\text{H}_3\text{---N=C---N=C---C}_6\text{H}_4\text{---}$		SUPERIOR A 400
POLIFENILO	$\text{---C}_6\text{H}_4\text{---}$		SUPERIOR A 530

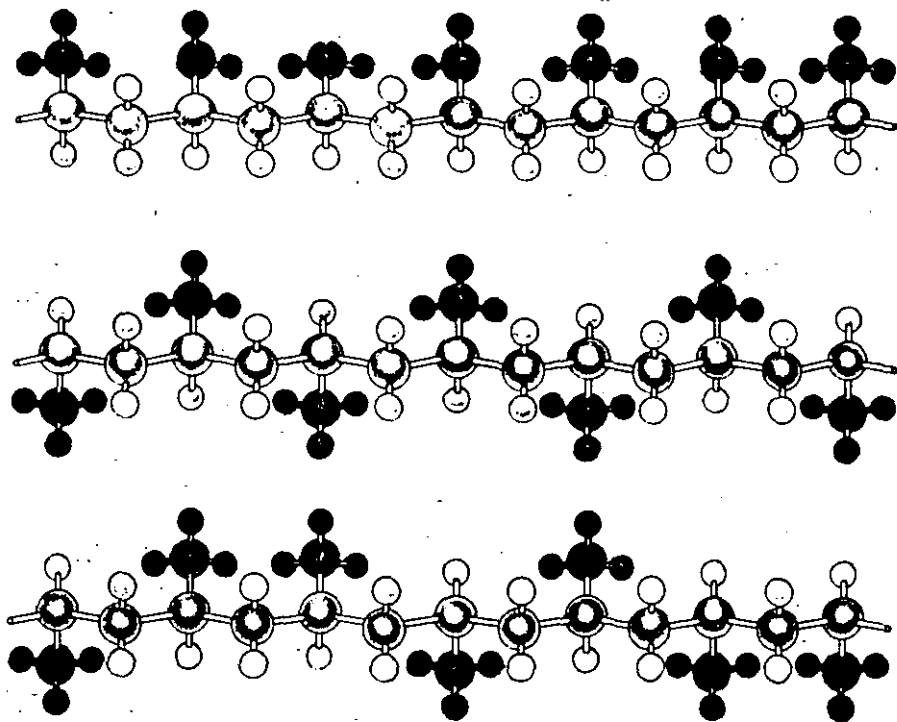
2. MUESTRARIO DE POLIMEROS. Presenta, para cada caso, la unidad química básica, el monómero, que se repite cientos o miles de veces en la cadena completa de polímero. La tabla indica la resistencia al calor en grados centígrados. Los polímeros de los que sólo se da la temperatura de transición vítrea son amorfos, o vítreos; tales polímeros son rígidos por debajo de dicha temperatura y altamente viscosos por encima de la misma. Para los polímeros semicristalinos, la tabla muestra la temperatura de fusión a la que las regiones cris-

talinas se vuelven fluidas, y una temperatura de transición vítrea, que concierne a las regiones amorfas que rodean las áreas cristalinas. Se observa, así mismo, una correlación aproximada entre la resistencia al calor y la presencia de grupos aromáticos (representados a través de hexágonos) u otros elementos cíclicos que confieren rigidez a la cadena principal de la molécula del polímero. Muchos de los polímeros avanzados son mezclas que combinan varios de los materiales que aparecen en esta tabla. (La ilustración ha sido recreada por Ian Worpole.)

Si a lo largo de la cadena del polímero se sitúan monómeros más polares—monómeros con una distribución de carga menos simétrica—, la atracción electrostática contribuirá también a las fuerzas intermoleculares. Así, los monómeros apolares de estireno pueden intercalarse con monómeros más polares de acrilonitrilo, con lo cual se incrementa la cohesión de las moléculas y, por ende, la resistencia del material a los disolventes. En la actualidad, la copolimerización de estireno y acrilonitrilo es un proceso rutinario, y muchos otros polímeros comerciales incorporan, en forma semejante, dos o más monómeros diferentes.

En ciertos copolímeros, los distintos monómeros no se distribuyen al azar a lo largo de la cadena, como ocurre en el copolímero estireno-acrilonitrilo, sino que se agrupan en bloques, a lo largo de los cuales se repite sin interrupción un único monómero. Cuando los bloques de distinta constitución son inmiscibles—mutuamente insolubles, como aceite y agua—, los bloques formados por el mismo monómero, aun perteneciendo a macromoléculas distintas, tienden a coalescer. De esta manera, el material polimérico experimenta una segregación en dominios diminutos, correspondientes a los diversos polímeros, cuya forma y tamaño puede controlarse modificando la longitud de los bloques. El ejemplo mejor conocido de copolímero de bloques es el constituido por secuencias alternantes de estireno y butadieno. El polímero de butadieno es un elastómero o caucho sintético. Cuando el estireno es el constituyente dominante, el copolímero estireno-butadieno retiene la mayor parte de la rigidez del propio poliestireno, pero al mismo tiempo queda reforzado por las minúsculas partículas de elastómero que se dispersan en la matriz continua del poliestireno.

Tanto la forma de la molécula de polímero como su composición química condicionan las propiedades del material. En muchos polímeros, existen grupos laterales que cuelgan de los átomos de carbono, o de otro tipo, que integran la cadena principal. Los anillos aromáticos, o bencénicos, del poliestireno son un ejemplo de ello; en el polipropileno encontramos colgando un grupo metilo (un carbono rodeado por tres hidrógenos) de uno de cada dos átomos de carbono de la cadena. Hace unos 30 años, los investigadores descubrieron que, por medio de ciertos catalizadores especiales, los monómeros de propileno podían ensamblarse



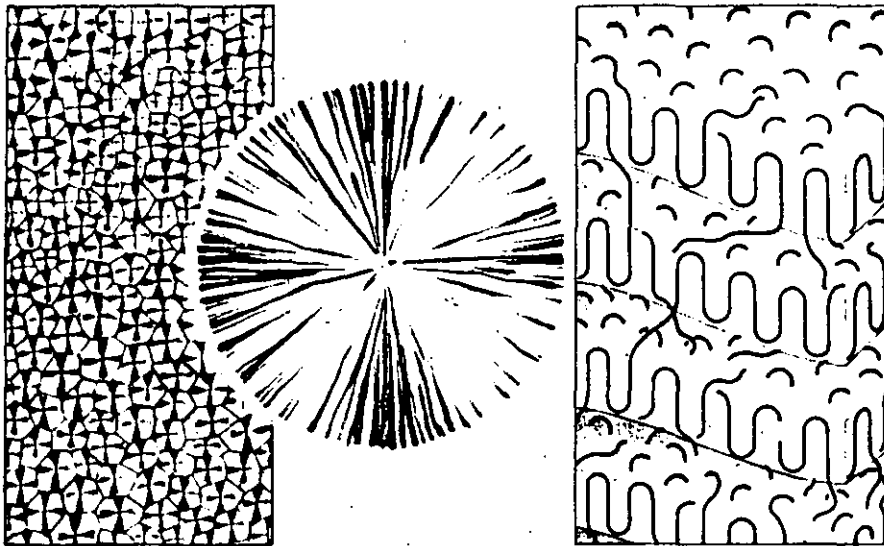
3. EN RAZÓN DE LA TACTICIDAD, o disposición ordenada de los grupos laterales, se distinguen entre sí polímeros químicamente idénticos. Estas tres cadenas de polipropileno varían únicamente en que las dos de arriba se han construido de forma que el grupo metilo (tres átomos de hidrógeno enlazados a uno de carbono), unido al segundo de cada par de átomos de carbono de la cadena principal, tenga una orientación predecible, estando siempre al mismo lado de la cadena (arriba), situándose alternativamente a ambos lados (centro). Esta regularidad tridimensional permite a las moléculas de un polímero táctico adoptar un empaquetamiento denso y regular, que confiere al material su carácter parcialmente cristalino. Un polímero atáctico, ejemplo del cual es la forma de polipropileno en la que los grupos metilo se orientan aleatoriamente (abajo), es amorfo. Dado que las cadenas de polímero se empaquetan más densamente en las regiones cristalinas, las formas tácticas del polipropileno son más rígidas y resistentes al calor que la variedad atáctica. La compleja geometría del polipropileno táctico se simplifica en estos diagramas; en realidad, forma hélices.

de forma que los grupos metilo se dispusieran regularmente alrededor de la cadena de polipropileno; todos ellos podían situarse a un mismo lado de ésta o podían alternarse en ambos lados. Tal regularidad recibe el nombre de tacticidad.

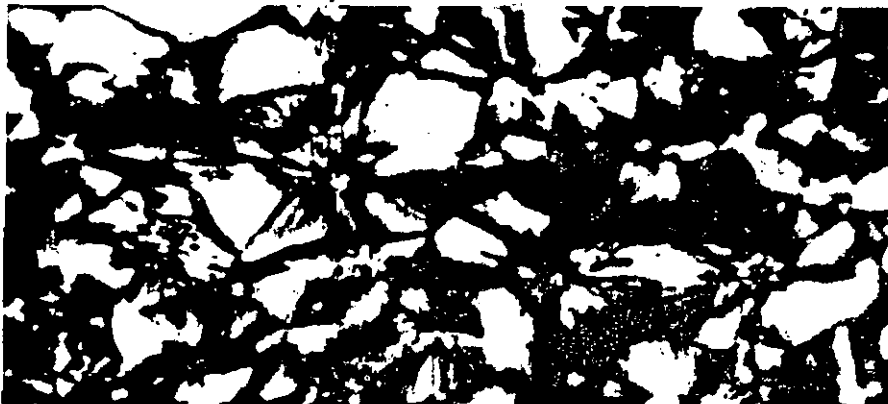
La tacticidad determina el empaquetamiento a largo alcance de las cadenas de los polímeros que tienen grupos laterales. Un polímero atáctico, como el poliestireno, cuyos grupos bencénicos se sitúan aleatoriamente a ambos lados de la cadena, es amorfo, es decir, sus moléculas se enredan con libertad y no presentan un orden a largo alcance. En un polímero táctico, por el contrario, la regularidad de los grupos laterales permite una disposición compacta de las cadenas, dando lugar a regiones con ensamblaje cristalino complejo en un empaquetamiento denso y regular. Este carácter parcialmente cristalino, que se presenta en numerosos polímeros sin grupos laterales voluminosos, lleva consigo, por lo general, un aumento de la densidad y rigidez del material, así como de su resistencia a los disolventes y a la temperatura. Así, mientras la variedad atáctica del poli-

propileno es un líquido altamente viscoso a temperatura ambiente, el polipropileno semicristalino, el polímero táctico más común con usos comerciales, es denso y rígido, funde a 165 grados C y se encuentra a menudo en productos plásticos resistentes al calor.

Puesto que las cadenas son flexibles por naturaleza, sólo la cristalización puede conferir rigidez a un polímero como el polipropileno si no se refuerza con otro material. En la cadena principal del polipropileno, igual que en la de muchos otros polímeros, los átomos adyacentes están unidos por un enlace covalente sencillo. Como ocurre con las uniones entre los vagones de un tren, el enlace sencillo permite la rotación, de manera que la cadena puede plegarse, enrollarse y retorcerse. En años recientes, los químicos de polímeros han introducido diseños moleculares en los que la cadena es inherentemente más rígida y estirada. Cuando los grupos aromáticos se incorporan en la propia cadena principal, le confieren rigidez, pues contienen dobles enlaces que son resistentes a la flexión y que, además, transmiten el carácter de doble enlace a los enlaces sen-



4. MICROESTRUCTURA DE UN POLIMERO SEMICRISTALINO. Ejemplificada en el caso del polietileno, se muestra aquí en tres niveles de detalle. Bajo luz polarizada, se observa que tales polímeros suelen hallarse constituidos por esferulitas densamente empaquetadas. Estas estructuras, en forma de soles, aparecen al solidificarse el polímero e iniciarse un crecimiento radial hacia fuera de los cristales que tiene su centro en los puntos de nucleación. Los esferulitas alcanzan diámetros de entre decenas y cientos de micrometros (millonésimas de metro). A escala más fina, cada esferulita es un ensamblaje radial de láminas cristalinas delgadas y orientadas en muchos planos diferentes. Dentro de cada lamela, o lámina, las cadenas de polímero se encuentran estrechamente empaquetadas y plegadas hacia arriba y abajo entre sus dos caras. La fase amorfa, en que las moléculas están desordenadas y enredadas, llena los espacios entre lamelas.



5. LA DEFORMACION DEL POLIPROPILENO transforma su microestructura. Una microfotografía tomada con luz polarizada muestra las esferulitas empaquetadas en una muestra de polímero sin deformar (arriba). Después de comprimir el material en una dimensión y estirarlo simultáneamente hasta unas dos veces y media su tamaño original en las otras dos, las esferulitas se aplanan, tomando forma de disco (abajo). El análisis de rayos X muestra que las lamelas que integran las esferulitas han girado en el plano de la lámina y se han fragmentado en bloques cristalinos que quedan conectados por un entramado de moléculas amorfas. En comparación con el mismo espesor de polímero sin deformar, la estructura planar de los bloques y la presencia de moléculas de enlace orientadas según los ejes de estiramiento explica la tenacidad y resistencia a la tracción, mucho mayores, que presenta la lámina deformada. Este trabajo se realizó en el laboratorio del autor, Case Center for Applied Polymer Research, en colaboración con la Bethlehem Steel Corporation.

cillos adyacentes, mediante un fenómeno conocido por resonancia. Si se sitúan suficientes grupos aromáticos en la cadena, la molécula viene a ser como una varilla rígida.

El diseño de un polímero de cadena aromática conlleva un doble efecto beneficioso. La rigidez de las moléculas componentes dotará, a su vez, de rigidez al material polimérico y facilitará, por otra parte, que las cadenas queden alineadas bajo ciertas condiciones. Concretamente, ciertos polímeros con forma de varilla rígida son cristales líquidos tanto en disolución como en el material fundido; las macromoléculas se alinean espontáneamente, como troncos en un curso fluvial estrecho, formando regiones donde la mayoría de ellas están orientadas en una dirección, o quizás en dos. La extensión de las regiones dotadas de un orden cristalino puede incrementarse bajo determinadas condiciones de flujo, como las que se dan a través de una boquilla de extrusión. Es, por tanto, fácil hilar un líquido cristalino en fibra, de forma que muchas de las cadenas de polímero queden orientadas a lo largo de su eje.

Cuando se tensa una de tales fibras las uniones que se someten a esfuerzo no son débiles atracciones intermoleculares, sino enlaces covalentes carbono-carbono, los mismos que confieren al diamante su dureza. Las fibras de aramida, fibras comerciales hiladas a partir de una fase de cristal líquido, oponen una resistencia a la tracción comparable a la del acero. Los cristales líquidos poliméricos se benefician también del alineamiento de las cadenas cuando se hallan en estado sólido. Las regiones orientadas que se han formado en la fase líquida actúan, entonces, como elementos reforzantes, incrementando en gran medida la rigidez del material. Tales polímeros presentan puntos de reblandecimiento relativamente altos y una gran resistencia a la mayoría de los disolventes.

Ciertos polímeros en fase de desarrollo experimental, con un diseño muy diferente, exhiben también carácter de cristal líquido. En tales polímeros, la cadena principal es flexible, pero dispone de largos grupos laterales que contienen grupos aromáticos. Las cadenas laterales actúan como barras rígidas que se intercalan para formar regiones orientadas, mientras que las cadenas principales hacen de interconexión flexible entre dichas barras.

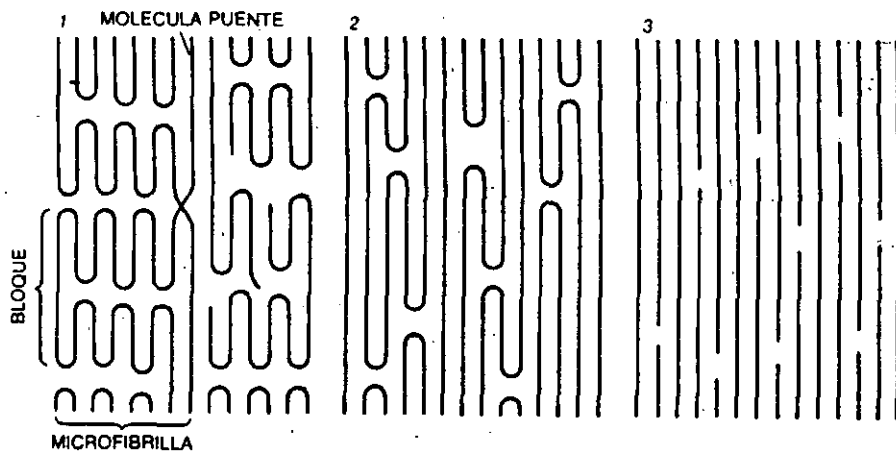
Variando las características de las cadenas de un polímero, podemos for-

zarlas a adoptar una microestructura que sea amorfa o semicristalina, uniforme o interrumpida por regiones de diferente composición u orientación molecular. A los científicos e ingenieros de polímeros no les basta con limitarse a fabricar moléculas que se ensamblen espontáneamente en una microestructura favorable. En muchos de los esfuerzos por mejorar un polímero, la molécula sintetizada constituye sólo el punto de partida; el polímero deberá someterse luego a un procesado que modifique convenientemente su estructura y propiedades.

Un tipo de proceso actualmente en boga es el mezclado ("blending"). un método que se aplicó primero a los polímeros amorfos, como el poliestireno, el policloruro de vinilo y el polimetacrilato de metilo. Como no son cristalinios, estos polímeros carecen de punto de fusión; ahora bien, por encima de una temperatura crítica, conocida como temperatura de transición vítrea, se tornan blandos y flexibles. Los polímeros amorfos sólo son útiles a temperaturas inferiores a la temperatura vítrea, estando entonces inmovilizada la estructura molecular y comportándose el material como un vidrio. La mayoría de los polímeros amorfos son frágiles por debajo de su temperatura vítrea, si bien hay notables excepciones según nos recuerda el policarbonato, un material resistente utilizado para cascos protectores.

Incrementaremos la tenacidad de un plástico amorfo y frágil si lo mezclamos con otro polímero, usualmente un elastómero. La mayoría de las mezclas ("blends") combinan componentes inmiscibles; de esta forma, el material que resulta contiene minúsculas partículas de uno de los polímeros dispersas en una matriz del otro. Controlando el proceso de mezclado y su enfriamiento, se llega a una mezcla en la que la concentración y rango de tamaños de las partículas sean óptimos. Si combinamos un plástico vítreo en una proporción relativamente baja de elastómero, las partículas de éste refuerzan el material, permitiendo una absorción más eficiente de la energía cuando se fractura. Su resistencia a la propagación de grietas aumenta sustancialmente.

Se acaba de desarrollar una nueva clase de mezclas incompatibles, las llamadas mezclas de altas prestaciones; incorporan éstas varios componentes en cantidades más o menos iguales. Muchas veces no se trata tanto de mitigar la fragilidad, cuanto mejorar otras cualidades. Un ejemplo prometedor



6. ALINEAMIENTO DE LAS CADENAS POLIMERICAS. Confiere resistencia a la tracción a las fibras que se preparan a partir de un polímero semicristalino. Durante el estiramiento inicial, las lamelas cristalinas del polímero se rompen en bloques más pequeños de cadenas plegadas; éstos se alinean de un extremo a otro y dan lugar a numerosas microfibrillas distintas (1). Los bloques están conectados por moléculas de enlace extendidas que refuerzan las microfibrillas. Un estiramiento más extenso del polímero despliega parcialmente los bloques y provoca la fusión de las microfibrillas (2). El número mayor de moléculas que quedan ahora extendidas a lo largo del eje de la fibra le confieren una resistencia todavía mayor. En una morfología ideal, todas las cadenas de polímero quedarían estiradas a lo largo del eje de la fibra (3), beneficiándose ésta plenamente de la gran resistencia longitudinal que caracteriza a las macromoléculas de polímero.

combina policarbonato con poli (terefalato de butilenglicol). Como ninguno de ambos polímeros es el componente dominante, las dos fases coexisten interpenetradas en una intrincada red. La resistencia de la mezcla al calor y a los disolventes es más alta que la del policarbonato puro, y su durabilidad la convierte en candidato para reemplazar a los metales en los parachoques de automóvil y otros componentes.

Se han desarrollado también algunas aleaciones o mezclas compatibles; la más conocida es la de poliestireno y otro polímero amorfo, el polióxido de fenileno (PPO). Los dos polímeros pueden mezclarse a nivel molecular para formar una disolución sólida que, en proporciones aproximadamente iguales, genera un material dúctil. Cuando el poliestireno puro se resquebraja por una tensión mecánica, se origina una red de microgrietas que implica a una deformación bastante frágil. En cambio, la aleación se deforma dúctilmente desarrollando bandas de cizalla, en decir, zonas que forman un ángulo de unos 45 grados con la dirección de la tensión, y en las que el material se encuentra estirado y es más delgado. Parece ser que el comportamiento dúctil de la mezcla poliestireno/PPO proviene de la gran afinidad existente entre las moléculas de ambos polímeros; este mismo factor justifica también su miscibilidad.

A diferencia de los polímeros amorfos, los polímeros semicristalinos distingúense por su tenacidad intrínseca. Al consistir en regiones cristalinas intercaladas con material amorfo, se ca-

racterizan por tener una temperatura de transición vítrea, que es propia de la fase amorfa, y un punto de fusión, en el que las regiones cristalinas se vuelven fluidas. La mayoría de los materiales semicristalinos de uso común alcanzan temperaturas de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente; la del polietileno es de -110 grados C y la del nylon es aproximadamente de cero grados. Si el nylon se somete a un secado drástico, su temperatura de transición vítrea es más alta, pero tiende a absorber espontáneamente moléculas de agua que actúan como agente plastificante que lubrica las cadenas de la fase amorfa y hace bajar dicha temperatura. La naturaleza elástica de la fase amorfa confiere tenacidad al nylon y a otros polímeros semicristalinos.

Sin embargo, se ha observado recientemente que mezclando un polímero semicristalino con un elastómero se consigue un incremento de la tenacidad todavía mayor. La dispersión eficiente de inclusiones esféricas de elastómero en una matriz de nylon, polipropileno o polióxido de metileno produce mezclas llamadas supertenaces que suelen destinarse a aplicaciones de ingeniería.

El tipo más reciente de mezclas se asemeja a materiales híbridos ("composites") reforzados con fibras; en ellos se combina un polímero de cadena flexible, verbigracia, el nylon, con un polímero de cadena rígida. El componente rígido, disperso en la matriz del polímero flexible, actúa de fibra de refuerzo molecular. Tales "híbridos mo-



leculares" exhiben gran rigidez y resistencia al calor y a los agentes químicos, características éstas que les hacen apropiados como sustitutos del metal en ciertos componentes de maquinaria y estructuras aeronáuticas.

Mientras que el mezclado permite combinar las propiedades ventajosas de diversos polímeros, otros métodos de procesamiento pueden incrementar la resistencia de un solo polímero. Para que un material se beneficie plenamente de la resistencia longitudinal que poseen las moléculas poliméricas, éstas deben gozar de una orientación única. Si bien muchos polímeros de cadena rígida se orientan fácilmente, es también posible alinear las cadenas de un polímero convencional de cadena flexible mediante un procesamiento adecuado. El producto suele ser una fibra en la que muchas de las cadenas de polímero, que normalmente se encontrarían plegadas o arrolladas, están ahora extendidas a lo largo del eje de la fibra, confiriéndole gran resistencia y rigidez.

Las fibras orientadas obtenidas con polímeros semicristalinos como el nylon constituyen los pilares de la industria de las fibras sintéticas. Se han obtenido, recientemente, fibras aún más tenaces y con un grado mayor de orientación a partir de otros polímeros semicristalinos, entre los que destaca el polietileno. Para entender cómo el polietileno, el plástico blando de las botellas flexibles, puede transformarse, sin alteración química, en fibras con una resistencia a la tracción mayor que la de un peso equivalente de acero, se hace preciso conocer los cambios que acontecen en su microestructura. Como la de la mayoría de los polímeros semicristalinos, la microestructura del polietileno está dominada por las es-

7. SINERGIA DE PROPIEDADES en una lámina constituida por capas alternadas de dos polímeros diferentes. Dedúcese de la respuesta que presenta ante la fractura (la zona oscura que se extiende la parte superior de la imagen). Las capas miden 10 micrometros de espesor; las más oscuras corresponden al copolímero estireno-acrilonitrilo, un material rígido y relativamente frágil, en tanto que las más claras son de policarbonato, tenaz y dúctil. Las capas frágiles se resquebrajan fácilmente, formando microgrietas que facilitan el crecimiento de la fractura, mientras que las regiones dúctiles desarrollan bandas de cizalla. Estas regiones de deformación dúctil se aprecian en la microfotografía, tomada con luz polarizada, como bandas coloreadas. La formación de las bandas de cizalla absorbe energía, mellando la punta de fractura y deteniéndola momentáneamente. Es de esta manera como la lámina queda robustecida por las capas de policarbonato, mientras que son las capas del copolímero estireno-acrilonitrilo las que le dan rigidez. La lámina es un producto de la empresa Dow Chemical y la imagen se obtuvo en el laboratorio del autor, en colaboración con Dow.

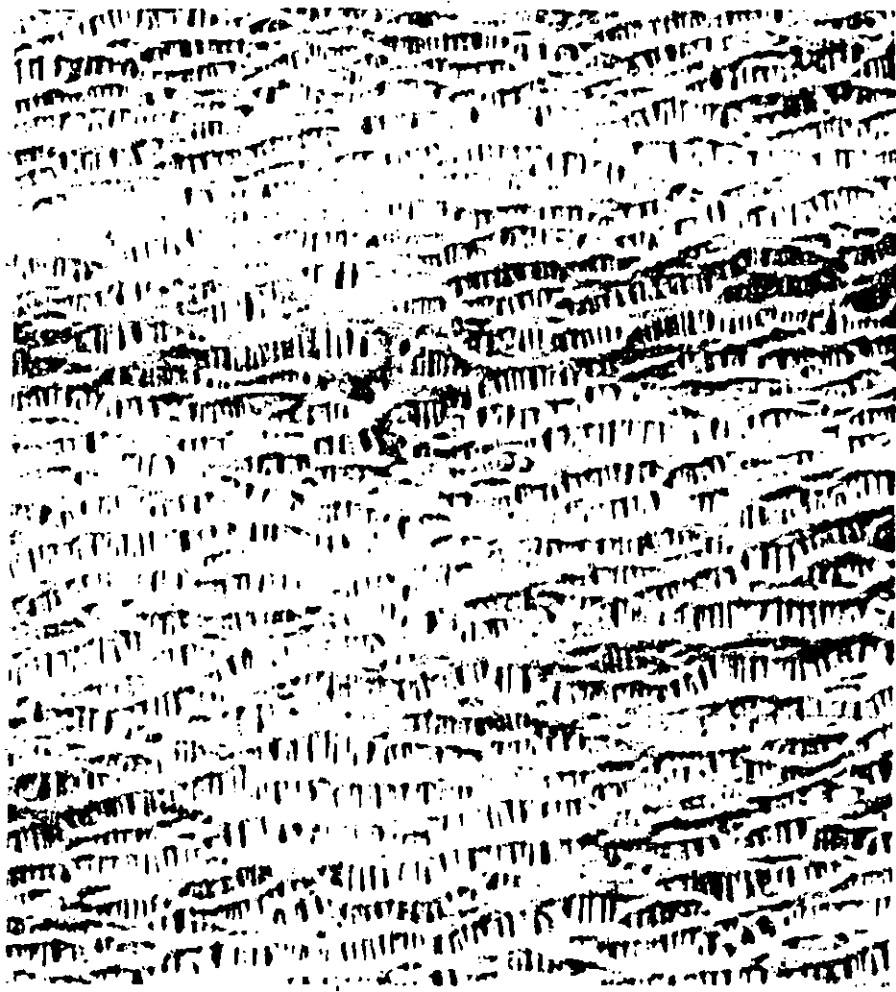
ferulitas. Estas estructuras cristalinas, similares a soles radiantes, están formados por láminas cristalinas que irradian de un centro común. Dentro de cada lamela, o lámina, las cadenas poliméricas se pliegan hacia abajo y hacia arriba entre dos planos. Llenando los espacios existentes entre las lamelas se encuentran las regiones amorfas.

Cuando un polímero semicristalino se estira en una fibrilla, las esferulitas se separan y las lamelas se desintegran en pequeños fragmentos de cadenas plegadas. Los principales elementos estructurales de las fibrillas son las microfibrillas, en las que los bloques cristalinos están alineados uno detrás de otro. Estos bloques, aunque separados por regiones menos ordenadas, quedan engarzados por moléculas de unión que hacen de puente entre unos y otros.

Se acaba de descubrir que ciertas condiciones de procesamiento aumentan el grado de extensión y orientación de las macromoléculas. La extrusión, o estiramiento lento y extensivo a una temperatura cercana al punto de fusión del polímero es una vía para conseguir dicha orientación. Otra estrategia consiste en tratar el polímero con un disolvente para formar un gel, que posteriormente se hila en fibras orientadas. En el gel, la red de macromoléculas que constituye el material está expandida, con lo que disminuye su resistencia al hilado.

También es posible orientar un polímero semicristalino en dos dimensiones, en vez de una, obteniéndose una lámina o película de polímero con mayor resistencia y tenacidad. Laminando el polímero en direcciones perpendiculares alternantes, puede producirse la deformación requerida. Otra estrategia recurre a la extrusión en estado sólido, mediante la cual un tubo de material polimérico se fuerza a través de una boquilla que, al mismo tiempo que expande el tubo, comprime sus paredes, deformándolo longitudinal y circularmente. En el caso del polipropileno, la lámina que resulta cuando se corta y se extiende el cilindro expandido triplica aproximadamente la resistencia a la tracción y multiplica por nueve la tenacidad de la lámina del polímero sin orientar.

En el Centro de Investigación Aplicada de Polímeros de la Universidad Case Western Reserve, el autor y sus colegas han analizado los cambios microestructurales relacionados con el aumento de resistencia y tenacidad. Con un microscopio óptico, se han seguido los cambios que tienen lugar en la forma de las esferulitas cristalinas



8. ESTA MEMBRANA MICROPOROSA se preparó estirando repetidamente una película de polipropileno a temperaturas altas y bajas. El proceso ha originado en la película diminutas grietas paralelas, delimitadas por microfibras que definen un tamaño promedio de poro de varios cientos de angstrom (un angstrom equivale a 10^{-10} metros). Dado que el polipropileno repele el agua, este tipo de membrana es impermeable al agua, pero no a los gases ni a otras sustancias diversas, cualidades éstas que la hacen útil para instrumentos de oxigenación de la sangre y para sistemas de dosificación controlada de fármacos. Si la membrana se trata químicamente para que pueda humedecerse, puede servir también de microfiltro capaz de separar del agua microorganismos tales como las bacterias. La microfotografía electrónica de rastreo muestra el material Celgard, de la Celanese Corporation, y ha sido proporcionada por Celanese Separations Products.

cuando el polipropileno se deforma en dos dimensiones. Los diagramas de difracción de rayos X han permitido seguir el rastro de los cambios concomitantes a la orientación molecular. Se ha encontrado que, cuando las esferulitas se aplanan, las lamelas cristalinas giran en el plano de la lámina y se rompen en bloques cristalinos menores, los cuales, en la lámina completamente deformada, quedan entretreídos en una tela amorfa de cadenas de polímero que se orientan según las direcciones de deformación. La estructura orientada de cristallitos y moléculas enlazantes robustece la lámina deformada.

Los avances recientes en el procesamiento de polímeros han posibilitado la fabricación de estructuras con una relación menos estrecha con las propiedades moleculares que las discutidas hasta este momento. Por ejemplo, en

vez de mezclar varios polímeros, se realiza con ellos una extrusión simultánea para originar una estructura compuesta de capas alternadas de diferentes polímeros, cada capa con unos 10 micrometros de espesor. El grosor del material fabricado puede incluir cientos o miles de capas; y si un componente es rígido pero frágil y el otro elástico, su comportamiento global será, a la vez, rígido y tenaz.

Tal tipo de estructura impuesta resulta decisiva para las prestaciones de las membranas poliméricas, un tipo de material que ha originado nuevos procesos industriales, nuevos instrumentos médicos y nuevos artículos de consumo. Algunas membranas son microporosas, agujereadas con orificios de un tamaño mínimo, hasta el punto de evitar el paso de una bacteria. Estos agujeros suelen ser "microfisuras", esto es, pequeñas grietas producidas en



9. LOS POLIMEROS BIOLÓGICOS poseen una arquitectura que está adaptada con precisión a los esfuerzos que han de soportar. La resistencia longitudinal del tendón es fruto del empaquetamiento de las fibrillas del polímero colágeno, orientadas según el eje del tendón (*arriba*). La luz polarizada revela la ondulación de las fibrillas que las hace elásticas. La pared del intestino está también reforzada por fibras onduladas de colágeno, organizadas en grupos que se entretajan (*abajo*). Cada grupo de fibrillas paralelas forma un ángulo de unos 30 grados con el eje mayor del intestino (en esta fotografía, dicho eje coincide con la diagonal que va desde el extremo superior izquierdo al inferior derecho). Esta disposición ordenada permite combinar el refuerzo con una adecuada elasticidad. Cuando la pared del intestino se estira, las fibrillas pierden su ondulación y los ángulos cambian. En último extremo, la red de colágeno se hace inextensible, protegiendo al intestino de la ruptura. Las microfotografías se deben al autor y a sus colaboradores.

la película de plástico al aplicar una tensión. Algunas membranas de este tipo se usan para microfiltración. Otras, al estar fabricadas de un polímero hidrofóbico (repelente del agua), permiten el paso de ciertos líquidos y gases, pero no de agua ni de disoluciones acuosas; estas membranas han encontrado aplicaciones en ropas impermeables y transpirables, dispositivos para oxigenación de la sangre y sistemas dosificadores de fármacos.

La mayoría de las membranas no son, sin embargo, porosas: la dinámica molecular controla la permeabilidad. La estructura electrónica del polímero puede favorecer el paso de determinados iones, haciéndolo adecuado para electrodiálisis (uso de un campo eléctrico para extraer iones a través de una membrana). Existen también otras membranas que sólo son permeables al agua o a determinados gases. En los usos a que se destinan —desalinización del agua de mar por ósmosis inversa, o

aislamiento del oxígeno del aire—, tales membranas deben, a menudo, resistir altas presiones del flujo de líquido o gas. Al mismo tiempo, la membrana ha de ser lo suficientemente delgada como para tener la permeabilidad adecuada. Por tales razones, es necesario disponer de un soporte mecánico, y esto se resuelve fabricando la membrana como una capa delgada y continua de polímero adosada a una subestructura porosa más gruesa. Dicha subestructura suele estar, a su vez, reforzada por una capa de tela sintética.

Muchos de los avances registrados en la síntesis y transformación de los polímeros tienen como objetivo mejorar sus prestaciones bajo condiciones de tensión mecánica y en entornos químicos y térmicos diversos. Los investigadores de polímeros se afanan ahora por obtener materiales que satisfagan otros tipos de aplicación, usando el carácter eléctrico que tienen las macro-

moléculas. Dada la naturaleza aislante de la mayoría de los polímeros, se han utilizado tradicionalmente como materiales aislantes o de soporte en electrónica. Más recientemente, han asumido nuevas funciones, destacando las relativas al aprovechamiento de su resistencia a la luz o a los haces de electrones, sirviendo de materiales enmascarantes sobre los que se trazan los circuitos impresos mediante haces de luz, radiación o electrones durante la fabricación de las micropastillas ("microchips"). En la actualidad parece que ciertos polímeros, si se modifican apropiadamente, podrían desempeñar un papel activo como conductores en sistemas electrónicos.

La conductividad eléctrica de un material refleja su estructura electrónica. Los electrones que rodean a un átomo ocupan orbitales específicos, caracterizados por niveles discretos de energía. Cuando los orbitales de muchos átomos se solapan en un sólido, los electrones se deslocalizan y dejan de pertenecer a un átomo en particular. Al mismo tiempo, los niveles discretos de energía se ensanchan en bandas permitidas de energía, cada una de las cuales es capaz de acomodar un número específico de electrones. Si la banda ocupada de mayor energía del sólido sólo está parcialmente llena, el material será conductor, pero si está completamente ocupada será un semiconductor o un aislante.

En los polímeros en los que los pares de átomos de carbono adyacentes están unidos por dobles enlaces, los orbitales se solapan a lo largo de la cadena de polímero y los estados energéticos se transforman en bandas. La banda ocupada de mayor energía está llena y los electrones deberán trasladarse a la banda energética vacante superior para conferir a la molécula de polímero conductividad sobre su eje.

La conductividad de tales polímeros puede incrementarse ampliamente mediante dopado (adición de determinadas impurezas). Se cree que la impureza actúa restando o añadiendo electrones a las cadenas poliméricas; es decir, la banda energética llena pierde electrones o la banda vacía inmediatamente superior los gana. De esta manera, el material consigue la banda energética parcialmente ocupada que se necesita para la conducción. La conductividad del poliacetileno, uno de los primeros polímeros conductores desarrollados, puede elevarse diez órdenes de magnitud mediante dopado con pentafluoruro de arsénico, alcanzando

el nivel de conducción de determinados metales.

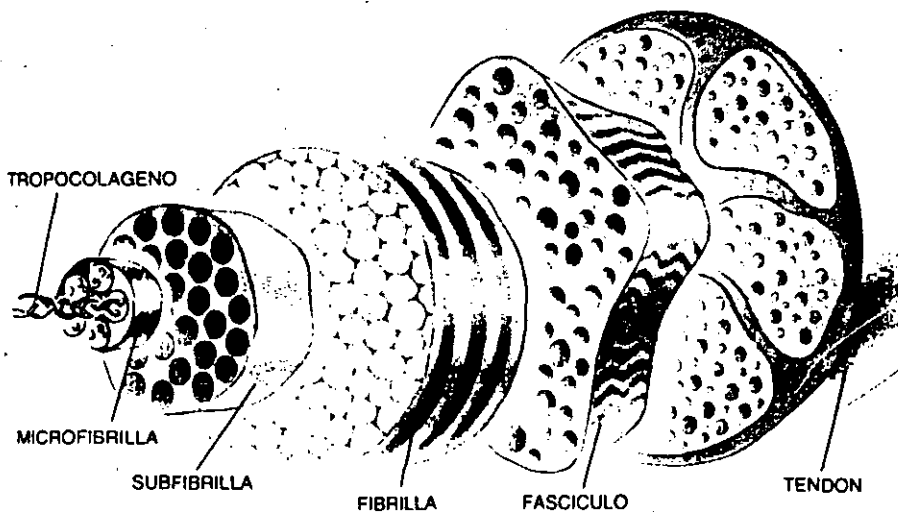
La teoría de la conductividad en los polímeros no está plenamente desarrollada, lo que explica la persistencia de barreras prácticas para el uso rutinario de estos materiales. Muchos polímeros que pueden volverse conductores tienen cadenas principales de naturaleza aromática, ya que estos grupos contienen dobles enlaces y se caracterizan por presentar orbitales deslocalizados. Estos polímeros rígidos y conductores, difíciles de procesar, resisten al calor y a los disolventes y son además bastante frágiles. En un esfuerzo por reducir estos inconvenientes, Mark Druy, Michael Rubner y Sukant Tripathy, de los Laboratorios GTE, han mezclado polímeros conductores con elastómeros, para darles resistencia y facilitar su reblandecimiento y moldeado.

Ciertos polímeros pueden manipularse para mostrar otro tipo de comportamiento que también involucra su estructura electrónica. La luz está asociada a un campo eléctrico oscilante que interacciona con la estructura electrónica de la materia. En respuesta al campo eléctrico de una luz muy intensa, cambian las propiedades ópticas de ciertos materiales. Este comportamiento óptico no lineal puede manifestarse como un cambio en la absorción óptica o en el índice de refracción. El desarrollo de materiales con respuesta no lineal elevada podría abrir el camino a un ordenador o un sistema de comunicaciones totalmente ópticos, en los cuales la luz controlara la propa-

gación de otros haces luminosos, de la misma manera que las corrientes de electrones se controlan unas a otras en microelectrónica.

Recientemente, se ha visto que ciertos polímeros semiconductores —los polidiacetilenos— presentan desviaciones extremadamente grandes del comportamiento óptico lineal. Anthony F. Garito, de la Universidad de Pennsylvania, y Alan Buckley, de la Celanese Research Company, han descubierto también desviaciones drásticas de la linealidad óptica en ciertos polímeros rígidos como el poli(parafenilbenzobisimidazol) (PBI). Se cree que este comportamiento refleja el solapamiento de orbitales a lo largo del eje del polímero. Cuando una luz intensa con una determinada longitud de onda incide en la molécula con un ángulo específico, excita los electrones deslocalizados de tal forma que su respuesta a un segundo haz luminoso queda alterada. Esta respuesta modificada se manifiesta en un cambio momentáneo del índice de refracción del material. En un instrumento práctico que se basara en este efecto, el material no lineal tendría que estar libre de defectos que dispersaran la luz. Con este fin, Mrinal Thakur, de los Laboratorios GTE, ha conseguido desarrollar películas monocristalinas de polidiacetileno próximas a la perfección óptica.

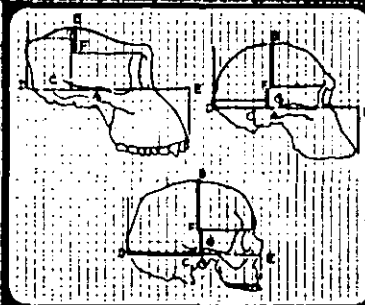
A pesar de su probada versatilidad, los polímeros se siguen empleando, sobre todo, como materiales estructurales, para sacarle partido a sus propiedades mecánicas, claramente su-



10. JERARQUIA de las unidades estructurales del tendón. Empieza en el tropocolágeno, una triple hélice de cadenas poliméricas de proteína, y se organiza a través de microfibrillas, subfibrillas, fibrillas (onduladas cuando no están bajo tensión) y fascículos, hasta llegar al tendón mismo. La organización jerárquica del tendón es la razón de su tenacidad. Cuando el tendón se somete a una tensión excesiva, las unidades estructurales pueden fallar por separado, absorbiendo localmente energía y evitando la rotura de aquél.

INTRODUCCIÓN A LA ANTROPOLOGÍA

Fundamentos de la evolución y de la variabilidad biológica del hombre



Arturo Valls

Nueva edición, corregida y aumentada. Un volumen de 724 páginas. 1980. Número de páginas: 724. Labor Universitat de València.

La Antropología experimental actualiza un crecimiento exponencial tanto en la perspectiva estrictamente biológica como en su metodología y en su diversidad. Además, su problemática ha trascendido el campo académico para incidir en el interés común de todas las personas. Es inquietud por el pasado y el futuro de nuestra propia especie. Se comienza, pues, por incluir al *Homo sapiens* en su contexto zoológico de Primate, considerándolo como uno de los resultados que dicho grupo zoológico inició en su evolución desde comienzos del Terciario. Luego, se estudian secuencialmente las etapas evolutivas transcurridas, que se reconstruyen merced a los restos fósiles descubiertos. Conocida así la evolución humana, se abordan los principales rasgos morfológicos externos que nos definen y nuestra variabilidad genética, racial, estudiando con el estudio de aquellos sus caracteres, menos popularmente conocidos pero no menos trascendentes que suelen llamarse *marcadores genéticos* (los grupos sanguíneos, eritrocitos, plasmáticos, las hemoglobinas y los globulinas), que son el objeto de la llamada Antropología molecular, en la que presta atención particular en esta obra. Finalmente, se contempla el surgimiento de la Raciología descriptiva y comparativa. La presente edición, corregida y aumentada, mejora notablemente la anterior. Incluye una sección nueva sobre Antropología genética y actualiza los avances conseguidos hasta ahora, en especial en el sistema HLA, Primatología y Paleontología. El autor, catedrático de Antropología en la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Complutense de Madrid, es especialista en los aspectos genéticos de las poblaciones humanas y en particular en el estudio biológico de la comunidad en el hombre.





11. EL POLÍMERO CON CARÁCTER DE CRISTAL LÍQUIDO, conocido como Vectra, asume espontáneamente una complicada morfología cuando se inyecta en un molde. Una microfotografía electrónica de rastreo (izquierda), tomada después de romper la muestra, una vez solidificada, revela sus dos características más notables: una cubierta externa estratificada, consistente en fibras y placas alineadas en una única dirección, y un núcleo central de estructura menos ordenada. La cubierta se ha originado a partir del flujo del polímero

fundido sobre las paredes del molde, flujo que hace que las moléculas de cadena rígida (características de un polímero con carácter de cristal líquido) se orienten en la dirección de la corriente. La orientación de las moléculas se detecta en una microfotografía electrónica de rastreo que muestra una superficie de fractura de dicha cubierta (derecha), revelando una textura muy parecida a la de la madera. El polímero moldeado por inyección es rígido a lo largo del eje de orientación molecular, así como la madera lo es, a su vez, a lo largo de su fibra.

periores. Dada la capacidad que tienen el procesado y la síntesis molecular para mejorar el comportamiento mecánico de los polímeros, los investigadores continuarán buscando nuevas vías, cada vez más favorables, para organizar las macromoléculas; como guía para ello, harían bien en fijar su atención en la biología.

La arquitectura del tendón resulta instructiva. El tendón está constituido fundamentalmente por una proteína fibrosa, el colágeno, que es un polímero biológico, embebida en una matriz de naturaleza gelatinosa formada por otras sustancias. Su estructura jerárquica muestra seis niveles de organización diferentes; se resuelve en componentes cada vez más finos en fascículos, fibrillas; subfibrillas, microfibrillas y finalmente una macromolécula, el tropocolágeno, una hélice triple de cadenas de proteína. La arquitectura de tal estructura refleja las tensiones que ha de soportar: está orientada, en todos los niveles, según un eje único. Las fibrillas presentan una naturaleza rizada u ondulada que le comunica su elasticidad.

Además, la naturaleza jerárquica de la estructura le confiere tenacidad. Cuando el tendón está bajo una gran tensión, los pequeños elementos de la estructura fallan independientemente:

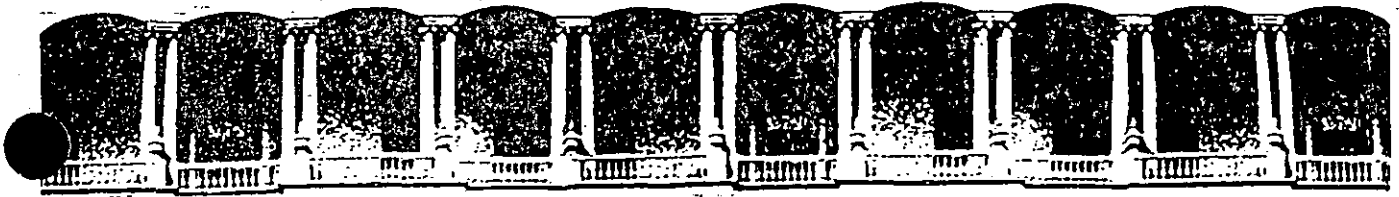
las fibrillas individuales se rompen en subfibrillas y microfibrillas. El fallo local absorbe energía, evitando, de esta manera, el fallo catastrófico del sistema entero, a no ser que los daños sufridos sean enormes.

El mismo principio de organización jerárquica, específicamente adaptada a la tensión, aparece en muchos otros materiales biológicos. Por ejemplo, bajo su revestimiento mucoso, la pared del intestino está reforzada por fibras de colágeno rizadas. Dos series orientadas de fibras rodean oblicuamente el intestino, cruzadas entre sí con un ángulo de unos sesenta grados. La ondulación de la fibra y su disposición sesgada permiten al intestino dilatarse y volverse a contraer elásticamente. Las técnicas de la ciencia de materiales han revelado que otras relaciones similares y elegantes entre la estructura y las propiedades mecánicas se dan, también, en la pared de la aorta, los discos intervertebrales y los cartilagos de las articulaciones.

La ciencia de los polímeros está comenzando a imitar los principios de organización jerárquica por los que se rigen los tejidos biológicos. En muchos nuevos materiales compuestos de tipo polímero-matriz, las fibras reforzantes se acomodan según unos modelos de

organización que prevén las tens que afrontará el material. Unos polímeros sintéticos imitan incluso la capacidad de las macromoléculas biológicas de autoensamblarse en estructuras complejas. Los polímeros con propiedades de cristal líquido pueden adquirir espontáneamente una morfología compleja, dado que su orientación molecular surge en respuesta a la aparición de un flujo. Un ejemplo estudiado por el autor y sus colaboradores es el moldeado por inyección de una membrana ordenada en capas con un alto grado de orientación, parecida, pues, a la mica. La orientación molecular confiere rigidez al material y la estratificación, como la de la mica, le aporta tenacidad superficial, al capacitarle para absorber daños locales.

Es tentador sugerir que el estudio de los materiales biológicos podría llevar a nuevos diseños jerarquizados para los polímeros sintéticos. En todo caso, la biología ilustra las posibilidades que tiene el diseño de polímeros para la construcción de sistemas aplicaciones particulares. No hay de que los polímeros necesarios afrontar los desafíos del siglo XXI deberán concebirse, no como materiales monolíticos, sino como sistemas de materiales intrincadamente estructurados.



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

CURSOS ABIERTOS

**I CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES
MODULO I POLIMEROS Y MATERIALES COMPUESTOS**

-- Del 1º al 26 de junio de 1992

INTRODUCCION A LOS MATERIALES COMPUESTOS

**PRINCIPIOS DE COMPORTAMIENTO MECANICO
DE MATERIALES COMPUESTOS**

JUNIO - 1992

Materiales híbridos

La composición y estructura interna de los materiales híbridos puede modificarse a voluntad con el fin de adaptar sus prestaciones a las exigencias del usuario

Tsu-Wei Chou, Roy L. McCullough y R. Byron Pipes

Un avión capaz de despegar, atravesar la atmósfera y el espacio a velocidades hipersónicas y seguir incólume tras entrar de nuevo en la atmósfera para aterrizar en su destino como un avión convencional habría superado la prueba decisiva de la eficacia de sus materiales estructurales. Para colocarse en órbita con la sola ayuda de su reserva de carburante, el ingenio necesitaría una estructura construida, a la vez, de materiales livianos, rígidos y resistentes, capaces de soportar enormes tensiones aerodinámicas. Algunas partes de su estructura necesitarían mantener su resistencia a una temperatura superior a 1000 grados Celsius; los motores deberían soportar temperaturas aún mayores. Aunque se pretende llegar a construir un avión como el descrito, se ha avanzado muy poco en su diseño. No cabe duda, sin embargo, acerca del tipo de materiales que constituirían su estructura y determinados elementos de sus motores: los materiales híbridos ("composites").

El comportamiento que ese aparato exigiría a su estructura sería único, pero no nuevo del todo. La necesidad de conjugar rigidez y resistencia con baja densidad ya ha llevado a los ingenieros aeronáuticos, diseñadores de artículos deportivos e ingenieros de la automoción a recurrir a los materiales híbridos para algunos componentes. Ciertos materiales híbridos que cumplen con la exigencia adicional de resistencia a temperaturas elevadas se usan en algunos componentes de los motores de los cohetes y en los conos de proa de los misiles. Cuando el avance tecnológico plantea la necesi-

dad de combinar propiedades que ningún material puede suministrar por sí sólo, la solución se encuentra muchas veces en un material híbrido. Al introducir fibras o partículas de una sustancia en una matriz que actúa de aglutinante, el diseñador de materiales híbridos puede conseguir propiedades que ninguno de los dos posee por separado.

A la vista de todo esto, podría parecer que los materiales híbridos revisten una complejidad desmesurada. La fabricación de materiales estructurales ideales parece hallarse a nuestro alcance, con algunos elementos concentrados en la sección central de la tabla periódica. Entre ellos, el carbono, aluminio, silicio, nitrógeno y oxígeno forman compuestos cuyos átomos están unidos por enlaces estables y fuertes. Gracias a eso, tales compuestos, representados por las cerámicas de óxido de aluminio (el principal componente del rubí y del zafiro), carburo de silicio y dióxido de silicio (un componente básico del vidrio), son fuertes, rígidos y resistentes al calor y al ataque químico. Sus densidades son bajas; sus elementos constituyentes, abundantes. El carbono presenta por sí solo estas excelentes propiedades en la forma de grafito.

Pero se trata de elementos con un grave inconveniente, que los ha mantenido apartados de las estructuras tradicionales: son frágiles. Un pequeño rasguño superficial o un defecto interno resulta suficiente para iniciar una rotura. Su fácil agrietamiento nos enseña que casi nunca alcanzan la resistencia que en teoría encierran: no es

probable que el material antes de su empleo se halle libre de pequeños defectos, ni que tarden en presentarse con el uso real.

Cuando se produce este material en partículas o fibras finas (el caso más común), su resistencia útil se multiplica. Mientras que el vidrio normal carece de valor por su tendencia a resquebrajarse, un vidrio similar tejido en forma de fibras finas opone una resistencia a la tracción de tres mil millones de pascales. (Un pascal equivale a la fuerza de un newton ejercida sobre un área de un metro cuadrado.) La resistencia a la tracción de un acero corriente, por poner una comparación, se cifra en 500 millones de pascales.

El notable aumento de resistencia a pequeñas escalas es, en parte, un fenómeno estadístico: la probabilidad de que una muestra de material contenga un defecto suficiente para provocar un resquebrajamiento disminuye a medida que mengua el tamaño de la muestra. Además, si se rompe una fibra de la agrupación, la grieta ya no se propaga y el resto de las fibras permanece intacto. Por el contrario, si se trata de una cantidad similar de material macizo la grieta inicial se expandirá hasta desencadenar la rotura total.

Los "pelos de bigote" son pequeñas estructuras aciculares fabricadas de carburo de silicio y óxido de aluminio; menos débiles, ofrecen una resistencia mayor que el material en bruto. Los pelos de bigote tienen una menor probabilidad de alojar defectos que el material en bruto, no sólo por razones estadísticas, sino también porque se fabrican en forma de monocristales que poseen una geometría teóricamente perfecta.

La idea de que muchos materiales se comportan mejor presentados en fibra vige también en ciertos polímeros orgánicos. Las moléculas de polímero están constituidas por una larga cadena de átomos, generalmente carbono, unidas por enlaces covalentes. En la ma-

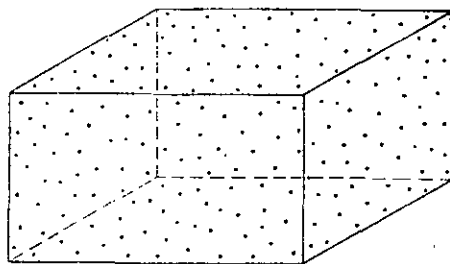
NSIONES que sufre un material híbrido flexible hecho de fibras onduladas de grafito incluidas en una matriz de resina, registradas en este tapiz cromático. La muestra se sometió a tensión y se fotografió con prismas cruzados polarizantes. La tensión modifica las propiedades ópticas de la matriz, dando lugar a diagramas cromáticos de interferencia al ser iluminada con luz polarizada. Como todos los materiales híbridos, las fibras y la matriz juntas muestran un comportamiento mecánico original. A tensiones no muy fuertes el híbrido se estira fácilmente; cuando las fibras se enderezan (deformando los bordes de la matriz en sierra) se torna mucho más rígido. El híbrido de esta ilustración no tiene uso práctico; se trata de un sistema experimental para examinar el efecto de las fibras onduladas en las propiedades de los materiales híbridos. La fotografía ha sido obtenida por uno de los autores (Tsu-Wei Chou) y varios colegas suyos.

yoría de los casos, las cadenas se hallan débilmente ligadas o cristalizadas según esquemas complejos. Si pueden separarse con cierta facilidad, el resultado es un material flexible y liviano. Pero si las cadenas están orientadas en la dirección de la tensión, el polímero puede resultar muy fuerte y rígido. Las moléculas de algunos polímeros, con

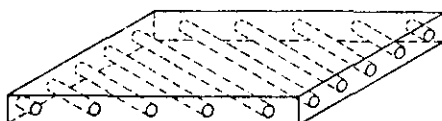
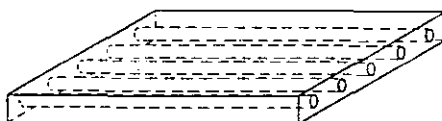
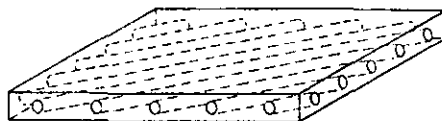
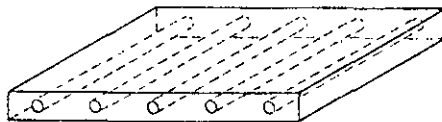
forma de barra, se alinean fácilmente al hilar el polímero para obtener las fibras; la fabricación de fibras aramidas, notables por su resistencia y rigidez, se funda en este efecto. Polímeros con cadenas flexibles, como el polietileno, pueden convertirse también en fibras sumamente resistentes y rígidas por medio de técnicas que extienden y

orientan las moléculas del polímero en la dirección del eje de la fibra.

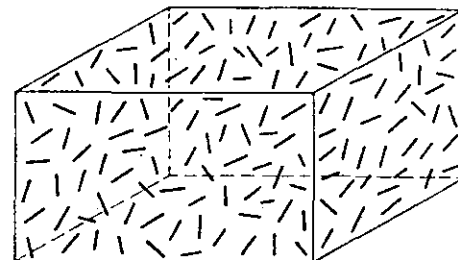
Los materiales híbridos representan un punto de referencia para la elaboración de nuevos materiales aprovechando las ventajas de las fibras. El haz de fibras carece de gran valor estructural. Para sacarle partido a su re-



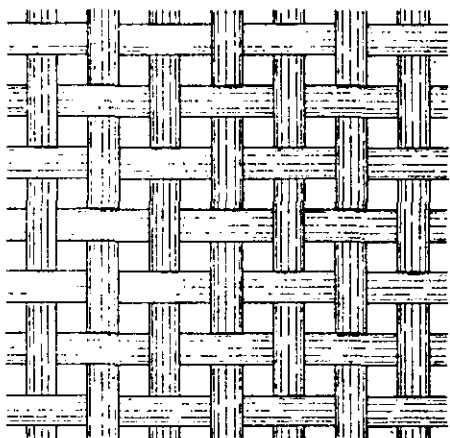
PARTICULAS



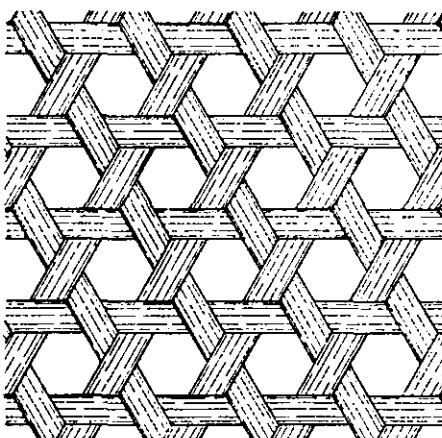
FIBRAS CONTINUAS



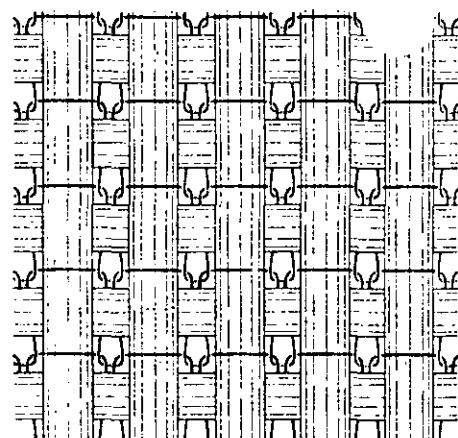
FIBRAS CORTAS



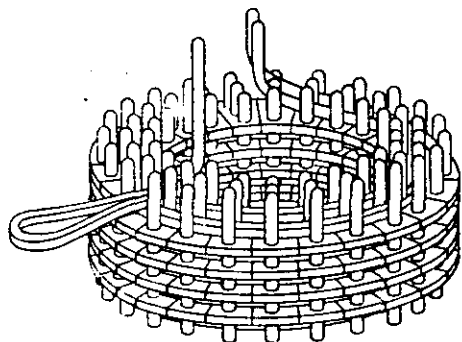
ENTRAMADO BIAxIAL



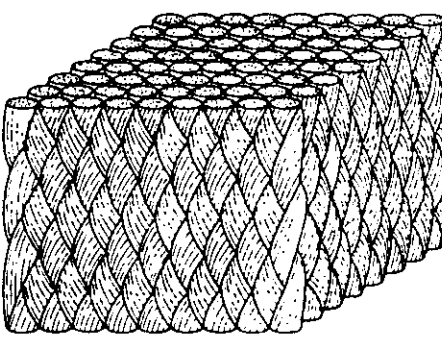
ENTRAMADO TRIAXIAL



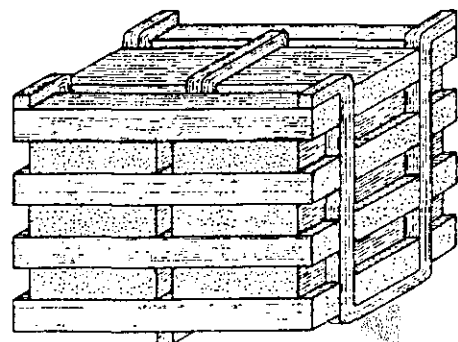
TEJIDO



CONSTRUCCION CILINDRICA TRIDIMENSIONAL



TRENZADO TRIDIMENSIONAL



TEJIDO ORTOGONAL TRIDIMENSIONAL

2. GEOMETRIAS REFORZANTES de los materiales híbridos, agrupadas a grandes rasgos por la forma de sus elementos reforzantes: partículas, fibras continuas y fibras cortas (arriba). Los grupos de fibras continuas paralelas se insertan en delgadas capas de material híbrido, con las cuales se forma después un laminado. En proceso alternativo, cada pliego de laminado puede reforzarse

con fibras continuas entramadas o tejidas (centro) en una "preforma" textil que cubre el espesor entero y la longitud de la estructura acabada del híbrido. Algunas geometrías desarrolladas recientemente dejan de lado la laminación: las fibras se entrecruzan o entrelazan en tres dimensiones (abajo); ello, en algunos casos, permite obtener directamente la forma final del híbrido. Al elegir entre

sistencia, el diseñador de materiales híbridos los introduce en una matriz de otro material. La matriz actúa de conglomerante, uniendo las fibras y confiriendo solidez al material. También protege de las tensiones del entorno y de daños físicos que pudieran provocar la aparición de grietas.

La resistencia y rigidez del material

híbrido débense, en gran parte, al reforzante, si bien la matriz contribuye a definir otras propiedades. La conductividad térmica y eléctrica del material híbrido, por ejemplo, está estrechamente condicionada por la conductividad de la matriz. El comportamiento mecánico del material híbrido está regido no sólo por las fibras, sino también por un efecto sinérgico entre fibras y matriz.

La resistencia del material híbrido frente a la tensión es resultado de un efecto sinérgico (cooperativo). Cuando un haz de fibras sin una matriz circundante se somete a tensiones, la rotura de una de sus fibras la inutiliza para soportar cargas. La tensión que estuviera aguantando se transmite a las fibras intactas, acercándolas más a su límite de fractura. Si las fibras están incorporadas en una matriz, la rotura no acaba con la función mecánica de la fibra afectada.

La razón estriba en que los materiales que forman las matrices suelen ser dúctiles: elásticos o plásticos. Cuando los dos terminales rotos de la fibra se separan, la deformación elástica o el estiramiento plástico de la matriz soporta esfuerzos de cizalladura que poco a poco crean tensiones en los fragmentos. En virtud de esta transferencia de carga, la fibra rota continúa contribuyendo a la resistencia del material híbrido. La tensión en las fibras intactas de su entorno aumenta menos que si no existiera matriz y el material híbrido es capaz de soportar mayores tensiones sin romperse. El efecto sinérgico de las fibras y la matriz puede reforzar, por tanto, el material híbrido y potenciar así su tenacidad, ya que se necesita más trabajo para producir la fractura.

Si bien la ductilidad de la matriz constituye un criterio de elección del material componente, la construcción más fuerte la impone el intervalo de temperaturas a que el material híbrido va a estar sometido durante su uso. Los híbridos expuestos a temperaturas no superiores a 100-200 grados Celsius tienen generalmente un polímero como matriz. La mayor parte de los materiales híbridos corresponden a este grupo: la fibra de vidrio, por ejemplo, que fue uno de los primeros, consta de cortas fibras de vidrio embebidas en poliéster. Se emplea en utensilios, cascos de barco y carrocerías de coche, ya que no sólo reduce el peso de un componente, sino que también abarata su producción; pues en algunos casos, inyectando en un molde, una estructura compleja queda reducida a una sola pieza. Muchos de los materiales híbridos desarrollados para recubrimientos de avión y

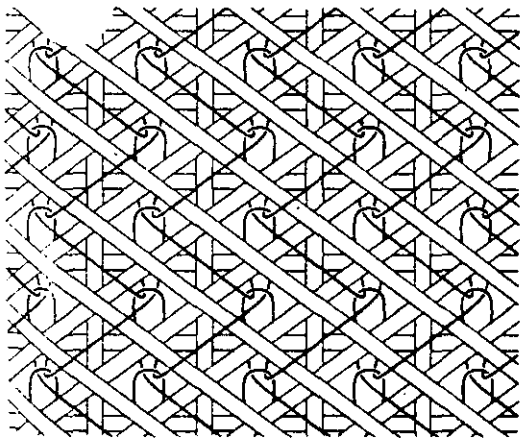
elementos estructurales llevan también fibras rígidas y consistentes: grafito o aramiditas incluidos en un polímero, generalmente uno que ofrezca mayor resistencia a la temperatura que el poliéster.

Las matrices poliméricas son, con frecuencia, termoestables: lo que ocurre si existen enlaces entre las cadenas de polímero que bloqueen la estructura molecular para dar lugar a una red tridimensional rígida que no se pueda fundir. Los materiales termoestables resisten mucho mejor el calor que la mayoría de los termoplásticos, la otra clase de materiales poliméricos; éstos se funden cuando se calientan porque sus enlaces no cruzan las cadenas poliméricas. Las resinas epoxy son los integrantes de uso habitual en las matrices termoestables de los materiales híbridos de mejor comportamiento. Otra clase de resinas, las poliimidas, que soportan una exposición continua a temperaturas por encima de los 300 grados Celsius, está despertando un creciente interés.

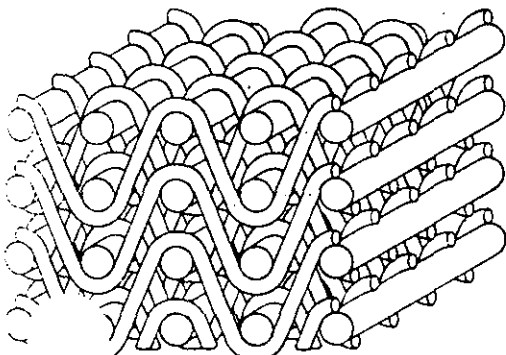
La elección de la matriz determina el proceso de elaboración del material híbrido. Al fabricar un híbrido de matriz polimérica, las fibras, normalmente en forma de hilos o haces, se incluyen en la resina matriz. Pueden así agruparse en cintas o láminas, que se ensamblarán a mano para formar una estructura laminada. Las fibras incluidas pueden también aplicarse directamente sobre un objeto por el proceso de "arrollamiento de filamento". La resina termoestable exige curación de la estructura: someterla a unas condiciones que permitan entrecruzarse a las cadenas del polímero. El híbrido debe soportar, a menudo, altas temperaturas y presiones durante muchas horas.

Para acortar el tiempo del proceso, se están desarrollando materiales de matriz termoplástica. Tenemos un ejemplo prometedor en el polímero polietileno tereftalato (PET). Sintetizar un material híbrido de matriz termoplástica sólo exige una exposición relativamente corta a una temperatura suficiente para ablandar el plástico. La temperatura de fusión de algunas matrices termoplásticas es tan alta que rivalizan, en resistencia al calor, con los materiales termoestables: el PET, por ejemplo, funde a 334 grados C. Los termoplásticos gozan de una ventaja adicional: son más tenaces que la mayoría de los termoestables.

Las temperaturas de fusión o degradación de una matriz polimérica exigen otro tipo de material para la matriz: suele tratarse de un metal. Ade-

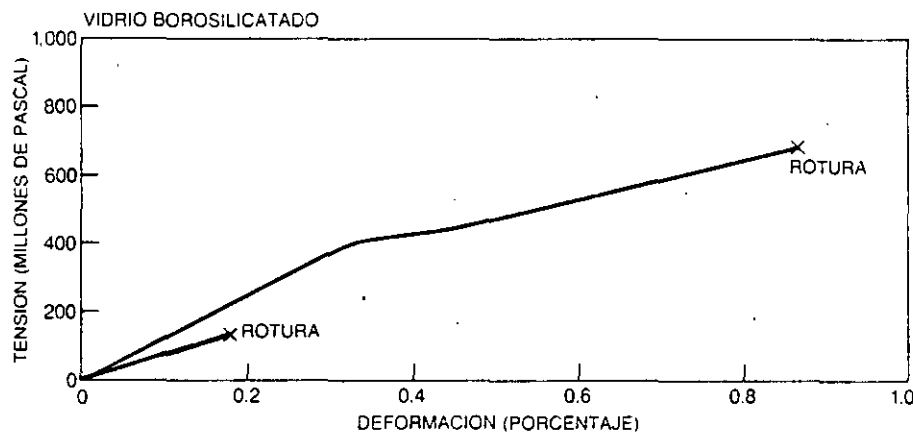
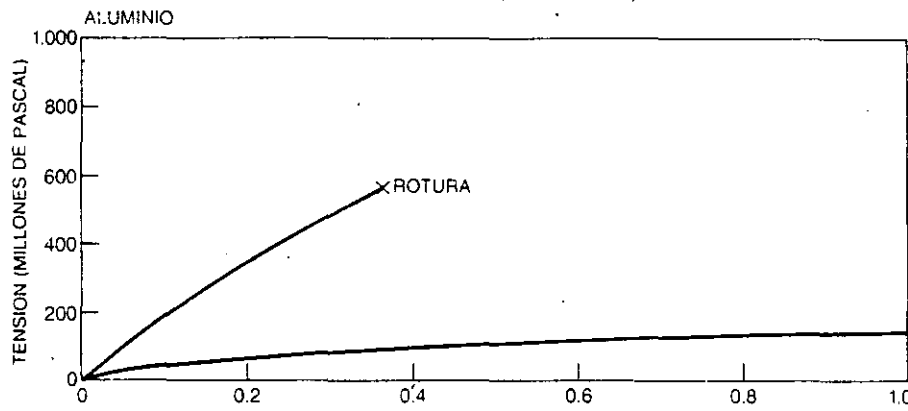
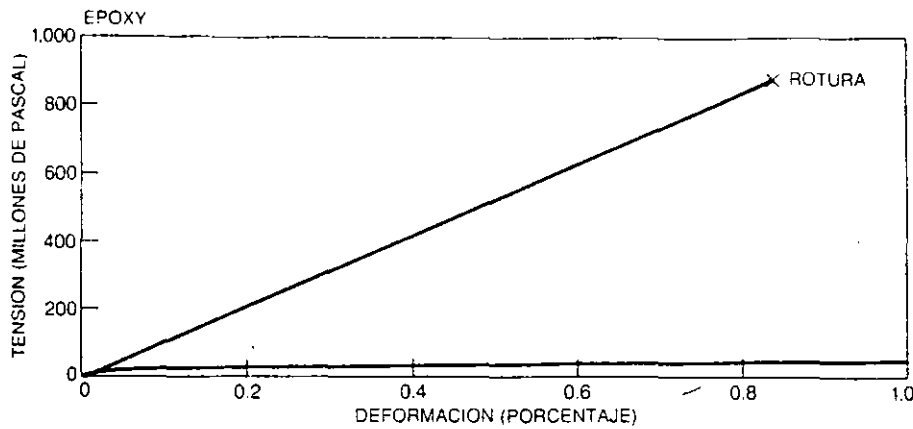


ENTRECruzADO DE TRAMA MULTIAxIAL MULTICAPA



CONSTRUCCIÓN ANGULAR BLOQUEADA

las diversas disposiciones, los ingenieros consideran el coste y las características mecánicas; por ejemplo, las direcciones para las que la disposición espacial suministra más resistencia. S. Fowser, A. P. Majidi, J.-M. Yang y F. Ko han aportado el material.



3. AUMENTO DE RIGIDEZ conseguido al entrelazar las fibras dentro de la matriz. Se hace evidente en cuanto comparamos las curvas que muestran la relación entre tensión y deformación para un material no reforzado (polímero, metal y cerámica) con las de los materiales híbridos correspondientes (*en color*). La tensión se mide aquí en pascals: una fuerza de un newton ejercida sobre un metro cuadrado del material. La deformación es la proporción en que el material sometido a tensión se alarga. Mientras que un epoxy (un polímero) sin reforzar se estira fácilmente, un material híbrido de matriz epoxy que contenga un 50 por ciento en volumen de fibras de carburo de silicio es mucho más rígido: su curva tensión-deformación adquiere una trayectoria más firme (*arriba*). En una matriz de aluminio, el mismo porcentaje en volumen de reforzante, en este caso fibras de óxido de aluminio, también mejora la rigidez (*centro*). (En razón de la fragilidad de las fibras, el híbrido se rompe ante una deformación mucho menor que el aluminio sin reforzar.) Una fracción similar de fibras de carburo de silicio confiere poca rigidez a una matriz de vidrio borosilicado, pero le proporciona tenacidad, aumentando el porcentaje que puede deformarse sin romperse (*abajo*). Las fibras son las causantes, ya que frenan el crecimiento de grietas en la matriz Karl M. Prewo, del U.T. Research Center, Ravindranath Shetty, de Zimmer Inc., y Chou realizaron las investigaciones resumidas aquí.

más de la resistencia a la temperatura, la matriz metálica ofrece nuevas ventajas. Su mayor resistencia mecánica complementa la propia de las fibras que la refuerzan; su ductilidad proporciona tenacidad al material híbrido. Mas ese tipo de matriz conlleva dos problemas: una densidad superior en comparación con los polímeros, aun cuando los metales ligeros como aluminio, magnesio y titanio constituyan

las matrices habituales, y una mayor complejidad de procesado. Mientras que la fabricación de muchos híbridos avanzados de matriz polimérica se ha convertido en rutina, el desarrollo de materiales híbridos de matriz metálica ha progresado más lentamente, en parte debido a las condiciones extremas bajo las que hay que llevar a cabo el proceso de incluir fibras de alta resistencia en una matriz de metal.

La estrategia obvia de infiltrar un haz de fibras en metal fundido reclama temperaturas elevadísimas. Esto conlleva el grave riesgo de inducir reacciones en las intercaras: reacciones químicas entre fibras y matriz. Si las reacciones tienen lugar en una capa delgada pueden servir para unir fibras y matriz, pero si los productos de reacción forman una capa más gruesa podrían debilitar el enlace y degradar fibras y matriz.

Para salir al paso de tales reacciones se han ingeniado procesos de fabricación que admiten temperaturas más bajas. En una de las técnicas, la unión por difusión, se une la matriz metálica en forma de láminas o polvo con las fibras bajo altas presiones, a temperaturas por debajo del punto de fusión del metal. La difusión del metal en estado sólido da coherencia al material híbrido. A temperaturas más bajas todavía que las necesarias para la unión por difusión pueden tener lugar importantes reacciones interfaciales entre una matriz de aluminio o magnesio y fibras de grafito o boro. Tales fibras se recubren previamente con un agente químico, una barrera, que impide en buena medida las reacciones con la matriz.

Los materiales híbridos de matriz metálica pueden emplearse en zonas más frías de la superficie de un avión hipersónico. Ahora bien, en la proa, en los bordes de ataque de las alas o en los motores, la temperatura podría sobrepasar el punto de fusión de la matriz metálica. Para estas zonas los diseñadores estudian la posibilidad de usar un material híbrido con matrices tan resistentes al calor como las propias fibras, sin menoscabo de su ligereza y potencial resistencia y rigidez: las matrices cerámicas. En razón de su fragilidad, las cerámicas se comportan de forma distinta que otras matrices. En los materiales híbridos de matriz metálica o polimérica, las fibras suministran la mayor parte de la resistencia; propio de la matriz dúctil es conferir tenacidad al sistema. Y aunque una matriz cerámica ya es suficientemente rígida y resistente, para sacarle todo el partido tenemos que aumentar su tenacidad.

Las fibras de un material híbrido de matriz cerámica solucionan este problema bloqueando el crecimiento de grietas. Si una grieta en crecimiento encuentra con una fibra puede seguir un camino desviado o separar la fibra de la matriz. Ambos procesos absorben energía, retrasando el avance de la grieta. Aun cuando la matriz esté plagada de grietas tardará más en rom-

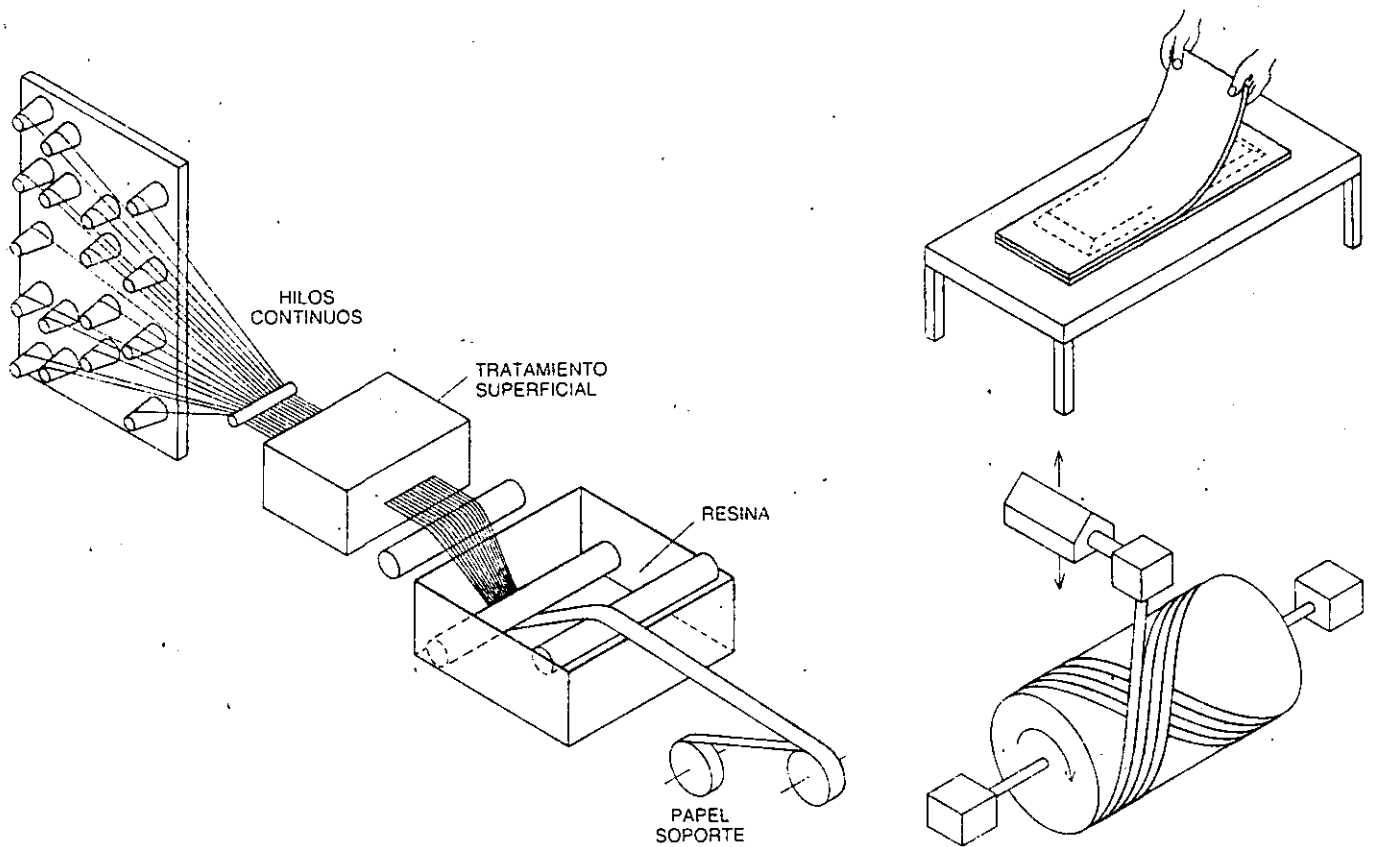
perse que una cerámica sin reforzar, pues una madeja de fibras anula los efectos de las grietas.

La matriz cerámica confiere a tales materiales híbridos una gran resistencia a la temperatura. Un vidrio de borosilicato reforzado con fibras de carburo de silicio mantiene su resistencia a 1000 grados C. Matrices de carburo de silicio, nitruro de silicio, óxido de aluminio o mulita (un compuesto complejo de aluminio, silicio y oxígeno) proporcionan materiales híbridos que continúan sirviendo, en algunos casos, hasta a temperaturas de 1700 grados C. Mu-

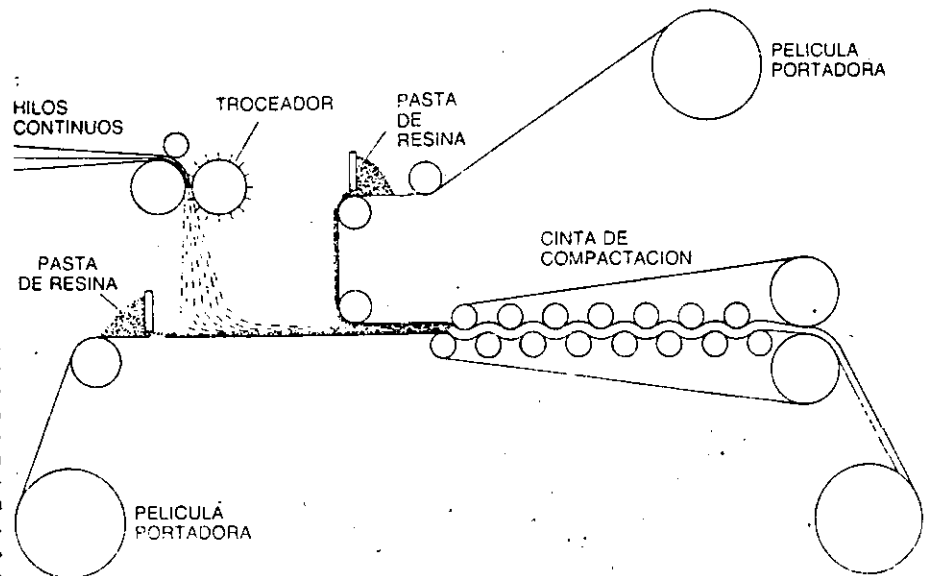
chos materiales híbridos de matriz cerámica adquieren mayor tenacidad (y por tanto mayor resistencia) a medida que sube la temperatura. Entre los granos cristalinos que forman muchas cerámicas aparecen regiones vítreas, que se ablandan a altas temperaturas y actúan deteniendo el avance de la grieta.

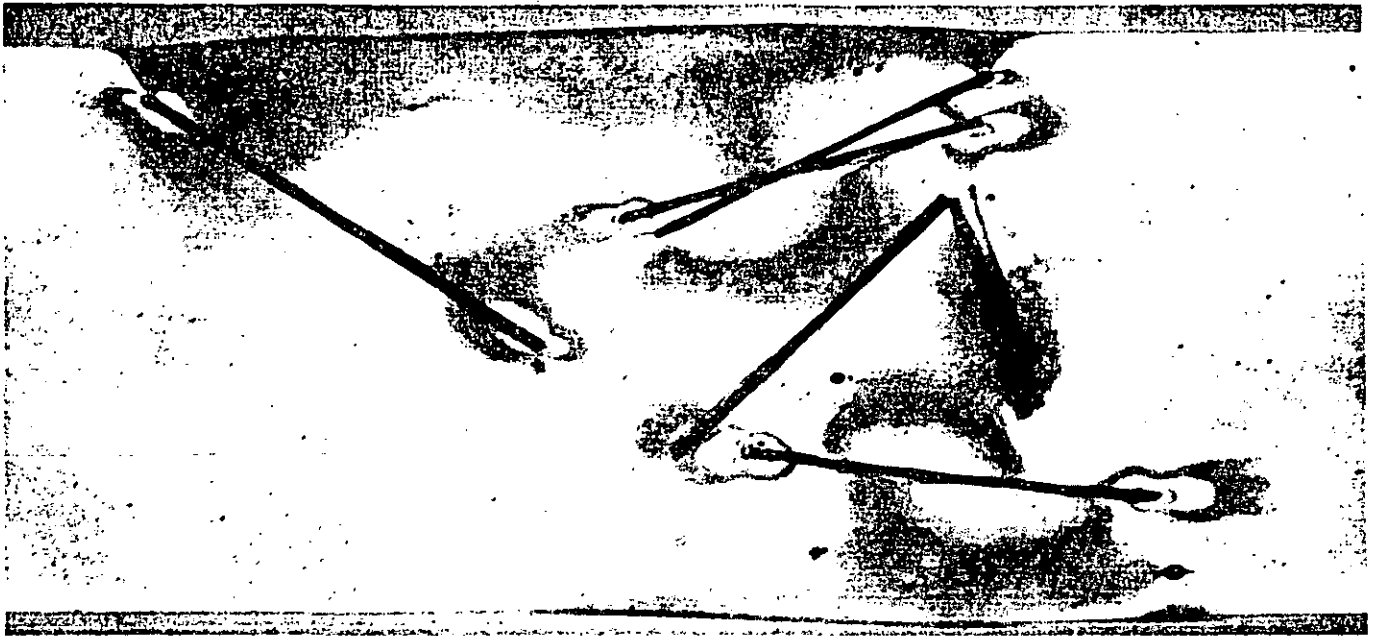
La resistencia al calor de los materiales híbridos de matriz cerámica dificulta su elaboración. No resulta práctico fundir las cerámicas y generalmente se les da forma consolidando los polvos de la cerámica en cuestión a alta temperatura y presión mediante el pro-

ceso de sinterización. Una simple ampliación de dicho método puede ser un sistema de producción de materiales híbridos de matriz cerámica: fibras cortas o "pelos de bigote" se mezclan con el polvo de cerámica antes de ser sinterizados. Si los reforzantes son fibras largas o hilos se pueden impregnar en una pasta de partículas cerámicas en suspensión; luego, los hilos se sinterizan a la vez. Las matrices de vidrio permiten técnicas de fabricación más convencionales ya que pueden ablandarse. Podemos insertar los hilos reforzantes en un vidrio viscoso muy caliente y luego



4 FABRICACION de un material híbrido de matriz polimérica. La elaboración empieza en los hilos continuos de material reforzante. En la producción de un material híbrido avanzado (arriba), las fibras se desenrollan de unas bobinas, se alinean tras un tratamiento superficial pensado para facilitar la adherencia a la matriz y se recubren con la resina polimérica. Se consolidan en forma de cintas o láminas que luego pueden ensamblarse en una estructura laminada (arriba, a la derecha). En otro proceso operativo se arrollan las fibras impregnadas en una forma complicada a través de un trenzado de filamentos (centro, derecha). Generalmente, la estructura del material híbrido acabado debe curarse para endurecer la matriz. Los plásticos comerciales reforzados y endurecidos con fibras cortas se fabrican en compuestos de láminas moldeadas (abajo, derecha). Las fibras reforzantes se trocean, se depositan sobre una pasta y se recubren con otra capa de pasta. Seguidamente, la lámina se consolida. El conjunto, de textura viscosa, puede ser moldeado y curado.





5. INTERACCION ENTRE FIBRA Y MATRIZ, ilustrada en una imagen de una muestra de material híbrido sometida a tensión y fotografiada bajo prismas cruzados polarizantes. La matriz de epoxy se refuerza con haces cortos y rígidos de fibra de grafito. Las tensiones de la matriz deformada se ponen de manifiesto por los distintos colores. Las fibras amortiguan la deformación del material de

la matriz adyacente, provocando que la tensión se concentre en los extremos de las fibras; en los materiales híbridos de fibra corta, las grietas de la matriz suelen comenzar en dichos puntos. Los colores sugieren la compleja relación entre las tensiones que rodean a las fibras próximas, un fenómeno que complica la predicción matemática de las propiedades de los híbridos de fibra corta.

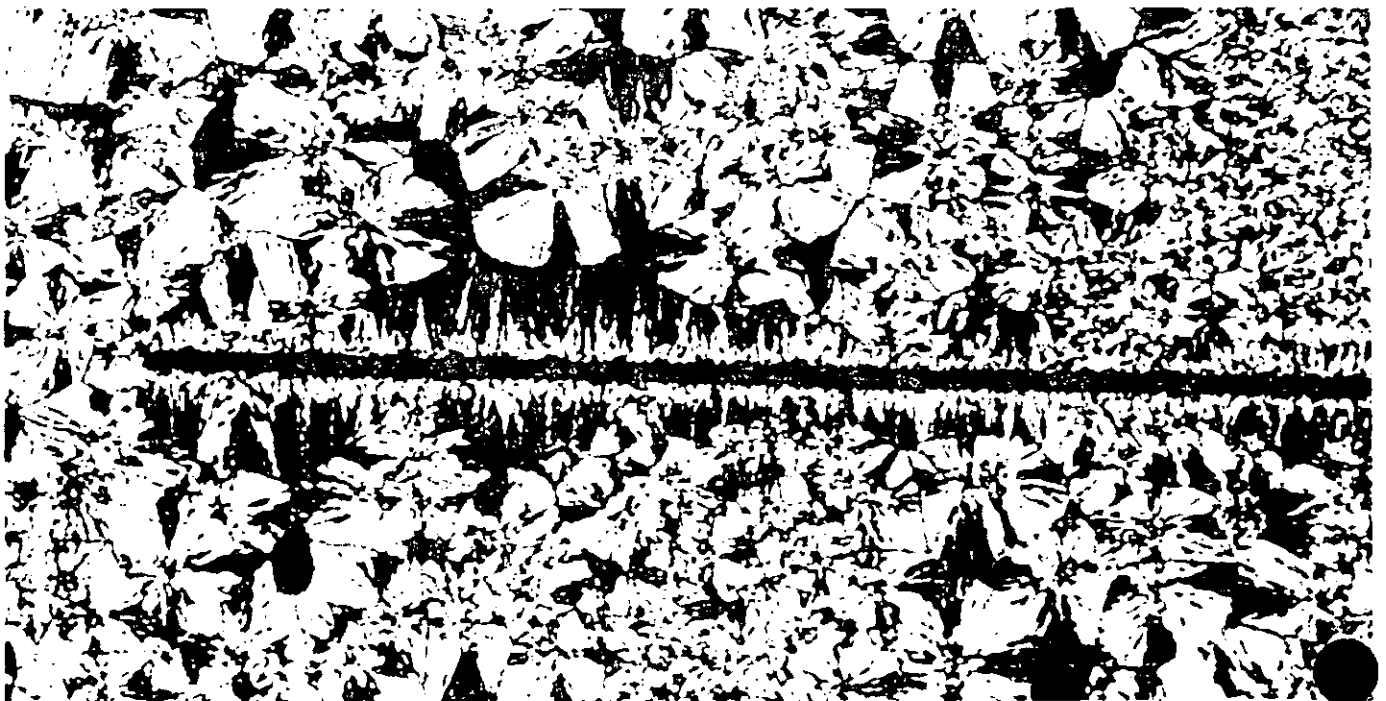
preparar ambos para formar la estructura acabada del material híbrido.

De características afines a los materiales híbridos de matriz cerámica, aunque originado en distinta fabricación, hay un híbrido en el que matriz y fibras reforzantes son de carbono elemental. El reforzante de un material híbrido carbono-carbono es el elemento en su

forma semicristalina, grafito; en la matriz, el carbono se encuentra generalmente en su presentación amorfa. Los materiales híbridos carbono-carbono mantienen gran parte de su resistencia a 2500 grados C y se utilizan en los conos de proa de los vehículos de reentrada de los misiles. A diferencia de muchos materiales híbridos de matriz

cerámica, éstos son vulnerables a la oxidación a altas temperaturas. Para proteger los híbridos de carbono-carbono se les aplica una delgada capa de cerámica sobre su superficie.

Las primeras etapas de la fabricación de un material híbrido de carbono-carbono son similares a los de un



6. ESTRUCTURAS ANOMALAS generadas alrededor de una fibra inserta en una matriz polimérica. En muchos materiales híbridos, ciertos procesos físicos y químicos no usuales se desarrollan sobre la superficie de una fibra y afectan a las propiedades locales de la matriz; esta fotografía ilustra un caso de esos. A medida que este polímero termoplástico se enfría desde su estado de fusión, el crecimiento de cristales a distancia de la fibra se produce en torno a puntos de

nucleación, dando lugar a "esferulitas", con el aspecto de manchas solares, morfología típica de muchos polímeros. La nucleación alrededor de la fibra, por el contrario, crea un escudo de cristallitos aciculares. Estos polímeros semicristalinos se pueden considerar materiales híbridos, formados por una amplia gama de estructuras cristalinas reforzantes dentro de una matriz de regiones menos ordenadas. La micrografía fue suministrada por Imperial Chemical.

material de matriz polimérica. Las fibras de grafito se impregnan en una resina fenólica, un tipo de polímero. El conjunto empapado en resina se calienta en una atmósfera inerte, pirrolizando la resina —quemándola parcialmente, como al obtener de la madera carbón vegetal—, tras lo cual queda un residuo final de carbono. El material híbrido se vuelve a impregnar en resina bajo alta presión y se pirroliza de nuevo. Repitiendo muchas veces el proceso, se consigue una estructura sólida con un mínimo de poros. Otro sistema de fabricar la matriz acude a la deposición de un vapor de un compuesto químico, de modo que la descomposición de un gas orgánico introduzca carbono entre las fibras.

Las temperaturas que habrá de soportar un material híbrido condicionan, en gran parte, la elección de la matriz. ¿Cómo se seleccionan las fibras reforzantes? Todos los reforzantes cerámicos, poliméricos o de elementos son resistentes, pero difieren en diversos aspectos. La resistencia a la tracción de las fibras de vidrio, por ejemplo, iguala o supera la de las fibras de grafito, uno de los más interesantes materiales híbridos de buen comportamiento. Sin embargo, las fibras de vidrio sufren cierto aumento de longitud cuando están sometidas a grandes tensiones. Por tanto, los híbridos reforzados con vidrio no resultan adecuados para aquellas aplicaciones en las que la rigidez constituye una propiedad decisiva. No obstante, su bajo costo ha propiciado su generalización en usos menos exigentes.

Algunos reforzantes pueden ser más indicados que el grafito para los casos en que se busque un material híbrido de resistencia al choque. La estructura de un helicóptero de combate debe mantenerse intacta cuando es alcanzada por disparos de bala; por tanto, el reforzante del híbrido superficial tendría que ser de fibras poliméricas o aramidas, aunque tenaces, menos rígidas. Las fibras de boro elemental son, por contra, más rígidas que las de grafito. A ellas se recurriría como reforzante de altas prestaciones, pero han perdido su puesto privilegiado porque resultan caras y, comparadas con el grafito, más densas.

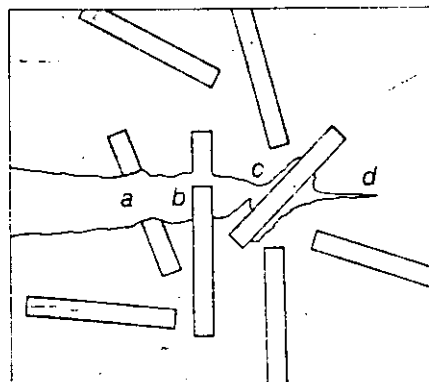
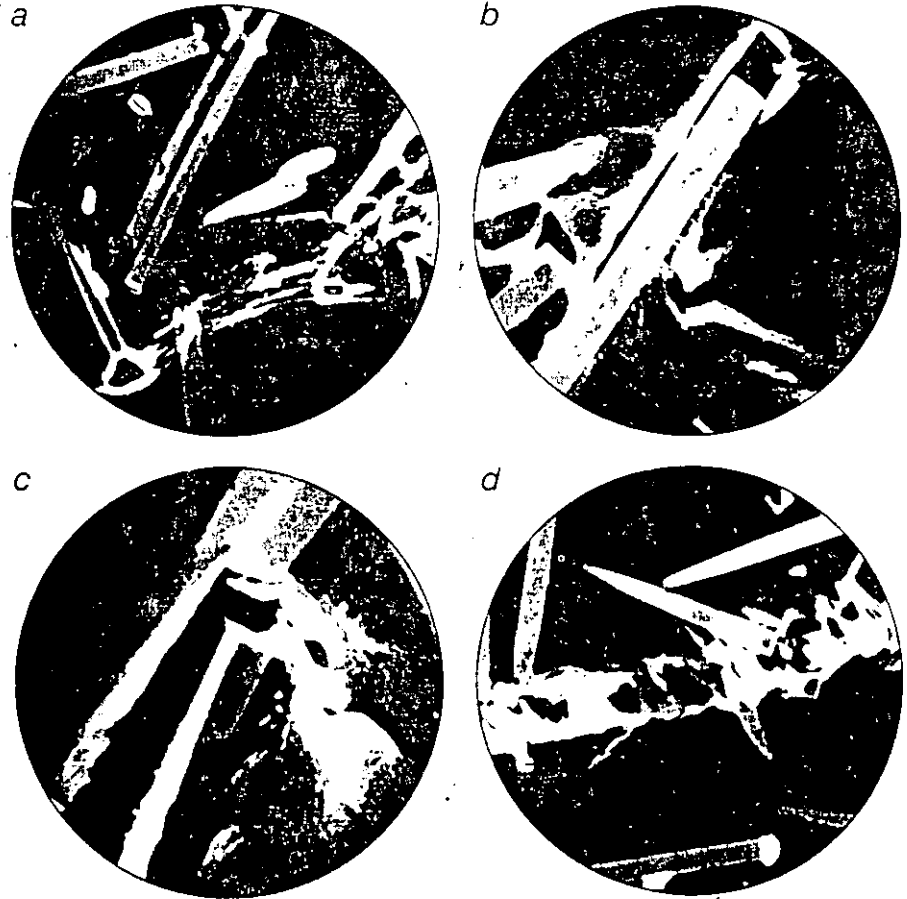
Las fibras reforzantes han de adherirse a su naturaleza a sus funciones mecánicas y químicas. Un primer requisito es soportar las condiciones de proceso exigidas por la matriz. Las fibras de aramidas se chamuscarían si se expusieran a las temperaturas necesarias para consolidar un material híbrido de matriz metálica; y las fibras de grafito

incorporadas en una matriz metálica o cerámica se oxidarían y se debilitarían, a menos que el proceso se realizara en una atmósfera inerte.

La compatibilidad química entre fibras y matriz es esencial en sus zonas de contacto: la superficie de las fibras. En los materiales híbridos de matriz metálica o polimérica debe producirse un enlace entre el reforzante y la matriz para que actúen conjuntamente. Lo primero que la adherencia necesita es que la matriz, en su forma fluida, sea capaz de humedecer las fibras. El óxido de aluminio y el carburo de silicio se empapan fácilmente con los metales fundidos y por eso se usan como fibras reforzantes en los materiales híbridos de matriz metálica. Si la matriz fuera incapaz de mojar las fibras, éstas podrían recibir un recubrimiento que, al

interaccionar a la vez con la fibra y la matriz, fomentara el contacto. En algunos casos, variando la composición de la matriz se puede favorecer este proceso. Una vez la matriz empapa las fibras pueden establecer un enlace las fuerzas intermoleculares o alguna reacción química.

Las propiedades de un material híbrido avanzado dependen del tipo de matriz, el material reforzante que contenga y un tercer factor: la geometría del refuerzo. En algunos híbridos, la geometría no sigue ningún patrón. Los metales reforzados por dispersión (endurecidos por minúsculas partículas de impurezas, siendo éstas un precipitado formado al enfriar el metal fundido o partículas cerámicas dispersadas activamente en el metal) constituyen



7. MODOS DE FRACTURA que acompañan a la propagación de una grieta en un material híbrido, fotografiados por medio de un microscopio electrónico de barrido en muestras de un híbrido de fibras cortas. Las micrografías se explican en el diagrama de la izquierda, que proporciona una visión general del proceso. El aumento de tensión en el frente de una grieta puede sobrecargar y romper las fibras reforzantes (a), empujar las fibras fuera de la matriz (b) o separar la matriz de la fibra (c). Al propagarse entre las fibras, la grieta provoca la deformación y fractura de la matriz (d). Klaus Friedrich, de la Universidad de Hamburgo, es el autor de la fotografía.

un tipo de material híbrido en el que sólo se controla la concentración de las partículas endurecedoras, no sus dimensiones exactas ni su orientación. Lo mismo sucede con muchos híbridos que contienen fibras cortas, una categoría que incluye muchos plásticos comerciales reforzados con vidrio y algunos materiales híbridos de matriz metálica o cerámica reforzados con "pelos de bigote".

Dos razones explican por qué que los materiales híbridos de altas prestaciones se endurecen con fibras mucho más largas, generalmente agrupadas formando un hilo continuo. Si en el material híbrido se quiere aprovechar la alta resistencia del reforzante, éste debe ser capaz de soportar tensiones hasta el límite de rotura. De lo contrario, el híbrido fallará ante una carga inferior a la tensión que las fibras pueden soportar teóricamente y se separarán de la matriz sin romperse a medida que el híbrido vaya desintegrándose.

Puesto que la carga se transmite de la matriz a las fibras reforzantes a través de fuerzas de cizalladura que actúan sobre su superficie, el área superficial deberá ser grande en relación con el área transversal. En otras palabras, un elemento reforzante eficiente será mucho más largo en una de sus dimensiones que en las otras dos. Para muchos agentes reforzantes, la relación de forma crítica, o relación entre longitud y diámetro para que la fibra logre aguantar íntegra hasta la tensión de rotura, es de 100:1. La razón exacta de-

pende de la resistencia de la fibra, del carácter de la matriz y del grado de enlace entre ambas.

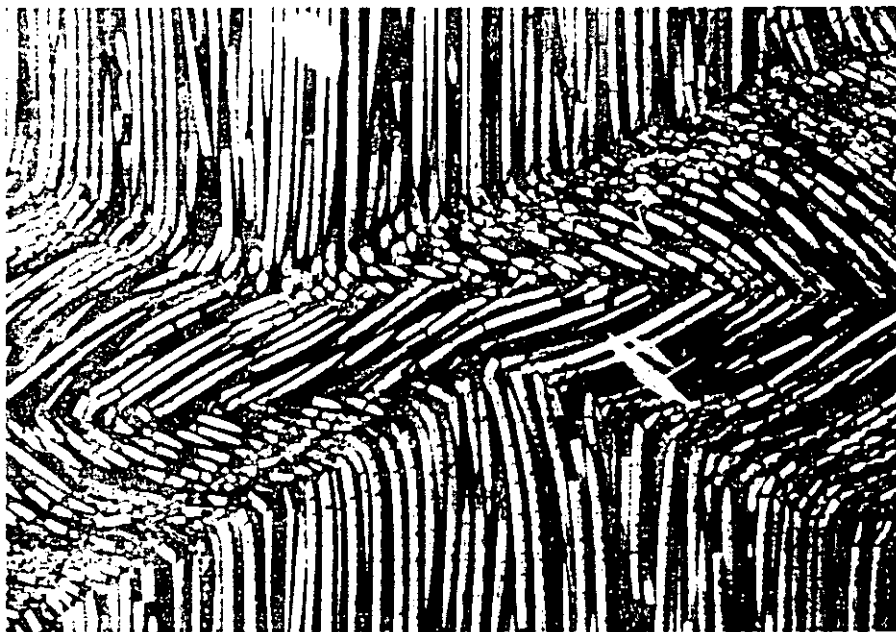
Por eso, las fibras largas refuerzan el material híbrido con una eficacia mayor que lo hacen las fibras cortas o las partículas. Hay una segunda razón por la que las fibras continuas han alcanzado un lugar preeminente en el reforzamiento de los materiales híbridos avanzados: el control preciso de su orientación. Así, la estructura interna del material híbrido puede ser diseñada con vistas a las tensiones que deberá soportar en su uso real.

La geometría interna de los materiales híbridos convencionales de altas prestaciones se parece a la de la madera contrachapada: constan de varias capas delgadas, reforzada cada una por fibras continuas alineadas en una sola dirección. El método corriente de fabricación de materiales híbridos avanzados de matriz polimérica, la impregnación previa de cintas o láminas y su acabado a mano conducen a la producción de tales estructuras laminares. Las capas sucesivas pueden orientarse según diferentes direcciones para conferir al producto rigidez y resistencia según varios ejes, pero tales materiales híbridos adolecen de que ninguna fibra reforzante cruza de una capa a la otra o se dispone transversalmente dentro de una de ellas. Bajo tensiones extremas, el material híbrido puede exfoliarse, resbalando sus capas unas contra otras, y llegar a separarse las fibras paralelas en las distintas placas.

Tales laminados unidireccionales oponen además poca resistencia al impacto. En los materiales híbridos de matriz metálica, por ejemplo, esta última, por sí sola, puede ser suficientemente dúctil y por tanto tenaz. Introducción de un denso entramado de fibras a las que el metal se enlaza fuertemente puede restarle dureza, al limitar su capacidad de disipar la energía de un choque por medio de la deformación plástica. En vez de eso, se agrieta; y en un material híbrido laminado convencional la grieta puede encontrar un camino fácil entre las capas de fibras. Como resultado, un impacto que mellaría un metal sin reforzar podría destrozar el híbrido al que el metal sirve de matriz.

Para endurecer los materiales híbridos en muchas direcciones a la vez y aumentar su resistencia al choque, los ingenieros han comenzado a entretejer las fibras reforzantes de diversas maneras: trenzados, anudados (como una labor de punto) o entrelazados. La elección de una disposición determinada la imponen el coste, la resistencia direccional y la flexibilidad. Un trenzado sencillo endurecerá el material híbrido en las direcciones de la trama y la urdimbre del tejido. Los tejidos complejos, más caros, ofrecen, como el tejido trapartida, resistencia a lo largo de cierto número de direcciones intermedias. Con algunos tipos de punto se consigue un tejido elástico que confiere mayor tenacidad al material híbrido, a costa de perder cierta rigidez.

Un tejido plano sigue siendo una estructura laminada con sus debilidades inherentes. Para eliminar las direcciones en que el material híbrido en conjunto es débil, se puede aportar al reforzamiento una estructura tridimensional. Las fibras de grafito en un híbrido de carbono-carbono, por ejemplo, se disponen con un trenzado tridimensional ortogonal, según un esquema donde los hilos quedan orientados en tres ejes perpendiculares entre sí. Un material híbrido reforzado con un trenzado tridimensional ortogonal se trabaja luego para darle su forma final, si bien una nueva técnica que permite entrecruzar fibras largas en disposiciones tridimensionales nos faculta para construir directamente piezas complejas. De esta manera, no sólo mejoran las características de los materiales híbridos, sino que también eliminan los pasos finales de fabricación, compensando en parte los gastos y la complejidad de hacer el reforzamiento entrecruzado y de llenar el tejido denso con resina o metal fundido.



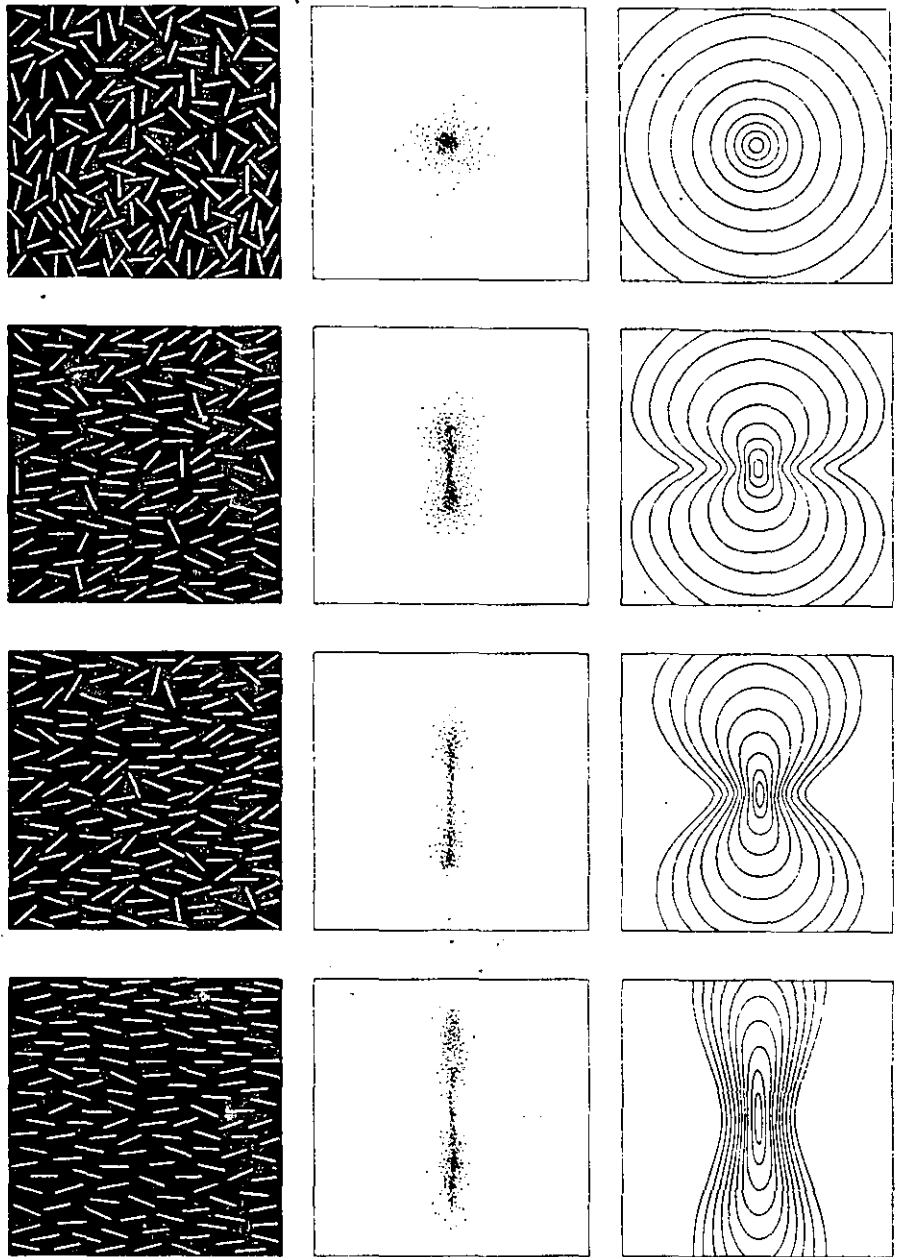
8. FALLO POR COMPRESION de un material híbrido hecho de fibras de óxido de aluminio en una matriz de aluminio; se produce al plegarse las fibras. Cuando esas configuraciones apretadas de fibras se retuercen, las fibras adyacentes tienden a fallar y doblarse en la misma dirección. Conforme van resbalando una sobre otra, la matriz que amasa las fibras está sometida a un esfuerzo de cizalladura. La resistencia de la matriz a la cizalladura determina en gran parte la resistencia a la compresión a lo largo del eje de fibra.

Recientes estudios ponen de manifiesto que el tejido tridimensional proporciona a los materiales híbridos de matriz metálica un considerable aumento de tenacidad. En el estudio se comparó la resistencia al choque de aluminio sin reforzar, aluminio reforzado con fibras unidireccionales de óxido de aluminio y aluminio reforzado con haces de fibras entrecruzadas en una disposición tridimensional. El aluminio sin reforzar, dúctil, absorbe una considerable energía del impacto sin romperse, mientras que el material híbrido laminado se fragmenta en mil pedazos ante un impacto más suave. El material híbrido con tejido, sin embargo, puede absorber un impacto de energía casi tan alta como el metal no reforzado. El refuerzo en todo su espesor proporcionado por una red de fibras tridimensional evita la exfoliación y obliga a las grietas a seguir un camino tortuoso, aumentando de esta manera la disipación de la energía del impacto.

La capacidad de especificar no sólo la composición, sino también la geometría interna, permite al diseñador de un material híbrido un control sin precedentes sobre el mismo. Ahora bien, ejercer este control de forma sagaz quiere unos conocimientos básicos: la capacidad de predecir el efecto de cada variable sobre las prestaciones del producto. Podemos predecir el comportamiento de un híbrido laminado dominando las propiedades de una sola capa. A medida que las combinaciones de fibra y matriz se han multiplicado y los laminados simples han comenzado a perder terreno frente a los tejidos complejos, los investigadores han ido poniendo en práctica nuevos métodos para superar el trabajo empírico. Se proponen predecir directamente el comportamiento a partir de las características de las fibras y la matriz y su configuración.

Muchas de las propiedades que influyen en las posibilidades de uso del material híbrido vienen determinadas por el comportamiento promediado de las fibras y la matriz. Entre tales propiedades se cuentan la rigidez, conductividad térmica, coeficiente térmico de expansión, módulo de Poisson (el grado en que un material se contrae lateralmente al ser estirado). Estas propiedades, llamadas termoelásticas, gobiernan la deformación del material. Determinan, por ejemplo, la flexión de un vástago de material híbrido del ala de un avión bajo cargas normales y cuánto cambiará su forma al ser calentado y enfriado.

¿Cómo afecta la geometría interna

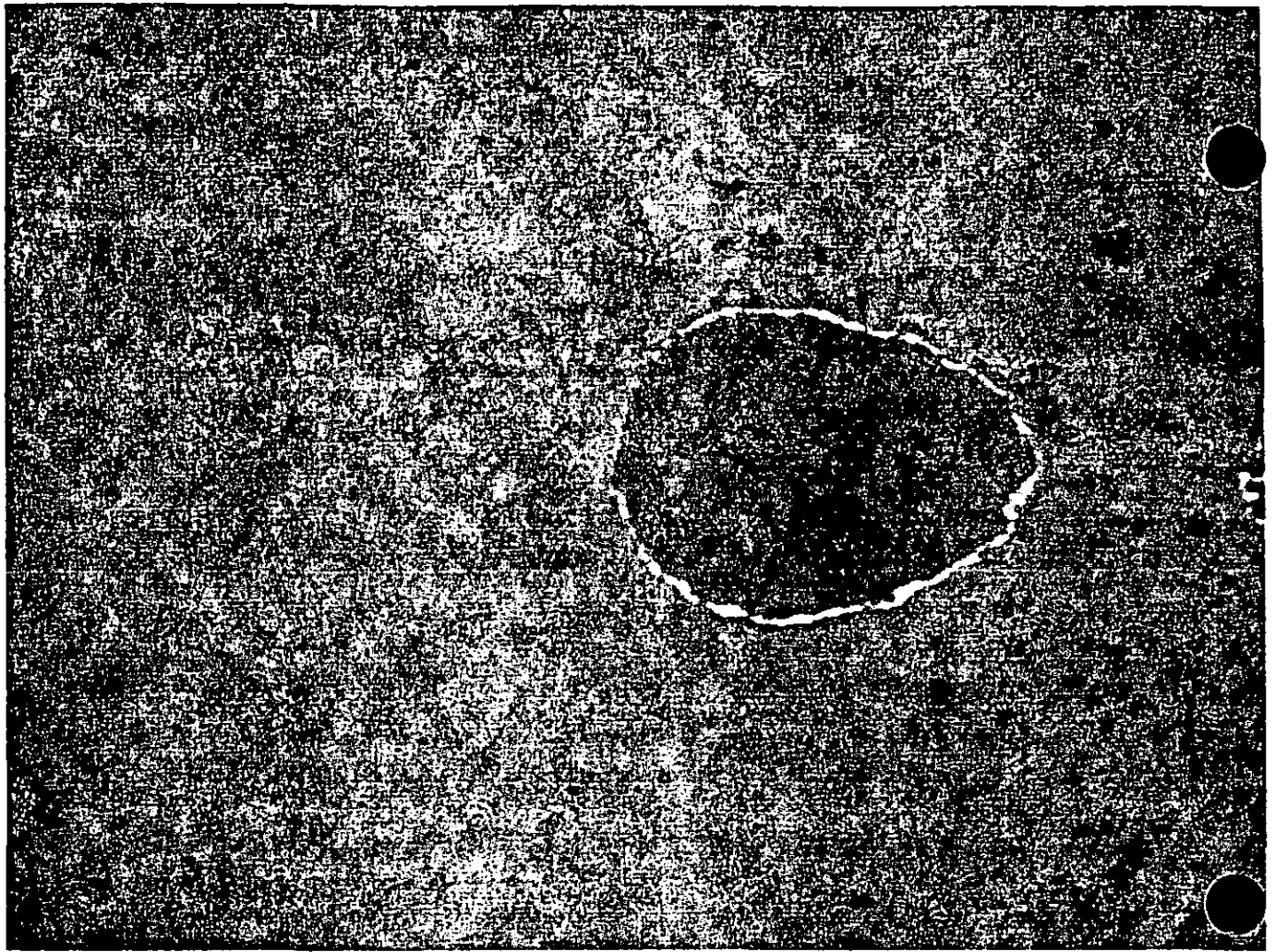


9. ORIENTACION DE LA FIBRA en un material híbrido de fibra corta. Se determina cuantitativamente mediante una técnica ideada en la Universidad de Delaware, en la que una micrografía del conjunto se utiliza como red de difracción. Cuando la luz atraviesa un negativo fotográfico de la imagen, las fibras reforzantes cortas, que aparecen blancas sobre el fondo oscuro (izquierda) actúan como rendijas de la red. La luz que atraviesa cada rendija se dispersa según un ángulo recto con respecto al eje de la rendija; en consecuencia, la figura de difracción se alarga más en la dirección perpendicular a la orientación de la fibra. Comparando la figura de difracción registrada (en el centro) con una figura teórica calculada a partir de un grado específico de orientación de fibra (a la derecha) se obtiene una medida de la orientación de la fibra. A medida que la orientación aumenta (de arriba abajo) las propiedades del conjunto ganan en direccionalidad. La resistencia a la tracción y la rigidez de un conjunto de fibra corta son máximas a lo largo de la orientación de su eje.

del material híbrido a estas propiedades "promediadas"? La influencia de la orientación de las fibras sobre la rigidez total de un material híbrido unidireccional nos suministra un ejemplo. Puede considerarse que la rigidez media de las fibras a lo largo de su eje y la rigidez media de la matriz actúan en paralelo. Igual que en un conjunto de muelles duros y blandos actuando solidariamente, los elementos duros dominan la respuesta del sistema. Si las fibras son el componente rígido, caso

más general, la rigidez longitudinal del híbrido será, por lo menos, del tenor de la rigidez de las fibras, multiplicada por la proporción en que se halla en el material híbrido.

La rigidez del híbrido en la dirección transversal a las fibras se representa por cierto número de muelles duros y blandos conectados en serie, uno detrás de otro. Esta disposición hace que los muelles menos duros regulen el sistema. Aunque los muelles duros (fi-



10. BARRIDO CON ULTRASONIDOS de un material híbrido de matriz polimérica. Pone de manifiesto defectos que pueden menguar la resistencia del material. Las ondas de ultrasonidos se reflejan en la estructura interna del material híbrido. Un análisis por ordenador de la energía reflejada recoge aspectos tales como la refracción (*curvado*), el tiempo que tarda en llegar la señal y la atenuación para localizar los defectos y clasificarlos en sus diversos tipos. Con

técnicas de procesamiento de imagen se obtiene un mapa cuyos colores indican diversos defectos: el rojo corresponde a una exfoliación, el verde a regiones porosas o excesivamente ricas en resinas de la matriz y las marcas amarillas señalan los límites del defecto. Las fibras que refuerzan al material híbrido aparecen en color gris. La imagen se reproduce aquí por cortesía de Robert A. Blake, Jr., del Center for Composite Materials, adscrito a la Universidad de Delaware.

bras) sean virtualmente rígidos, la contribución de los muelles blandos (matriz) dominará la rigidez total del sistema.

Un análisis matemático que tenga en cuenta tales consideraciones avanzará las propiedades promedio que no estén muy lejos del comportamiento longitudinal observado en capas de material híbrido unidireccionales. En cuanto a la predicción de propiedades en otras direcciones, surgen grandes discrepancias; este modelo simple tiende, por ejemplo, a infravalorar la rigidez transversal del híbrido. Otros factores, así como la forma de la sección transversal de las fibras y la manera en que están dispuestas, influyen sobre las propiedades en las direcciones transversales a las fibras.

A lo largo de los últimos 20 años se han venido refinando las técnicas para predecir qué propiedades termoelásticas caracterizarán a los híbridos avan-

zados. Los modelos de predicción para capas unidireccionales se han desarrollado en todas sus posibilidades y describen las propiedades termoelásticas según cualquier dirección de un material híbrido elaborado con tales capas. Se están desarrollando modelos rigurosos que puedan adelantar el comportamiento de materiales híbridos reforzados con tejidos planos y con entramados tridimensionales.

Los investigadores han tenido que acudir a tratamientos aproximativos para predecir las propiedades de materiales híbridos de fibra corta, como el poliéster reforzado con fibra de vidrio. Su geometría interna está bastante menos definida que la de los híbridos de fibra continua: la orientación de sus fibras reforzantes es imperfecta, si no totalmente desordenada, y en las diferentes porciones de material cambia la longitud de la fibra. Una pre-

dicción acertada de las propiedades termoelásticas de los materiales híbridos de fibra corta exige información sobre la orientación y longitud de las fibras. Pequeñas variaciones del proceso influyen poderosamente sobre estas distribuciones: pueden dar lugar, por ejemplo, a la rotura de un gran número de filamentos o a la aparición de diagramas de flujo en la resina que alineen las fibras en una o varias direcciones. De aquí que las descripciones teóricas complejas de las prestaciones de materiales híbridos de fibra corta pasen primero por la predicción de los efectos del proceso sobre la estructura interna para poder vislumbrar los efectos que la estructura interna ejercerá sobre las propiedades.

Muchísimo menos directo predecir el comportamiento del material híbrido bajo tensión, compresión o cizalladura que adelantar propiedades termoelásticas, la rigidez por ejemplo.

La resistencia no la determina el rendimiento medio de cada componente en un material híbrido, sino los defectos locales. Estos actúan como eslabones débiles, acotando el límite de rotura del material híbrido sin que importe cuán resistente sea el resto del material. Los defectos habituales (pensemos en la exfoliación local) condicionan las prestaciones del material híbrido menos que antaño, debido a la mejora de los métodos de fabricación y a las técnicas de detección de defectos, tales como el rastreo por ultrasonidos del híbrido acabado. Pero las fibras reforzantes varían de resistencia, y por ahora no hay manera de conocer ni la localización precisa ni la resistencia del elemento de fibra más débil.

La resistencia de un híbrido debe definirse, pues, en función de la variación estadística de las resistencias de las fibras. Al hacer tal predicción, conviene tener en cuenta los factores que influyan en la probabilidad de que la fractura de una fibra débil se extienda a otra y conduzca a la rotura total del material híbrido. Entre esos factores, recordemos la eficiencia con que la carga se transmite entre la matriz y las fibras. Si las piezas de la fibra rota se sometidas a tensión por efecto de la matriz, se transmitirá menos carga a las fibras adyacentes enteras y, por tanto, se reducirá su probabilidad de rotura.

Otro factor: la fragilidad de la matriz; actúa sobre el crecimiento de grietas y, en consecuencia, sobre el límite de rotura. Al romperse, la fibra emite un pulso de energía; en una matriz frágil, este pulso energético puede iniciar una grieta que se propague, a través de la matriz, hasta una fibra adyacente. A menos que el enlace entre la matriz y la segunda fibra sea suficientemente débil, la grieta puede hacer que ésta falle también. Así pues, la adherencia entre la matriz y las fibras incidirá también en la resistencia a la rotura de un material híbrido. En una matriz frágil, una cerámica por ejemplo, los enlaces débiles confieren tenacidad al híbrido y aumentan con ello su resistencia práctica, aunque generalmente un enlace fuerte facilita que las fibras refuercen al material híbrido de un modo más eficaz.

El progreso hacia un tratamiento científico de las innumerables variables relacionadas con el diseño de materiales híbridos ha alentado a los investigadores a contemplar nuevas complejidades. Un material híbrido corriente, reforzado con fibras rígidas y rectas, muestra un valor casi constante de rigidez; la deformación ante la tracción,

o el grado de elongación, aumenta linealmente con la tensión de tracción aplicada al híbrido. Asistimos a un interés por el diseño de nuevos híbridos que gocen de unas relaciones específicas no lineales entre deformación y tensión.

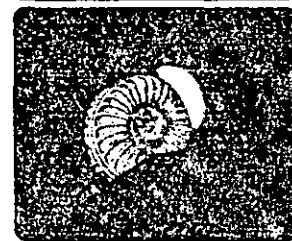
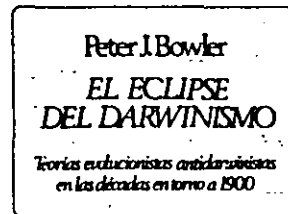
Pertenece a éstos un híbrido elaborado con fibras onduladas en una matriz elastomérica (al estilo de las gomas) que puede alargarse fácilmente a tensiones bajas y tornarse rígido cuando las fibras se extienden del todo. Un híbrido mixto y endurecido con dos clases de fibras, unas frágiles e inextensibles y las otras dúctiles y tenaces, desplegará el comportamiento opuesto. Las fibras rígidas provocan que la tensión aumente drásticamente incluso ante bajas deformaciones; ahora bien, si la deformación es suficiente para fracturar las fibras rígidas y frágiles, la curva tensión-deformación se aplana. Las fibras dúctiles empiezan a intervenir, lo que provocará que el híbrido se torne extensible. Este diseño mixto puede proporcionar un material que combine la rigidez de un material híbrido ordinario que contenga sólo fibras rígidas con otro dotado de una mayor tenacidad.

El grado de control sobre las propiedades de los materiales tipificados como mixtos está transformando la ingeniería. Debido en parte a que los materiales homogéneos—metales y aleaciones—no ofrecen un control similar, la especificación del material y el diseño de un híbrido se venían considerando tradicionalmente por separado. A medida que los híbridos comienzan a sustituir a los materiales tradicionales en el campo aeroespacial y otros, el diseño de un componente y la selección del material se solapan y se convierten en aspectos de un mismo proceso.

La microestructura controlable de un material híbrido permite adecuarla a la distribución de tensiones que sufrirá en la realidad. Al mismo tiempo, los componentes reflejarán la distinta naturaleza de los materiales híbridos: sus propiedades direccionales y las formas enrevesadas que pueden presentar gracias al moldeado por inyección, arrollamiento de filamentos y entrecruzamiento tridimensional, entre otros procesos. La inherente complejidad que implica aunar componentes y materiales sugiere que el diseño industrial ha de crecer con la ayuda, cada vez mayor, de los ordenadores y los equipos multidisciplinares. Tal manera de trabajar hará que se aprovechen las posibilidades de los materiales híbridos en las tecnologías del futuro,

EL ECLIPSE DEL DARWINISMO

Teorías evolucionistas antidarwinistas en las décadas en torno a 1900



Peter J. Bowler

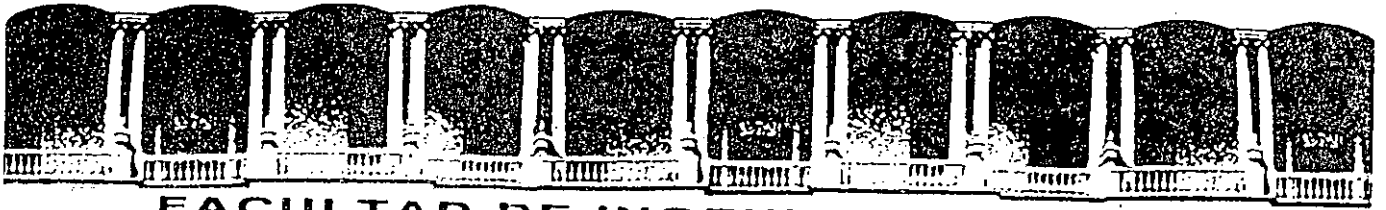
Un volumen de 286 páginas.
Colección Labor Universitaria,
Monografías.

En la actualidad, los debates sobre evolución opuesta a creacionismo resultan casi insignificantes comparados con la apasionada polémica que provocaron las teorías darwinistas a comienzos del siglo xx. Peter Bowler, historiador de la ciencia, ofrece en esta obra un estudio exhaustivo de los primeros ataques contra el darwinismo, al tiempo que incluye detallados análisis de la mayoría de las teorías alternativas de la evolución que, por aquella época, competían por su aceptación. Conocedor de la vasta literatura científica de la época, Bowler describe con detalle las doctrinas, métodos e implicaciones de la evolución teísta, del lamarckismo, la ortogénesis, la genética y la teoría de la mutación. El examen que Bowler hace de las causas que llevaron a los científicos a desafiar al darwinismo, le conduce a reevaluar la influencia de los factores sociales sobre la comunidad científica.

El autor concluye que en torno a 1900 los oponentes al darwinismo se organizaron alrededor de dos posturas intelectuales básicas: el deseo de volver a una visión tradicional del desarrollo, como un proceso metódico y orientado a un fin, y la progresiva idea de afianzar la biología como ciencia experimental.



LABOR



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

CURSOS ABIERTOS

**I CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES
MODULO I**

Del 1º. al 26 de junio de 1992.

*LA CIENCIA E INGENIERA DE LOS POLIMEROS: QUIMICA, ESTRUCTURA
MOLECULAR, PROPIEDADES FISICAS, PROCESAMIENTO,
APLICACIONES Y BIOLOGIA MOLECULAR*

DR. RICARDO VERA GRAZIANO

JUNIO - 1992

EVOLUCION DE LOS POLIMEROS ¹⁰

ANTES DE 1950

TERMOPLASTICOS:

- POLIETILENO
- POLICLORURO DE VINILO
- POLIESTIRENO
- ACETATO DE CELULOSA
- NILON
- POLIMETILMETACRILATO

TERMOFIJOS:

- FENOLFORMALDEHIDO
- UREAFORMALDEHIDO
- POLIURETANO

HULES:

- HULE NATURAL
- POLIBUTADIENO
- HULE ESTIRENO-BUTADIENO
- POLICLOROPRENO

DE 1950 A 1980

DE USO GENERAL

DE INGENIERIA

POLIETILENO BAJA DENSIDAD
POLICLORURO DE VINILO
POLIESTIRENO
POLIMETILMETACRILATO
NILON
ACETATO DE CELULOSA

FENOLICOS
UREA-FORMALDEHIDO
POLIESTER

POLIBUTADIENO
HULE ESTIRENO BUTADIENO
HULE BUTILO

POLIETILENO ALTA DENSIDAD
POLIPROPILENO
POLIACETALES
ACRILONITRILOBUTADIENO ESTIRENO
ACRILICOS
TEFLON
POLIOXIMETILENO
POLICARBONATO
POLIETILENTEREFTALATO
POLISULFONA
POLIMETILPENTENO

MELAMINAS
POLIURETANOS
EPOXICOS

HULE NATURAL
POLIDIMETILSILOXANO
HULE ETILENOPROPILENO
POLISOPRENO SINTETICO

DE 1980 A 1991

12

DE INGENIERIA

POLIETILENO ALTA DENSIDAD

POLIPROPILENO

NYLON 6 Y 66

POLIESTIRENO ACRILO NITRILLO

TEFLON

POLIDIMETIL SILOXANO

POLIMETIL METACRILATO

POLISULFONAS

POLIOXIDO DE FENILENO

POLIACETALES

POLICARBONATO

POLIETILENTEREFTALATO

POLIBUTILENTEREFTALATO

MELAMINAS

FENOLICOS MODIFICADOS

EPOXICOS

POLIESTERES

HULE NATURAL

SILICONAS

HULE ETILENO PROPILENO

POLIISOPRENO SINTETICO

HULES CLORADOS

COPOLIMEROS

MEZCLAS Y ALEACIONES

DE ALTA TECNOLOGIA

POLIETILENO LINEAL BAJA DENSIDAD

POLIETILENO ULTRA ALTO PESO MOLECULAR

POLIAMIDAS X-Y

ARAMIDAS

FLUOROCARBONES

POLIMEROS DEL SILICIO

POLIACRILICOS

POLIETER SULFONAS

POLIMIDAS

POLIETERIMIDAS

POLIAMIDAIMIDA

POLIETERETER CETONA

BISMALEIMIDAS

POLIARILATOS

EPOXICOS MODIFICADOS

REDES INTERPENETRANTES

HULES TERMOPLASTICOS

HULES EPDM

CRISTALES LIQUIDOS

MEZCLAS Y ALEACIONES

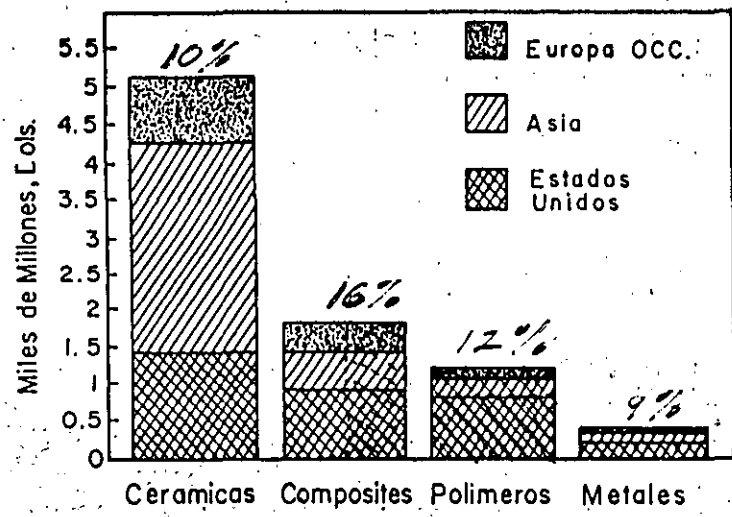
TABLA

INDICES DE CRECIMIENTO DE MATERIALES AVANZADOS EN PAISES DESARROLLADOS (E.U.)

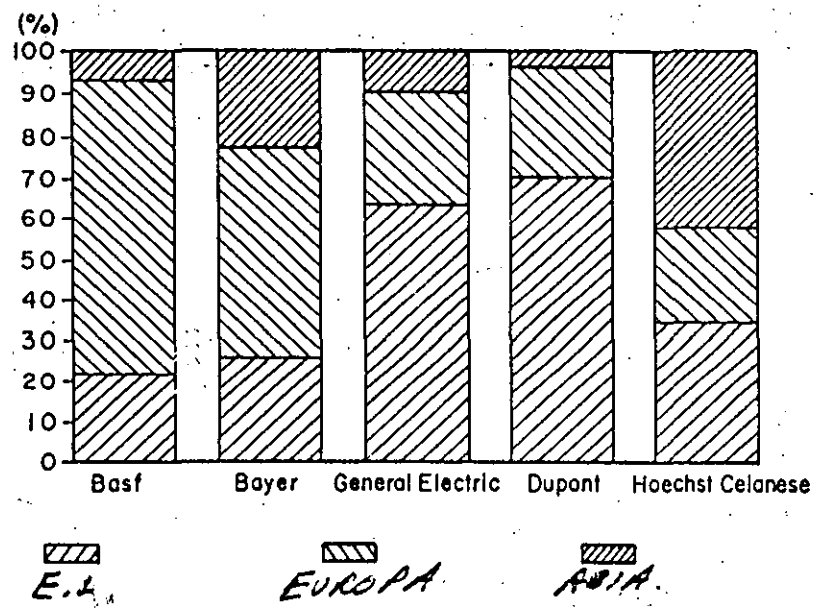
MATERIAL	INDICE DE CRECIMIENTO ANUAL (86-88), %
Compuestos	16
Plásticos de Ing. y Especiales	12
Cerámicas	10
Metales	9

ADVANCED MATERIALS MARKETS
 R. FLASH and C. H. Eckert.
 CHEMTECH, pag. 408-412, JULY, 1988

14/88



o crecimiento promedio anual.



13

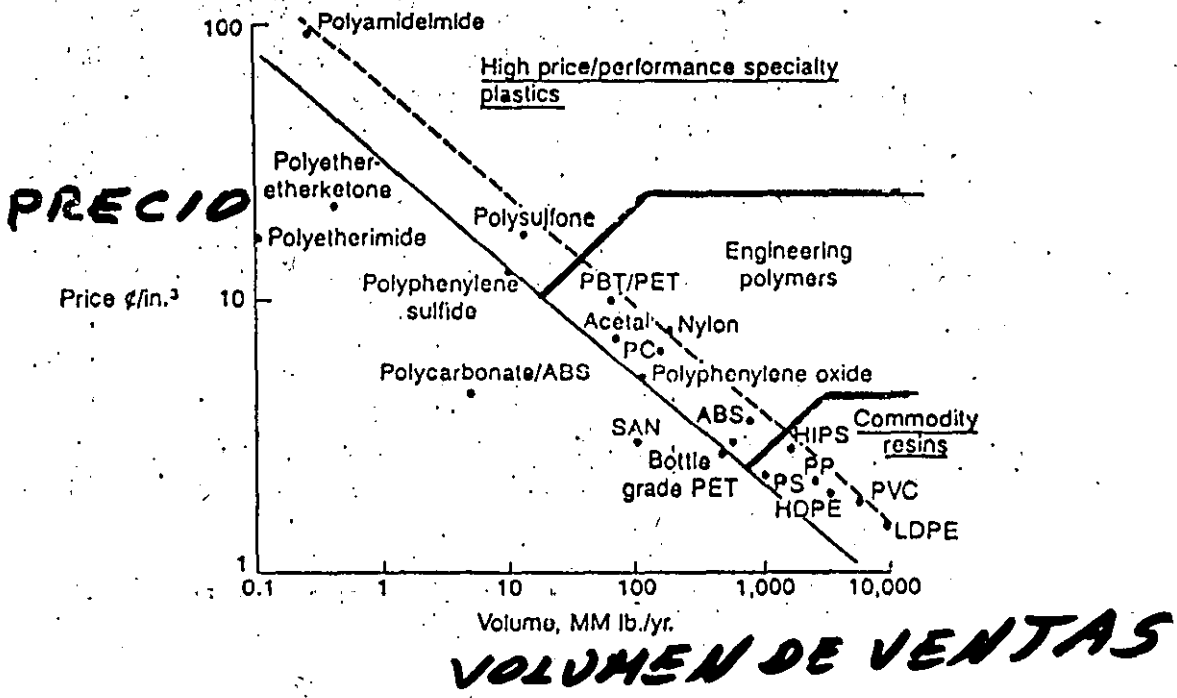
CARACTERÍSTICAS DE MATERIALES AVANZADOS:

SON INTENSIVOS EN "NEURONAS"

SON DISEÑADOS A LA MEDIDA

**SON OBTENIDOS POR PROCESOS DE ALTA
TECNOLOGÍA.**

**GENERALMENTE FORMAN PARTE DE UN
PRODUCTO FINAL DE ALTA TECNOLOGÍA.**



TABLA

PRODUCCION Y CONSUMO DE PLASTICOS EN GENERAL, 1988

Concepto	México	Países Desarrollados (E.U., Japón y Europa Occidental)	Mundo (Incluye a países Socialistas)
Producción, Miles de Ton.	De 800 a 900	de 70,000 a 71,000	de 96,000 a 98,000
Consumo Miles de Ton.	De 1,100 a 1,200	de 67,000 a 68,000	de 96,000 a 98,000
Consumo Per- capita, Kg	15	90 - 100	13 - 14
Crecimiento Anual (80-88), %	De 6 a 7	de 4 a 5.5	de 2.0 a 2.5

TABLA

CONSUMO DE PLASTICOS EN GENERAL POR SECTORES, %

Sector	México		Mundial
Construcción y Obras Públicas	16		25
Empaque	45	>>	23
Electricidad y Electrónica	5	<<	15
Muebles	4		5
Transporte	3	<<	7
Agrícola	1	<<	5
Domésticos	18		4
Otros (Medicina, Deportes, Maquinaria Industrial, etc.)	8	<<	16

iii???

TABLA

CARACTERISTICAS DE DESEMPEÑO ENTRE TERMOPLASTICOS
(TPI) Y TERMOFIJOS (TFI) DE INGENIERIA

En rangos de Temperaturas de operación	Temperatura de distorsión a 18 kg/cm ² , °C	Módulo de Flexión por precio volumétrico kg/cm ² /USD/m ³	Resistencia al impacto por precio volumétrico, J/m/USD/m ³ x10 ⁻³
<u>Entre 315 y 265°C:</u>			
PEEK/Vidrio 450 GL30(TPI)	315	1.53	1.66
Fenolica/vidrio 15771-(TFI)*	315	8.92*	31.21 *
Fenolica 07552 -(TFI)*	268	19.51*	7.41*
Fenolica HT 500 -(TFI)*	287	8.59*	3.56*
<u>Entre 260 y 230 °C:</u>			
PPS RYTON R-4 -(TPI)	243	10.38	6.92
Fenolica/vidrio 630-(TFI)*	232	13.06*	5.51
Fenolica FM4005F-(TFI)*	230	17.04*	2.61*
<u>Entre 225 y 198 °C:</u>			
PES/vidrio 3601 GL30-(TPI)	216	6.62	7.25
PEI/vidrio 2300GL-(TPI)	210	7.44	9.65
Fenolica/vidrio 23570-(TFI)*	204	18.91*	3.78*
Fenolica 4527-(TFI)*	198	24.60	8.74*
<u>Entre 195 y 170 °C:</u>			
PAR/vidrio Arylon 501-(TPI)	173	13.23	15.44
PSO/vidrio UDEL- (TPI)	171	7.56	8.82
Fenolica de impacto 31735 -(TFI)*	176	23.25*	21.60*
Alcidica 74337 *	190	29.60*	3.64*
<u>Entre 165 y 145 °C:</u>			
Poliacetal/vidrio delrin -(TPI)	162	15.90	14.12
PPO/vidrio Noryl-(TPI)	148	13.42	17.08
PCO/vidrio Lexan (TPI)	146	12.08	28.90
Fenolica 2429-(TFI)*	165	30.74*	7.02*
Fenolica Cel. 475-(TFI)*	165	12.30*	13.23*
Fenolica 18683-(TFI)*	160	17.56*	8.60*

* En todos los termofijos se consideró un rendimiento del 75% (por desperdicio de Material) para calcular el desempeño.

Pronóstico para los Plásticos en Estados Unidos.

1.- Los mercados de los plásticos de mayor crecimiento en el futuro serán en el siguiente orden:

Transporte, empaque, envase y embalaje, obras y construcciones, medicina y electrónica.

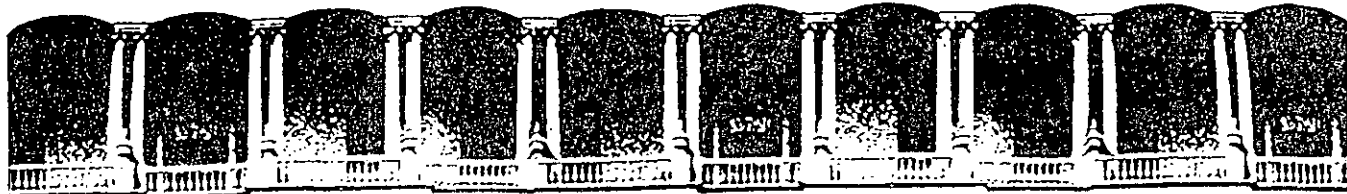
2.- Los procesos de transformación de mayor crecimiento serán en el siguiente orden:

Moldeo por inyección de termoplásticos, moldeo por soplado, moldeo por inyección con reacción (RIM); extrusión soplado de películas y formulación ("compounding"). El moldeo por inyección con termoplásticos dependerá de los desarrollos tecnológicos de plásticos para moldeo de alta ingeniería, en tanto que las resinas especiales potenciarán el crecimiento del moldeo por soplado.

3.- La calidad de las resinas y productos será el factor predominante en lo que resta del siglo como factor de competencia a nivel mundial, optimizando así el consumo de energía, desperdicios de materiales y otros factores económicos. La automatización será un factor muy importante en la productividad y por tanto en la competencia de mercados.

4.- Las regulaciones gubernamentales aumentarán, pero la industria se adaptará a las nuevas demandas. Las regulaciones mas significativas en orden de importancia serán sobre el medio ambiente, salud y seguridad y aspectos de toxicología y flamabilidad [88].

De acuerdo al estudio desarrollado por "plastics world" en USA en 1987, entre mas de 3,500 productores de resinas, aditivos, procesadores (o transformadores) y fabricantes de maquinaria para transformación de plásticos y elaboración de resinas, el crecimiento de los plásticos será meteorico por lo menos hasta el final del presente siglo.



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

CURSOS ABIERTOS

**I CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES
MODULO I**

Del 1º. al 26 de junio de 1992

LOS SOLIDOS POLIMERICOS

DR. RICARDO VERA GRAZIANO

JUNIO - 1992

CAPITULO I

LOS SOLIDOS POLIMERICOS

I. INTRODUCCION

Una de las razones que justifican la investigación que se desarrolla en el área de los sólidos poliméricos es su creciente importancia como materiales estructurales. La rapidez con la que estos materiales reemplazan a los metales, concreto, cerámicas, etc., en diversas industrias (construcción, transporte, de muebles, de juguetes, del hogar, textil, y otras) hace necesario, además de estudiar con precisión su comportamiento ante diferentes medios físicos y químicos, establecer correlaciones entre su micro-estructura y propiedades. Debido al amplio espectro de actividades científicas y técnicas que esto involucra, se requiere el concurso de diversas disciplinas tales como la física, la química, las matemáticas, la ingeniería química, mecánica, etcétera.

Las propiedades de los sólidos poliméricos están aún lejos de encontrarse, como a los materiales comunes, en libros y manuales de diseño. Por ejemplo no existe suficiente información respecto a sus propiedades de fatiga, de la dependencia del tiempo en sus propiedades, de efectos de las condiciones ambientales, del peso molecular y su distribución en sus diversas propiedades, etcétera.

Por otra parte y dejando por el momento las consideraciones de orden práctico, el estudio de las correlaciones entre micro-estructura y propiedades de los sólidos poliméricos constituye por sí mismo un tópico de gran interés científico. El morfologista por ejemplo, concibe a estos materiales, no como el agregado molecular lo es para el químico o el medio continuo para el ingeniero sino como micro-estructuras capaces de modificar su conducta física, mecánica y aún química. Factores como efecto de orientación molecular, distribución amor-

fa y cristalinidad, separación de fases, mezclas físicas, de aditivos, cargas, etc., necesitan ser analizados también morfológicamente.

Así, actualmente la verdadera contribución de la ciencia orientada a la obtención de sólidos poliméricos útiles y con propiedades óptimas no está tanto en la síntesis de nuevos productos, como en el conocimiento de sus diferentes micro-estructuras y en el de las propiedades que éstas generan.

II. GENERALIDADES

1 Anisotropía Molecular:

Los polímeros están formados por macromoléculas cuya longitud es mayor por varios órdenes de magnitud que aquellas consideradas en las áreas normales de la física de estado sólido. Dicha longitud se determina por el número de unidades monoméricas que forman la macromolécula o cadena. Una macromolécula típica tiene una longitud del orden de 2000 a 2500 Å, esto es aproximadamente mil veces mayor que la del agua. En la Figura 1 se muestra un modelo tridimensional de una molécula lineal de polietileno $(CH_2-CH_2)_n$ a escala $20 \times 10^6 : 1$ en la cual se aprecia que la relación entre la longitud de la cadena y su diámetro (anisotropía) es muy grande. "Esta es una característica única y fundamental de los polímeros," con importantes implicaciones en sus propiedades y su micro-estructura en el estado sólido.

2 Polimerización y Propiedades del Sólido

Los sólidos formados por macromoléculas unidas entre sí exclusivamente por fuerzas físicas se denominan termoplásticos. I. e. pueden ser fundidos y formar soluciones verdaderas. Aquellos constituidos por cadenas unidas químicamente entre sí formando redes tridimensionales son los termofijos y los elastómeros típicos. Independientemente del tipo de unión entre las cadenas, se sabe, que debido al

*es decir
L = n * l
su longitud
de la cadena
es mayor
que la del
agua
en mil
veces*

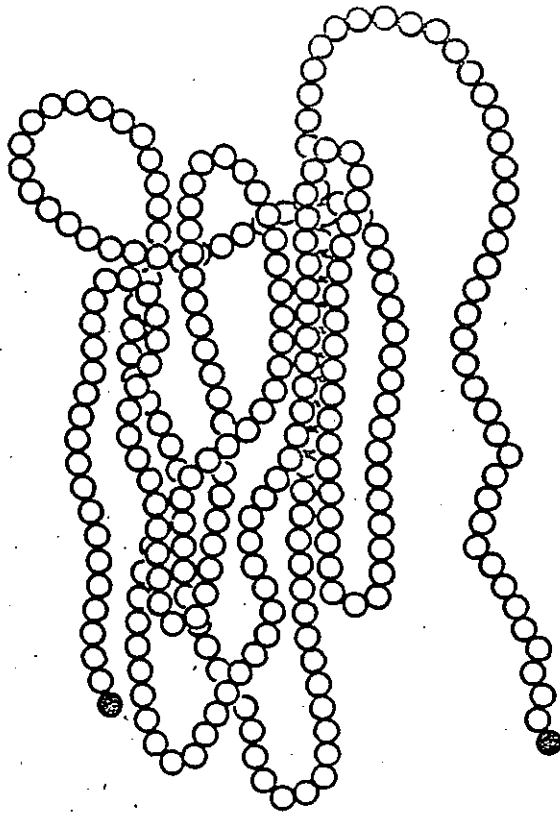


Figura 1. Modelo de una macromolécula típica.
La anisotropía molecular es mayor de 500/1

carácter probabilístico de las reacciones químicas que conducen a la formación de los polímeros, se generan dos factores que intervienen directamente en su comportamiento cuando se encuentran solidificados.

2.1 Configuración.

El primer factor es la llamada Configuración o sea el orden geométrico de las unidades monoméricas a lo largo de la cadena.

En la Figura 2 se muestran los tres tipos básicos de arreglos que se encuentran en las macromoléculas. Este factor es muy importante en las propiedades del sólido ya que "la capacidad y el grado de cristalización de cualquier polímero depende principalmente del grado de ordenamiento geométrico en sus macromoléculas".

2.2 Distribución de pesos Moleculares.

El segundo factor, resultante de las reacciones de polimerización es la distribución de pesos moleculares.

En los termoplásticos, la longitud de las cadenas constituyentes es variable, por lo que dichos productos presentan una distribución estadística de pesos moleculares.

En la figura 3 se muestran dos tipos de curvas obtenidas experimentalmente. En estas se distinguen varios promedios del peso molecular o momentos estadísticos. Se ha demostrado que una distribución del peso molecular conduce a otra en la magnitud de las propiedades del sólido, y que las fracciones de bajo peso molecular son las que más afectan la conducta de los sólidos poliméricos. En los termofijos y elastómeros se define también una distribución semejante a la anterior por medio de las longitudes de los segmentos de cadena comprendidos entre los sitios en donde las macromoléculas se unen químicamente. Las implicaciones de este tipo de distribución son similares a las del caso anterior.

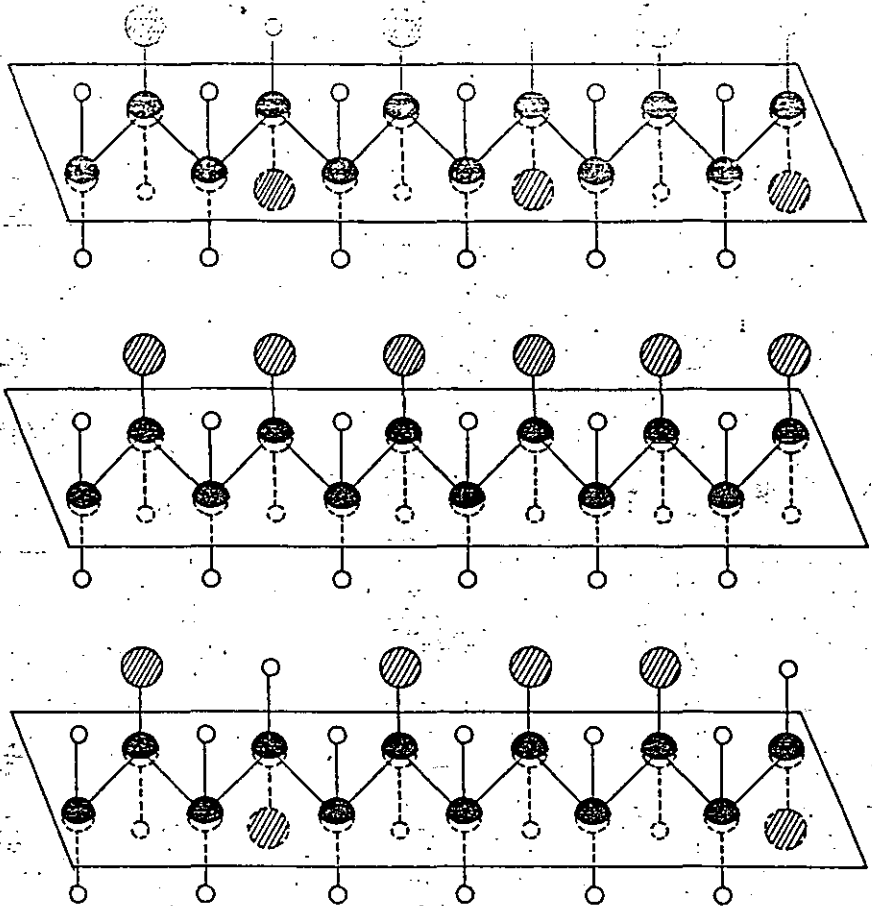


Figura 2. Configuraciones básicas de un polímero vinílico. a) sindiotáctica, b) isotáctica y c) atáctica.

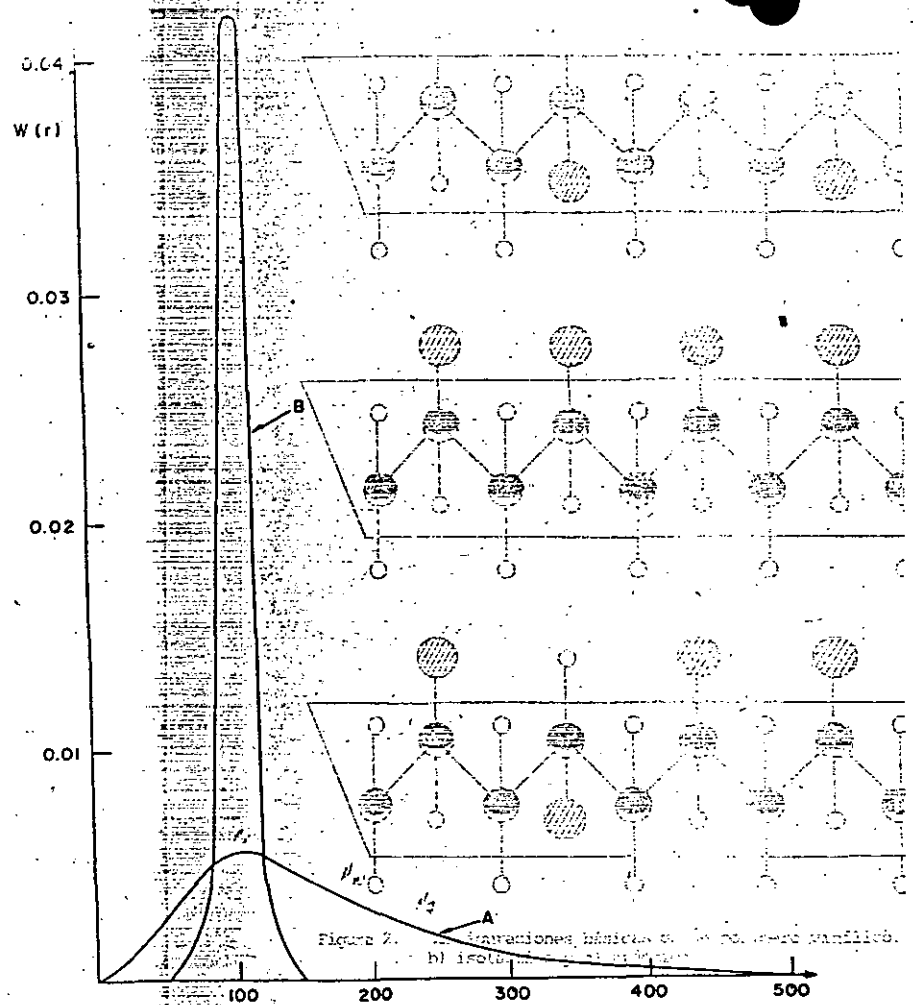


Figura 3. Curvas de distribución de pesos moleculares comunes en los polímeros. A) Distribución Gaussiana y B) Distribución de Poisson.

3 Temperaturas de Transición.

Todos los polímeros muestran propiedades viscoelásticas, es decir, propiedades combinadas de un líquido viscoso y un sólido elástico. El grado de viscoelasticidad depende de la libertad de movimiento de las cadenas, la que a su vez es función de la temperatura. Estos materiales muestran varias temperaturas de transición, que representan límites de movilidad molecular. Entre las más importantes se encuentran el punto de transición vítrea, T_g , y el punto de fusión, T_m .

El punto de transición vítrea, T_g , exclusivo de la fase amorfa de un polímero se manifiesta como un cambio de pendiente en la curva de temperatura vs. volumen (Figura 4), semejante a una transición termodinámica de segundo orden.

Los polímeros amorfos que se encuentran a temperaturas inferiores a su T_g se denominan polímeros vítreos, por su semejanza con el vidrio. Su movilidad molecular es muy pequeña, por lo cual son rígidos, relativamente frágiles y dimensionalmente estables. Sin embargo a temperaturas superiores a las de su T_g , su comportamiento cambia drásticamente. Los termoplásticos amorfos se convierten en líquidos muy viscosos. Los elastómeros adquieren propiedades elásticas únicas y los termofijos, en cambio, se ablandan sin mostrar un punto de transición bien

definido. El punto de fusión, T_m , en los llamados polímeros cristalinos, se manifiesta, como en todos los sólidos, mediante una transición termodinámica de primer orden. Sin embargo, como se observa en la Figura 4, los polímeros cristalinos también muestran, a temperaturas inferiores a las de su T_m , una transición vítrea indicando que contienen regiones amorfas y por tanto son, en mayor o menor grado semicristalinos.

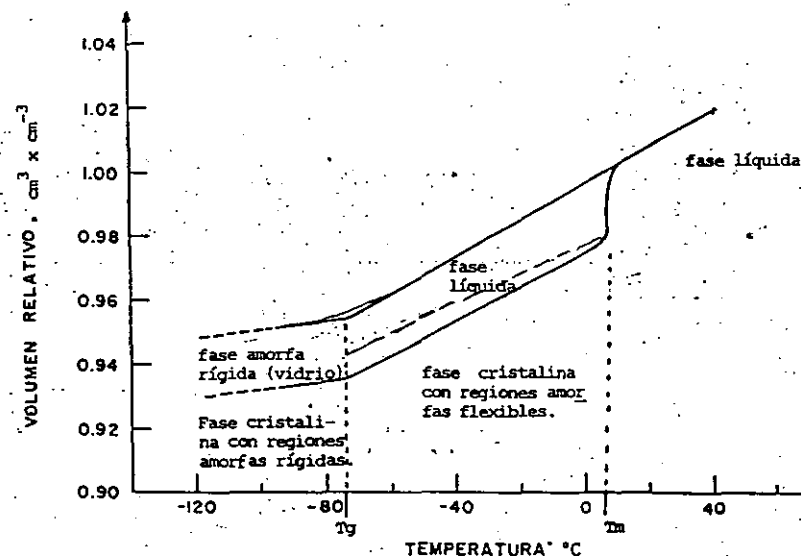


Figura 4. Esquema de fases de un polímero cristalizable, que muestra dos vías de solidificación por enfriamiento y las características del material entre las zonas de transición (T_g y T_m).

El comportamiento de estos polímeros semicristalinos, entre su T_g y su T_m , es típicamente viscoelástico, debido a que su movilidad molecular en ambas fases (aunque con diferentes características) es muy extensa, por lo que son flexibles y se deforman plásticamente. Por debajo de su transición vítrea, su comportamiento es en muchos aspectos parecido al de los polímeros amorfos (rígidos y frágiles).

En la Tabla I se muestran diferentes tipos de polímeros, su sistema cristalino, cuando tienen configuración regular y su T_g y T_m .

4. Correlación entre Propiedades y Micro-estructura.

De acuerdo con su estructura molecular los sólidos poliméricos se dividen en tres grupos: los polímeros vítreos, los polímeros cristalinos y los polímeros reticulados. La conducta específica de estos materiales se trata de establecer con claridad al comparar, en polímeros típicos de cada grupo las relaciones entre micro-estructura y propiedades y sus fenómenos de transición.



III. POLIMEROS VITREOS

1. Solidificación Amorfa.

Los materiales de este tipo, más conocidos por su utilización comercial son: el poliestireno, el policloruro de vinilo (PVC) y el polimetacrilato de metilo (acrílico), atácticos.

Estos solidifican como el vidrio por la ausencia de orden geométrico de sus grupos laterales a lo largo de las cadenas. Por medio de métodos de polimerización estereoespecíficas (Ziegler-Natta) se ha logrado sintetizar poliestireno isotáctico y polimetacrilato de metilo sindiotáctico y por lo tanto son cristalizables. Sin embargo, como sus grupos laterales (vinilo y ester, respectivamente), son voluminosos, la flexibilidad de sus cadenas es reducida y en consecuencia su ordenamiento atómico durante la solidi-

TABLA No. 1

POLIMERO	SISTEMA CRISTALINO	UNIDAD REPETITIVA	P.M.	Tg	Tm	°C
POLI(ETILENO)	ORTO	$-(CH_2-CH_2)_n-$	(28.05) _n	-125 *	137	
POLI(OXETILENO)	RHO	$-(O-CH_2)_n-$	(30.03) _n	-82 *	181	
POLI(OXETILENO)	MONO	$-(O-CH_2-CH_2)_n-$	(44.05) _n	-41 *	66	
POLI(1-PROPENO) O POLIPROPILENO: ISOTACTICO	MONO	$-(CH-CH_2)_n-$ CH ₃	(42.08) _n	-8	176	
POLI(1-BUTENO) O POLIBUTENO	RHO	$-(CH-CH_2)_n-$ CH ₂ -CH ₃	(56.11) _n	-24	126	
POLI(1-PENTENO) O POLIPENTENO	P-ORTO	$-(CH-CH_2)_n-$ CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	(70.14) _n	-10	75	
POLI(1-FENILETILENO) O POLIESTIRENO: ISOTACTICO	RHO	$-(CH-CH_2)_n-$ 	(104.15) _n	100	240	
POLI(ORTO-METIL-1-FENILESTIRENO) O POLI(ORTOMETILESTIRENO)	TEI	$-(CH-CH_2)_n-$ 	(118.18) _n	136	>360	

52

POLIMERO	SISTEMA CRISTALINO	UNIDAD REPETITIVA	P.M.	T _g	T _m
POLI(1-METOXICARBONILETILENO) O POLIMETILACRILATO POLI(AMINOTERREFTALAMIDA)		$-(CH-CH_2)_n-$ $O=C-O-CH_3$	(86.11) _n (205.86) _n	100	---
POLI(1-METOXICARBONIL-1-METILETILENO) O POLIMETILMETACRILATO ISOTACTICO SINDIOTACTICO	ORTO ----	$-(C-CH_2)_n-$ CH_3 $O=C-O-CH_3$	(100.12) _n (202.18) _n	-38 105	160 200
POLI(1-ETILENILENO) O 1,2-POLIBUTADIENO ISOTACTICO SINDIOTACTICO	BRI RHO ORTO	$-(CH_2-CH-CH_2)_n-$ CH_2 $CH=CH_2$	(70.23) _n (54.09) _n	---	55 120 154
POLI(1-BUTENILENO) O 1,4-POLIBUTADIENO CIS TRANS	MONO P-HEX	$-(CH_2-CH=CH-CH_2)_n-$	(54.09) _n	-102 -58	1 96
POLI(1-ETILEN-1-METILETILENO) O POLIISOPRENO CIS TRANS	MONO ORTO	$-(CH_2-C=CH-CH_2)_n-$ CH_3	(68.12) _n	-73 -58	28 65
POLI(AMINO-1-OXOHXAMETILENO) O NYLON 6, α	MONO	$-(NH-C-(CH_2)_5)_n-$ O	(113.16) _n	-50*	225

POLIMERO	SISTEMA CRISTALINO	UNIDAD REPETITIVA	P.M.	T _g	T _m
LI(IMINOHEXAMETILENIMINOADIPOILO), LIHEXAMETILENADIPAMIDA, O LON 66, α	TRI	$-(NH-(CH_2)_6-NH-C-(CH_2)_4-C)_n-$ O	(226.32) _n	-53*	265
LI(IMINOHEXAMETILENIMINOSUBEROILO) POLIHEXAMETILENSUBERAMIDA		$-(NH-(CH_2)_6-NH-C-(CH_2)_6-C)_n-$ O	(255.37) _n	-57*	235
LI(IMINOHEXAMETILENIMINOSEBACILO) POLIHEXAMETILENSEBACAMIDA α	TRI	$-(NH-(CH_2)_6-NH-C-(CH_2)_8-C)_n-$ O	(284.43) _n	-47*	228
LI(IMINOHEXAMETILENIMINOTEREFTALOILO) POLIHEXAMETILENTEREFTALAMIDA	---	$-(NH-(CH_2)_6-NH-C-C_6H_4-C)_n-$ O	(249.36) _n	140	>350
LI(OXIETILENOXIADIPOILO) POLIETILENADIPATO	MONO	$-(O-CH_2-CH_2-O-C-(CH_2)_4-C)_n-$ O	(172.18) _n	-63	52
LI(OXIETILENOXISUBEROILO) POLIETILENSUBERATO	MONO	$-(O-CH_2-CH_2-O-C-(CH_2)_6-C)_n-$ O	(200.23) _n	---	55
LI(OXIETILENOXISEBACILO) POLIETILENSEBACATO	MONO	$-(O-CH_2-CH_2-O-C-(CH_2)_8-C)_n-$ O	(228.29) _n	---	72

92

ficación es un proceso lento. Esto permite solidificarlos en forma vítrea; si se enfría el líquido rápidamente.

Existe un tercer grupo de macromoléculas, los elastómeros, que a pesar de tener una configuración ordenada y gran flexibilidad pueden vitrificarse fácilmente. Este fenómeno aparentemente contradictorio se aclara en su oportunidad.

2. Microestructura

La micro-estructura de muchos polímeros vítreos no es la de un ovillo (o maraña) de cadenas como comúnmente se cree, sino que presentan ordenamientos laterales que imparten al sólido una estructura microgranular, como se observa en el PVC rígido y el polietilenterftálico (Figura 5). Las técnicas para controlar el tamaño y la distribución de estos gránulos, formados por segmentos de cadenas orientados semiparalelamente, son objeto de investigación actualmente. El interés en este renglón estriba en que, dichos gránulos actúan como verdaderos agentes de refuerzo mecánico cuando su tamaño y distribución son adecuados.

3. Temperatura y Propiedades

La dependencia de las propiedades con la temperatura en los polímeros vítreos es muy marcada. Sus características típicas, rigidez, fragilidad, estabilidad dimensional, etc., se manifiestan a temperaturas de por lo menos 50°C por abajo de su transición vítrea, T_g . A temperaturas cercanas a su T_g , estos sólidos, muestran un cambio drástico en su conducta mecánica.

En la figura 6 se muestra este fenómeno, en una gráfica de esfuerzo-deformación; conforme aumenta la temperatura, el módulo de elasticidad (pendiente de la sección recta de las líneas que parten del origen), y el esfuerzo a la ruptura disminuyen, indicando la pérdida en rigidez y resistencia mecánica. Sin embargo, la deformación a la ruptura aumenta,

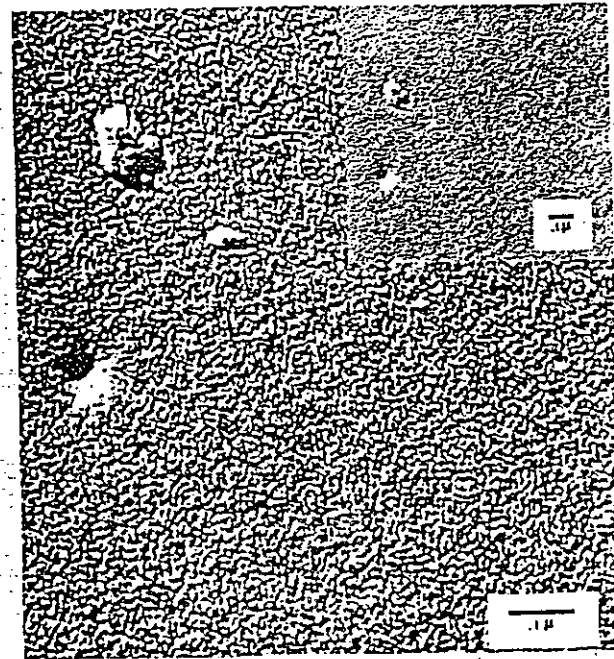


Figura 5. Microfotografía de una película delgada de PET amorfo, que muestra ordenamiento lateral en forma de gránulos.

Microfotografía de una película delgada de PET amorfo, que muestra ordenamiento lateral en forma de gránulos.

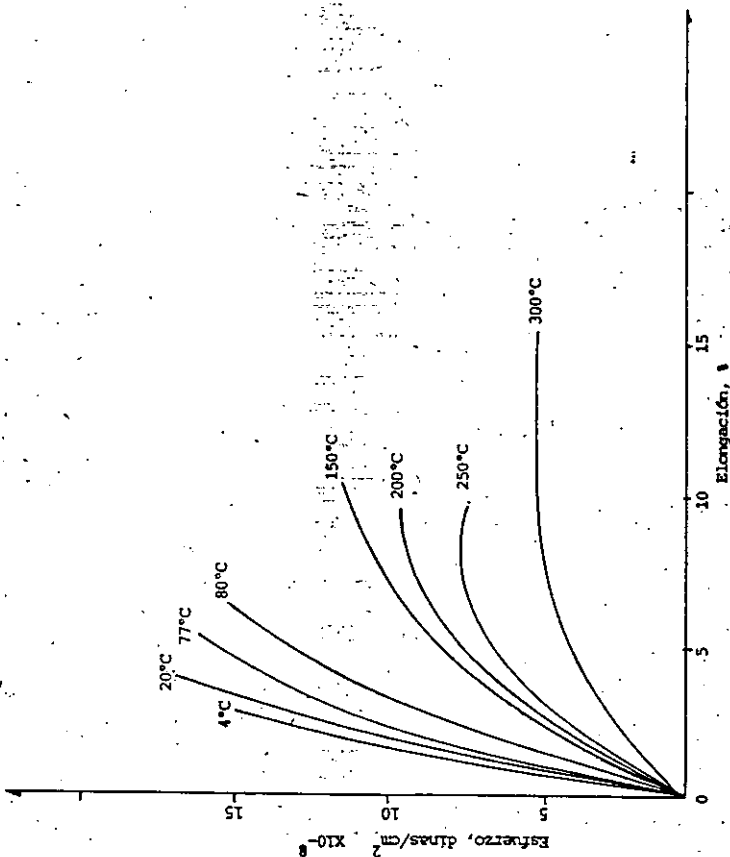
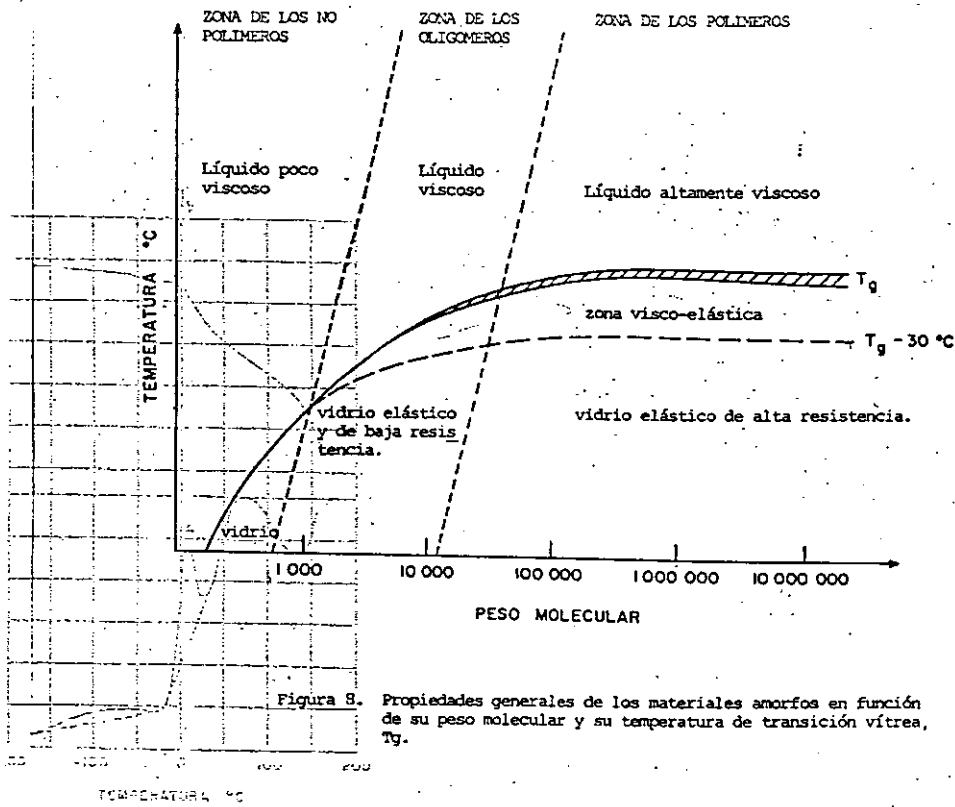


Figura 6. Gráfica mostrando el efecto de la temperatura en la conducta mecánica de un policarbonato

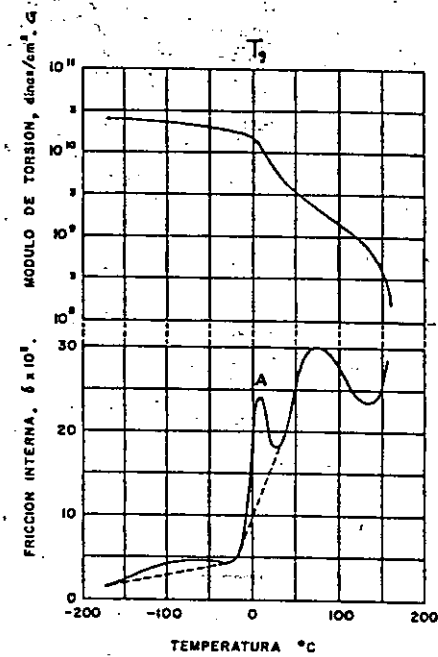
lo que indica que la energía requerida para que el material falle (área entre la curva y el eje de las abscisas) también aumenta con la temperatura. El efecto de la temperatura y las transiciones en el comportamiento mecánico del sólido también puede observarse utilizando técnicas mecánico-dinámicas. Su carácter viscoelástico en función de la temperatura se mide por medio de estas técnicas; fricción interna y módulos de elasticidad al esfuerzo cortante, G , en un rango de temperatura muy amplio (4°K 400°K). La Figura 7 muestra que a temperaturas cercanas al T_g , el módulo, G , decrece marcadamente y que la fricción interna (pico A) está asociada con este cambio. Ello indica que a estas temperaturas, segmentos moleculares de gran longitud son capaces de reorientación bajo la influencia de una carga externa. A temperaturas menores no se observa ningún cambio. Estos factores indican en forma definitiva que la temperatura de trabajo de un polímero vítreo relativa a su T_g , es un factor básico para el ingeniero que diseña y usa estos sólidos en aplicaciones estructurales.

El punto de transición vítrea, es función del peso molecular y de la estructura química. En la Figura 8 se aprecia una marcada dependencia del T_g con el peso molecular para fracciones de bajo peso molecular, y que esta dependencia se hace mínima a partir de una fracción de peso molecular alto (1000,000). Así el T_g característico de cualquier polímero amorfo es afectado por su contenido de moléculas de bajo peso molecular (o longitud).

Las variables intrínsecas que determinan el T_g son las fuerzas entre las moléculas (intermoleculares) y la flexibilidad de las cadenas. En general al incrementarse la polaridad y la rigidez molecular, el T_g aumenta (ver Tabla 1). Es sabido que los solventes y plastificantes reducen el T_g , esto se



efecto de la temperatura en el módulo de elasticidad y la fricción interna de polipropileno isotáctico.



1 Cristalización

Entre los polímeros de este tipo, se encuentra al polietileno, al nylon, y al polioximetileno. La condición esencial para el desarrollo de la cristalinidad es la existencia de un orden geométrico a lo largo de las cadenas. Los polímeros con esta característica pueden ser cristalizados ya sea a partir de soluciones diluidas, por enfriamiento del polímero fundido o por "estiramiento" del sólido amorfo. Casi todos los termoplásticos de cadena ordenada cristalizan por alguno de los dos primeros métodos aunque, otros, como el polietileno tereftálico (PET), requieren del tercer método.

Los elastómeros de cadena regular se logran cristalizar cuando sus cadenas se orientan por estiramiento del material a temperaturas superiores a su T_g .

La facilidad o rapidez de cristalización depende principalmente de la flexibilidad de cadena. Las más sencillas, como las de polietileno y polioximetileno, son sumamente flexibles y cristalizan bajo cualquier condición, de hecho no se ha logrado convertir estos dos plásticos en sólidos amorfos. Las cadenas con grupos laterales voluminosos, como el poliestireno isotáctico, o con grupos voluminosos incorporados en las cadenas, como el PET, son poco flexibles por lo que su cristalización es más difícil de lograr.

2 Micro-estructura

La morfología o micro-estructura de los polímeros cristalinos es muy diferente a la de otros materiales con orden tridimensional, debido a la gran anisotropía molecular que presentan los primeros. Para su estudio se diferencian tres niveles de organización: la celda unitaria, la estructura lamelar y la estructura esferulítica.

2.1 La celda unitaria

Al igual que en todos los sólidos cristalinos, este nivel de

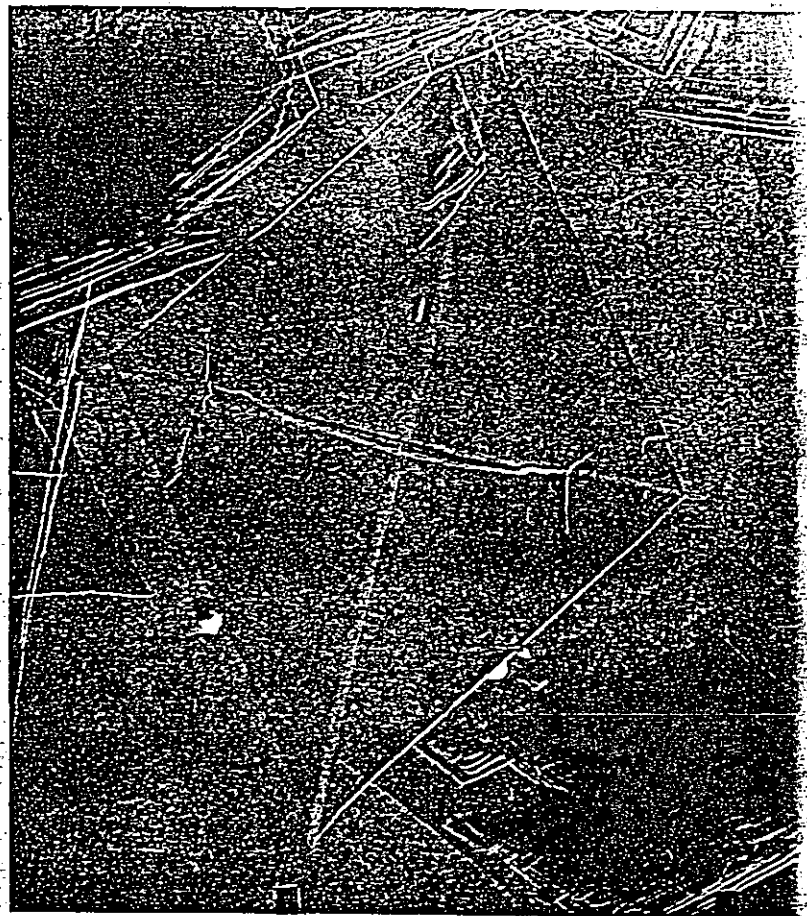


Figura 10. Monocristales de polietileno lineal obtenidos de una solución diluida de P.E. en tetracloro-etileno. Las marcas representan 10 micras.

view de polietileno lineal obtenidos de una solución diluida en tetracloro-etileno. Las marcas representan 10 micras.

organización en los polímeros, representa el tipo de red cristalina y se determina por medio de las técnicas comunes de cristalografía. El polietileno, PE, por ejemplo, tiene una celda unitaria ortorrómbica la cual contiene dos unidades repetitivas, sus parámetros a, b y c son 7.40, 4.93 y 2.53 Angstroms (A) respectivamente y su grupo espacial es D_{2h}^{28} .

Con esta información se ha calculado que la densidad del cristal de PE es 1 gr/cc. Sin embargo, la densidad experimental de polietileno puro varía entre 0.96 y 0.98 (dependiendo del grado de defectos en las cadenas) lo cual indica, por comparación con la densidad calculada, que aún en las mejores condiciones de polimerización, este sólido contiene un grado considerable de imperfecciones. Esta situación se repite en todos los polímeros cristalinos. El origen y la naturaleza de dichas imperfecciones en polímeros de cadena regular es objeto de intensa investigación en la actualidad.

2.2 Estructura lamelar.

A partir de soluciones diluidas se han obtenido y analizado cristales simples de algunos polímeros (ver Figura 10), observándose que su microestructura es muy diferente a la encontrada en los mismos polímeros cristalizados en masa (cristalización por enfriamiento del material fundido).

Dos hechos fundamentales acerca de estos cristales simples se han determinado por medio de técnicas modernas de Rayos X y microscopía electrónica. El primero es que dichos cristales están formados de una sola capa o lamela de 100 A a 150 A de espesor, dependiendo de las condiciones de cristalización, y el segundo es que en cada cristal las macromoléculas están dispuestas perpendicularmente al plano lamelar. Estas observaciones indican definitivamente que las cadenas para cristalizar en esta forma deben doblarse una y otra vez, como muestra la Figura 11, ya que su longitud es

muy superior a los 150 A.

En las caras del cristal en donde las cadenas se doblan para entrar nuevamente en el cristal (plano de flexión) se pierde el orden tridimensional, presente en el interior de este, aunque existe cierto orden lateral. Una prueba de que el plano de flexión es no cristalino está en el hecho de que los agentes químicos atacan preferentemente a esta región. El plano de flexión es pues una imperfección cristalina inherente a estos sólidos y es por ello que los polímeros de cadena regular no son materiales ciento por ciento cristalizables. Cuando se continúa el crecimiento de cristales simples, se produce una superposición ordenada de estos, semejante a la encontrada en los cristales que se forman al solidificar películas de las delgadas de estos polímeros. Este crecimiento ordenado, mostrado en la figura 11, sugiere cierta interacción cristalográfica entre lamelas adyacentes, aunque diferente de la existente en el interior de los cristales. La importancia del conocimiento de la microestructura lamelar y sus propiedades es que sirve como modelo para interpretar el comportamiento de los polímeros semicristalinos. Por ejemplo, el estudio del comportamiento mecánico de cristales simples ha servido para definir su mecanismo de fractura. Así cuando se aplica un esfuerzo a un cristal simple, se observa que antes de ocurrir la fractura total se produce una fisura que contiene fibrillas orientadas paralelamente a la dirección de la carga, las cuales se rompen al producirse la fractura.

2.3 Estructura esferulítica.

El tercer nivel de organización cristalina es encontrado en los polímeros solidificados en masa. Estos sólidos están formados por estructuras esferoidales llamadas esferulitas, (Figura 12). Estas esferulitas están constituidas por un núcleo, normalmente heterogéneo y capas lamelares que crecen radial-

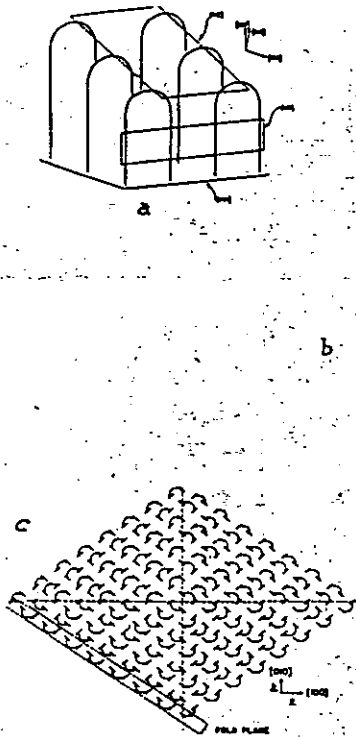


Figura 11. Modelo del plano de pliegue o dobléz de un cristal simple. a) Conformación de la cadena de polietileno en el plano de pliegue. b) Modelo tridimensional de pliegues de una macromolécula de polietileno. c) Distribución de dominios y orientación de pliegues en un cristal simple.

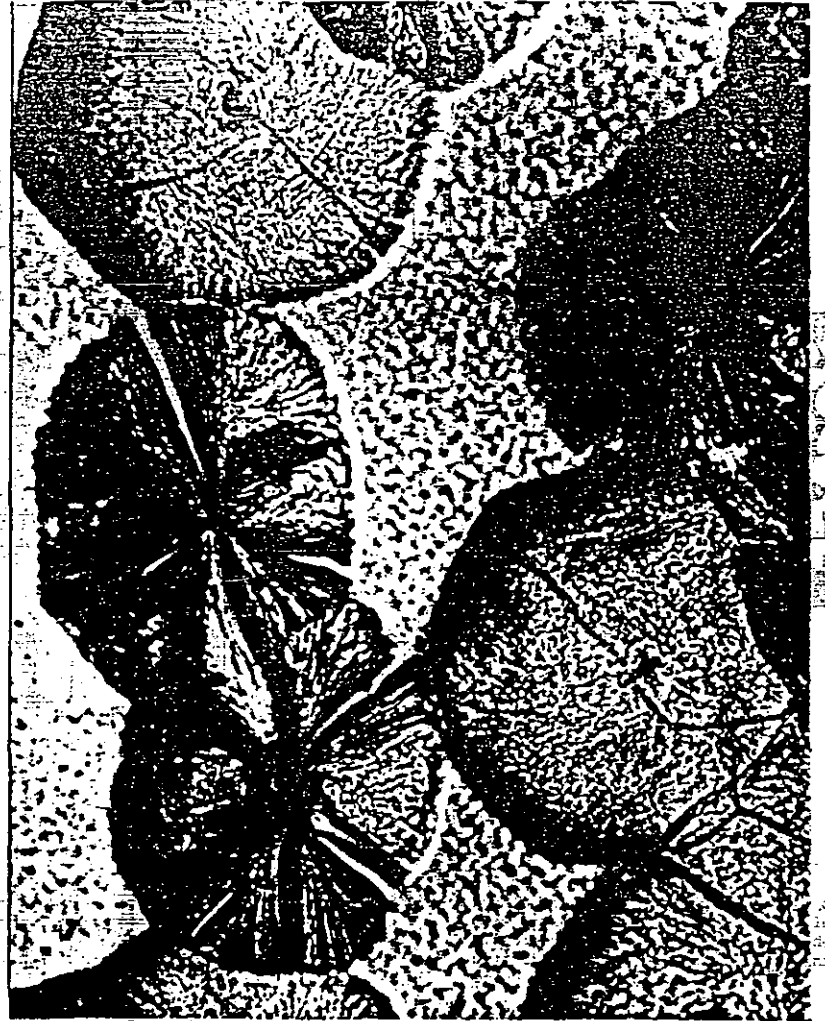


Figura 12. Esferulitas y acialitas de polidimetileno obtenidas por enfriamiento repentino de una película fundida muy delgada.

mente del núcleo a la periferia, girando sobre su eje de crecimiento. El resultado es un sólido policristalino, es decir el conjunto de los cristales no se encuentran orientados con respecto a una coordenada o un plano determinado.

En la esferulita las capas lamelares están superpuestas y su espesor y dimensión lateral son del mismo orden de magnitud que el encontrado en cristales simples. Aquí las capas lamelares y esferulitas adyacentes se encuentran ligadas por macromoléculas como sugiere el modelo de Benart (Figura 13). Este mecanismo de liga está directamente relacionada con las propiedades mecánicas del material, i.e., al aumentar el número de cadenas que une a las esferulitas y a las capas lamelares, se incrementarán las propiedades mecánicas del material. Esto se puede probar con polioximetileno, cristalizándolo primero muy lentamente, de tal manera que se evita al máximo la participación de cadena entre esferulitas, y segundo cristalizándolo rápidamente, para incrementar las probabilidades de este mecanismo de liga. En el primer caso la resistencia mecánica del material es casi nula y en el segundo caso su resistencia mecánica es notable.

El tamaño de las esferulitas influye también en las propiedades del material en forma semejante al tamaño de grano en los metales. El tamaño de las esferulitas se controla por el número de centros de nucleación que contiene el material, i.e. una esferulita crecerá hasta que se encuentre con el frente de cristalización de otras esferulitas.

Por otra parte, debe tomarse en cuenta el tipo y tamaño de impurezas, ya que influyen en la micro-estructura y propiedades de los polímeros. Incluso, las fracciones de bajo peso molecular son rechazadas por los frentes de cristalización quedando finalmente ocluidos entre las esferulitas y lamelas, y por tanto debilitan la resistencia mecánica del material. Este fenómeno

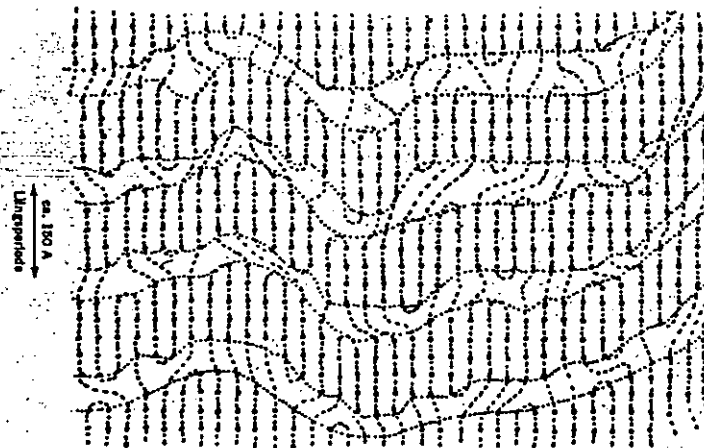


Figura 13. Modelo de Benart que muestra capas lamelares ligadas por segmentos de cadenas. Las cadenas poliméricas participan en las zonas cristalinas y amorfas.

Modelo de Benart que muestra capas lamelares ligadas por segmentos de cadenas. Las cadenas poliméricas participan en las zonas cristalinas y amorfas.

apenas ha sido aprovechado en la producción de película de polie-
tleno por espalido, al cual se le mezcla una amina de bajo peso molecular
previa de los casos. Posteriormente, al producirse la película, dicha amina es re-
chazada (deformación chazada hacia las superficies de la película evitando así que
durante el enrollado del P.E. se adhieran las superficies en
movilidad molecular contacto. Como ejemplo del efecto del tamaño de impurezas que
de mencionarse a los pigmentos o cargas inertes que se agre-
gan a los cristalinicos de muchos polimeros. En general si las partículas están
muy finamente divididas, servirán como centros de nucleación y por
ende ser de tamaño 100 Å tanto quedarán bien incorporadas en el material, las particu-
las de tamaño intermedio serán rechazadas por los frentes de cristali-
zación y las de tamaño más grandes impedirán el contacto entre esferu-
las cristalinas y estas. En el último caso, las propiedades del material
podrán verse afectadas negativamente.

3 Microestructura de los Polimeros Orientados.

Los polimeros cristalizables muestran la facilidad de ser
orientados, es decir de orientar sus moléculas o cristales
con respecto a su eje molecular o a un plano cristalino deter-
minado. En algunos casos, como en las fibras y las películas,
se aprovecha la anisotropía molecular para producir orienta-
ción de cadenas, en otros casos se prefiere orientar las uni-

dades morfológicas. La orientación genera en estos sólidos
propiedades únicas, por ejemplo una fibra de nylon es más re-
sistente que una de la misma longitud y peso.

La microestructura de los polimeros orientados es diferente
a la encontrada en los mismos sólidos cristalizados en masa,

no sólo en el aspecto de que en los primeros se pierde la po-
licristalinidad sino en que también pierden la estructura es-
ferulítica.

El método más utilizado para producir orientación es por es-
tiramiento del polímero cristalizado. En algunos casos, el
material se rompe durante este proceso a elongaciones peque-
ñas, i.e., por que existen pocas cadenas uniendo a las esfe-

rutitas y capas lamelares o por generación de esfuerzos con-
centrados, producidos por espacios vacíos, etc., Sin embar-
go, en la mayoría de los casos estos sólidos pueden estirar-
se plásticamente (deformación permanente) en varios cientos
o miles por ciento antes de romperse, lo cual demuestra ade-
más la gran movilidad molecular de estos materiales en el
estado sólido.

Los polimeros cristalinicos después de ser deformados en su
totalidad muestran una textura fibrilar tal que las fibri-
las, de aproximadamente 100 Å de diámetro, se encuentran ali-
neadas paralelamente a la dirección de la deformación.
Los patrones de difracción de Rayos X muestran que las fibras
son altamente cristalinas y que el eje molecular de los cris-
tales es también paralelo a la dirección de la deformación.

Un hecho muy interesante, es que las fibrillas muestran una
periodicidad del orden de 100 Å en la dirección de la defor-
mación. La presencia de esta periodicidad puede ser indica-
tiva de que las cadenas se encuentren dobladas, como en el
caso de las capas lamelares, lo cual sería contrario a la
creencia de que las cadenas se encuentran extendidas a lo
largo de las fibrillas.

Debe recordarse que si bien los estudios sobre la microes-
trutura de los polimeros orientados se encuentran apenas
cubriendo sus primeras etapas, el conocimiento acerca de los
mecanismos de deformación que conducen a la orientación aún
está en sus etapas preliminares.

4 La temperatura de Fusión, T_m

El punto de fusión de los polimeros cristalinicos depende del
peso molecular y la estructura química, en forma semejante
a la que el T_g en los polimeros amorfos depende de los mis-
mos factores. En la Figura 14 se muestra el efecto del peso
molecular en la T_m . Conforme aumenta el peso molecular aumen-

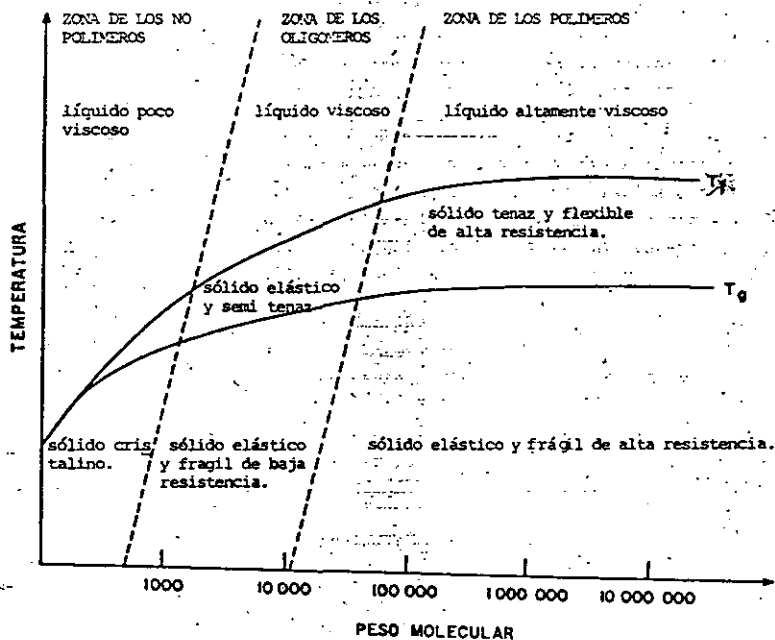


Figura 14. Propiedades generales de los materiales cristalinos en función de su peso molecular y sus temperaturas de fusión y de transición vítrea.

ta la T_m hasta que a partir de un punto es independiente de este factor. La T_m aumenta también con la polaridad del sólido (ver Tabla I), así el polioximetileno presenta una T_m mayor que la del P.E. (Polietileno).

V. POLIMEROS RETICULADOS.

Los termofijos, como la bakelita y la melamina, y los elastómeros, como el hule natural vulcanizado son ejemplos típicos de esta clase de sólidos y tienen la característica única de que sus cadenas están unidas químicamente formando redes moleculares tridimensionales (ver figuras 15 y 16).

1 Termofijos

Los termofijos son sólidos amorfos muy estables dimensionalmente y con una dureza y rigidez mucho mayor que los termoplásticos amorfos. Además, muestran poca dependencia en sus propiedades con respecto a la temperatura. El origen de todas estas características es que la longitud de los segmentos de cadena que forman los hilos de la red es muy pequeña lo cual restringe enormemente su libertad de movimiento molecular.

2 Elastómeros

Los elastómeros o hules son también polímeros reticulados, pero a diferencia de los termofijos, sus segmentos moleculares son muy largos y flexibles.

En estos materiales, los cambios de temperatura producen un efecto muy marcado en sus propiedades. Casi todos los elastómeros, a temperatura ambiente se encuentran por arriba de su punto de transición vítrea o de su punto de fusión. En estas condiciones se comportan como materiales suaves y extraordinariamente flexibles al grado de que pueden estirarse elásticamente entre 300 y 600% y recobrar sus dimensiones originales al cesar la fuerza que produce la deformación. Su deformación elástica, sin embargo, no es di-

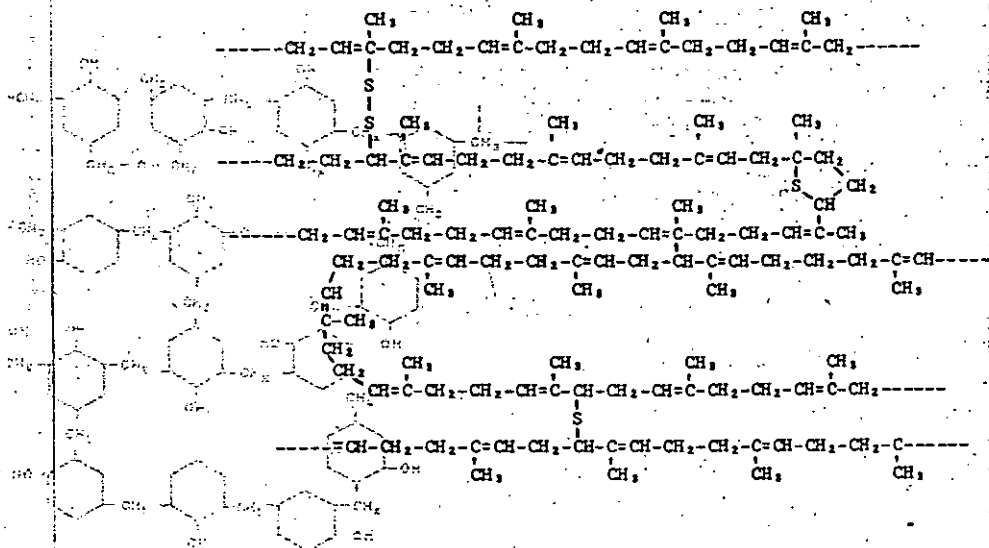


Figura 15. Modelo de un elastómero (hule natural) vulcanizado con azufre. Nótese la longitud de los segmentos.

Modelo de una red de polímeros vulcanizados.
Nótese la longitud tan pequeña de los segmentos.

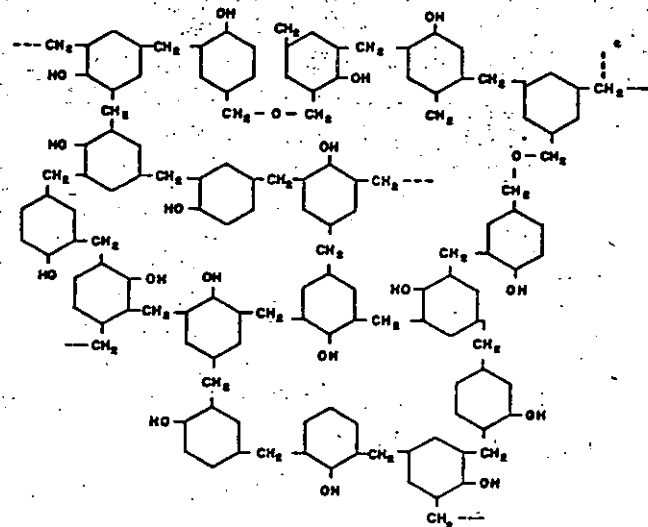
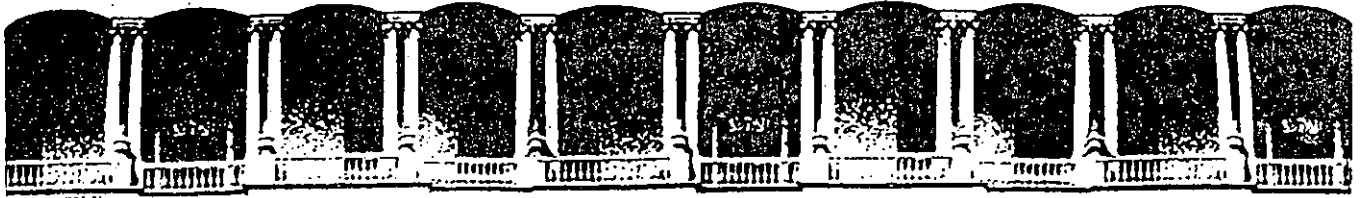


Figura 16. Modelo de una resina fenólica polimerizada. Nótese la longitud tan pequeña de los segmentos.

rectamente al esfuerzo, como sucede en otros sólidos excepto a elongaciones muy pequeñas.

Otra característica única de los elastómeros de cadena ordenada es que cristalizan cuando son estirados en su totalidad. Esto se debe a que sus segmentos moleculares se orientan por efecto de la deformación impuesta por la carga. Durante este proceso la energía almacenada se minimiza por medio de la cristalización. Es por eso que al estirar una liga notamos que su temperatura aumenta. Al cesar el esfuerzo -- que produce el alargamiento el elastómero recobra sus dimensiones originales y su estado amorfo. Pero si el material se enfría por debajo de su T_g mientras se mantiene estirado entonces conservará su estado cristalino y no recobrará sus dimensiones originales al cesar el esfuerzo. En contraste, si el elastómero en su estado natural se enfría por debajo de su T_g -- entonces adquiere propiedades semejantes a la de un termoplástico amorfo.

R. VERA. G.
1982



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

CURSOS ABIERTOS

**I. CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES
MODULO I**

Del 1º. al 26 de junio de 1992

THE ANATOMY OF PLASTICS

DR. RICARDO VERA GRAZIANO

JUNIO - 1992

27

THE ANATOMY OF PLASTICS

by Fred W. Billmeyer, Jr. and Kenée Ford, Associate Editor

One ideal plastic—strong as steel, clear as glass and cheap as dirt—is still the stuff that dreams are made on. In the real world however, we work with hundreds of plastic materials, each with distinctive properties, all falling short of the ideal. It takes a special sort of guidance to thread your way among them. To get the most a plastic offers at the lowest cost, you must know its basic properties and how to work with it. This, coupled with the proliferation of plastic materials, necessitates close contact between the producer and his customer to prevent misapplications. During the past five years, the image of plastics as an inferior substitute has been supplanted with one of plastics as a reliable material. But the industry still has a long way to go to make plastics into "handbook" materials.—R. F.

■ This year, an industry founded 100 years ago on the growing shortage of elephants and the popularity of a game is celebrating its birthday. The need for an ivory substitute for billiard balls served as the incentive for producing the first commercial plastic material, celluloid. By combining nitric acid, cotton, and camphor, John Wesley Hyatt and his brother Isaiah discovered the first synthetic plastic material. Celluloid was an immediate success for both its originally intended purpose and in a flesh-colored form for dentures. The demand rose so high that the Celluloid Manufacturing Company was organized in 1872. The Newark, New Jersey plant, now a part of the Celanese Corporation, has been in continuous operation since 1873.

Its 100th birthday finds the plastics industry a healthy adolescent, already big for its age and growing at an annual rate twice as fast as any of its sibling industries and three times faster than the gross national product. In fact, a recent study makes the astonishing prediction that between 1965 and 1980 the plastics industry will grow by a whopping 722%, compared with 100% for both aircraft and automobiles or even more significantly with 90% and 56% respectively for the ferrous and nonferrous metals. The figures shown in the margin tell the story at a glance, a doubling of production every five years since 1950, reaching 14 billion pounds in 1967.

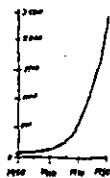
At the last count, there were some 5700 separate plastics companies in the United States alone. Of these, only about 150 actually produce the large number of plastic raw mate-

rials available in ever-increasing variety. The remaining companies are involved in one degree or another with the fabrication of plastic products.

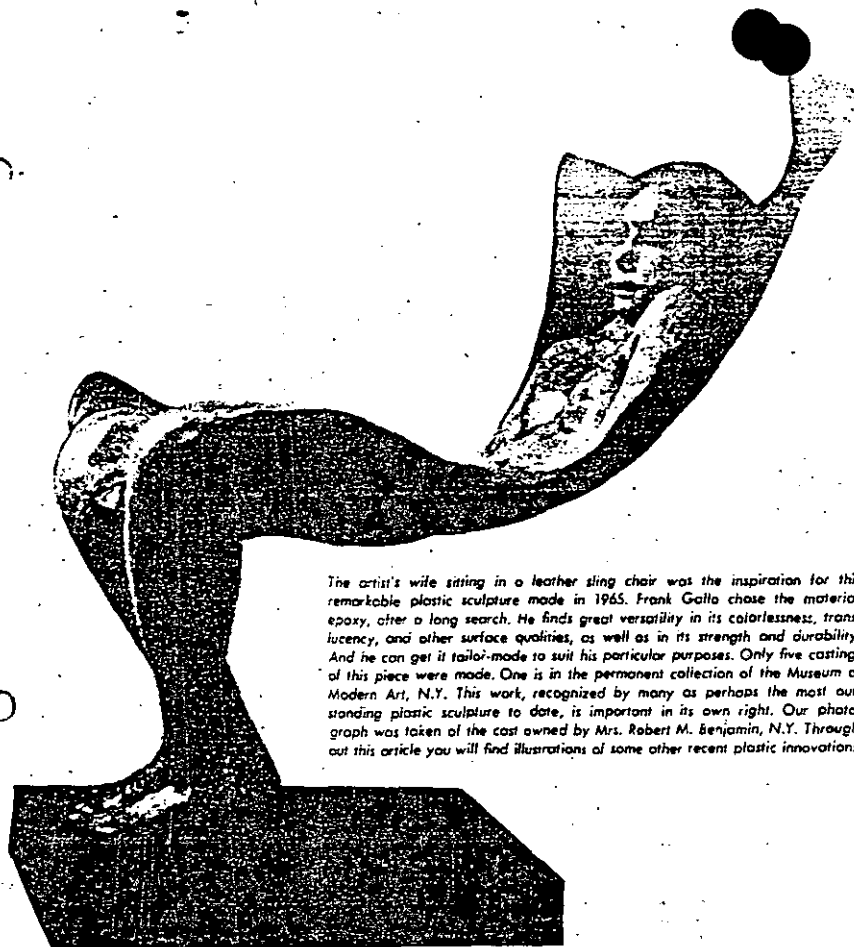
When we consider that these statistics belong to an industry which has developed in a relatively short time from one company producing one product, it isn't too surprising that an executive of a major chemical company has characterized it as an "industry without any pattern, with no leadership—the melting pot of American industry today, with every kind of company trying in some way or another to get into the business." No longer in its infancy, but not yet fully come of age, the plastics industry seems to be showing some of the special problems associated with an adolescent who hasn't quite caught up with his newly achieved size.

In the past ten years, new plastic materials have been introduced at such a fantastic rate that even the specialist finds keeping track requires some fancy footwork. One thing he can do is to go to frequent meetings which give him the latest information on specific materials. However, he generally relies on the raw material suppliers for such information. And if he's a fabricator or a design engineer, he wants to see the kind of specifications that will tell him how a material behaves so he can decide if it's suitable for his purpose.

While it's hard enough for a man in the field to keep things straight, for the non-specialist plastics have gotten completely out of hand. Everybody knows what the property differences are among metals like brass, steel,



INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PLASTICS 1967-69-70



The artist's wife sitting in a leather sling chair was the inspiration for this remarkable plastic sculpture made in 1965. Frank Gallo chose the material, epoxy, after a long search. He finds great versatility in its colorlessness, translucency, and other surface qualities, as well as in its strength and durability. And he can get it tailor-made to suit his particular purposes. Only five castings of this piece were made. One is in the permanent collection of the Museum of Modern Art, N.Y. This work, recognized by many as perhaps the most outstanding plastic sculpture to date, is important in its own right. Our photograph was taken of the cast owned by Mrs. Robert M. Benjamin, N.Y. Throughout this article you will find illustrations of some other recent plastic innovations.

and aluminum—but how many people can discriminate among the polyolefin, the epoxy, and the acrylic plastics in the same way? Yet plastics know-how is important today, with their production outstripping that of all nonferrous metals in 1967, and predicted to equal that of all metals by 1975.

One of our aims in this article is to bring a little order into this chaos. We suggest as a good place to start, Table 1, in which we've organized plastics by material type and end use. Then for more detail about which plastics fall into the various categories, and how their properties compare, there's a glossary and five plastics profile tables. Table 2 describes engineering plastics. And, since one man's general-purpose plastic may be another's specialty ma-

terial, depending on which properties are important for his purposes, we've combined these two groups in Table 3. In Table 4 are the glass-fiber reinforced resins—composites which also have outstanding engineering properties.

In comparing foams (Table 5) we've specified properties for a particular range of densities, since tensile and compressive strength vary markedly with foam density. And in the film table (Table 6), you'll find some special properties listed, such as bursting strength, tear strength, and folding endurance, which are peculiar to film uses.

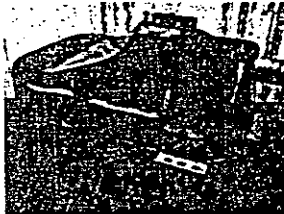
After you have looked quickly at the tables and glossary on the next six pages, you'll find that the text which follows explores the implications of the data.

HOW TO LOOK AT PLASTICS Table I

The plastics field is broad and varied, in material types and end-uses. Here's one way to divide it up (but watch out for overlapping categories).

ENGINEERING

An engineering plastic is a stiff, strong tough material which withstands extreme temperatures and is not attacked by chemicals, weather, or corrosive environments. These are the plastics that are challenging and replacing more conventional materials, such as metals, ceramics, and wood, in many applications.



Properties valuable in a rigid engineering plastic are exemplified by this rotational-cast nylon fuel tank for a diesel truck. Ease of fabrication in a complex shape was important for this application.

GENERAL PURPOSE

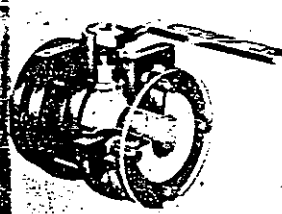
By and large, the special structural properties of engineering plastics are expensive to produce. It's surprising that a large group of one-purpose plastics is available at low prices, with more than adequate performance and properties for a variety of uses.



The plastic bottle has come of age, with uses already common. A new one, coming on and big, is this low-density polyethylene plastic bottle, combining low cost, light weight, and breakage.

SPECIALTY

A plastic may be selected for a particular use because of one or two outstanding properties that no other material has. A common example of a specialty plastics use is acrylic resin for auto tail lights, combining outstanding optical properties and weatherability.



The low friction, self-lubrication, complete corrosion and chemical resistance, and wide useful temperature range of polytetrafluoroethylene are needed in this new type of ball valve for chemical plant use.

FOAM

A truly unique feature of plastics as a class of materials is their availability in the form of very-low-density foams, which retain much of the toughness and sturdiness we associate with plastics in all forms.



Rigid polyurethane foamed plastic gives this 15-foot igloo-like building such good thermal insulation that the body heat of 8 men keeps it warm in sub-zero weather.

ADHESIVE AND COATING

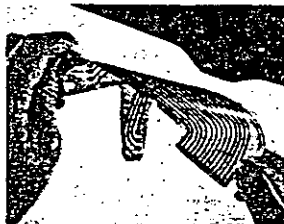
Although we don't treat these classes of materials in detail, we cannot overlook the vital role played by plastics in adhesives and protective coatings, both of which are polymeric in nature, with very few exceptions.



Typical of the exciting new adhesives for household and industrial use, this rigid thermosetting epoxy in metal-filled form is good enough to mend a steel beam!

RIGID

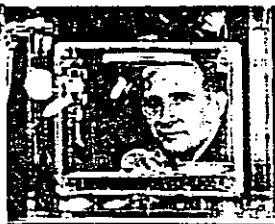
By a rigid plastic, we mean one which, in a reasonable-size piece (say the size of this magazine), does not sag or bend when held horizontally by one corner. Fibers fall in this category too though their small size leads to apparent flexibility. They'll be the subject of a forthcoming article, and are not discussed further here.



This flexible polyimide engineering plastic printed circuit offers high strength, flexibility, high electrical resistance, and outstanding heat resistance for miniaturized electronic components.



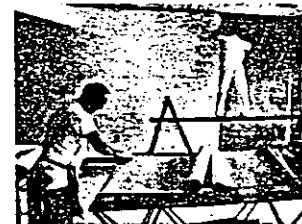
What can we say to add to a picture of a prettier? Her outfit is flexible vinyl plastic, now in the high-style markets. The upholstery in your car is probably this material, too.



The selective permeability properties of a silicone plastic film are literally vital to the mouse: the membrane must let oxygen pass at high rates but must retain moisture if the animal is to survive.



This super-slim, drapable expanded vinyl all-weather coat is like no foamed plastic you ever saw before. Light-weight yet warm, it has a surface smooth enough to be unbreakable. Miss Universe wear it.



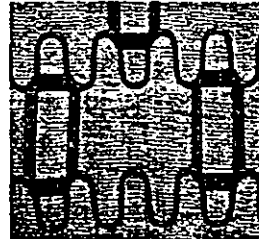
Flexible polyimide film over vinyl wall covering provides long life and exceptional resistance to chemicals, including the strongest cleaning agents, for this hospital installation.

ELASTIC

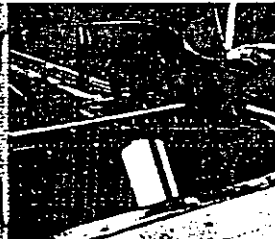
An ideal elastomer is like a rubber band, stretching greatly and snapping back quickly. We're not concerned with such materials in this article. But many flexible plastics split over into this category because of a slow or delayed elastic nature, called viscoelasticity, which makes them behave like lazy rubber bands.



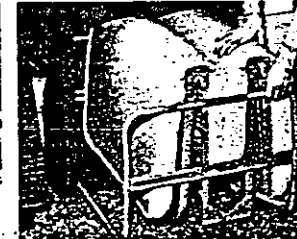
What's the most highly engineered elastomeric structure in existence? Without a doubt, the tire on your automobile. This complex fiber-reinforced plastic composite is truly an engineering marvel.



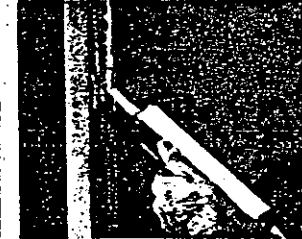
These tough, long-lasting ethylene-propylene polymer rubber bands are tough enough to hold the metal clips holding together furniture springs. And—no more squeaks!



Large-size convertible rear window folds in like a pane when the top goes down. The specialty silicone elastomer hinges provides translucency and long life, and elasticity over a wide temperature range.



Well aware of the sleeping comfort of an elastic polyurethane foam mattress? Here's one which gives you that and more too—it accordion-folds for storing neatly out of the way in an end table.



The time-honored technique of rolling interior wall panels to start giving way to the use of this new elastic neoprene panel adhesive, dispensed from the cartridge of a caulking gun.

A GLOSSARY OF COMMON PLASTICS TYPES AND TERMS

ABS—a strong, tough composite thermoplastic resin, consisting of microscopic particles of rubber embedded in and bonded to a plastic phase. The initials ABS stand for acrylonitrile, butadiene, and styrene.

Acetal—generic name for the engineering thermoplastic polymers and copolymers of formaldehyde.

Acrylic—the family of glassy thermoplastics made from acrylates and methacrylates. The chief member is polymethyl methacrylate, which is widely used for automobile tail-lights.

Alkyd—polyesters made from an alcohol and an acid (hence the name), often glycerol and phthalic anhydride though many other combinations are used; widely utilized as paint vehicles, with some thermosetting molding applications.

Blow Molding, blowing—see Fabrication.

Calendering—see Fabrication.

Casting—see Fabrication.

Cellophane—generic name for regenerated cellulose in film form. Same structure as cellulose.

Cellulose—a naturally occurring polymer, the main constituent of all vegetable material. Although cellulose itself is not a plastic, many useful plastics are made from it, like the cellulose acetate for motion picture film and recording tape.

Cellulose acetate—see Cellulose.

Cellulose acetate-butylate—a tough thermoplastic, your pen and pencil barrel may be made from it.

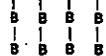
Cellulose propionate—similar material to cellulose acetate-butylate, and used in auto steering wheels.

Chlorinated polyether—a thermoplastic with good properties, particularly corrosion resistance.

Composite—a plastic structure consisting of two different materials intimately mixed together (technically, a two-phase structure). Common examples include glass fiber-filled plastics, ABS resins (see ABS), and polyblends (like ABS except that the rubber and plastic are merely mixed, but not chemically bonded together). The word "alloy" is loosely used in analogy with the alloying of metals.

Compression Molding—see Fabrication.

Copolymer—a plastic made by mixing two or more monomers which polymerize together. Usually the two monomers occur in short sequences in the polymer chain; if we call the monomers A and B, the chain would have a random structure like AABABBAABA-BBAAA, etc. Special kinds of copolymers with different structures include block copolymers, AA-AB-BB, and graft copolymers, AA-A-AA.



Most copolymers are made from two monomers, but some (terpolymers) contain three.

Crosslinking—the process of linking polymer chains together with chemical bonds, like those forming the polymer chain itself, to yield a three-dimensional network extending throughout the plastic piece. Common crosslinked materials include all the thermosetting plastics (the process is called curing), and rubbers (where crosslinking is known as vulcanization).

Curing—see Crosslinking.

Diallyl phthalate—a thermosetting resin with excep-

tional electrical insulation properties.

Epoxy—a family of thermosetting materials widely used for casting and potting, and as adhesives.

Ethyl cellulose—another thermoplastic derivative of cellulose; makes truly tough football helmets.

Extrusion—see Fabrication.

Fabrication—the processes by which a plastic raw material is subjected to heat and pressure to convert it into a useful finished piece. Probably the most widely used fabrication method is molding, in which plastic granules are placed in a mold (a hollow metal cavity with the shape of the final article), then heated and compressed to take the shape of the mold (compression molding); or the plastic is heated to a viscous fluid mass, then injected into the mold and allowed to cool (injection molding). Sometimes a gas is also blown into the mold to form the plastic into a hollow article like a bottle (blow molding). Other common fabrication methods include calendering (forming a sheet of plastic between hot polished rolls); casting (converting monomer directly to a finished plastic piece); extrusion (squeezing the molten plastic through a die to form a continuous shaped article like a pipe or a sheet); and forming (applying heat and pressure—or vacuum—to a sheet of plastic to make it take on a new shape).

FEP—see Fluorocarbon.

Fiber—a polymeric material in long, thin form—typically, over 1000 times as long as its diameter. Some of the best synthetic fibers are the same materials as the engineering thermoplastics, but we have not listed specific fibers in this glossary unless the resin is also used as a plastic.

Fluorocarbon—thermoplastics based on fluorine and carbon, containing no hydrogen atoms. They are unique with respect to chemical inertness, low surface friction, and good electrical properties.

Forming—see Fabrication.

Injection Molding—see Fabrication.

Ionomer—a relatively new class of thermoplastics, based on copolymers of ethylene. Sticks well to metals, wood, and glass; and makes oil-resistant coatings.

Melamine-formaldehyde—thermosetting resins based on melamine and formaldehyde, the material in heat-resistant counter-tops and dishware.

"Modacrylic"—acrylic resins modified in undisclosed ways to give tough, strong compositions quite different from the acrylics themselves. Tougher, stronger, and now no longer transparent, they're the newest replacement for ivory piano keys.

Monomer—the starting chemical from which a plastic is made, usually similar to the repeating unit in the polymer chain. For example, vinyl chloride is the monomer for poly(vinyl chloride). (Monomer and chain repeat unit shown in margin.) Successive repeat units are linked by carbon-to-carbon bonds.

Nylon—generic term for the polyamide engineering thermoplastics.

Parylene—a new family of engineering thermoplastics especially useful as films in high-vacuum and low-temperature applications.

Phenol-formaldehyde—the oldest and largest family of thermosetting resins. Low cost and high heat-resistance make them still the best choice for auto distributor caps after 60 years.

Phenolic—see phenol-formaldehyde.

Phenox—another new family of engineering thermoplastics which form clear, blow-molded food containers, retaining odors and flavors well. FDA approved.

Plastic—Originally, the word meant deformable. As applied to the class of materials we are discussing, it still means deformable, by the application of heat and pressure at some stage in fabrication. This is true of several types of polymeric materials; we exclude only fibers and elastomers which have special definitions.

Plasticizer—a low-molecular-weight chemical, usually a high-boiling liquid, mixed (plasticization) with a rigid plastic to yield a material with different properties (plasticized resin), usually softer and more flexible. A common example is vinyl film. Trouble is, the plasticizer may not stay put but migrate or leach out, leading to odor and contamination problems as well as changes in the plastic's properties with time. An alternate route to the desired properties is copolymerization (as in vinyl chloride-vinyl acetate copolymers), sometimes called "internal plasticization."

Polyamide—see Nylon.

Polybutylene—a new member of the polyolefin family of thermoplastics, with resistance to cold flow and stress-cracking. National Sanitation Foundation approved for drinking-water piping.

Polycarbonate—tough, transparent engineering thermoplastics. As glass replacement worth their cost where breakage is high.

Polychlorotrifluoroethylene—see Fluorocarbon.

Polyester—the popular name given to certain glass-fiber-reinforced plastics. Another polyester is a tough, clear film with half the strength of steel.

Polyethylene—the number one plastic family in terms of production volume. There are two major types with different chain structures: the stiffer, stronger, linear material, sometimes called high-density or low-pressure (from the synthesis conditions); and the more flexible, lower-melting, branched polyethylene, known also as low-density or high-pressure polyethylene. Also in the family are many copolymers, including those with small amounts of propylene, vinyl acetate or acrylates; and chlorinated derivatives.

Poly(ethylene terephthalate)—see Polyester.

Polyimide—engineering thermoplastics usable at exceptionally high temperatures. Typical of a series of next-generation ultra-high-temperature plastics.

Polymer—any long-chain compound made up of many (poly) repeating units (mers or monomers) joined together in a long chain (see Monomer). Polymers include plastics, fibers, elastomers, adhesives and coatings—and even you and me, our muscles and sinews, and our genes and chromosomes.

Polymerization—the process of making "big ones out of little ones"—polymer out of monomers.

Poly(methyl methacrylate)—see Acrylic.

Polyolefin—see Polybutylene, Polyethylene, Polypropylene.

Poly(phenylene oxide)—a relatively new engineering thermoplastic, with excellent electrical properties (low dielectric loss), and chemical resistance over a wide temperature range.

Polypropylene—an engineering thermoplastic of the polyolefin family; higher melting, stronger, more rigid and abrasion-resistant than polyethylene, which, coupled with its low cost, make it a favored material for auto interior trim.

Polystyrene—the family of thermoplastics second in production volume today. In addition to polystyrene itself, a glassy general-purpose material, the family includes ABS and SAN resins, which are much better than the parent polymer in heat and impact resistance.

Polysulfone—a new engineering thermoplastic. Its excellent self-extinguishing, low-toxicity, and low smoke-generation properties may make this material one of the best candidates for uses in areas critical for fire hazard (aircraft cabin interiors, kitchen range hardware, under-the-hood automotive applications).

Polytetrafluoroethylene—see Fluorocarbon.

Polyurethane—used in foams, fibers, elastomers, and coatings.

Poly(vinyl acetate)—a rubbery polymer, with some use in adhesives, chewing gum, and paints.

Poly(vinyl alcohol)—water-soluble film impervious to oils, fats, waxes, and gases. Doesn't transmit oxygen, nitrogen, helium, or hydrogen, but water vapor goes through it easily.

Poly(vinyl butyral)—a rubbery thermoplastic, unique in adhesion to glass and the capacity for high absorption of energy on deformation. This specialty material is the plastic interlayer in all safety glass.

Poly(vinyl chloride)—the family of polymers and copolymers of vinyl chloride. Third largest in production volume of all plastics families today; itself a rigid thermoplastic with properties approaching those of the engineering plastics, it forms copolymers and plasticized compounds which are flexible film-formers.

Poly(vinyl fluoride)—a film-forming thermoplastic with good outdoor weathering properties.

Poly(vinylidene chloride)—a film-forming thermoplastic, with good vapor-barrier characteristics.

Poly(vinylidene fluoride)—a new thermoplastic, expected to make films and coatings which are outstanding in chemical and environmental inertness.

Resin—a word we use almost interchangeably with plastic, following current usage. Originally, resin meant naturally-occurring resins, ambers, and the like.

Rubber—see Elastomer.

Silicone—the only commercial family of inorganic plastics—that is, those not based on carbon as a major constituent of their chains. The silicones are thermosetting materials; used in coatings, as elastomers, and for potting and encapsulating applications.

SAN (Styrene-acrylonitrile copolymers)—a part of the polystyrene family (see Polystyrene).

Thermoplastic—a plastic which softens when heated to a viscous fluid, which flows under pressure. On cooling, a thermoplastic hardens to a form-stable material. The process can be repeated many times.

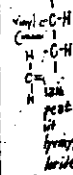
Thermoset—short for thermosetting resin or plastic. Unlike a thermoplastic, a thermoset undergoes crosslinking when heated the first time. Ever thereafter, it keeps its shape and can't be made to flow. Thermosets have better long-time dimensional stability than thermoplastics, but are more difficult to fabricate.

Urea formaldehyde—thermosetting resins with good colorability, hardness, and mar-resistance.

Vacuum forming—see Fabrication.

Vinyl—the word vinyl is often loosely used to indicate poly(vinyl chloride) or its copolymers.

Vulcanization—see Crosslinking.



112

Although the titles will help you orient yourself in this confusing world of plastics, you may be a bit unclear about just what a plastic is—even though they're around in so many forms these days. So let's take a closer look at the kind of stuff we're talking about.

Together with rubbers, fibers, adhesives, and coatings, and practically all vegetable and animal matter (including us), plastics are members of a family of molecules known as polymers. As the word suggests, polymers are giant molecules consisting of many (poly) similar things (mers) put together somehow.

The result is something which can truly be described as unique. Commonplace, yes: Polymers are all around us—we can't live without them for food, shelter, clothing, and means of communication; we are made up of polymers in the form of muscles, sinews, and the genes and chromosomes that make us what we are. But unique: No other kind of matter has a structure like a polymer molecule.

Coming back to plastics, let's consider the nature of a molecule of polyethylene, the Number One plastic in terms of production volume—300 million pounds a month. Its building block (the mer in polymer) is a methylene group, $-\text{CH}_2-$. In a typical raw material from which polyethylene objects are molded, there are about 2000 of these linked $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ in a long chain. Now, this is easy to say but hard to visualize. Two thousand of anything is a pretty big number, even in our era of millions and billions. Let's do what scientists often rely on to gain insight into a situation—that is, go to a model.

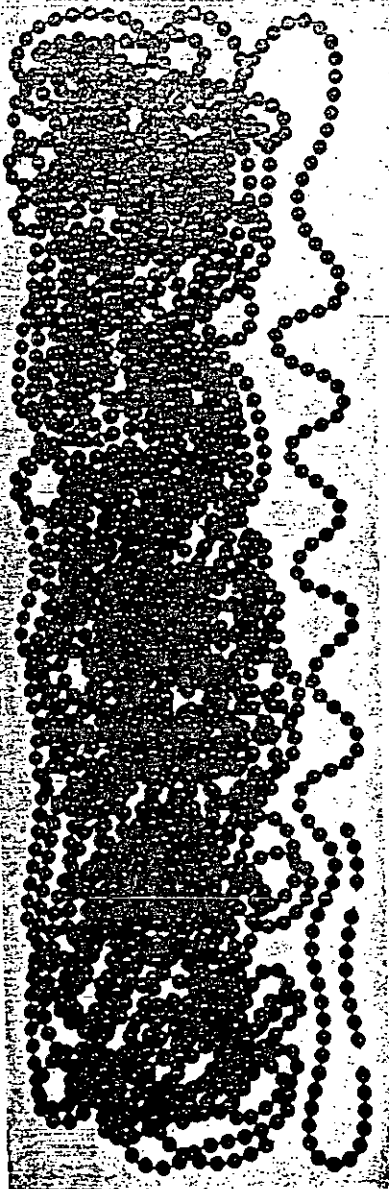
A good model of a polyethylene molecule is 2000 plastic beads strung together. (Which plastic? Polyethylene, naturally.) As suggested by the adjacent illustration, it is about 30 feet long and is a pretty close representation in length, diameter, number of repeating units, and general wriggleness of a polyethylene molecule.

Real molecules are quite small, of course, so our model is highly magnified. The factor by which its size exceeds that of the real molecule is about 20,000,000. Again, this is too big a number to comprehend. It represents, for example, the difference in time between 5 seconds and 3 years. Thus, any usable piece of polyethylene contains untold numbers of molecules, all twisted and intertwined in some way.

As Table 1 shows, there are three basic types of polymer materials: rigid, flexible,

and elastic. For urethane, the plastic is almost in detail but the

This string of 2000 beads suggests the long-chain nature of a polyethylene plastic molecule. Each bead represents a $-\text{CH}_2-$ group. As shown on the right side of the photograph, shorter lengths correspond to other substances: 100 beads, a paraffin wax; 8, gasoline; and 4, butane heating gas.



Plastics have been suggested as replacements for everything from stainless steel to living tissue. Plastics are replacing, of all things, dirt. These thoroughbreds are racing on a urethane-based composite material. The horses apparently like its "mudlessness," and the lighter weight shoes they can wear. This material, also suitable for track meets, has been installed in the stadium built in Mexico City for the 1968 Olympics.

and elastic. By rigid, we mean something that does not change its shape when subjected to stress; by flexible, something that does. A glass-fiber-reinforced boat is pretty rigid, while a shower curtain is pretty flexible. The difference between a rigid and a flexible material may be one of dimensions rather than structure. Nylon, for example, is rigid when it's the door latch in your car, but flexible when a fiber. Truly elastic materials (i.e., rubbers—sometimes called elastomers) with the ability to stretch to many times their own length and snap back are something else again! We have included them in our overall list but are not going to discuss them in detail.

Within each of these classes, we can make a further subdivision according to type of use. Some of these subdivisions involve combinations of properties which relate to molecular structures; others do not.

Perhaps the most interesting plastics are those we call engineering materials. This is really a misnomer—what we mean is materials used for engineering applications. The engineering plastics do have special properties: They are strong, stiff, tough, abrasion-resistant materials capable of withstanding wide ranges of temperatures, and resistant to attack by weather, chemicals, and other hostile conditions.

By and large, the special chemical and physical structures leading to the properties of engineering plastics are expensive to produce. Such properties are not needed for many applications, so it's not surprising that there is a large group of general-purpose materials available at lower prices. These plastics perform successfully where the ultimate in physical performance is not needed.

It is a little hard to know where to draw the line between what we have called general-purpose and, the third grouping, specialty plastics. Perhaps it is safe to say that a general-purpose material should have a good balance of properties for usefulness in the widest possible range of applications. In a specialty plastic, however, some sacrifice of properties may be allowable in order to attain unusually high performance in one or a small group of properties.

A good example of a specialty plastic is poly(methyl methacrylate), the glass-like material used for tail-light and turn-signal lenses on automobiles. It's outstanding in optical clarity and resistance to outdoor weathering but poor in impact strength and resistance to heat and scratching. Yet on a visit to an auto junkyard it is likely that the only parts of the rusted-out hulks that look as good as new are the tail-lights.

In a sense, the two remaining groups of plastics tabulated—the foams and the adhesives and coatings—can be considered specialty groups.

Almost any plastic can be foamed. Foams are produced by gas evolution during fabrication. The gas can come from the thermal decomposition of a chemical foaming agent, which releases an inert gas like nitrogen or carbon dioxide into the fluid plastic mass at the fabrication temperature. For urethane foams, the process is different in detail but not in principle. In this case, carbon dioxide is released when the polymer reacts with water or certain other chemicals.

Alternatively, so-called physical foaming agents can be used. These are substances that create large volumes of gas by physical

changes during the forming operation. The most common types are volatile liquids, which evaporate at processing temperatures, and compressed gases, which expand when the pressure is released.

Many plastics can be made into coherent films which have become important for their use as protective coatings. In these last two groups we find a number of the same polymers that, in other forms, fall into one of the three categories of engineering, specialty, or general-purpose plastics.

When a plastic is used in the form of a relatively thin section, such as a fiber or a film, its properties can be improved in one or two directions, at the expense of those in other directions, by a process known as orientation. In this way the strength of a material in fibrous form can be increased several-fold along its length; it is correspondingly weaker at right angles to its length, but that is virtually of no importance in a fiber.

The result of orientation is to line up a majority of the polymer molecules in the preferred direction. This is accomplished by drawing, which is a controlled stretching of the plastic in the direction one wants the molecular chains to line up. Exactly what goes on in drawing is not well understood.

Many plastic films are fortuitously oriented to some extent as a result of their fabrication. For a simple demonstration of the effects of orientation, you might take a polyethylene plastic sandwich bag, and from it cut with scissors two strips of film—one running across the bag and the other lengthwise—avoiding jagged edges or nicks. Now, pull each film gently but firmly so as to stretch it. One of the strips (depending on how the bag itself was cut from the original extruded film) will resist stretching, and elongate very little before breaking; the film is already oriented along the length of this strip. The other strip should, with care, stretch to several times its original length, "necking down" in the process, as the direction of orientation of the polymer chains is changed from across the strip to along it.

Other plastic films are biaxially oriented—that is, stretched simultaneously in the two directions of the sheet so that they are strong and tough when pulled in any direction, and weak only across their thickness. The glassy and somewhat brittle plastic, polystyrene, is converted into a clear, tough packaging film in this way; you've probably met it in the supermarket—it's the one with the noisy crinkle used to wrap many vegetables. It's also the one that rips so much when first opened that you can't effectively reclose the package.

It's difficult to achieve orientation in large plastic pieces, but fibers are almost always oriented to get the best tensile strength possible. Both nylon strapping and some plastic pipe is oriented to a tensile strength of

15,000 psi—higher than that of commercial wrought-aluminum alloys.

The outstanding physical properties of engineering plastics, as contrasted with general-purpose materials, can be related to their chemical and physical structure. The properties in question are ones like great strength, stiffness, impact-resistance, and abrasion-resistance. All of these depend on one basic group of chemical facts—i.e., how strongly the atoms and molecules making up the plastic are bonded together. Since the interatomic bonds in polymer chains all have about the same strength, there is not much room for variation here except in the number and arrangement of such bonds. But the strength of the weaker bonds between molecules—the intermolecular bond forces—can vary rather widely from one type of plastic to another. We can correlate such variations with both molecular structure and physical properties.

To the group of properties mentioned above we must add the behavior of the material at extreme temperatures, high and low. Most engineering plastics are crystalline, and the highest temperature at which they retain good mechanical properties is controlled by their crystalline melting point. This in turn is dependent on the relation between the strength of the forces holding the polymer molecules in the crystal and the "stiffness" of the polymer chains. At the low-temperature end of the scale, the property change of importance is the onset of brittleness in the plastic.

In a recent article Herman Mark has pointed out four ways in which outstanding high-temperature properties in plastics can be achieved. Let us examine them with reference to chemical bonding, intermolecular forces, and chain "stiffness."

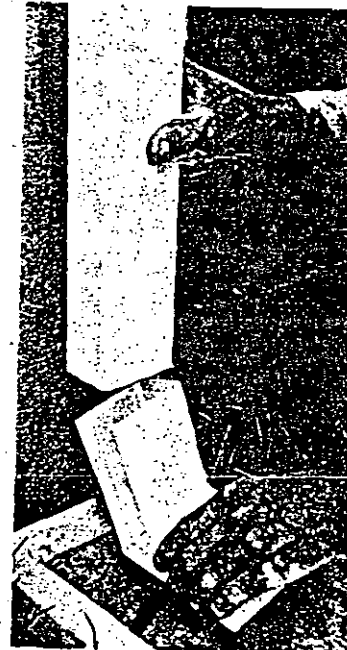
First of all, the plastic must be crystalline rather than glassy or amorphous. This leads to an improvement in mechanical properties because the crystalline regions, however they are arranged, are themselves stiff and rigid and therefore hold the entire plastic piece tightly together. The strength of the crystalline regions, and consequently their contribution to the properties of the plastic, depends on the type of intermolecular forces holding the polymer chains together in the crystal.

Hydrocarbon plastics, such as polyethylene and polypropylene, have low intermolecular forces. This shows up in limited tensile strength and stiffness, and also in low crystalline melting points. Other types of plastics, such as the nylons and acetal resins, have higher intermolecular forces—largely due to electrical polarity in their molecules—and therefore have greater strength and higher melting points.

Professor Mark points out that an improvement in high-temperature properties can be achieved by the use of very "stiff" polymer chains. When polymer chains are constrained



It's hut-one, hut-twa, hut-three on Seattle Memorial Stadium's new plastic surface. This material, different from the one shown in the previous photo, has nylon grass-like blades attached to a spongy composite of vinyl mixed with acrylic fibers. The players wear soccer-type shoes. These synthetic surfaces can take quite a beating and, unaffected by weather, they can be played on the year round.



We've had metal and wood for collecting the rain that doesn't fall mainly on the plain. Now it's plastic, in this case rigid vinyl. It doesn't rust or corrode and needs no painting. But don't expect maximum performance unless you get the best quality available and install it correctly.

in a crystal structure, they are "locked" together and behave as if they were actually stiff. As the crystal begins to melt, such a "stiff" polymer chain doesn't gain much freedom of motion. This tends to result in a relatively high melting point for the material as a whole. This concept accounts for the high melting point of poly (ethylene terephthalate), which melts about 200°C higher than expected, considering the molecular weight of its monomer unit, because of the "stiffening" effect of a rigid group in the chain. Much research in the last few years has been expended on the synthesis of new "stiff-chain" polymers. It has led to such new engineering plastics as the polyimides, poly (phenylene oxide), and polyxylylene (see glossary and tables).

The other two approaches to engineering plastics involve finding structures to substitute for or enhance the effects of crystallinity. One is the introduction of chemical cross-linking, as in the thermosetting resins. The entire piece is bonded into one giant molecule with strong chemical bonds rather than intermolecular forces, resulting in extreme rigidity and dimensional stability—even as the temperature rises. The familiar black phenolic electrical plug is a good example.

The second approach is to introduce another material, leading to a composite structure with greatly improved physical properties. If the second material is itself rigid, like glass fibers, the composite plastic will be stronger and stiffer than the original unfilled plastic. An example is the material used to make boat hulls in which glass fibers have been mixed with polyester and polystyrene resins, themselves quite brittle (see FIBROUS COMPOSITE MATERIALS, Aug. 1964). However, if a rubbery material is added, the composite will have unusual toughness, as in the case

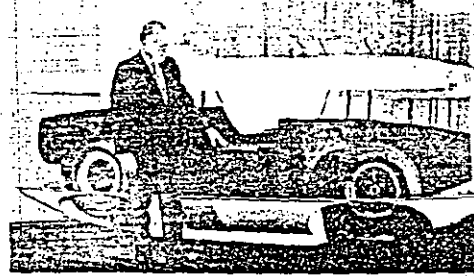
be also... one of the most versatile... available today. This is the stuff your phone is now made of.

The plastics we are talking about, then, are synthetic polymers which can be formed into a variety of shapes—the workhorses of the plastics industry. Now that we have looked at the nature of these materials, and how you can categorize and "skirt" them, we want to round out the picture by focusing our attention on the industry itself. We do this because it has many unique aspects you should be aware of. According to the admittedly somewhat cynical observer whom we quoted earlier, the past year was "a typical year of profitless prosperity, which this industry has been in for a long time. Prosperity in that the growth has been so tremendous. Everyone looking at those growth curves says 'Gee, aren't the sales going nicely.' And everybody says yes, but the profits are very difficult to come by." How has this come about?

Well, it's a highly competitive business, for one thing. And because of the highly competitive conditions pricing has come down faster than the development expenses could come down. The main problem: all producers of the large commodity plastics—those in the billion-pound-range—face is to attain a large enough size to carry the marketing and research development overhead peculiar to this business. Then the hope is that once a basic size is reached with the commodity type resins, a new, specialty product will come out of the lab which isn't quite as competitive and so would be a good deal more profitable. But sometimes one becomes a competitor even before there's profit to earn, which can temper enthusiasm despite the great opportunities that are beckoning.

One of the largest expenses the producer faces is for educating his customers and providing many services over and beyond the product itself. Companies are looking outward more and more towards the customer and his needs—the consumer and the market are still the rulers in the plastics industry. It isn't enough now to develop a product, no matter how good it is. Customers have to be given help both in basic processing and in developing uses for the material. This situation, which began with the plastics industry, has resulted in a greater rate of growth within chemical companies for customer-service type organizations, than for basic research.

And of course the problem has been to rebuild consumer confidence. Everyone has a broken toy story. Much of the difficulty in the beginning was due to ignorance about how to use plastics, and some was due to a desire for quick profits. Plastic materials were used indiscriminately for far too long without really building up experience with them. And some were overold for applications for which they were unsuitable, such as polysty-



The shape of things to come? Perhaps so. This vacuum-molded prototype auto body, made of an ABS-polycarbonate composite, weighs only 124 lbs—an advantage for the low-powered electric cars in the offing. Molded bodies of this material for conventional cars with federally required safety features could be sold for \$3000 in production runs of 10,000, its manufacturer claims.

rene which turned out to have poor weatherability, as in headlamp covers on cars. However, there has been a real change in the past five years. Plastics is no longer a dirty word. We now know from experience that plastics can perform and in fact are of real value if they are understood. Because of the growing understanding about them by both producers and consumers, they have achieved credibility as an honest type of material which you can engineer and work with. In literally every place you look, plastics are doing things that traditional materials have done before them and in some places they are doing things impossible before their existence. The electronics industry, for example, is dependent on the extraordinary high electrical resistance of plastic insulators. And then there is that fascinating newcomer on the food scene, the "boil bag," a sealed film containing frozen precooked foods. What other flexible material can be both frozen and boiled?

So if we take a look at how today's plastics industry got so deep into the servicing business, we find that ten years or so ago materials suppliers were saying, "Here are the materials we can make, what can you use them for?" And because it was not clear just what were good applications, the fabricator, assembler, and consumer made all sorts of errors. But now, by contrast, the material supplier says, "Here is a plastic and this is how and where you can use it." The end users are now being educated.

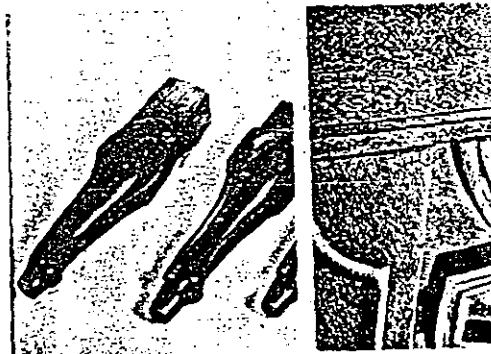
This education job is still as necessary as it was when the business first started. From the earliest days of the industry, plastics suppliers were forced to make missionary calls for development purposes. Often to promote



Something new for Sunday-afternoon artists—blocks of rigid urethane foam. It's easily worked, weather-resistant and, as you can see, even portable.

a new application, they would not only have to go to their direct customer, who was most often a molder, but also to his customer—the manufacturer of the fabricated item—or even his customer's customer, the consumer. The credibility problem for one thing has plagued the industry for much longer than it seems it should have.

But it is an unfortunate fact that over the years plastics have had a poor record in terms



You'd think these were wood, wouldn't you? Actually the chair back is molded ABS and the chair legs are foamed polystyrene with a dense skin of the same material. Now if they can just introduce enough grain variability, knotholes, and the like, you won't be able to tell the difference.

of performance and reliability. This hindered the development of markets and consumer applications. While it is true that there are a lot of vital objects around which are made of plastic and are completely reliable, we all tend to remember those things that fail. It has only been in the last five years really that plastics have gained acceptance by manufacturers and designers as a *practical* material.

In automobiles, for example, the growth of plastics has been explosive. In 1966, there were 335 pounds per car (this figure includes all polymeric materials except glass and the rubber in tires). And the total quantity is predicted to double by 1970. Plastics have always had an edge on cost, but credibility limited their rapid adoption. Some of the newest additions are the ABS grilles, polypropylene inner fenders and fender skirts, and fender extensions of nylon and acetal. General Motors now produces so many plastic parts that it is the largest plastics-processing corporation in the world.

Probably the chief reason for the improved reliability and acceptability of the plastics is the trend to tailor materials for particular end uses, so that they have the right properties in both the final fabricated item and during the process of fabrication. As Dr. Robert Prochaska of Celanese put it, "In deciding to make a product of plastic, I think it is extremely important to be aware not only of the basic properties of the material but also how it can be fabricated and assembled after fabrication. To decide which plastic to use, for a given application and in fact what sort of material to replace with it, requires comparing the total cost of the object in plastic with its total cost in the original material. This total-cost parameter then acts as your guide."

In effect, he is describing a systems approach—particularly important when working with plastics. The most all-encompassing generalization here is what Reuben Gutoff of General Electric calls the value concept, i.e., the price per functioning part. This is missed by many people because, says Gutoff, so many indirect costs are buried. When a manufacturer looks at a part, he frequently fails to see the way many costs can pyramid in setting it from its raw state to the finished product.

Behind the value concept lies the fact, according to many plastics producers, that you can start with an engineering-grade plastic costing 65-80¢ per pound and end up with a finished, functional item that can be less expensive than the same part made from a metal costing 10 to 14¢ per pound. The difference is made up in the processing. Many metal parts need to be put through a very extensive finishing operation before they can be used—sanding and deburring, plating, polishing, and

hand, some of the molds or injection dies ready for use and frequently even colored. Thus these costs associated with finishing and assembling are reduced or eliminated.

But to get the most out of your plastic, you can't simply make a one-to-one substitution of plastic for metal. The real cost savings payoff comes by completely redesigning a part to take advantage of the specific property characteristics of the plastic. Here is where the raw material supplier has most to offer his customer in the way of advice, and sometimes even more concrete assistance like designing his molds or producing prototype parts. These are services that more and more producers are geared to supply because they wish to insure their materials are not misapplied.

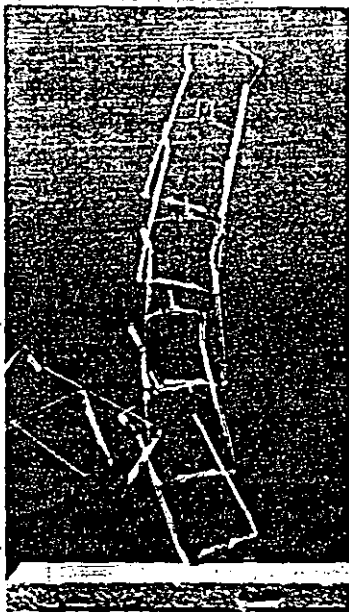
The idea when replacing one material with another is to actually improve the product—to upgrade reliability, design, and performance while lowering costs. Unfortunately, too many manufacturers and processors will trade poor design and a short-lived profit for sound engineering value and customer satisfaction. It may save money in the beginning, but it's tougher to elevate quality than to start at a well-engineered level and try to drop costs down. This lack of quality consciousness has probably been the greatest bugaboo of the plastics industry over the twenty-year period from about 1945 to the early sixties. The stigma attached to plastics at the consumer level is still being felt by industry, but today there is no longer any excuse for misapplications.

There is enough experience and know-how so that a responsible industrial engineer working with a responsible raw material supplier can develop test procedures that he can rely on when making a decision about whether a particular plastic is the right one for his application. What all this adds up to is that it isn't enough these days, any more than it was earlier, just to develop a chemical product. The plastics producer also has to help his customer develop applications and design. And he may even have to help him in marketing.

All these extra services add to the producer's costs, of course. However, on the plus side is the increasing sophistication of the consumers—particularly processors, designers, and engineers. Having been introduced to new ideas, they are becoming more inventive. And many of the large users, like automobiles, need less and less of this kind of assistance. In a very real sense plastics are solidly entrenched all the way through industry and growing more and more so.

As we mentioned earlier, the growth in the plastics industry, though encouraging in the past five years, will mushroom in the next decade. Let's look at a few of the places where they are expected to make the biggest inroads.

In general, construction has lagged behind



This bouncing bottle is the result of two relatively recent technological breakthroughs: blow-molding, by which such hollow-shaped articles can be produced, and tailoring the PVC plastic to make it clear, as well as strong and resilient.

other industries in adopting new materials and methods. Contributing factors have been building codes geared to approving specific materials rather than specifying minimum performance standards, and labor unions protecting various trades. But the key limitation has been the lack of acceptance by the consumer who doesn't quite trust these new-fangled materials to last a lifetime and what's more doesn't really believe the manufacturer's test data. Credibility again. However, structures like the widely-publicized U.S. pavilion at Expo 67 and the increasing use of plastics in engineering applications are breaking down consumer resistance. With the price of traditional building materials going up along with labor costs, we may be living in plastic houses sooner than we think.

And our plastic houses may be furnished in plastic. Here the interesting new development is plastics that look like wood, grain and all. But the big advantage is a cost reduction of as much as 50% without sacrificing the familiar design and appearance. Upholstering

remains the same since the plastic "woods" can be nailed and glued. According to one furniture manufacturer, within ten years only antiques and the most expensive furniture will be made of wood.

Despite these commercial and aesthetic accomplishments, many widely used plastics still have serious deficiencies which must be overcome. Though a great deal of research is going on to make plastics as nonflammable as possible, one hears much less about what is being done to eliminate the toxicity of their smoke. The laxity extends to building-code authorities as well, since less than 50% of the building codes require toxicity tests. There is also considerable concern for the air pollution created when plastic wastes, which are toxic when volatile, are incinerated. Here is a place where the plastics industry must face up to its responsibility to protect the public, if—as predicted—there will be more products made of plastics in the next twenty years than from all other materials combined.

What of the future for the materials themselves? We seem to get the same answer on all sides: The future lies in the hands of the plastics engineer, the plastics physicist, and the chemist for modifying and improving the structures and morphology of our present materials to impart better properties to them. The future of the plastics industry lies not in the direction of major new plastics types, but rather in the modification of the properties of existing materials in new ways.

This statement must, of course, exclude unforeseen breakthroughs, like the discovery of stereoregular polymerization (see WELL-ORDERED POLYMERS, Nov. 1967), which led to the production of polypropylene and linear polyethylene, now major plastics in terms of production. Aside from such a discovery, the



From the ground to outer space, plastics are inescapable. The astronaut's life depends on the properties of his lined polychlorotrifluoroethylene feeding pouch. It's impermeable, preventing contamination of the cabin atmosphere; it's chemically inert, so nonflammable, and stays flexible.

present picture, dictated as much by economics as by plastics properties, will remain about the same over the next ten years. It seems unlikely that many exciting, new low-cost plastics remain to be discovered within the framework of today's foreseeable technology.

As Professor Herman Mark points out, a great deal can still be done to improve the properties of the highest engineering-quality plastics. Take, for example, maximum heat resistance: He predicts that new high-temperature polymers could be made by combining high crystallinity, stiff chains, and controlled cross-linking in hitherto unexplored ways. One might also add the combination of organic and inorganic materials in novel composite structures.

Composites aside, the potential of inorganic compounds in the plastics industry is one on which thinking is divided.

Vast sums of money have been spent in research on inorganic polymers—those not based on carbon—but only one commercially important family has emerged: the silicones. And there are specialty materials, highly useful but hardly having the properties of engineering organic plastics, much less surpassing them.

Many feel that a shift to inorganic structures may be necessary to overcome the inherent limitations of organic polymers. The strength of the carbon-to-carbon bond may set upper limits on such properties as impact strength, dimensional stability, and temperature resistance, all essential if plastics are to replace conventional materials in major construction uses, for example. However, as others point out, both diamond and graphite, made entirely of carbon-to-carbon bonds, have some good properties.

Major breakthroughs in inorganic polymers will probably not come from efforts to imitate the chain structure of organic polymers but in other ways. One possibility may be to blend small amounts of organic plastics with finely divided inorganic materials in order to process them by conventional plastics fabrication techniques. Then the inorganic material could be transformed by baking into a strong homogeneous form, with the organic plastic either incorporated or burned away.

Two researchers at RPI recently suggested that this may be a good way to make synthetic building materials on Mars. However, for the foreseeable future here on earth, the prospect for plastics is likely to be more mundane: fewer new commercial materials, lower process costs for existing ones, and ingenious ways of improving their properties to open up new markets. All this must be coupled with a vigorous, long overdue effort on the part of the industry to make plastics into "handbook" materials on which designers can rely.

You can further explore the world of plastics—present and future—in *To Dig Deeper*.

TO DIG DEEPER

Where to find more information
on our article subjects

THE ANATOMY OF PLASTICS

Even the sizeable amount of information we have squeezed into the tables and glossary of THE ANATOMY OF PLASTICS doesn't do justice to describing the range and variety of plastics materials made today. There's just too much information available and much of it doesn't condense well. If you want to know more, or if you feel we've maligned or forgotten your favorite material, here's where to dig deeper.

There are several hundred books now in print on the subject of polymers, of which plastics are a part. One which treats plastics rather broadly, at an advanced but readable level, is Billmeyer's Textbook of Polymer Science (Wiley, 1962, \$13.50). Two more recent books, neither of them as wide-ranging but both good in their field, are Baer's Engineering Design for Plastics (Reinhold, 1964, \$32) and Miller's The Structure of Polymers (Reinhold, 1966, \$27).

The important trade journals of the plastics industry are the SPE Journal (Society of Plastics Engineers), which publishes a comprehensive book list annually, and Modern Plastics (McGraw-Hill). An outstanding feature of the latter is the annual Modern Plastics Encyclopedia, a 1250-page hardcover issue appearing each November, chock-full of down-to-earth factual material on all aspects of plastics materials and processing. A true multivolume encyclopedia is Wiley's Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Plastics, Resins, Rubbers, Fibers, now complete only into the E's. The Journal of Polymer Science (Wiley) is the major technical journal in the field.

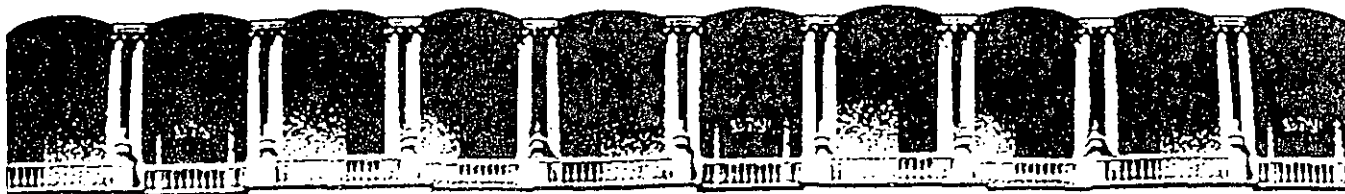
Several national societies are devoted to plastics. The Society of the Plastics Industry, Inc. (250 Park Ave., New York, N.Y. 10017) is business-oriented. It publishes a number of valuable booklets, including The Story of

the Plastics Industry, and lists of trade publications and books, educational facilities, and films about plastics. The Society of Plastics Engineers, Inc. (65 Prospect St., Stamford, Conn. 06902) is technically oriented. Its next annual technical meeting is in New York, May 6-10. Both the American Chemical Society and the American Physical Society, both in New York have active polymer divisions. The next meeting of the American Physical Society's Division of High-Polymer Physics will be at the University of California at Berkeley, March 18-21. The next meeting of the Division of Polymer Chemistry of the American Chemical Society will be March 31 to April 5 in San Francisco.

Finally, a number of important meetings and short courses are coming up this spring. Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N.Y., is holding a 3-day lecture series (June 12), "Frontiers in Materials: the Science and Technology of Ceramics, Composites, Metals and Plastics," designed to educate users of Materials and to inform engineers and scientists in each of the fields mentioned of what their competition is up to. A note to RPI's Division of Continuing Studies will bring further information. The American Chemical Society's Continuing Education Office sponsors a short course under Billmeyer's direction on "The Molecular Characterization of Polymers," scheduled for the Mid-Hudson (New York) area for June 3-6. Other courses are given from time to time by the Plastics Inst. of America (at Stevens Institute of Technology, Hoboken, N.J.), Saul Gordon Associates, Hopatcong, N.J. and Program Design Inc., Cleveland.

Finally, readers whose imagination is oriented visually rather than technically will enjoy Plastics as an Art Form by Thelma Newman (Chilton Book Co., 1964, \$12.50).

47



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

CURSOS ABIERTOS

***I CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES
MODULO I***

Del 1º. al 26 de junio de 1992

MECHANISM AND KINETICS OF PLYMERIZATION

DR. RICARDO VERA GRAZIANO

JUNIO - 1992

MECHANISM AND KINETICS OF POLYMERIZATION

Maurice Morton
Institute of Polymer Science
The University of Akron

CLASSIFICATION OF POLYMERIZATION REACTIONS

Historically polymers have been divided into two broad classes: condensation polymers and addition polymers. Flory defines these as follows: "...condensation polymers, in which the molecular formula of the structural unit (or units) lacks certain atoms present in the monomer from which it is formed, or to which it may be degraded by chemical means, and addition polymers, in which the molecular formula of the structural unit (or units) is identical with that of the monomer from which the polymer was derived". Thus an example of a condensation polymer would be a polyester, formed by the condensation reaction between a glycol and a carboxylic acid (with the evolution of water), whereas an addition polymer would be exemplified by polystyrene, formed by the self-addition of styrene monomers. It is obvious that these definitions are based on the chain structure of the polymer, regardless of its mode of formation. In fact, Flory states, "It is thus appropriate to broaden the definition of condensation polymers to include not only those products which have been formed by a condensation polymerization process, as defined above, but also those polymers which on chemical degradation (e.g., by hydrolysis) yield monomeric end products differing in composition from the structural units."

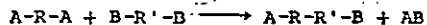
Although this system of classification, based on structural considerations, has been very useful in the past, it has serious shortcomings in the light of present-day knowledge, especially in view of the variety of methods now available for polymer synthesis. Thus, for example, Nylon 6, a "condensation polymer", is now synthesized by the ring-opening addition polymerization of caprolactam, and it is this process which is found to have a profound effect on the properties of the final polymer. This is, of course, due basically to the magnitude of the molecular weight of the polymer which results from the process. Since it is the extraordinarily large size of the polymer molecules which leads to their unusual properties, it behooves us to classify polymerization processes in accordance with the way in which they affect the molecular size and size distribution of the final product. On this basis, there appear to be two basic processes whereby macromolecules are synthesized, viz.

1. Reactive end-group polymerization, and
2. Chain addition polymerization.

REACTIVE END-GROUP POLYMERIZATION

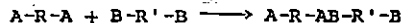
These reactions fall into two classes:

1. Polycondensation



Nylons

2. Polyaddition



polyurethanes

Here A and B are the functional groups which react with each other.

Examples of polycondensation are seen in the formation of polyesters and polyamides, where the A and B groups would be hydroxyl and hydrogen, which would combine and split off as water. An excellent example of a polyaddition reaction of the above type is the reaction of diisocyanates with polyglycols or with hydroxy-terminated polyesters, leading to polyurethanes. In this case no side products are formed.

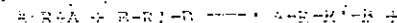
The above polymerizations actually represent well-known reactions of small molecules, the only distinction being the minimum requirement of difunctionality, which makes it possible for the product of each reaction to participate in further reactions. As a rule, the functional groups maintain their reactivity regardless of the chain length,¹ so that these reactions follow the same kinetic rules as for simple molecules. As compared to polyaddition

reactions, polycondensations suffer from the serious possibility of a reverse reaction (i.e., hydrolysis or "depolymerization") due to the accumulation of the by-product, e.g., water, and this must be taken into account.

polycondensation
The two factors which govern the molecular weight of the polymer in these polymerizations are

- a. stoichiometry, and
- b. extent of reaction.

1. Polycondensation



2. Polyaddition

It is obvious that an excess of one type of end-group will control the maximum chain length attainable, and this can be predicted if the initial ratio of functional groups is known. On the other hand, with equivalent amounts of the two end-groups, the final chain length is theoretically limitless, i.e., infinite in size. In both cases, however, the chain length increases with extent of reaction, i.e., with time of reaction, since any molecule, having the necessary functional group, can react with any other molecule.

In the normal case, where the number of A and B groups are equal, the chain lengths are easily predictable as a function of the extent of reaction, in the case of strictly linear polymers. Thus, if p represents the fraction of end-groups consumed at any given time, then the number-average number of units per chain is given by

Thus $\bar{M}_n = \frac{M_0}{1-p}$ (1)
 $\bar{M}_n = \frac{1}{1-p}$

67

where \bar{M}_n = number-average molecular weight

M_0 = molecular weight of a chain unit.

Since this type of polymerization is a completely random process, with all molecules having equal probability of reacting, the distribution of molecular weights corresponds to the most probable or binomial distribution which is related to the extent of polymerization as follows:

$$W_x = xp^{x-1}(1-p)^2 = N_x \cdot X(1-p) \quad (2)$$

$$N_x = \frac{W_x}{p^{x-1}(1-p)} \quad (3)$$

where W_x = weight fraction of x-mers (chains having x units)

N_x = mole fraction of x-mers

This distribution function can be used to calculate \bar{M}_w , the weight-average molecular weight, since $\bar{M}_w = \sum x W_x$. It can be shown that the above summation leads to the following relation:

$$\bar{M}_w = \frac{1+p}{1-p} \left(\frac{M_0}{2} \right) \quad (4)$$

which then means that

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1+p \quad (5)$$

Hence the weight/number ratio of chain lengths in these systems undergoes a steady increase with extent of reaction, approaching an ultimate value of 2.

Summary

Reactive end-group polymerizations are characterized by the following features:

- All molecules have equal probability of reacting.
- The polymerization rates are essentially described by the reactivity of the functional groups.
- The chain lengths are monotonic functions of the extent of reaction, and hence of time of reaction.
- The attainment of high molecular weights requires a high degree of reaction, e.g., the consumption of 99% of the functional groups only leads to a number-average chain length of 100 units, i.e., a molecular weight of about 10,000.

Note: In those cases where at least one of the monomers has more than two functional groups, the added feature of branching chains is introduced, eventually leading to the formation of molecular networks (i.e., gelation). This, of course, complicates the molecular size distribution but does not affect the kinetics of the polymerization.

II. CHAIN ADDITION POLYMERIZATION

This type of reaction involves the successive addition of monomers to a growing chain, initiated by some reactive species. The addition reaction may involve either multiple bonds or ring opening. The reactive species which initiates the chain reaction must be capable of rupturing one of the bonds in the monomer, and may be either a radical, electrophile or nucleophile. Hence the three mechanisms which operate in these polymerizations can be classified as:

- Free radical
- Cationic
- Anionic

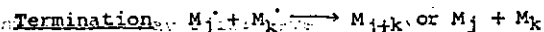
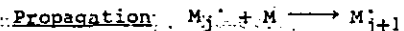
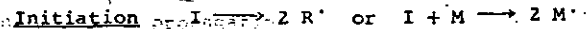
25

Note: The recent rapid developments in stereospecific polymerization by means of complex organometallic catalysts (e.g., Ziegler-Natta systems) have led to such expressions as "coordinate anionic" in discussions of mechanisms. These are meant to refer to the complex organometallic species which result from the reaction of the initiators with the monomer and which then form the propagating chain end.

However, since these species are still organometallic in nature, involving essentially a carbon-metal bond, they can still be considered as belonging to the anionic mechanism.

1. Free Radical Polymerization

This mechanism involves the usual three primary steps of any chain reaction, initiated by the formation of free radicals, through the homolytic dissociation of weak bonds, e.g., peroxides, azo-compounds, or by irradiation, etc.



where I = initiator, R^{\cdot} = initial free radical

M_j^{\cdot} = propagating free radical

This sequence of steps then leads to the following kinetic

Rate of Initiation, $R_i = 2k_i[I]$ or $R_i = 2k_i[I][M]$

Rate of Propagation, $R_p = k_p[M_j^{\cdot}][M]$

Rate of Termination, $R_t = 2k_t[M_j^{\cdot}]^2$

Assuming a steady state condition where $R_i = R_t$

Then $[M_j^{\cdot}] = k_i^{1/2} k_t^{-1/2} [I]^{1/2}$ or $[M_j^{\cdot}] = k_i^{1/2} k_t^{-1/2} [M]^{1/2} [I]^{1/2}$

And $R_p = k_p k_i^{1/2} k_t^{-1/2} [M] [I]^{1/2}$ or $R_p = k_p k_i^{1/2} k_t^{-1/2} [M]^{3/2} [I]^{1/2}$

(6)

Thus equation (6) illustrates the dependency of the overall rate of polymerization on the initiator and monomer concentration. The half-power dependency of the rate on the initiator concentration appears to be a universal feature of the free radical mechanism; and has been used as a diagnostic test for the presence of this mechanism.

The general nature of free radical addition polymerization deserves some special attention. Because of the high reactivity of the propagating chain radical, it can only attain a very short lifetime, several seconds at best. This results in a very low stationary concentration of propagating chain radicals (ca. $10^{-8}M$ in a homogeneous medium). However, during this short lifetime, each growing radical may still have the opportunity of adding thousands of monomer units. Hence the chain length of the macromolecules formed in these systems has no direct relation to the extent of reaction, i.e., the conversion of monomer to polymer. At all times during the polymerization, the reaction mixture contains only monomer and polymer, the latter usually of high molecular weight.

To illustrate more clearly the nature of free radical polymerization, it is instructive to examine the values of

and will be governed by the ratio of the rates of chain growth to

chain termination, as follows:

$$\bar{X}_n = xp^{X-1}(1-p) \quad (8)$$

where p = probability of propagation

leading to a chain of length X by termination

(by disproportionation or transfer)

This expression is of course identical with Equation (2) except

for the different significance of the term " p ". However, unlike

Equation (2), it only expresses the instantaneous chain length, and

not the cumulative value as to

from Equation (8) it follows that the number- and weight-

average chain lengths, \bar{P}_n and \bar{P}_w are expressed by

$$\bar{P}_n = \frac{1+p}{1-p} \quad \text{and} \quad \bar{P}_w = \frac{1+p}{1-p} \cdot \frac{1+p}{1-p} \quad (9)$$

since p must always be close to unity, for high polymers. Hence

again it follows that

$$\bar{P}_w / \bar{P}_n = 2 \quad (10)$$

It should be noted, however, that this is only valid where the

growing chains terminate by disproportionation or transfer and not

by combination. It can be shown in the latter case that

$$\bar{P}_w / \bar{P}_n = 1.5 \quad (11)$$

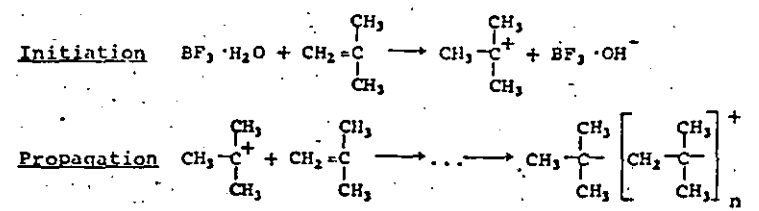
Summary

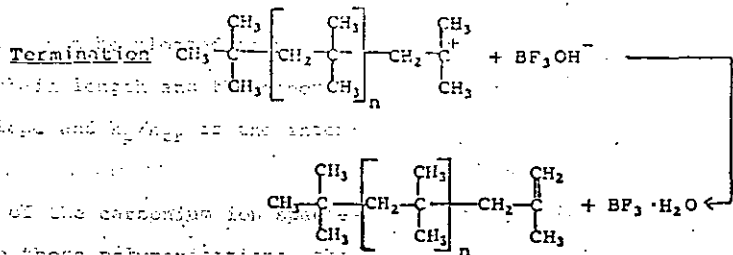
Free radical polymerization is characterized by:

- a. Rate directly proportional to the half-power of the initiator concentration.
- b. Molecular weight, inversely proportional to the half-power of initiator concentration.
- c. Short lifetime of the growing chain (several seconds) to high molecular weight, leading to formation of high polymer at the outset of reaction.
- d. No direct relation between extent of conversion and chain length.
- e. Instantaneous chain length is statistical but cumulative value can be considerably broader due to changes in relative rates of propagation and termination.

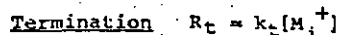
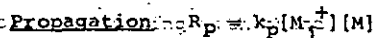
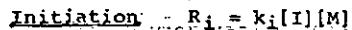
2. Cationic Polymerization

This mechanism generally operates in polymerizations initiated by electrophilic moieties, e.g., protic or Lewis acids, leading to formation of a propagating carbonium ion. It results in a chain reaction kinetically analogous to the free radical types but differing mainly in the termination step. The Evans-Polanyi mechanism for the polymerization of isobutene by boron trifluoride (hydrate) is one of the few that have been elucidated, as follows:





Hence the kinetics may be expressed as follows:



Again assuming a steady state condition where $R_i = R_t$ it can be deduced that

$$R_p = \left(\frac{k_i k_p}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]^2 \quad (12)$$

Hence, unlike the free radical case, the rate here is dependent on the first power of initiator concentration.

Here, too, the molecular weight of the polymer is governed not only by the relative rates of the above elementary steps but also by any chain transfer reactions. Thus if transfer to monomer

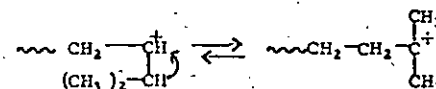
is prevalent, it must be taken into consideration in deducing the chain length, as follows:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_{tr}}{k_p} + \frac{k_t}{k_p} [M] \quad (13)$$

Thus it can be seen that Equation (13) can be plotted as a straight-line relation between the chain length and the monomer concentration, where k_p/k_t is the slope and k_p/k_{tr} is the intercept on the \bar{P}_n axis.

Because of the high reactivity of the carbonium ion species which form the propagating chains in these polymerizations, the latter are very short-lived, probably even more so than free radicals. Unfortunately, the kinetics of these systems have not been as well elucidated as those of radical polymerization, due mainly to the experimental difficulties in working with these reactive ionic species.

One interesting feature which may arise in the case of the carbonium ion polymerizations is the occurrence of a rapid isomerization reaction⁵ during the propagation step. These reactions occur by means of a shift of a hydrogen (or even a methyl) group near the tip of the growing chain, leading to a rearrangement toward a more stable carbonium ion structure. Thus, for example, in the cationic polymerization of 3-methyl butene-1, the following occurs:



Obviously the attainment of the more stable tertiary carbonium ion is the driving force for this isomerization. This would play an important role in controlling the chain structure, depending on the relative rates of the propagation and rearrangement reactions.

hs

Summary

In cationic polymerization:

- a. Rate is directly proportional to first power of initiator concentration.
- b. Chain length may be independent of initiator concentration.
- c. Propagating chain has a very short lifetime, reaching high molecular weights in absence of impurities.
- d. There is no direct relation between extent of reaction and chain length.
- e. The instantaneous molecular weight distribution is statistical but the cumulative values may broaden considerably due to changes in relative rates of propagation and termination.

3. Anionic Polymerization

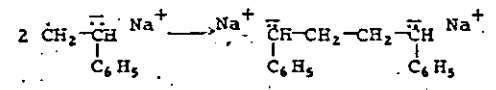
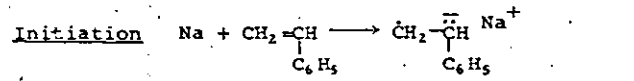
This mechanism has become much more important in recent

years because it generally operates in the stereospecific polymerizations involving organometallic initiators, both homogeneous and heterogeneous. The wide variety of metal-ligand initiators of the Ziegler-Natta type can also be considered as belonging in this class. However, the latter are much more complex in nature since they generally involve transition metals and are mainly heterogeneous.

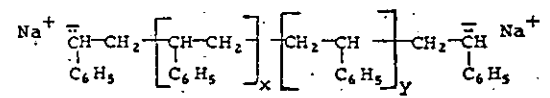
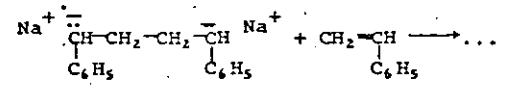
The simplest anionic systems are those based on the organo-alkali compounds in homogeneous systems. These generally involve two types of initiation process but only one type of propagation, thus:

- a. Initiation by electron transfer from alkali metals (heterogeneous) or by alkali metal complexes (homogeneous).
- b. Initiation by organoalkali initiators (homogeneous or heterogeneous).

The initiation by alkali metals involves transfer of an electron from the metal to the monomer, resulting in the formation of radical-anion intermediates, which combine to form di-anions capable of propagating chains at both ends. Thus, in the case of the polymerization of styrene by metallic sodium, the following reactions are indicated:



Propagation



The polystyryl disodium thus continues to grow at both ends as long as any monomer is present, and retains its organometallic character in the absence of any impurities capable of reacting with the sodium, e.g., water, acids, oxygen, etc. Hence this represents a non-terminating polymerization (or "living" polymer). Obviously this type of system can be used to synthesize block polymers simply by sequential addition of different monomers. It can also be used to synthesize reactive end-group polymers, by allowing the

55

organometallic chain ends to react with various reagents (e.g., CO_2 to form COOH end-groups).

Since the initiation step (electron transfer) occurs at the metal surface, it is relatively slow, and these systems, therefore, continuously generate new chains while the previously-formed chains continue to grow. Hence this continuous initiation process results in a relatively broad molecular weight distribution.

It is also possible to have homogeneous systems involving initiation by electron transfer, by using, instead of an alkali metal, one of the soluble aromatic complexes of the metal, e.g., sodium naphthalene. The important difference in these systems is the solubility of the organometallic complex, so that, for example, the naphthalene radical-anion is present in relatively high concentration (compared to a metal surface). Hence the initiation step can be expected to be much faster than in the case of the metal-monomer reaction; in fact, it is generally almost instantaneous. As a consequence, all the chains are initiated almost simultaneously and continue to propagate. This leads to an extremely narrow molecular weight distribution, known as the Poisson Distribution, and characterized by the relation

$$\bar{P}_w/\bar{P}_n = 1 + 1/\bar{P}_n \quad (14)$$

Hence it can be seen that, if the chain length is 100 or more, the above distribution can hardly be distinguished from a monodisperse system.

The stoichiometry of the initiation step also decides the value of the number-average molecular weight. Since it requires two sodium atoms to initiate a di-anionic growing chain, the value of the number-average chain length is given by

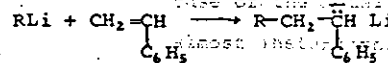
$$\bar{P}_n = \frac{[M]}{2[I]} \quad (15)$$

where [I] = initiator concentration

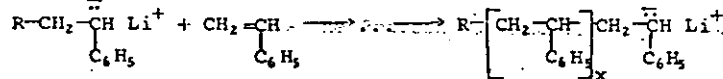
[M] = monomer concentration (assuming 100% conversion)

The second type of anionic mechanism is exemplified by systems involving organoalkali initiators. Of these, the organolithium initiators offer the broadest scope, since they are soluble in a variety of solvents, whereas the higher alkali metal organometallics are soluble in ethers but have limited solubility in hydrocarbons. These organolithium initiators act by direct anionic attack, thus:

Initiation



Propagation



Again, as before, there is no chain termination, in the absence of any compounds having an active hydrogen. However, in these systems, the chains grow only at one end, since they are monometallic. Hence,

25

in this case, the number-average chain length is given by the simple stoichiometric relation

$$\bar{P}_n = [M]/[I] \quad (16)$$

where the symbols have the same connotation as in Equation (15).

The kinetics of anionic polymerizations are much more complex than those of other mechanisms, mainly because the nature of the solvent and the counter-ion can have a profound effect. Thus solvents which can coordinate with, and thus solvate, the cation, as for example ethers or amines, markedly accelerate the rate of polymerization. Similarly, the more electronegative the alkali metal, the faster is the rate. The distribution of molecular weights will again be affected by the relative rates of initiation and propagation. Thus, in hydrocarbon solvents, the initiation step may be relatively slow leading to a broadening of the chain length distribution, while in ethers, etc., the initiation step is very fast, so that all the chains grow simultaneously and can achieve the Poisson Distribution described above.

The effects of counter-ion and solvent also make themselves felt in other aspects of anionic polymerization. Thus the relative reactivity of monomers in copolymerization can be markedly affected by changing the solvent or the alkali metal counter-ion (Table II). Also the mode of addition of dienes (cis-1,4; trans-1,4; 1,2 or 3,4) is a function of these two parameters (Table III). The well-known synthesis of natural rubber (cis-1,4-polyisoprene) occurs specifically by means of organolithium initiators in hydrocarbon media, the presence of even small traces of ethers disrupting the chain microstructure extensively.

TABLE II
Alkylolithium Copolymerization
of Styrene and Dienes

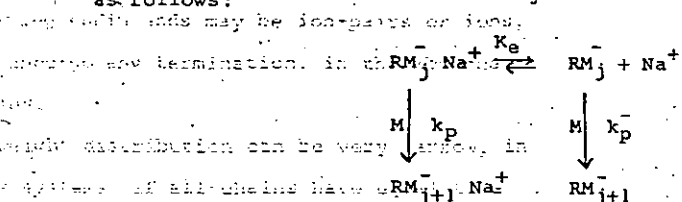
Monomer 1	Monomer 2	Solvent	r ₁	r ₂	Ref.
Styrene	Butadiene	Toluene	0.1	12.5	9
Styrene	Butadiene	THF	8	0.2	9
Styrene	Isoprene	Toluene	0.25	9.5	10
Styrene	Isoprene	Triethylamine	0.8	1.0	10
Styrene	Isoprene	THF	9	0.1	9
Butadiene	Isoprene	n-Hexane	3.4	0.5	8

TABLE III
Microstructure of Polyisoprene¹¹

Initiator	Solvent	Chain Microstructure - Mole %			
		1,2	3,4	Trans-1,4	Cis-1,4
n-Butyllithium	n-Heptane	0	7	--	93
Phenylsodium	"	8	45	47	0
Benzylpotassium	"	10	38	52	0
Rubidium	None	8	39	47	5
Cesium	"	8	37	51	4
n-Butyllithium	THF	16	54	30	0
Phenylsodium	"	13	49	38	0
Benzylpotassium	"	17	40	43	0

The marked sensitivity of anionic polymerization to the nature of the counter-ion and solvent can be traced to the structure of the propagating chain end. The latter involves a carbon-metal bond and can have variable characteristics, ranging all the way from covalent to ionic dissociation. The presence of a more electro-negative metal and/or a cation-solvating solvent, such as ethers, can lead to partial dissociation into carbanions, and cations.

Thus it has been proposed that the propagating chain end in organo-alkali polymerizations in ether solvents consists of an ion-pair in equilibrium with the free carbanion, both capable of propagation, as follows:



Thus the rate equation can be written

$$R_p = k_p [\text{RM}_j^- \text{Na}^+] [\text{M}] + k_p^- K_e^{1/2} [\text{RM}_j^- \text{Na}^+]^{1/2} [\text{M}]$$

ranging from fractional order to first

This can be rearranged into the more convenient relation

$$\frac{R_p}{[\text{M}]} = k_p [\text{RM}_j^- \text{Na}^+] + k_p^- K_e^{1/2} [\text{RM}_j^- \text{Na}^+]^{1/2} \quad (17)$$

of copolymerization reactivities, and

Hence by plotting the left side of the equation against the half-power of the concentration of growing chains, it is possible to deduce the values of k_p and of $k_p^- K_e^{1/2}$. Furthermore, the value of K_e (ca. 10^{-7}) has actually been determined by conductivity

measurements,⁷ thus leading to the determination of k_p^- . In general, it has been found that k_p has a magnitude of 10^2 - $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ while k_p^- is about 10^4 - $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ at ambient temperatures.

The above mechanism can apparently not be applied to anionic polymerization in hydrocarbon media, since the dissociation of ion-pairs into free ions is not likely in this case. Instead the kinetics are more complex, presumably due to association of the ion-pairs with each other.

Summary

Anionic polymerization has the following characteristics:

- The propagating chain ends may be ion-pairs or ions, and do not undergo any termination, in the absence of impurities.
- Molecular weight distribution can be very narrow, in homogeneous systems, if all chains have equal time to grow.
- Rates are very dependent on metal counter-ion and solvent and may show variable dependence on initiator concentration, ranging from fractional order to first order.
- The nature of the counter-ion and solvent can have a profound effect on copolymerization reactivities and on isomeric chain structures of dienes.

52

Literature References

1. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry," Cornell Press, 1953, p. 69.
2. Ibid., p. 158.
3. Ibid., p. 208.
4. Ibid., p. 335.
5. J. P. Kennedy and A. W. Langer, Adv. Polymer Sci., 3, 508 (1964).
6. M. Morton, "Anionic Polymerization," in "Mechanisms of Vinyl Polymerization," Part II, George Ham, Ed., Marcel Dekker, New York (1969).
7. M. Szwarc et al., J. Phys. Chem. 69, 612 (1965); H. Hostalka and G. V. Schulz, Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 45, 286 (1965).
8. G. V. Rakova, A. A. Korotkov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 119(5), 982 (1958); Rubber Chem. and Technol. 33, 623 (1960).
9. Y. L. Spirin, A. A. Arest-Yakubovich, D. K. Polyakov, A. R. Gantmakher, and S. S. Medvedev, J. Polymer Sci. 58, 1181 (1962).
10. Y. L. Spirin, D. K. Polyakov, A. R. Gantmakher, and S. S. Medvedev, J. Polymer Sci. 53, 233 (1961).
11. A. V. Tobolsky and C. E. Rogers, J. Polymer Sci. 40, 73 (1959).

NOTAS

CARACTERIZACION DE POLIMEROS.

Ricardo Vera Graziano

La caracterización tiene como propósito establecer la(s) relación(es) entre las propiedades de un material y su estructura. La profundidad de una caracterización depende de los objetivos que se propongan. Sin embargo, siempre es conveniente establecer un esquema que represente el mínimo de gasto en tiempo, dinero y esfuerzo. Esto es válido para un estudio industrial, tecnológico o científico.

Un Esquema Mínimo de Evaluación de Materiales de Máxima Confiabilidad tiene como finalidad:

- a) Hacer una estimación razonada y fundamental de la utilidad potencial de un material, y
- b) Proporcionar las bases para decidir sobre:
 - La necesidad de evaluaciones adicionales.
 - La selección de pruebas complementarias para obtener mayor información cuantitativa acerca del material.

Un esquema de este tipo requiere del juicio y experiencia del investigador, o grupo de trabajo, para seleccionar las pruebas iniciales, eliminar las que no son aplicables al material y además recomendarlo para nuevas pruebas en caso necesario.

De una amplia variedad de propiedades físico-químicas que podrían ser exploradas en un material polimérico el Esquema Mínimo de Evaluación, EME, nos indica 5 grupos principales de pruebas:

1. Propiedades Térmicas.
2. Propiedades en Solución y Solubilidad.
3. Propiedades Mecánicas.
4. Estabilidad.
5. Evidencia Espectral de la Estructura Molecular.

En general, el esquema de experimentación depende de propiedades de interés, precisión de los resultados requeridos, disponibilidad de equipos y del tiempo disponible para la evaluación.

PROPIEDADES TERMICAS.

El análisis del comportamiento térmico es sin duda alguna la prueba más trascendente en la vida de un material.

El EME del comportamiento térmico de un polímero proporciona información de primer nivel respecto a la respuesta del material a los cambios de la temperatura, ya que:

a) Clasifica el tipo de polímero: termoplástico, termofijo, elastómero y si es amorfo o cristalino.

b) Define muchos parámetros útiles:
 -Temperatura de ablandamiento e intervalo. Es un parámetro que define el límite de estabilidad dimensional del material. Si su intervalo es pequeño se asocia a un polímero cristalino. Si es ancho se asocia a un amorfo.

-Temperatura de transición vítrea. Es la temperatura a la que un polímero amorfo cambia de estado.

-Temperatura de fusión. Es la temperatura a la que un polímero cristalino cambia de estado.

-Temperatura de procesamiento. Temperatura a la que un polímero fundido tiene una viscosidad adecuada para ser procesado.

-Temperatura de adhesividad. Temperatura mínima a la cual dos piezas recién rotas se adhieren cuando se juntan y se presionan.

-Estabilidad térmica y temperatura de descomposición. Temperatura a la que se observa inestabilidad del material como oscurecimiento de la muestra, desprendimiento de gases, resquebrajamiento, etc. La temperatura de descomposición es el límite máximo que define el uso y tipo de procesamiento del material.

-Homogeneidad. Definida como la presencia de una o más fases en el polímero. Se analiza como cambia la opacidad con la temperatura.

c) Permite analizar las características de flamabilidad y pirólisis del polímero.

-Flamabilidad. Proporciona claves para la identificación del polímero.

Cuando se quema un polímero por llama directa ocurre una degradación a productos volátiles. Un polímero será flamable si libera componentes altamente volátiles, si funde a temperaturas inferiores a 200 °C y si produce pocas cenizas al calentarse por arriba de 400 °C en aire. El polímero será retardante a la flama si carboniza a bajas temperaturas, si es estable por arriba de 400 °C, si funde a altas temperaturas y si los productos de degradación contienen cantidades significativas de gases no flamables.

69

-Pirólisis. Al dirigir un flujo de calor lo suficientemente alto en ausencia de oxígeno ocurre una degradación a productos volátiles no oxidados.

La pirólisis permite la identificación del polímero. El método más adecuado es la cromatografía de gases. Su aplicabilidad está limitada a compuestos orgánicos volátiles.

Dependiendo de su estructura, los polímeros pueden pirolizarse en varias maneras: Depolimerizar a sus monómeros (PS, PMMA, PVB). Depolimerizar a fragmentos o subproductos de monómeros (PVC, PVA). Descomponerse en otros productos (PE, PU, PA, FE.)

Los equipos para evaluar el comportamiento térmico son,

De primer nivel:

- Mechero, vidrios de reloj, tubos de ensayo, muestras patrón y tabla guía (prueba de flamabilidad)
- Aparato Fisher-Johns. Para temperaturas de fusión.
- Horno de vacío (estabilidad térmica)
- Microscopio con platina de calentamiento (homogeneidad).

De segundo nivel:

- Equipo de análisis térmico diferencial.
- Medidor de índice de fluidez.
- Reogeniómetro.
- Cromatógrafo de gases.

SOLUBILIDAD Y PROPIEDADES DE SOLUCIONES.

El análisis de solubilidad es fundamental para la evaluación de las propiedades y estructura de un polímero.

En la solubilización de un polímero se distinguen tres pasos típicos:

-Introducción del material en el solvente. No se advierte interacción obvia de inmediato.

-El polímero se hincha a medida que el solvente se difunde hacia su interior. Este es el paso que determina la velocidad del proceso.

-El tercer y último paso depende de la estructura del polímero.

a) Se inicia la separación de moléculas del polímero hinchado y estas se difunden en el solvente para formar una solución verdadera si no existe reticulación (entrecruzamiento químico).

b) El material permanece hinchado formando geles si existe reticulación.

Los parámetros estructurales que afectan la facilidad y rapidez de solubilidad de un polímero son:

-Estructura química. Semejante disuelve a semejante; cuantificado por el parámetro de solubilidad.

-Peso molecular. La velocidad de solubilidad disminuye a medida que aumenta el peso molecular. Esta característica se aprovecha en la fraccionación.

-Cristalinidad. Los polímeros cristalinos presentan mayor grado de dificultad para solubilizarse con respecto a los amorfos.

-Entrecruzamiento. Los polímeros reticulados no se disuelven, solamente se hinchan.

PROPIEDADES MECANICAS.

Generalmente, el uso que se da a los polímeros está en función de sus propiedades mecánicas. La medición de algunas propiedades mecánicas son esenciales en el esquema mínimo de evaluación.

Las pruebas de tensión (tracción) a diferentes velocidades de deformación proporcionan información suficiente con el mínimo de tiempo y esfuerzo y necesidades de equipo. Las curvas de esfuerzo-deformación proporcionan claves muy importantes respecto al comportamiento mecánico y a la estructura del polímero.

Las propiedades que se determinan en una prueba de este tipo son:

- El módulo de elasticidad.
- Límite de proporcionalidad y deformación a ese límite.
- Esfuerzo y deformación de cedencia.
- Esfuerzo y deformación a la ruptura.
- Las energías involucradas en cada propiedad
- La respuesta del material a diferentes velocidades de carga o de deformación.

Esta prueba, que es de tipo estático, da una idea muy clara respecto a la elasticidad, tenacidad, resistencia, ductilidad, plasticidad, fragilidad y maleabilidad del material.

Otras dos pruebas comúnmente usadas son:

- La resistencia al impacto.
- Dureza.

Los equipos requeridos para estas pruebas son: Una máquina universal de pruebas mecánicas (pruebas estáticas), un durometro para medir la dureza Shore A y D, y un impactometro Izod o Charpy.

Para una evaluación más profunda se recomienda realizar pruebas dinámicas (de fatiga) a diferentes temperaturas.

ESTABILIDAD.

Para un polímero, estas pruebas incluyen las estabilidades térmica, mecánica, química y ambiental.

El esquema de análisis mínimo debe incluir:

- Cambio en apariencia (color, forma, textura, etc.);
- Cambio en peso.
- Cambio en solubilidad.
- Cambio en propiedades térmicas.
- Cambio en propiedades mecánicas.
- Resistencia a agentes externos específicos (medio ambiente, agentes químicos, térmicos y mecánicos, etc).

Generalmente, el análisis de estabilidad se realiza en películas delgadas obtenidas por moldeo o prensado (nunca por evaporación de solvente).

Las pruebas de estabilidad se pueden realizar en condiciones reales (lo que involucra periodos muy largos de tiempo) o en pruebas de simulación acelerada en cámaras especiales.

EVIDENCIA ESPECTRAL DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR.

Los diferentes tipos de espectroscopia son muy útiles para determinar la estructura molecular de los polímeros.

En un esquema mínimo de evaluación para polímeros se requiere contar con un espectrofotómetro infrarrojo moderno.

En caso de evaluaciones adicionales es necesario contar con otros tipos de espectroscopia como UV, Visible, Raman, Resonancia magnética nuclear, etc.

62

IDENTIFICACION DE PLASTICOS

1. PRUEBA A LA FLAMA.

2. OLOR DE HUMOS DE PIROLISIS:

3. SOLUBILIDAD:

4. PRUEBA DEL COBRE

5. DENSIDAD:

6. TEMPERATURA DE REBLANDECIMIENTO

7. ESPECTROSCOPIA AL INFRAROJO Y AL ULTRAVIOLETA:

8. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

9. RAYOS - X

10. RESONANCIA MAGNETICA Y PARAMAGNETICA

11. SEPARACION CON SOLVENTES DE DIFERENTES COMPONENTES Y ANALISIS

12. CROMATOGRAFIAS

13. ANALISIS QUIMICO

IDENTIFICACION DE TERMOPLASTICOS

3. PRUEBA DE SOLUBILIDAD:

SE USA PARA CONFIRMAR PRUEBAS DE FLAMA Y PIROLISIS.

PROCEDIMIENTO: Colocar 0.5 gms del plastico en un tubo de ensaye. Agregar el solvente y tapar. Agitar durante 3 minutos. Esperar hasta 24 hrs. Observar resultado final.

PRECAUCION: Evitar el contacto con los solventes. Las pruebas que requieren temperatura vaporizan solvente por lo que se debe sellar con papel aluminio. Las pruebas con acido clorhidrico solamente deben usarse para distinguir nylons. Tambien la de acido formico.

4. PRUEBA DE COBRE

SE USA PARA DETERMINAR POLIMEROS QUE CONTIENEN CLORO (EJ: PVC, VC-VA COPOLIMERO, FLUOR-CLORO CARBONES).

PROCEDIMIENTO: Caliente un alambre de cobre en flama de mechero. Adhiera una particula de plastico al alambre caliente. Acerca la particula a la flama. Si se torna verde hay cloro.

PRUEBAS A LA FLAMA PARA IDENTIFICAR
TERMOPLASTICOS QUE ARDEN Y QUE SON NO AUTOEXTINGUIBLES.

64

RESINA	FORMA DE COMBUSTION			OLOR DE HUMOS DE PIROLISIS
	FLAMA/PUNTA	HUMOS	OTROS	
POLI-ACETAL	AZUL		GOTEA	A. FORMOL
ACRILICA Y METACRILICA	AZUL/AMARILLA			A FRUTAS
ACRILICO-MULE MOD.	AMARILLA		SE DERRAMA	TIPICO*
ABS	AMARILLA	NEGROS	GOTEA	TIPICO*
SNV	AMARILLA	NEGROS	CENIZAS	TIPICO*
ACETATO DE CELULOSA	AMARILLA		GOTEA Y CHISPEA	ACIDO ACETICO
ACETATO DE BUTIRATO DE CELULOSA	AZUL/AMARILLO		GOTEA Y CHISPEA	MANTEQUILLA R.
PROPIONATO DE CELULOSA	AZUL/AMARILLA		GOTEA Y CHISPEA	FRAGANTE
ETIL-CELULOSA	AMARILLA/AZUL		GOTEA	AZUCAR QUEMADA
POLIETILENO	AZUL/AMARILLA		GOTEA	PARAFINA
POLIPROPILENO	AZUL/AMARILLA		GOTEA	DULCE
POLISTIRENO	AMARILLA	DENSO	CENIZAS	TIPICO*
POLIESTER-PELICULA	AMARILLA		GOTEA	TIPICO*
POLIVINIL ACETATO	AMARILLA			ACIDO ACETICO
POLIVINIL ALCOHOL	AMARILLA			TIPICO*
POLIVINIL BUTIRAL	AMARILLA		GOTEA	MANT. RANCIA

USAR UN CONTROL SI ES NECESARIO

**IDENTIFICACION DE TERMOPLASTICOS
TECNICAS SIMPLES**

1. PRUEBA A LA FLAMA:

MUCHOS PLASTICOS PRESENTAN CARACTERISTICAS DEFINIDAS AL EXPONERLOS A UNA FLAMA: FLAMABILIDAD, COLOR Y NATURALEZA DE LA FLAMA, OLOR DE LOS HUMOS, FUSIBILIDAD.

PROCEDIMIENTO: Cortar una tira de 10 cm x 0.5 cm. Sujetar un extremo con pinzas. Colocar otro extremo en la flama. Mantener por 10 segundos. Retirar de la flama. Observar características.

PRECAUCION: EL PLASTICO PUEDE GOTEAR Y QUEMAR.
2. OLOR DE HUMOS DE PIROLISIS:

PROCEDIMIENTO: Colocar una partícula de 0.5 grs en un tubo de ensaye Pyrex. Calentar el tubo suavemente en un mechero. Observar características oler brevemente los humos.

PRECAUCION: No se debe acercar la nariz al tubo de ensaye. Acercar los humos con la mano.

65

PRUEBAS A LA FLAMA PARA IDENTIFICAR PLASTICOS TERMOFIJOS

RESINA	FORMA DE COMBUSTION			OLOR DE HUMOS DE PIROLISIS
	LLAMA/PUNTA	HUMOS	OTROS	
UREA-FORMALDEHIDO	NINGUNA		NO SE DEFORMA	FORMOL
MELAMINA	NINGUNA		NO SE DEFORMA	PESCADO
FENOL-FORMALDEHIDO (BAKELITA)	NINGUNA		NO SE DEFORMA	TIPICO A FENOL
FENOL-FORMALDEHIDO CON CELULOSA	AMARILLA		GOTEA	TIPICO A FENOL CON OLOR A PAPEL QUEMADO
POLIESTER	AMARILLA/AZUL		CHISPEA Y CRUJE	
EPOXICA		NEGRO		ACRE

USAR UN CONTROL

NOTA: LOS TERMOFIJOS NO FUNDEN DOS VECES.

PRUEBAS A LA FLAMA PARA IDENTIFICAR TERMOPLASTICOS QUE ARDEN Y QUE SI SON AUTOEXTINGUIBLES.

RESINA	FORMA DE COMBUSTION			OLOR DE HUMOS DE PIROLISIS
	LLAMA/PUNTA	HUMOS	OTRO	
POLICARBONATO	NINGUNA		SE DESCOMPONE	
POLIETER CLORADO	VERDE/AMARILLO	NEGROS	CENIZAS	TIPICO
NYLON -6-	AZUL/AMARILLA		GOTEA	LANA QUEMADA
NYLON -66-	" "		"	" "
NYLON -610-	" "		"	" "
PVC	AMARILLA/VERDE		SE ENNEGRECE	ACIDO CLORHIDRICO
P-CLORURO DE VINILIDENO	AMARILLA			ACIDO CLORHIDRICO
VE-VA COPOLIMERO	AMARILLA/VERDE			ACIDO CLORHIDRICO

PLASTICOS QUE NO ARDEN

TEFLON (TRIFLUORETILENO) FLUORO CARBONES	SE DEFORMAN			
FLUORHIDRO CARBONES				
FLUOR-CLORO CARBONES	SE DEFORMAN		GOTEA	ACIDO ACETICO

USAR UN CONTROL SI ES NECESARIO

PRUEBAS DE SOLUBILIDAD PARA IDENTIFICAR TERMOPLASTICOS
(PARA PLASTICOS QUE ARDEN Y QUE SON NO AUTOEXTINGUIBLES)

66

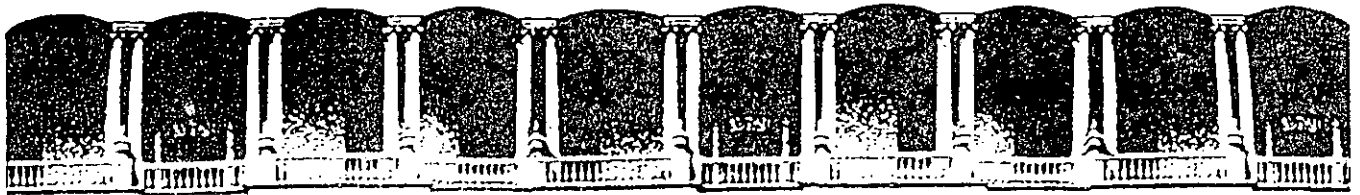
S O L U B I L I D A D									
RESINA	CCl ₄ FRIO	ACETONA	ETANOL CALIENTE	BENCENO	CLORO- FORMO.	HCl 4.2 M	HCl CALIENTE	ACIDO FORMICO 90%	ESPECIALES
POLI-ACETAL	I	I	I	I	I	-	-	-	
ACRILICA Y METACRILICA	I	S	I	S	S	-	-	-	TOLUENO
ACRILICA-ILE MOD.	I	PS	I	S	PS	-	-	-	
ABS	PS	-	I	PS	S	-	-	-	DI-CILO-RO ETILENO
SAN-PI-RICR ETILENO ETILENO CARBONATO	I	S	-	-	-	-	-	-	METIL-ETIL- CETONA
ACETATO DE CELULOSA	-	S	-	I	S	-	-	-	ACIDO ACETICO
ACETATO-BUTIRATO DE CELULOSA	PS	S	I	-	S	-	-	-	
PROPIONATO DE CELULOSA	S	S	-	-	S	-	-	-	ESTERES
ETIL CELULOSA	-	S	S	I	S	-	-	-	BENCENO
POLIETILENO	I	I	I	I	I	I	I	I	XILENO 100°C
POLIPROPILENO	I	I	I	I	I	I	I	I	" "
POLIESTIRENO	-	S	-	-	-	-	-	-	ESTERES
POLIESTER-PELICULA	I	I	I	I	I	I	I	-	METACRESOL
POLIVINIL ACETATO	-	S	-	-	-	-	-	-	CICLO-HEXANOL
POLIVINIL ALCOHOL	I	I	-	I	I	-	-	-	AGUA CALIENTE
POLIVINIL BUTIRAL	I	I	S	I	I	-	-	-	DIOXANO

PRUEBAS DE SOLUBILIDAD PARA IDENTIFICAR TERMOPLASTICOS
PLASTICOS QUE ARDEN Y QUE SI SON AUTOEXTINGUIBLES.

S O L U B I L I D A D									
RESINA	CCl ₄ FRIO	ACETONA	ETANOL CALIENTE	BENCENO	CLORO FORMO	HCl 4.2M	HCl CALIENTE	ACIDO FORMICO 90%	ESPECIALES
POLICARBONATO	PS	PS	I	PS	S	-	-	-	
POLIETERCLORADO	I	I	I	I	I	I	I	I	
NYLON -6-	I	I	I	I	I	S	S	S	
NYLON -66-	I	I	I	I	I	I	S	S	
NYLON -610-	I	I	I	I	I	I	I	S	
PVC	I	-	I	I	I	-	-	-	CICLOHEXANONA
P-CLORURO DE VINILIDENO	-	PS	I	-	-	I	I	-	
VC-VA COPOLIMERO	-	S	I	-	S	-	-	-	CICLOHEXANONA

PLASTICOS QUE NO ARDEN

TEFLON TRIFLUOR ETILENO FLUORO CARBONES	I	I	I	I	I	I	I	I	
FLUORHIDRO CARBONES	-	S	-	-	-	-	-	-	DIMETIL ACETAMIDA
FLUOR-CLORO CARBONES	I	I	I	I	I	I	I	I	DIMETIL ACETAMIDA



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

CURSOS ABIERTOS

**I CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES
MODULO I**

Del 1º. al 26 de junio de 1992

*LA ESPECTROSCOPIA AL INFRARROJO POR TRANSFORMADAS DE
FOURIER EN EL ANALISIS DE SUPERFICIES*

DR. RICARDO VERA GRAZIANO

JUNIO - 1992

SEMINARIO DE POLIMEROS

LA ESPECTROSCOPIA AL INFRARROJO POR TRANSFORMADAS DE

FOURIER EN EL ANALISIS DE SUPERFICIES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA, 4 DE MAYO DE 1983.

DR. RICARDO VERA GRAZIANO.

TEMARIO

1. Breve introducción a la espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier, FTIR.
2. Ventajas de FTIR y del equipo Nicolet MX-S.
3. Aplicación de FTIR al estudio de interfases.
4. Teoría de reflectancia interna, aspectos a considerar en FTIR.
5. Ejemplos:
 - a) Identificación de PE y P.P.
 - b) Identificación de feromonas a 500 nanogramos de concentración.
 - c) Identificación y Caracterización de una película de ácido poliacrílico de 20 Å de espesor en una superficie de Al_2O_3 .

I. INTRODUCCION

El problema común de espectroscopía IR es obtener un espectro de alguna función de intensidad de radiación, vs. frecuencia.

No existen detectores que monitoreen ambos intensidad y frecuencia en el nivel infrarrojo en forma precisa; todos son detectores integrados es decir promedian todas las frecuencias que reciben en un instante dado.

Existen dos soluciones:

- El espectrómetro dispersivo IR.
- El espectrómetro Interferométrico FTIR.

El FTIR se basa en la conversión de frecuencias IR en audio frecuencias, en donde si existen detectores que monitoreen simultáneamente y en forma precisa ambos frecuencia e intensidad.

El FTIR usa para tal efecto un interferómetro de Michelson.

INTERFEROMETRIA IR

Tres componentes:

Divisor del haz = B (Ge)
Espejo fijo = C
Espejo móvil = D

Figura 1

Radiación colimada IR incide de la fuente A con el interferómetro

B transmite 50% de luz a C y

50% de luz a D

C y D reflejan la luz y se recombinan en B

La interferencia es constructiva o destructiva dependiendo de la posición de D.

El haz resultante pasa por la muestra y después incide en el detector.

La interferencia es constructiva cuando las distancias

$$(B-C) = (B-D)$$

La radiación a una frecuencia IR cuando el espejo D se mueve produce una onda sinodal, la cual es modulada y su frecuencia depende de la velocidad del espejo móvil.

El mismo proceso se da a todas las frecuencias y se produce el interferograma, Figura 2.

La transformación de Fourier es el medio matemático para reconvertir el interferograma en espectro IR, útil para el analista.

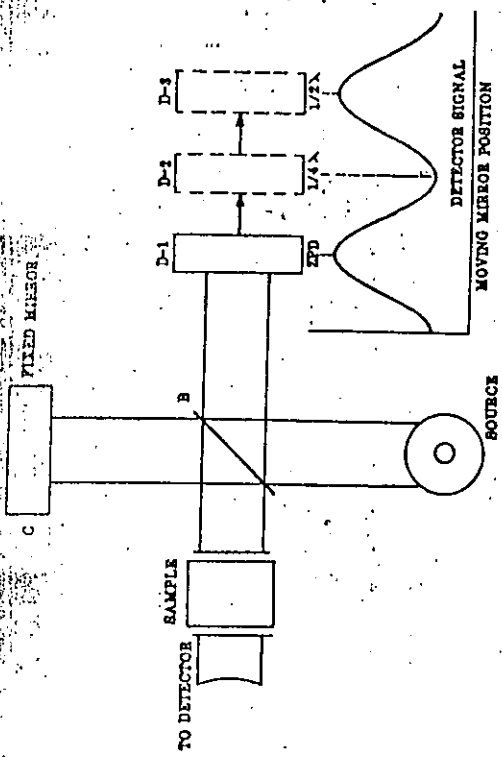


FIGURA 1

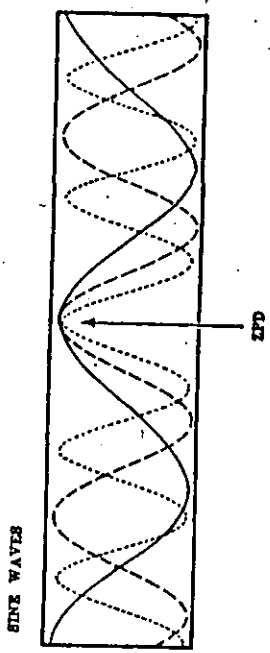


FIGURA 2

2. VENTAJAS FTIR

COMPARACION DE ESPECTROMETRO DE IR DISPERSIVOS E INTERFEROMETRICOS

DISPERSIVO

1. Alta velocidad de barrido que equivale a un sistema interferométrico.
 - 1. Gran número de partes móviles: (sistema de red dispersivo).
 - Redes para cambiar frecuencias.
 - "Choppers" para alternar.
 - Filtros de paso de banda.
 - Aperturas y atenuadores.
 - Todos se mueven mediante mecanismos complejos.

INTERFEROMETRICO

1. Esencialmente sólo el espejo (interferómetro de Michelson) está en movimiento durante un experimento.
2. Existe referencia interna integrada. El uso del laser He-Ne provee una exactitud de frecuencia de 0.01 cm^{-1} . (Conne's advantage).
3. No existe efecto de luz infiltrada. La luz infiltrada no afecta al detector puesto que toda la información que está recibiendo es modulada a audiofrecuencias. (Stray-light advantage).
4. Es utilizado todo el haz. (Jacquinot's advantage). Esta ventaja de energía es útil en mediciones donde la muestra exhibe un nivel bajo de transmisión (ejemplo: muestras que difunden luz, reflexión atenuada y casos donde se tapa parcialmente el haz para microanalizar las muestras).

5. Solamente un elemento de frecuencia es analizado a la vez en un determinado tiempo.

5. Todas las frecuencias son analizadas a la vez. Cada punto del interferograma contiene toda la información de longitudes de onda del rango entero del infrarrojo. (Felett's advantage).

6. Las bajas velocidades de barrido hacen a los instrumentos dispersivos incapaces de monitorear sistemas que están sufriendo un cambio rápido.

6. Altas velocidades de barrido permiten a un sistema interferométrico monitorear muestras que sufran cambios rápidos.

7. La muestra está en el foco del haz de infrarrojo y por lo tanto está sujeta a efectos térmicos.

7. La muestra es puesta después del separador de haz y por lo tanto, solamente está sujeta a audio frecuencias.

8. Cualquier emisión de radiación infrarroja por la muestra será recibida por el detector.

8. Cualquier emisión de infrarrojo por la muestra no será detectada por el detector de audio frecuencias.

Si se pone la muestra antes del separador de haz es posible observar espectroscopía de emisión.

9. La muestra no se afecta por radiación infrarroja.

La comunicación por la vía RS-232 es una interface universal para trabajar entre cualquier terminal compatible y el MX-S, por medio del lenguaje "NIC-FORTH".

¿Qué significa tener el lenguaje "NIC-FORTH" en un MX-S?

1. Se puede conectar una terminal a la vía RS-232 y programar en FORTH.
2. El usuario puede controlar en forma remota al MX-S ya sea con una terminal o una computadora.
3. El usuario puede programar al MX-S para realizar operaciones complejas (subtracciones, integraciones, etc.) vía control remoto por com

putadora.

Una salida HP-IB sería requerida en el MX-S, solo en el caso de mediciones de alta velocidad, como lo sería el transiente de un barrido, pero como el MX-S procesa toda la información de los barridos por FT, lo único que se transfiere a través de una interface es un bloque de memoria que contiene un espectro digitalizado y, por lo tanto, la velocidad de transferencia a una computadora determinada no es decisiva.

3. TECNICAS DE ESPECTROSCOPIA POR INFRARROJO FTIR.

APLICACION A INTERFASES

Consideraciones iniciales de análisis IR.

1. ¿Qué información específica se requiere?

2. ¿Cuál es el estado físico de la muestra?

La información está determinada en:

LA MASA:

- Composición química
- Impurezas
- Interacción entre componentes o grupos funcionales.
- Cristalinidad
- Análisis de grupos terminales.

TECNICAS:

Transmitancia o Absorbancia

LA SUPERFICIE:

- Composición química
- Adsorbatos
- Recubrimientos
- Propiedades de adhesión.
- Cambios con respecto al:
 - Tiempo
 - Calor
 - Luz
 - Medio ambiente part.

Reflectancia interna y externa.

A. Análisis Cualitativo.

Aparato Espectrómetro de dispersión

frecuencia

$$\text{Nº de Onda (cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^4}{\text{longitud de onda (um)}}$$

$$1 \text{ um} = 0.001 \text{ mm.}$$

intensidad

Transmitancia en porcentaje 0 a 100%.

$$\text{Absorbancia} = \log \frac{100}{\text{Transmitancia}} = A$$

B. Análisis Cuantitativo.

La concentración, C, de un componente se relaciona al % de transmitancia en el máximo de la banda característica por la Ley de Beer.

- C = Concentración
- A = Kcl
- K = etc
- l = espesor de la muestra.

Aparato FTIR

TECNICAS DE ANALISIS DE SUPERFICIES POR FTIR

A. Análisis Cualitativo.

Aparato Espectrómetro de dispersión

frecuencia

$$\text{Nº de Onda (cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^4}{\text{longitud de onda (um)}}$$

$$1 \text{ um} = 0.001 \text{ mm.}$$

intensidad

Transmitancia en porcentaje 0 a 100%.

$$\text{Absorbancia} = \log \frac{100}{\text{Transmitancia}} = A$$

B. Análisis Cuantitativo.

La concentración, C, de un componente se relaciona al % de transmitancia en el máximo de la banda característica por la Ley de Beer.

OBJETIVOS:

- Análisis de Fenómenos de Superficie.
- Interacciones superficie-sustrato.

MÉTODOS:

1. REFLECTANCIA INTERNA (ATR)

a) Aplicaciones.

- Análisis de monocapas adsorbidas.
- Estudio de películas delgadas, formadas por precipitación electros-tática.
- Estudio de degradación en superficies.
- Problemas de adhesión.
- Análisis de recubrimientos
- Otras.

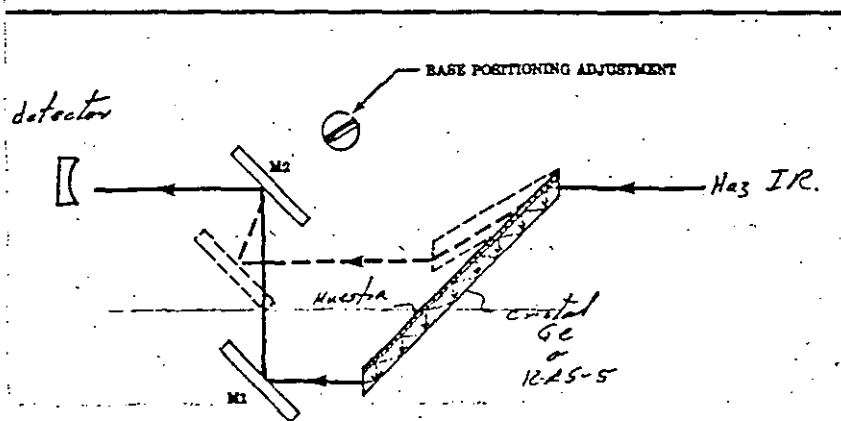
b) Microanálisis de superficies y de sólidos.

c) Microtomía espectroscópica.

d) Análisis de sólidos.

Espesor de capa analizado de 0 a 3um.
(depende de la muestra)

Accesorio, Ver figura 3.



DISPOSITIVO ATR.

FIGURA 3.

4. TEORIA DE REFLECTANCIA INTERNA ATR.

El uso de FTIR por método ATR aumenta la sensibilidad de la técnica

FTIR y permite el estudio de:

- Películas anisotrópicas.
- Espectro electroquímico
- Películas biológicas
- Química de superficie de carbonos
- Reacciones de películas metálicas
- Especies adsorbidas en sub capas.

La reflectancia interna es más sensitiva que la transmisión debido a:

- El acoplamiento de la onda electromagnética a un absorbedor en una película delgada es más fuerte.
- La señal se puede reforzar por reflexiones múltiples.
- El sistema óptico no se desalinea al introducir la muestra.
- Se optimiza el uso de la muestra.

Un aspecto importante en ATR es la penetración de la onda electromagnética (dp) en la muestra.

dp es la profundidad a la cual la intensidad del campo eléctrico disminuye e^{-1} veces su valor respecto de la interfase cristal-muestra.

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi(\sin^2\theta - n_{21}^2)^{1/2}}$$

$$\lambda_1 = \lambda/n_1$$

$$n_{21} = n_2/n_1$$

λ = longitud de onda

n_1, n_2 = índices de refracción
de cristal (1) y de muestra (2)

θ = ángulo de incidencia

"Conforme λ aumenta d_p aumenta".

Ver figuras 4 y 5

Profundidad efectiva de penetración, de

$$d_e = \frac{n_{21} E_0^2 d_p}{2 \cos \theta}$$

E_0 = intensidad del campo
eléctrico en la interfase.

La relación entre d_p y d_e muestra el ángulo al cual el acoplamiento es óptimo; esto ocurre cerca del ángulo crítico, ver Figuras 6 y 7.

El contacto cristal-muestra es básico.

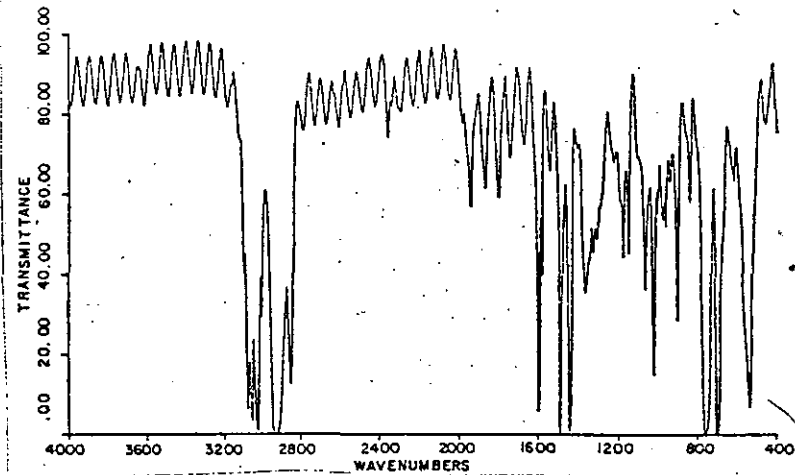


FIGURE 4 POLYSTYRENE BY TRANSMISSION

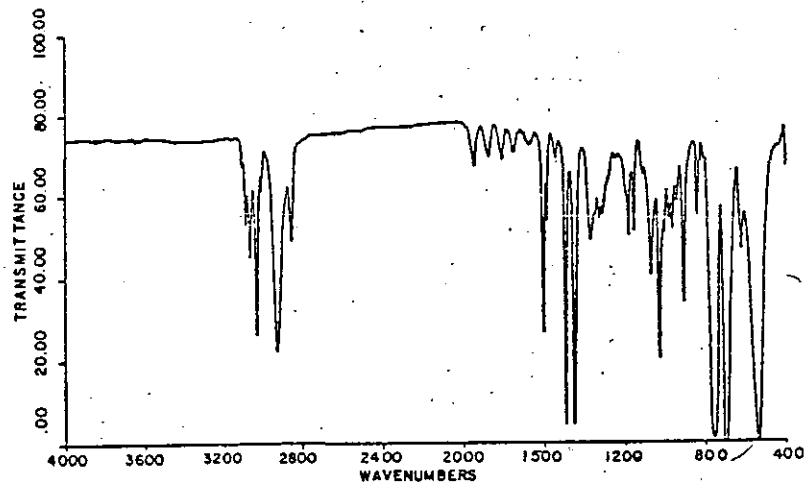


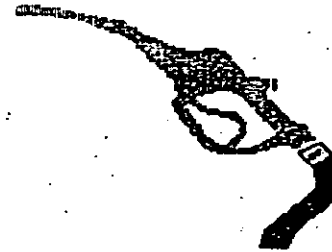
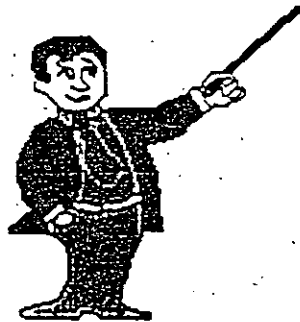
FIGURE 5 POLYSTYRENE BY ATR

h6

GEOLAST *

GEOLAST* ES UN ELASTÓMERO TERMOPLÁSTICO CON UNA EXTRAORDINARIA RESISTENCIA A LAS GRASAS Y A LOS ACEITES, QUE COMBIÑA EL COMPORTAMIENTO DEL HULE NITRILADO CON LA ECONOMÍA Y EL PROCESAMIENTO DEL PLÁSTICO.

LA CARACTERÍSTICA DE TERMOPLÁSTICO DE GEOLAST*, FACILITA SU PROCESAMIENTO POR MEDIO DE EXTRUSIÓN, INYECCIÓN, COEXTRUSIÓN, CALANDREADO Y MOLDEO POR SOPLADO.

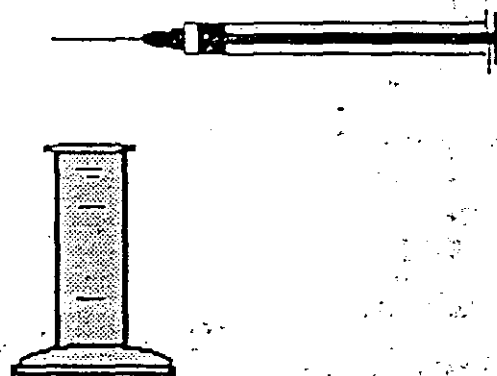
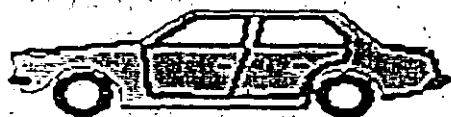
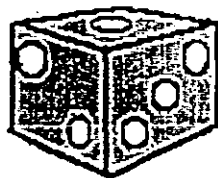
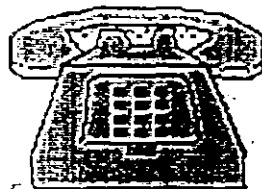


APLICACIONES TÍPICAS:

- MANGUERAS HIDRAULICAS
- JUNTAS
- TAPONES
- PIEZAS EN CONTACTO DIRECTO Y CONSTANTE CON HIDROCARBUROS Y/O ACEITES.

NOREX

LOS POLIPROPILENOS NOREX[®], SON MATERIALES TERMOPLASTICOS EN LOS QUE SE ENCUENTRAN CARACTERISTICAS DE RESISTENCIA Y ESTABILIZACION A LA TEMPERATURA, ACABADO BRILLANTE, RESISTENCIA AL MANCHADO RIGIDEZ, EXCELENTE PROCESABILIDAD, ECONOMIA, RESISTENCIA QUIMICA A UNA GRAN CANTIDAD DE SOLVENTES, RESISTENCIA AL INTEMPERISMO Y AL AGRIETAMIENTO, Y UNA BUENA ESTABILIDAD DIMENSIONAL.



APLICACIONES TIPICAS:

- ELECTRODOMESTICOS
- APARATOS ELECTRICOS
- PARTES AUTOMOTRICES
- EQUIPO DE LABORATORIO
- ARTICULOS PARA HOSPITALES
- JUGUETES
- ARTICULOS DEPORTIVOS
- MOBILIARIO DE JARDIN

PERSPECTIVAS Y FUNDAMENTOS METALURGIICOS EN EL DESARROLLO DE MATERIALES DE MATRIZ COMPUESTA BASE ALUMINIO.

Ponentes: Alejandro García H.; Cándido Atlatenco T.; Ignacio Beltrán F., Carlos González R.; Arturo Sánchez S.

Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

RESUMEN.

Una de las más recientes y nuevas áreas de investigación y desarrollo en la Ciencia de Materiales es el desarrollo y aplicación de materiales de matriz compuesta (MMCs) o COMPOSITOS, los cuales son una combinación de dos o más materiales, generalmente uno metálico y el otro cerámico (FIG.1), las propiedades ingenieriles son una combinación sistemática de los diferentes constituyentes. Estos materiales alcanzan propiedades muy superiores a los convencionales monolíticos, en cuanto a características como : Resistencia al medio ambiente, resistencia al desgaste y a la fatiga, rigidez, conductividades eléctricas y térmicas, amortiguamiento a las vibraciones, etc.

Estos materiales están siendo aplicados en la industria automotriz y aeronáutica (FIG.2), en donde los componentes pesados de hierro y acero, están siendo sustituidos por piezas ligeras de MMCs, se espera un gran desarrollo para ser aplicados en la industria militar, comercial, agrícola e industrial, como ejemplos, se tienen: Masas de frenos para automoviles, monoblocks, pistones, engranes, componentes de turbinas para aviación, turbocargadores, etc.

En esta ponencia se trata sobre cuatro aspectos de estudio y desarrollo de los compositos base aluminio con carburo de silicio y algunos otros compositos, los aspectos son los siguientes:

- Métodos de fabricación en desarrollo
- Materiales de moldeo
- Consideraciones ingenieriles de fundición
- Aplicaciones y perspectivas

los cuales corroboran el fuerte potencial que tienen estos materiales para el fin de este siglo y el siglo XXI.

ANTECEDENTES.

Una de las más recientes y nuevas áreas de estudio de la Ciencia de Materiales es el desarrollo y aplicación de materiales de matriz compuesta (MMC's) o COMPOSITOS, los cuales tiene una fuerte aplicación potencial en la industria militar, aeronáutica y espacial, y se espera su auge en la Industria Automotriz para mediados de lo 90's, los cuales estan en su fase inicial de desarrollo de prototipos para ser producidos en gran escala (1,2,3,4). Para su fabricación se utilizan diferentes procesos, en los cuales la mayoría sigue la ruta de dos etapas, primero la producción de un lingote (tocho) y segundo la manufactura de la pieza final por algún proceso metalúrgico (extrusión, forja, estampado, etc.) (FIG. 3). Los estudios reportados sobre procesos de producción directa de la pieza final, como lo es el caso de la Fundición son escasos y limitados, a pesar de que este tiene grandes ventajas como flexibilidad, precisión dimensional, producción de piezas complejas y simples, altos volúmenes de producción, etc. Los principales estudios al respecto los han realizado Rohatgi (5), el cual desarrolla algunos métodos de fabricación para compositos colados, así como las variables involucradas para tal efecto, como lo son, velocidad de enfriamiento, grado de agitación, temperatura y tiempo de mezclado, tamaño, forma y fracción de partícula cerámica adicionada, condiciones de floculación, entre otras. Mortensen, Flemings et al (6) estudio algunos parámetros de solidificación y su efecto sobre las características estructurales para diversos sistemas de compositos. Por medio de solidificación direccional

controlada determinan el efecto sobre la solidificación dendrítica, microsegregación, espaciamiento interdendrítico, porosidad, así como las características estructurales resultantes, se destacan los sistemas Al-Si-(C, SiO₂, Al₂O₃), Al-Li-(Al₂O₃), Mg-Al-SiC, utilizando técnica de solidificación direccional para la obtención de muestras, y evaluándolas por SEM, EPMA, TEM, etc. Otros autores como Carity (7), evaluarán algunos parámetros del comportamiento del composito en estado líquido (propiedades de fundición) como lo son la fluidez, la necesidad de desgasificar, refinar y modificar la aleación, así como algunos comentarios sobre el diseño de coladas y alimentadores, los resultados reportados son ambiguos. Por otro lado Richardson (8), en su estudio referente al comportamiento del composito durante la fusión hace énfasis al efecto de la temperatura de colada, condiciones de mezclado, índice de fluidez y diseño de coladas y alimentadores. Respecto a la caracterización de estos materiales, se tiene una buena cantidad de métodos y técnicas para tal objetivo, algunos de estos trabajos se dan en las referencias (9,10,11,12,13) y para la evaluación de su comportamiento mecánico en las referencias (14,15,16,17). Las propiedades de los MMC's son el resultado de la combinación de la resistencia y suavidad del aluminio y de la resistencia al desgaste de la fase cerámica, reteniéndose la ligereza y la resistencia a la corrosión del aluminio. Las propiedades resultantes de esta aleación son: Alta resistencia a la tensión longitudinal y transversal a temperaturas normales y altas, bajo coeficiente de expansión, buena conductividad eléctrica y térmica, elevada resistencia al desgaste y a la fricción, alta capacidad de absorción de vibraciones, elevado módulo de rigidez, así como la factibilidad de ser maquinado, de forma tal que compiten con las superaleaciones Al-Li. Algunas características las reporta Richardson en la siguiente tabla:

Material	Resistencia a la cedencia (Mpa)	Resistencia a la tensión (MPa)	% e	Módulo de rigidez
A356-0%SiC	200	276	0.6	75.2
A356-10%SiC	283	303	0.6	80.7
A356-15%SiC	324	331	0.3	89.8
A356-20%SiC	331	352	0.4	96.5

Filon (6) reporta que la resistencia a la abrasión se incrementa hasta 2.5 veces para el composito A356-20%SiC y hasta 3.7 veces la resistencia al desgaste comparados con la aleación normal A356. Mientras que los coeficientes de expansión térmica decrecen linealmente hasta alcanzar valores tan bajos del orden de 8.2×10^{-6} para compositos F3A.20S (A356-20%SiC) de acuerdo con reportes hechos por Hammond. La conductividad eléctrica es ligeramente menor que las aleaciones convencionales y la densidad sufre un ligero incremento del orden de 3%. A. Banerji (19), obtiene un composito base Al-11.8Si-Zr, con tamaños y adiciones hasta del 25% en volumen, mejorando la dureza en un 142%, la resistencia a la abrasión en 62%, el módulo elástico en 43% y la resistencia a la tensión en 10%, para tal efecto adicionó 3% de Mg para reducir la tensión superficial en la interfase metal líquido - partícula. P. Murali et al, concluyen que la fabricación de compositos Al-Grafito es posible realizarla hasta con un 40% en volumen, las propiedades de resistencia a la tensión, dureza, % de elongación y conductividad térmica decrecen progresivamente con el incremento de partículas. Para el caso del composito Al-11.8Si-40Grafito la resistencia a la tensión decrece de 164 a 63.65 MPa, mientras que la resistencia a la compresión disminuye de 542.3 a 268.7 MPa, pero se tiene un sustancial incremento en la resistencia al desgaste y una notable disminución en el coeficiente de fricción.

EFFECTO SOBRE LA MICROESTRUCTURA.

Las primeras aleaciones estudiadas desde el punto de vista microestructural para la fabricación de MMC's fueron las Al-Si y Al-Cu, la microestructura de estos materiales indica que el Al

primario a en las aleaciones hipoeutéctica tiende a evitar la discontinuidad entre la matriz y el cerámico (FIG. 4), además nuclea entre los intersticios dendríticos dejados por las partículas, esto se evita utilizando técnicas especiales para promover la nucleación heterogénea en la superficie de las partículas. Generalmente el Al primario solidifica a partir de la fase líquida y no nuclea sobre la superficie de estas, debido a que la termodinámica de superficies, así como la distribución de soluto y temperaturas se consideran dentro de un espacio infinito entre las fases que solidifican y la segunda fase, por lo que la fase cerámica tiende a restringir la difusión y el flujo de fluidos, por lo que el Al a tiende a disminuir el Si primario y el eutéctico Al-Si tiende a concentrarse en la superficie de las partículas, de acuerdo a teorías sugeridas por Rohatgi. Por otro lado comenta que la fase cerámica es capaz de refinar y modificar la estructura en el caso de aleaciones Al-Si de composición eutéctica, debido a que el Si primario es refinado cuando la solidificación ocurre en presencia de altas fracciones volumétricas de fase cerámica.

APLICACIONES.

Los primeros productos comerciales de materiales de MMC's fueron introducidos a fines de 1989, las aplicaciones más fuertes son en la industria automotriz y de autopartes, aeroespacial, aeronáutica, militar (armamento), equipo industrial y deportivo, todas estas aplicaciones involucran la disminución de peso por sustitución de componentes ligeros, dando como resultado un incremento en la eficiencia de los combustibles, elevada relación resistencia/peso y rigidez/peso. Entre algunas de las aplicaciones de los MMC's se incluyen las siguientes (FIG. 5).

Automotriz: Pistones, discos de freno, mazas, rotores, tambores, monoblocks, algunos de los cuales se están produciendo en moldes de arena, permanentes o por colada a presión, los cuales se utilizan en automoviles prototipo.

Equipo industrial: Se utilizan para sustituir piezas fabricadas de

hierro y acero como lo son engranes, poleas, tapas para motores, cuerpos de válvula.

Industria militar: Se están elaborando actualmente algunos componentes para misiles, orugas de tracción para tanques, ruedas con un bajo peso y elevada resistencia al desgaste.

Industria aeroespacial: En este campo se está buscando la máxima ligereza y un bajo coeficiente de expansión térmica lineal (CTE), alto módulo de rigidez y resistencia. Sus aplicaciones incluyen la fabricación de cajas de engranes, componentes de turbocargadores, impulsores, propelas. Una aplicación específica es la sustitución de una caja de engranes para avión de 31 pulgadas de diámetro y 33 libras de peso obtenida por fundición a presión de composito F3B.208, el cual originalmente se fabricaba de titanio.

PROCESOS DE FABRICACION.

La producción de compositos por procesos de fundición hasta 1990 fueron hechos a escala piloto, se espera la formulación de 20 diferentes compositos y una producción a gran escala de alrededor de 25 millones de libras al año, así mismo se prevé una gran demanda de compositos base Al obtenidos por fundición así como productos obtenidos por conformado mecánico durante el final de los 90's y principios del 2000.

Los procesos de manufactura buscan una distribución homogénea y completa en todo el metal base o en regiones específicas de las piezas o componentes. Las cantidades de cerámico pueden ir desde 0.5% hasta 50% en volumen, la porosidad debe ser mínima y las condiciones en la interfase deben ser controladas para optimizar el grado de adhesión. Las principales rutas de fabricación involucran:

a) Uso de metales líquidos para hacer infiltrados en fibras preformadas o mezclados con partículas o fibras cortas por métodos de agitación mecánica, con los cuales se pueden obtener piezas de forma final por procesos de fundición directa o lingotes para refusión o algún proceso de conformado mecánico.

b) Métodos en estado sólido, en los cuales se mezclan polvos metálicos con el reforzante cerámico conformándose por prensado en caliente, extruido o laminado a la forma del producto deseado (FIG. 6).

Dentro de los procesos de fundición directa, caso a) está el desarrollado por DURALCAN en 1986 denominado METODO DE VORTEX, el cual consiste en adicionar partículas cerámicas al aluminio líquido, favoreciendo el fenómeno de humectación de la partícula mediante una vigorosa agitación que hace que los dos materiales queden unidos, con esta mezcla se fabrican lingotes para fundición de 26 libras con contenidos entre 5 y 20% de volumen del cerámico, este lingote base sirve para ser utilizado como materia prima en la fabricación de piezas de fundición. Las técnicas de mezclado para incorporar, dispersar y homogeneizar el material cerámico considera variables como:

Tiempo y temperatura de mezclado, velocidad de mezclado, velocidad de alimentación de las partículas, cantidad y tamaño de partícula adicionada, entre los reportes de la magnitud de estas variables, cuando se utilizan métodos de agitación mecánica se tiene

Tiempos de mezclado: 3 minutos, tiempos cortos

Velocidad de mezclado: altas del orden de 1050 rpm

Velocidad de alimentación: 26 g/min (velocidades bajas)

Cantidad de partículas adicionadas: 12.5 % en volumen

Tamaño de partícula: pequeño del orden de las 50 micras.

Los lingotes fabricados se utilizan para ser refundidos en Hornos convencionales de fusión como los son los de crisol calentados con gas o diesel, de resistencia o de inducción. Este proceso involucra el control de variables adicionales durante la fusión como:

- Asentamiento de partículas, excepto el horno de inducción.
- Pre calentamiento de lingotes a temperaturas del orden de los 200C por lapsos de 2 horas.
- Temperatura de trabajo, la cual no debe exceder el intervalo de 750C-800C, bajo condiciones normales de fusión, esto influye

- directamente sobre la fluidez, cuyo comportamiento no se ha definido con precisión.
- Atmósfera, se tiene la necesidad de trabajar con cubiertas de gas inerte sobre el aluminio líquido, usando preferentemente argón seco.
 - Desgasificación y cubiertas, se recomienda no utilizarlas debido a que provocan la remoción de partículas cerámicas, así como la formación de óxidos, escorias, inclusiones y posibles porosidades por gas, los datos al respecto no son claros.
 - Velocidad de agitación, debido a que las partículas de SiC son más densas que el Al líquido, hay tendencia natural al asentamiento, por lo que se procura agitar para mantenerlas en suspensión, la agitación debe ser lo más suave posible, evitándose la formación de vórtices que rompan la capa de óxido que se forma en la superficie, la cual puede provocar el mezclado de dichos óxidos.
 - Tiempo de agitación, se recomiendan tiempos del orden de los 10 minutos antes de iniciar la colada y continuar durante el proceso de colada o transferencia, si la agitación se detiene por alguna razón se recomienda por cada minuto de reposo, agitar 1 minuto para mantener las condiciones de suspensión.

Otro caso de fabricación por fundición directa es el que hemos denominado Método por burbujeo con gas inerte, el cual tiene como características el producir un compuesto libre de sopladuras (poros por gas) y una distribución homogénea de las partículas de SiC. El método en su concepción es muy sencillo ya que consiste en adicionar las partículas de SiC al metal líquido mientras se burbujea desde el fondo del metal un gas inerte, el cual al mismo tiempo que suspende a las partículas en el seno del metal elimina al hidrógeno y por tanto el compuesto se obtiene libre de sopladuras. Los parámetros para este método son: presión de burbujeo del gas inerte ligeramente superior a la atmosférica, temperaturas del metal líquido en un rango de 7200-7500. Con esta técnica hemos producido composites Al-SiC con 5%, 7%, 10% y 15% en

volumen de partículas de SiC y actualmente estamos determinando sus propiedades al desgaste.

Algunos otros métodos incluyen la agitación del metal líquido por medios ultrasónicos y electromagnéticos, para lograr una buena incorporación de las partículas cerámicas. Algunos otros procesos de fabricación son los siguientes :

Infiltración de polvos : con esta técnica se pueden fabricar MMC's partiendo de fibras, partículas o polvos compactados, mediante la inyección de metal líquido a un molde que contiene una preforma del material reforzante.

Procesado en caliente : mediante este método se elaboran semiproductos para componentes estructurales, se basa en el uso de presiones estáticas en procesos de naturaleza intermitente a alta temperatura.

Metalurgia de polvos: es una variante de la sinterización empleando composites de matriz metálica consolidada, a través de polvos prealeados de forma tal que el calor y la presión hacen que el aluminio se licue y se favorezca a la consolidación del material.

Spray de plasma a alta presión : el método consiste en utilizar chorros (jets) de plasma de baja temperatura, con los cuales se depositan recubrimientos metálicos sobre una superficie sólida.

Reciclada : este proceso consiste en la fusión de metal por un horno de inducción o resistencia, el cual tiene una flecha en el centro la cual rota, las partículas cerámicas se adicionan al metal líquido de forma tal que la rotación de la flecha central las incorpora gradualmente, el producto obtenido es una masa de material en estado pastoso la cual puede quedar en forma de lingote o ser sometida inmediatamente a un proceso de conformado de inyección a baja presión para obtener un producto terminado.

Dentro de los procesos de fabricación de estos materiales aun no se han determinado algunos parámetros sobre el tratamiento del metal líquido como lo son las condiciones para la desgasificación y disminución de la porosidad del material, las necesidades de

modificación del eutéctico Al-Si, por refinación de grano adicionales, así como condiciones para la utilización de fluxes o cubiertas protectoras.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

Los estudios que se han realizado para la caracterización estructural de compositos obtenidos por procesos de fundición o alguna otra técnica, se hacen con el objeto de determinar el grado de incorporación de partículas, los niveles de disolución, la distribución, la presencia de porosidad, así como el efecto sobre el tamaño de grano y la modificación de la fase eutéctica Al-Si o precipitación de segundas fases. Para tal efecto Mortensen, et al realizaron un trabajo sobre la relación entre la naturaleza de fibras cerámicas con parámetros convencionales de solidificación que afectan directamente a la microestructura de la matriz, con el objeto de optimizar la relación estructura-propiedades. Los materiales utilizados se fabricaron por el proceso de Squeeze Casting, posteriormente se refundieron muestras pequeñas las cuales se solidificarán con equipo de solidificación direccional con velocidades controladas. Para todos los casos se usó una matriz de Al-4.5 % Cu a la cual se le caracterizó el patrón de solidificación dendrítica (microsegregación presente), el espaciamiento interdendrítico, porosidad, tamaño de grano, segundas fases presentes, se determinan isocronas de concentración, así como estudios sobre algunas características de contracción y condiciones de alimentación. También se estudiaron algunos sistemas adicionales como Al-Si-(C, SiO₂, Al₂O₃), Al-Li-(Al₂O₃), Ti-B-(fibras de C), Mg-Al-(Fibras de SiC), etc. Los estudios se realizaron por SEM (Scanning Electron Microscopy), de los cuales se concluye que la microestructura original de la matriz puede ser alterada notablemente.

Henriksen estudia las características estructurales interfaciales y propiedades de un composito Al-4Cu y Al-4Cu-1Mg reforzado con 25 % de SiC (en forma de partículas cortas) fabricadas por Squeeze Casting. Las técnicas utilizadas fueron SEM (Scanning Electron

Microscopy), EPMA (Electron Probe Microanalysis) y TEM (Transmission Electron Microscopy) (FIG. 7). Con estas técnicas se evaluó la presencia de porosidad, la tendencia de orientación de las partículas, las variaciones de composición, así como la precipitación de segundas fases en ciertos planos cristalográficos preferenciales.

MÉTODOS DE FABRICACION DE MOLDES PARA PIEZAS COLADAS DE MMC's.

Una de las principales limitantes para la fabricación de piezas coladas de MMC's es la baja fluidez que presentan estos materiales así como excesiva sensibilidad de el composito líquido a oxidarse, la generación de escoria y el asentamiento de las partículas provocado por la diferencia de densidades.

Por lo anterior los moldes utilizados para la fabricación de piezas coladas de MMC's deban en general ser precalentados para mejorar las condiciones de llenado. Los moldes que se utilizan generalmente para piezas de MMC's son molde permanente colado por gravedad o colada a baja o alta presión, moldes de arena estufados, moldeo por cera perdida y eventualmente bajo condiciones de control estricto se utilizan moldes de arena en verde.

Colada por gravedad en molde permanente: este proceso consiste en colar el composito fabricado en un molde metálico de acero o hierro colado (FIG. 8), al cual se le integra un sistema de colada o de llenado y el sistema de alimentación cuando este último es necesario, el molde metálico es previamente precalentado con el objeto de mejorar las condiciones de llenado y alcanzar una buena reproducibilidad de las piezas y obtenerlas libres de defectos como llenados incompletos, juntas frías, etc. Un ejemplo típico es la fabricación de pistones de composito F3C.205 (A356 con 20 % de cerámico).

Moldeo a la cera perdida: este proceso consiste en la elaboración de un modelo de cera el cual es recubierto con capas delgadas de refractario especial de alta calidad normalmente a base de zirconia (FIG. 9), el recubrimiento es calentado para endurecerse

formando una costra dura y simultáneamente para licuar la cera desalojarla, quedando una cavidad similar a la pieza por fabricar, posteriormente el molde es calentado a altas temperaturas para sinterizar, eliminar residuos de cera y alcanzar sus máximas propiedades mecánicas. Al molde aún caliente se le llena de composito líquido, con el objeto de mejorar las condiciones de fluidez y de llenado, y por lo tanto de reproducibilidad, la pieza obtenida es de una elevada precisión dimensional y de un acabado superficial excelente, la principal desventaja es el elevado costo del proceso. Algunos ejemplos son la fabricación de tapas para propulsores de aviones y cajas de motores eléctricos sometidos a alta temperatura, fabricados ambos de un composito F3B.20S.

Moldeo con arena : con este proceso se pueden fabricar moldes con mezclas de arena silicá y aglutinantes orgánicos o inorgánicos. Para poder utilizar este tipo de moldes es necesario calentarlos antes de vaciar el composito, estos se denominan generalmente moldes estufados. Los aglutinantes típicos que se utilizan para estos moldes son : $\text{Na}_2\text{SiO}_4\text{-CO}_2$ en el caso de inorgánicos, para el caso de orgánicos se utilizan resinas furánicas y fenólicas las cuales se les adicionan catalizadores específicos para que endurezcan bajo el efecto de la temperatura, las propiedades mecánicas obtenidas son elevadas (FIG. 10). Algunos ejemplos incluyen brazos de suspensión automotriz fabricados de un composito F3A.15S y discos de frenos colados de un composito F3A.20S.

PROBLEMAS ASOCIADOS A LA PRODUCCION DE PIEZAS COLADAS DE MMC's Y DISEÑO DE SISTEMAS DE COLADAS

La producción de piezas de composito por fundición presenta dos problemas particularmente importantes :

1. La fluidez disminuye rápidamente conforme el % de partículas incorporadas aumenta (FIG. 11).
2. La sensibilidad a la oxidación y al atrapamiento mecánico de gases se incrementa notablemente.

La fluidez, que establece la capacidad del composito líquido para

ser empleado para llenar y reproducir los detalles de la impresión de una pieza en un molde, representa una limitante en cuanto al método de moldeo y las condiciones de proceso que deben ser utilizadas para la producción, a nivel industrial de la pieza.

Se requiere de una fluidez elevada para reproducir piezas complejas con espesores relativamente reducidos, como es el caso de la mayor parte de piezas de interés comercial. La fluidez del composito depende de los siguientes aspectos: % de partícula adicionado, sobrecalentamiento respecto a la temperatura de liquidus de la matriz, tamaño de partícula, temperatura del molde. Estos efectos se ilustran en las FIGS. 12 y 13 donde se puede constatar las siguientes tendencias:

La fluidez disminuye conforme el % de SiC aumenta; a menor tamaño de partícula menor fluidez para el mismo porcentaje de SiC disperso; a mayor sobre calentamiento del metal mayor fluidez, existiendo un límite de 780 C como temperatura máxima de vaciado ya que a esta temperatura comienza la destrucción del SiC por reacción química con la matriz metálica; conforme la temperatura inicial del molde aumenta, la fluidez aumenta. De lo anterior se puede inferir las características del método de moldeo que puede ser empleado en función de los requerimientos de % de SiC disperso y de la complejidad de la pieza que se desea producir: el moldeo en verde y el moldeo en resinas autofraguantes esta limitado a bajos porcentajes de SiC y a piezas relativamente simples de espesores no muy reducidos. Por otra parte en los procesos que por su misma naturaleza facilitan el precalentamiento del molde como lo son el proceso de cera perdida, los procesos de fundición en molde permanente por gravedad y bajo presión permiten la producción de piezas relativamente complejas y con contenidos de SiC más elevados que en el caso de moldes de arena a temperatura ambiente.

La sensibilidad a la oxidación y al atrapamiento mecánico de gases es un problema característico de los compositos Al-SiC, lo que obliga a utilizar técnicas especiales para el diseño de sistemas

de colada aplicables a estos materiales. Las burbujas formada principalmente durante la primera etapa del llenado por arrastre de gases dentro del metal, se cubren de una capa de óxido que las estabiliza y la corriente metálica las arrastra hasta la impresión de la pieza dando como resultado la presencia de sopladuras externas e internas. Adicionalmente debido a la gran tendencia a la oxidación de este material capas de óxido son arrastradas hacia la impresión en donde se presentan como inclusiones lo que disminuye drásticamente las propiedades mecánicas de la pieza. Con el fin de evitar la presencia de burbujas y de inclusiones de óxidos y escoria en la pieza se introducen dos dispositivos dentro del sistema de colada: una trampa de burbujas y filtros cerámicos. Además se utiliza un llenado en fuente, ya que posteriores caídas de metal dentro de la impresión provocan atrapamiento de gases y generación de burbujas. Todo lo anteriormente mencionado ha sido realizado a nivel empírico por lo cual estos aspectos constituyen un campo fértil para posteriores investigaciones.

CONCLUSIONES.

1. El uso de MMC's base aluminio tendrá un gran auge en la próxima década debido a sus características mecánicas, físicas y químicas con un gran potencial de aplicación en la fabricación de numerosos productos que sustituirán a piezas de aleaciones pesadas (aleaciones base Fe y base Cu) con una gran ventaja.
2. El composito de mayor aplicación potencial será el de Al-SiC en partículas o en fibras cortas.
3. El proceso de fabricación por fundición directa con mayor factibilidad, en el presente, es el método del vortex.
4. La adición de cerámicos a aleaciones convencionales cambia notoriamente sus características estructurales lo que hacen tratarlas como nuevas aleaciones.
5. Debido a las características metalúrgicas de los compositos, es necesario establecer nuevos métodos de diseño y cálculo de los sistemas de colada y alimentación.

6. La información sobre estos nuevos materiales es limitada y esta en la etapa de surgimiento, por lo que es necesario realizar estudios adicionales para determinar su comportamiento a dos niveles:

a) Aspectos científicos para caracterizar el comportamiento de los compositos, entre los que se encuentran:

Solidificación-estructura, parámetros del comportamiento mecánico, respuesta de la estructura en condiciones agresivas (corrosión); estudios a nivel estructural, etc.

b) Aspectos tecnológicos para la fabricación de piezas terminadas de fundición, de las cuales podemos citar:

Técnicas de fusión, Técnicas de Fabricación por fundición, propiedades de fundición, tratamientos térmicos, materiales de moldeo y moldes, nuevos procesos de fundición, etc.

Bibliografía revisada.

1. P.K. Rohatgi, R. Asthana y S.Das, Solidification Structure and Properties of Cast Metal Ceramic Particle Composites, Int. Mat. Rev, V. 31, 1988, p.115.

2. J.A Cornie, Y.M.Chiang, D.R.Uhlman, A. Mortensen y J.M.Collins, Processing of metals and Ceramic Matrix Composites, Ceram. Bull., V.65, 1986, p.293.

3. D.Nath, P.T.Bath and P.K. Rohatgi, Preparation of Cast Aluminum Alloy Mica Particles Composites, J. Mat. Sci., V.15, 1980, p.1241.

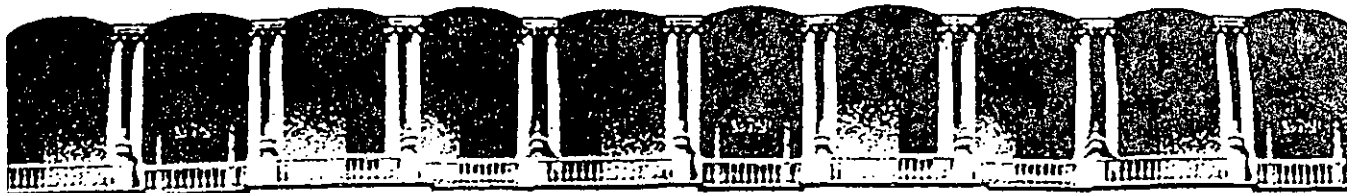
4. M. Fukunaga and Koda, Composite Structure of Silicon Carbide Reinforced Metal by Squeeze Casting, Bull Jpn. Soc Mech. Eng., V.98, 1965, p.1.

5. DURALCAN, Composites of Casting and Mechanical and Physical Properties Data of Foundry Composites, Technical Information, 1990.

6. t. Flom and R.J.Arsenault, Deformation of SiC/Al Composites, Journal of Metals, 1986 July, p.31-34.

7. P.Rohatgi, Cast Metal Matrix Composites, Metals Handbook, ASM, 9th Edition, V. 15, 1988.

8. F. Rama, Optimization of SiC Particle Dispersion in Aluminum Metal Matrix Composites, AFS Trans., 1989, 225-264.
9. K. Moresden, Commercial Potential for Composites, Journal of Metals, June 1985, p.59.
10. D.E. Hammond, Castable Composites Target New Application, Modern Casting, Sept. 1990, p.27-30.
11. R.E. Carity, Foundry Experiences and Variables in Casting Silicon Carbide Reinforced Aluminum Alloys, AFS Trans., 1989, p.743-746.
12. I. F. Richardson, Casting Carbide Reinforced Aluminum Alloys, The Foundryman, November 1989, p.538-542.
13. G.N. Booth, New Roads for Automotive Casting, Modern Casting, October 1990, p.23-29.
14. G. Carman, Estimating the Modulus of Elasticity of Cast Aluminum Matrix Composites, AFS Trans., 1989.
15. V. C. Nardone and K. M. Prewg, On the Strength of Discontinuous Silicon Carbide Reinforced Aluminum Composites, Scripta Metallurgica, V.20, p.43-48, 1984.
16. D. M. Schuster, M. Skibo and F. Yep, SiC Particle reinforced Aluminum by Casting, J. Metals, Nov. 1987, p.60.
17. D. M. Schuster, Low Cost High Performance Silicon Carbide Reinforced Aluminum Casting, Forging, Extrusion and Roller Sheet, Dural Aluminum Composites Co., 1987.
18. T. P. Muraly, M. K. Surappa and P.K Rohatgi, Preparation and Properties of Al-Alloy Coconut Shell Char Particles Composites, Metallurgical Trans. B, V.13B, Sept. 1982, p.485.
19. A. Banerji, M. K. Surappa, P. K. Rohatgi, Cast Aluminum Alloys Containing Dispersion of Zircon Particles, Metallurgical Trans. B, V.14B, June 1983, p.273.
20. H. Saduki, F. T. Wittman, On the Analysis of the Failure Process in Composites Materials by Numerical Simulation, Material Science and Engineering, A104, 1988, p.9-20.
21. D.E. Hammond, A Heat Treatment Study of Cast Metal Matrix Composite, AFS Trans., 1989, p.877-888.



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

CURSOS ABIERTOS

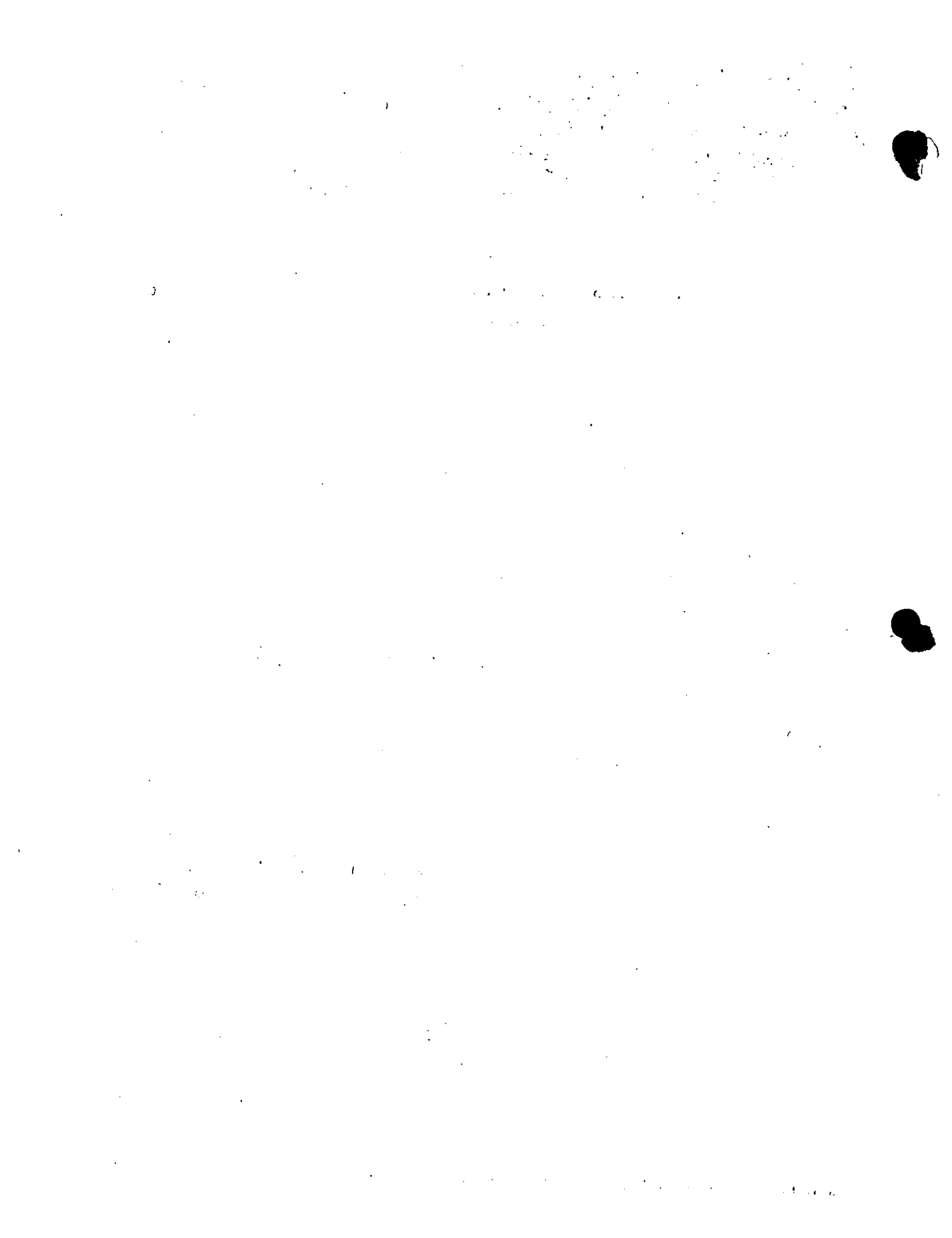
1er. CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES

MODULO I

MATERIALES COMPUESTOS

*EXPOSITOR: ING. UBÁLDO EDUARDO
MARQUEZ AMADOR.*

*JUNIO
1992*



I. MATERIALES COMPUESTOS.

Los materiales utilizados en ingeniería (ya sean elementos o compuestos químicos); que constituyen una fase sólida, generalmente no están en estado puro; por ejemplo, como se ha hecho en los metales, estos se utilizan aleados con otros elementos; ejemplo de ello son los aceros que contienen carbono. También se encuentran los cerámicos que están constituidos por una gran variedad de componentes. Es decir que, de modo general, los materiales tecnológicos están constituidos por varias fases.

La disposición, la composición y el tamaño de las diferentes fases constituyentes del sólido, son los factores que determinan sus propiedades.

Los materiales compuestos se han utilizado desde los inicios de la civilización; como por ejemplo la mezcla de paja y arcilla; los materiales compuestos son los que se fabrican con dos o más materiales diferentes, a fin de asegurar la combinación óptima de las propiedades de los constituyentes. La aplicación práctica de nuevos materiales compuestos se relaciona directamente con los problemas de diseño en ingeniería.

1.1. TIPOS DE MATERIALES COMPUESTOS.

La definición de los materiales compuestos no puede hacerse de forma precisa por existir un factor de escala, ya que en realidad todos los materiales están compuestos, por ejemplo de partículas atómicas, de átomos o iones; de moléculas o cristales; de constituyentes microscópicos con apariencia homogénea; o de diferentes sólidos acoplados formando estructuras heterogéneas perfectamente diferenciables. Sin embargo un aspecto general de los materiales compuestos nos permite identificarlos, ya que son combinaciones de materiales que difieren en composición o forma.

Se acostumbra utilizar estas fibras monocristalinas embebidas en una matriz, que normalmente es menos resistente, de bajo módulo elástico, y de menor densidad. Se obtienen, así materiales compuestos, que dan lugar a productos con mayor resistencia y rigidez que la que tienen los componentes aislados.

La producción de estas fibras, está presentando un incremento muy grande, con lo cual bajan fuertemente sus precios, que inicialmente eran muy elevados.

La disposición de las fibras puede ser orientada, es decir situada en posiciones paralelas, o distribuidas arbitrariamente, formando en el primer caso materiales con propiedades diferentes en las distintas direcciones teniendo su mayor resistencia en la dirección longitudinal, mientras que en la transversal la resistencia es la de la matriz, o bien constituyendo materiales casi isotrópicos. Es frecuente utilizar las fibras formando previamente un tejido, en cuyo caso los materiales que se obtienen son ortotrópicos.

Las fibras más empleadas son las de vidrio, sueltas o en forma de tejidos, mientras que las matrices más frecuentemente usadas son polímeros orgánicos, poliésteres, fenólicos y epoxi. Por ello, sus temperaturas de uso están limitadas a las temperaturas de degradación de estas resinas sintéticas. Para trabajos a mayores temperaturas, se utilizan fibras de sílice, grafito, alúmina y metálicas, en matrices de metales como aluminio, plata y aleaciones de wolframio.

I.1.3. GRANULARES.

Este grupo de materiales es el más frecuente, siendo un ejemplo típico el concreto, compuesto por partículas cerámicas embebidas en una matriz también cerámica.

METAL EN METAL.

La adición de plomo al acero, permite un mejor mecanizado dando lugar a virutas cortas que se eliminan fácilmente. Metales de punto de fusión alto, manifiestan a la temperatura ambiente una gran fragilidad; embebiendo partículas de estos metales, wolframio, molibdeno, en una matriz de un metal más ductil, cosa que puede lograrse por sinterización o por adición a la matriz fundida de las partículas de metal, se mejoran las propiedades de ambos.

METALES Y CERAMICOS.

Son usados en la protección de algunos metales. Se usan también incluyendo partículas de cerámicos en matrices metálicas, obteniéndose materiales muy variados. Herramientas de corte y matrices para hileras de trefilar, se fabrican con carburos de wolframio embebido en matriz de cobalto. Piezas que trabajan a altas temperaturas, como partes de turbinas, se fabrican con carburo de titanio en matriz de níquel. Oxido de uranio, y carburo de boro, con matriz de aceros al cromo-níquel, se emplean también en equipos de control de centrales nucleares.

Los óxidos metálicos, y metales se asocian, siendo uno u otro la matriz, fabricándose con ellos herramientas de corte, elementos de fuerza a altas temperaturas, protecciones de termopares y piezas sometidas a procesos de erosión a temperaturas elevadas.

METALES EN PLASTICOS.

Se encuentran en este grupo los materiales obtenidos por adiciones de metales pulverizados sobre polímeros orgánicos,

obteniéndose características que normalmente no poseen estos, tales como conductividad eléctrica (cobre sobre resina epoxi), absorción de sonido o de radiaciones (plomo), moldes de plástico a los que se confiere conductividad térmica y mayor dureza por adición de polvos de hierro y cojinetes de teflón con inclusiones metálicas que también mejoran su conductibilidad térmica, disminuye su dilatación y se reduce además el desgaste.

INORGANICOS-ORGANICOS.

Un ejemplo de material compuesto, aunque no resistente, es de los propulsores sólidos de tipo compuesto formados por materiales oxidantes (percloratos) y reductores (polvo de aluminio y polímeros orgánicos). Estos materiales propulsores asocian, en una matriz orgánica, elastómeros polifusores o poliuretanos, partículas inorgánicas del oxidante y del aluminio. Este propulsor está compuesto por un 75% de partículas y un 25% de matriz.

I.1.4. DE ESTRUCTURA.

Se incluyen por último en este grupo, los materiales compuestos constituidos por un esqueleto o estructura de algunos materiales, asociados con otros, que bien completan y llenan los volúmenes abiertos, o bien actúan como elementos de unión. Los materiales que conforman la estructura pueden ser cualquier sólido apropiado, y el material de relleno muchas veces es fluido solidificándose, después de aplicado, por procesos químicos (polimerización) o físicos (enfriamiento o evaporación del disolvente).

Se pueden obtener así materiales porosos (esqueleto) en los

que se embeben líquidos (aceites) o sólidos de baja fricción, que les dan propiedades lubricantes. En otros casos, puede corregirse la porosidad de las piezas fundidas, por adición de resinas, o mejorar su estabilidad a altas temperaturas, o sus características eléctricas.

Ejemplos de estos materiales son los constituidos por telas metálicas embebidas en ácidos, y en aviación las estructuras formadas por láminas plegadas y soldadas, formando estructuras regulares, constituyendo un conjunto de prismas de lados comunes.

La forma más frecuente es la hexagonal, constituyendo el llamado panal de abeja (honeycomb), formado por láminas metálicas de aluminio o acero inoxidable, que se cortan con la forma deseada y se unen con adhesivos especiales, a los revestimientos exteriores. Se fabrican así superficies sustentadoras, aletas de mando, registros y elementos estructurales, en los que todo el volumen interior está ocupado por el panal, que solamente requiere el revestimiento para quedar terminado.

Estos procesos requieren técnicas especiales, pues el trabajo ha de realizarse con toda exactitud y las piezas deben estar absolutamente limpias de impurezas para que los adhesivos logren las características mecánicas exigidas a las mismas. El curado es decir, la polimerización del adhesivo debe hacerse manteniendo las piezas a presión, cosa que se logra situándolas en camas apropiadas y disponiendo una manta y a un ciclo de temperaturas conveniente para lograr la completa polimerización y curado del adhesivo. [1]

I.2. PROCESOS DE UNION.

Casi todas las estructuras de ingeniería se construyen de diversas partes que tienen que unirse para constituirse en

III. RECUBRIMIENTOS CON ACEROS INOXIDABLES.

El uso de medios adecuados para unir diferentes metales se puede citar desde la antigüedad, Antes de Cristo. El hombre a través de los tiempos ha realizado avances en la combinación de las propiedades de los metales para obtener una composición que es superior a cualquiera de los componentes que integran a la misma de una o más formas. A principios de este siglo, se desarrolló un nuevo trabajo de revestimiento que se hace con aceros inoxidable junto con otros materiales. Se desarrolló en aceros inoxidable porque se necesita un material que sea más resistente a la corrosión y que sea menos susceptible a presentar oxidación en su superficie como es el caso de los aceros de bajo carbono. La ventaja del revestimiento ^{de} en aceros al carbono con aceros inoxidable será pronto reconocida para la edición en breve de patentes, para el desarrollo de equipo con este tipo de materiales.

III.1. TECNICAS DE UNION.

Existen varios métodos de unión que se llevan a efecto con la intención de unir aceros de bajo carbono con aceros inoxidable, los cuales se han desarrollado en los últimos años. Uno de estos consistía en colocar dos placas de acero inoxidable que serían soldadas juntas en el interior de un molde. Hecho esto se vierte el acero fundido repartiéndolo alrededor de las placas. La masa solidificada será después rolada en caliente a un espesor conveniente y las áreas soldadas de las placas inoxidable se cortarán posteriormente. Esto entonces provee dos ^{de} únicas placas cubiertas, esto es, dos placas que constan de acero inoxidable en una cara y acero de bajo carbono en la otra. La doble cubierta que es inoxidable en uno u otro lado del acero de bajo contenido de carbono, se produce de manera similar; excepto que el

posicionamiento de las placas inoxidables es en el interior del molde y el acero derretido se vierte en medio de ellas.

Otro método usado es uno en el cual una aleación para producir aceros inoxidables es colocada sobre una placa de acero y se soldan materiales granulados en la superficie de la placa por medio de arcos eléctricos. El compuesto solidificado es reducido entonces a un espesor conveniente por laminado. Otro método similar usado hoy en día, emplea arcos eléctricos para derretir la placa de acero al carbono en una de las caras, así como, lo requieren las ferroaleaciones y otros metales para formar los aceros inoxidables. El molde es usado verticalmente alrededor de la placa de acero al carbono para retener el material fundido, hasta que la solidificación ocurra. En este método, así como, en el primer procedimiento se emplearía normalmente escoria protectora.

no me queda
claro este par-
tido de este método

Quizas el método más comunmente usado es uno que emplea un paquete de montaje. Al producir un material recubierto por un lado, en este método las dos placas de acero inoxidable son colocadas juntas. A partir de esto se coloca un compuesto que se vierte en medio de las caras en contacto de las placas previamente unidas. La parte compuesta consta de un material inerte adecuado para evitar la unión en las caras del inoxidable, como el óxido de cromo. Al ir colocando las placas de acero al carbono y al ser expuestas en las caras del acero inoxidable como se puede observar en la figura (). Las orillas del paquete son soldadas por dos razones. Soldando se tiende a minimizar la oxidación en las superficies al ser unidas y protegemos los elementos componentes para un proceso adicional. Después de soldar el ensamble, es calentado y laminado en caliente lo suficiente para llevar a cabo la unión. Una vez que las placas han sido unidas, las orillas soldadas pueden ser removidas posteriormente y dando como resultado un material recubierto con menores dimensiones al final.

Se van

van siendo

En la producción de un doble material recubierto por este método, las placas de acero inoxidable son colocadas en uno u otro lado de la placa de acero al carbono. El montaje es totalmente soldado -usualmente por el empleo de acero inoxidable en la placa secundaria- esto se hace alrededor de las cuatro orillas de la placa de acero al carbono para llenar el espacio entre las placas inoxidables, como se observa en la figura (). Por otra parte las placas de inoxidable son más anchas y largas que la placa de acero al carbono, lo que permite un espacio adicional para la expansión y movimiento durante el calentamiento y laminado. Por otro lado del alto contenido de cromo del acero inoxidable, hay una fuerte tendencia para la formación de óxido de cromo en la superficie al estar a una alta temperatura. ~~Ya que este deteriora severamente la~~ unión, dado que dicha oxidación en la superficie a unir no permite el enlace de los átomos de ambos materiales. En un esfuerzo para prevenir esta formación de óxido de cromo, hay varias técnicas desarrolladas y descritas en patentes. En una de estas, la superficie del inoxidable es niquelada. En otra, en el paquete es evacuada toda la atmósfera oxidante por una baja presión residual después de soldar. [25]

Si se desea alcanzar una óptima unión, es importante que toda la superficie a ser unida se limpie y quede tan libre de óxido como sea posible. También, el ensamble debe estar a la temperatura conveniente del laminado. Una reducción suficiente debe ser tomada en cuenta en el paso de laminado, al producirse en la superficie de contacto y un rompimiento adecuado sobre la película de óxido que se pueda haber formado.

Otra técnica para el recubrimiento de aceros inoxidable con acero al carbono es la de soldadura con latón (brazing) al vacío. Con esta técnica la aleación de soldadura es colocada en medio de las superficies del inoxidable y del acero al carbono, a ser unidas. El ensamble es soldado alrededor de todas las orillas, evacuando y calentando en vacío para llevar a cabo la unión. El vacío actúa para crear un contacto uniforme en medio del revestimiento y los metales base, asegurando así una unión continua de las áreas. Esto también es útil en la remoción de cualquier residuo de oxígeno, el cual todavía permanece o evoluciona en las superficies al ser unidas. En la operación del ensamble, las placas que generalmente son usadas en estas,

requieren una reducción anterior para llevar acabo la unión y al final obtener el espesor deseado.

Otro tipo diferente de técnica que es usada para unir aceros inoxidable con acero al carbono u otros metales y aleaciones es la que emplea explosivos. La figura () muestra un esbozo, observando en ella el arreglo para el uso de esta técnica de unión. Con esta técnica el metal revestido es retenido y controlado a distancia desde la base del metal y la carga explosiva es detonada. Esto conduce a que las superficies se unan en un contacto más íntimo y la unión se lleve ⁽⁴⁾acabo favorablemente en toda la superficie. En esta técnica no es necesario calentar los materiales anteriormente a la unión o el uso de algún intermediario entre el recubrimiento y los metales base.

Algunas técnicas para unir aceros inoxidable con aceros al carbono u otras aleaciones fueron brevemente descritas. Varias de estas técnicas son comercialmente empleadas en la producción de recubrimientos inoxidable. El objetivo de este trabajo no es detallar cada una de las técnicas, si no, hacer un bosquejo de las

mismas, esta información puede ser generalmente obtenida de la literatura y también las técnicas no están necesariamente limitadas en la producción de recubrimientos inoxidables. Estas pueden ser usadas para la producción de varios materiales recubiertos. Este capítulo se concreta únicamente a los recubrimientos inoxidables.

III.1.1. TIPOS DE PRODUCTOS.

Los aceros recubiertos con inoxidables están generalmente disponibles como placas, láminas y rollos. Ambos recubrimientos el sencillo (recubrimiento por un lado) y el doble (recubrimiento por ambos lados) son disponibles, sin embargo, en el caso del recubrimiento sencillo es más común encontrarlo en estas presentaciones. Por otra parte el recubrimiento doble es más común en láminas.

La placa recubierta de acero inoxidable esta comercialmente disponible en muchos grados. La composición de los aceros inoxidables esta generalmente dada por el uso del recubrimiento. Existen grados y niveles de calidad en los cuales están disponibles. Estos son mencionados en la tabla ().

La cantidad de recubrimiento, se expresa como porcentaje del espesor total de la placa, es disponible en espesores desde 5 a 50%. El espesor de recubrimiento más extensamente usado es de 10 y 20%. El principal uso de artículos con aceros inoxidables recubiertos es para la manufactura de artículos de cocina. En esta aplicación, materiales de doble revestimiento son usados con un porcentaje de aproximadamente 20%. El tipo de acero inoxidable 304 es uno de los más usados para recubrir acero de bajo carbono como son los tipos SAE 1006 o 1008 empleados como material base.

III.1.2. TRATAMIENTO Y FABRICACION.

En el manejo de aceros recubiertos con inoxidable es importante el considerar varios factores. Durante el decapado es necesario utilizar soluciones ^{ácidas} sólidas, las cuales pueden causar el ataque rápido en la base de acero al carbono. Para prevenir esto, se usan técnicas normales de decapado para el acero al carbono pudiéndose emplear, por ejemplo, en una solución al 10% de ácido sulfúrico con inhibidor a una temperatura de 150-180 °F. Al final un ácido nítrico al 10% puede usarse para pasivar el inoxidable en la superficie. Hidroxido de sodio, así como, desengrasantes son usados para el decapado. La diferencia en el coeficiente de expansión térmica de los dos componentes es muy importante, dicha distorsión puede ocurrir, como resultado del calentamiento y enfriamiento en el proceso de unión. Esto es particularmente notorio en el caso de un recubrimiento simple. Esto no es del todo común en combinaciones bimetálicas. Estos efectos tienden a minimizarse en el caso de un material con doble recubrimiento y donde el material es formado dentro de figuras tales como tanques circulares. La extensión de esta torcedura difiere tanto por los diferentes aceros inoxidables usados, como el material de recubrimiento, por que el coeficiente de expansión es diferente. Por ejemplo, los coeficientes de expansión térmica de las series 400 de aceros inoxidables, son mucho más cercanas para aceros al carbono que las de la serie 300.

El tratamiento térmico puede variar dependiendo de:

- (1) Si se da un trabajo adicional en el proceso o en la fabricación que se lleva acabo.
- (2) La naturaleza de un proceso adicional posterior y,
- (3) El uso final del producto.

El tratamiento térmico puede ser hecho en favor de un

material o del otro o del revestimiento en conjunto, dependiendo del orden de propiedades deseadas en el producto final. Usualmente lo que se busca en el tratamiento es conseguir una óptima resistencia a la corrosión y mejores propiedades mecánicas. Esto es posible al mantener la integridad del acero inoxidable que se usó como recubrimiento, por que de estos beneficios el más buscado es el de la resistencia a la corrosión. La migración del carbono puede ocurrir desde la base del metal al recubrimiento mismo; esto es una función del tiempo a una elevada temperatura. En el proceso normal al producir el acero recubierto, ocurren pequeñas migraciones, a pesar del corto tiempo durante el cual ocurre la unión, el recubrimiento está sobre un rango de temperatura elevado en el que ocurre la significativa migración. En la descripción de los métodos antes mencionados para la fabricación de aceros recubiertos, se puede mencionar una técnica usando una placa de níquel en una de las caras del acero inoxidable para prevenir la formación de óxido. El níquel también sirve como una barrera para la migración del carbono.

Cuando se trabaja con aceros inoxidables recubiertos, donde el recubrimiento es compuesto por un acero inoxidable de la serie 300, es decir, del tipo cromo-níquel, es importante que se tomen algunas precauciones, una de ellas, es que se tome un rango máximo de oxidación para el metal. Si los aceros son calentados en el rango de 800 a 1500°F, esto es importante ya que se recocen totalmente. Si no, puede ocurrir rápidamente un ataque intergranular bajo condiciones corrosivas, por que se presenta la formación de carburos durante el calentamiento sobre este rango.

La fabricación de aceros revestidos con inoxidables puede ser usualmente llevada ^Aacabo de manera similar con acero al carbono, es decir, esto puede ser con trabajo en caliente o en frío para formarlos, curvarlos o cortarlos lo bastante como cualquier acero

al carbono. En el corte de una única placa de recubrimiento es deseable que el corte se haga del lado del inoxidable. En el corte con flama de oxígeno, el corte debe empezar desde el reverso, del lado del acero al carbono; la presión del oxígeno debe ser baja.

Al soldar el acero revestido con inoxidable, usualmente se hace una ranura primero del lado del acero al carbono. El lado inoxidable es luego ranurado y soldado. Esto es una práctica común al usar soldadura de barra rica con elementos de aleación como los que tiene el revestimiento original. Esto se hace cuando tiende a ocurrir disolución, los altos porcentajes de elementos en el llenado sirven para mantener la composición del recubrimiento asegurando así la resistencia a la corrosión y otras propiedades asociadas con el acero inoxidable. El recocido después de soldar puede ser requerido por varias razones dadas, por ejemplo, la formación de carburos. Por otro lado el recocido no es posible cuando se utilizan recubrimientos de aceros inoxidables que contienen cobalto o titanio. El metal de aporte o llenado al soldar este tipo de recubrimientos contiene igualmente uno de estos elementos. El soldeo puede ser hecho por arco protector de gas o por procesos de arco sumergido.

III.1.3. USOS Y PROPIEDADES.

El uso de los recubrimientos de acero inoxidable sobre aceros al carbono fue establecido por varias razones. Así, al requerir un material de alta aleación con un espesor considerable, como es el caso de los aceros inoxidables, este necesariamente resulta más caro. Sin embargo puede ser más provechoso, desde el punto de vista del costo, utilizar productos recubiertos que tuvieran alrededor de un 10 a un 20% de acero inoxidable. Actualmente, el ahorro comparado con el costo de los aceros inoxidables sólidos no

es grande como podría especularse. Esto resulta del costo adicional involucrado por el proceso mismo de recubrimiento. Sin embargo, hay ahorros que pueden justificar el uso. En suma el ahorro depende de un número de factores los cuales incluyen los siguientes puntos:

- 1.-Tipos de aceros inoxidable usados;
- 2.-Tipo y calidad de los aceros usados como respaldos.
- 3.-Porcentaje del espesor, de los aceros inoxidable usados para recubrir;
- 4.-Temperatura y porcentaje de deformación necesarios para la unión.

Por supuesto, existen otros factores que considerar. Uno de estos es la elección del acero de respaldo que puede ser prevista por el rango de propiedades mecánicas que aporte dicha elección. Esto nos permite designar la capacidad de utilización de acuerdo al valor del esfuerzo más alto permisible.

Una de las cualidades considerables de los recubrimientos de aceros inoxidable con aceros al carbono es usada en la producción de utensilios de cocina. Se encontró uso en esta área, por que dichos recubrimientos tienen características de transferencia de calor superiores a la de los aceros inoxidable sólidos. El doble recubrimiento es usado en este tipo de aplicación, por que se obtiene a la vez gran resistencia a la corrosión y buena apariencia ofrecida por el acero inoxidable en ambos lados de las superficies. El acero al carbono en el centro actúa horizontalmente como un disipador térmico.

Entre otros usos de los recubrimientos de aceros inoxidable en forma de lámina encontramos un gran número en lo referente a las industrias que utilizan procesos químicos, refinarias de

aceite e industria alimenticia. Los recubrimientos de acero inoxidable pueden ser usados en recipientes a presión donde su uso es seguro, o también pueden ser usados por su valor estético ya que la fina apariencia del acero inoxidable es vista en el exterior del producto terminado.

Los recubrimientos de acero inoxidable pueden ser considerados para su aplicación en sitios donde las ventajas del acero inoxidable (por ejemplo su resistencia a la corrosión) sean importantes. Sin embargo, uno debe de ser cuidadoso al asignar cierto valor a las ventajas y desventajas de los recubrimientos de acero inoxidable sobre los aceros inoxidables sólidos. De antemano, existen desventajas en el uso de recubrimientos de acero inoxidable.

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos de acero inoxidable son generalmente relacionadas con las propiedades de los componentes individuales. La influencia del acero inoxidable con respecto a la resistencia, por ejemplo, depende del espesor de la capa como un porcentaje del espesor total. Esto generalmente puede ser asumido como el mínimo esfuerzo que esta representado por el del acero de apoyo que se usa en el centro.

El esfuerzo de ligadura del recubrimiento de acero inoxidable comercial excede de 20,000 Psi requeridos por las especificaciones de la ASTM, en las normas A-263 y A-264. Esto generalmente es de aproximadamente dos veces este valor.

Con una optima unión del material este puede ser doblado con el acero inoxidable en tensión o compresión sin efectos adversos. El radio de los objetos a través del curvado es hecho generalmente entre 1 o 2 veces el espesor dependiendo del espesor utilizado en el recubrimiento.

chequear y tomar presente esp. sobre

III.2. RECUBRIMIENTOS DE ACERO INOXIDABLE CON ALUMINIO.

El acero inoxidable también es usado como recubrimiento para el aluminio. Esto representa una combinación metálica muy interesante. Dicha unión combina, una gran afinidad de limpieza, resistencia a la corrosión, dureza y tenacidad del acero inoxidable con la ligereza y excelentes características térmicas del aluminio.

III.2.1. TECNICAS DE UNION.

Esta composición es generalmente producida en placas, láminas, o en rollos formados de la siguiente manera:

- 1.-Limpiando y lijando la superficie a ser unida.
- 2.-Calentando.
- 3.-Laminando.

Los espesores del acero inoxidable y el aluminio son elegidos adecuadamente para una posterior deformación por laminación, la cual es requerida para llevar a cabo la unión, ya que estos determinarán el espesor final. Esto es importante para futuros laminados; una vez alcanzada la unión con las deformaciones requeridas, estas pueden ocasionar endurecimiento por trabajo en los aceros inoxidables. Cuando esto ocurre, ya no pueden ser restablecidas la máxima ductilidad y maleabilidad, por las diferencias en las propiedades de los metales trabajados para llevar a cabo el material compuesto. La temperatura para el alivio de esfuerzos requerida para el acero inoxidable excede el punto de fusión del aluminio. Por lo tanto dicha temperatura no hace posible el eliminar dichos esfuerzos.

III.2.² TRATAMIENTO Y FABRICACION.

El recubrimiento de acero inoxidable con el aluminio puede ser bastante grande. Este también puede ser formado por laminado en vacío; obtenido éste, se puede cortar a la dimensión requerida. El acabado en las superficies no presenta usualmente problemas; existen técnicas normales para el pulido que se utilizan en metales sólidos, que pueden ser usadas como abrasivos en forma de cinta o en rueda para el pulido de los recubrimientos.

Dentro del control del recubrimiento la temperatura es importante, ya que un compuesto intermetálico quebradizo se forma cuando la temperatura es excesiva. Este compuesto intermetálico es el $FeAl_3$, el cual se forma rápidamente arriba de $1000^{\circ} F$.

Por otro lado los coeficientes de expansión térmica del acero inoxidable y del aluminio son significativamente diferentes. Por lo tanto, como resultado del calentamiento o del enfriamiento, el material se puede deformar considerablemente. En el caso del recubrimiento de acero inoxidable con acero al carbono es más factible un simple recubrimiento que un doble recubrimiento. Estos efectos tienden a ser minimizados cuando el material es conformado en una forma cerrada como lo son los tanques circulares.

Si a altas temperaturas se llegara a generar óxido en la superficie del acero inoxidable; este puede ser removido con el uso de 10% de solución de ácido nítrico calentada aproximadamente a $130^{\circ}F$, también el óxido puede ser removido calentando ligeramente el material y empleando una operación normal de pulido.

La soldadura del recubrimiento de acero inoxidable con el aluminio presenta ciertos problemas. Para lograr una satisfactoria

soldadura en la porción del acero inoxidable es importante que no se mezcle aluminio con el acero fundido en dicha porción. Fundamentalmente antes de soldar el acero inoxidable, el aluminio es removido antes de que se agregue el material de aporte.

Una vez que el acero inoxidable fue soldado, el remanente produce ranuras en el aluminio; a causa de las temperaturas relativamente altas para soldar al acero inoxidable, además de la formación del compuesto intermetálico que se forma en el aluminio, dificultando e imposibilitando la unión al efectuar la operación de soldadura. Por esta razón la operación de soldeo se prefiere con temperaturas muy bajas.

III.2.³ USOS Y PROPIEDADES.

El principal uso de los recubrimientos de acero inoxidable con aluminio es en la manufactura de utensilios de cocina. Esta unión se presta para muy buenas aplicaciones, a causa de esto puede ser atractivo y prospero, pues ofrece una superficie limpia y resistente además de tener excelentes propiedades para la transferencia de calor. La figura () muestra las características de transferencia de calor de estos recubrimientos metálicos en relación con otros materiales. Los datos proporcionados en la figura () fueron obtenidos por la colocación de una fuente de calor en el centro de una lámina específica y midiendo la temperatura en una esquina del espécimen en función del tiempo. Todos los especímenes tienen un espesor nominal. Los espesores de las uniones (por lado) varían desde aproximadamente 20% en el caso del centro de acero al carbono, a 25% en el caso del centro de aluminio y aproximadamente del 35% para el caso del centro de cobre. En la figura se puede observar que las uniones del recubrimiento de acero inoxidable con aluminio muestran las

mejores propiedades térmicas para un buen flujo de calor. Las uniones simples son mejores que las uniones dobles en lo que respecta a este punto. Los recubrimientos de acero inoxidable con centros de cobre son similares que los recubrimientos dobles de acero inoxidable con aluminio. Esto es más notorio en los espesores de las capas de acero inoxidable, que son más grandes al utilizar cobre como material base. En la figura () se incluyen también los recubrimientos de acero inoxidable con acero al carbono, los cuales muestran propiedades significativamente mejores que el acero inoxidable sólido.

El esfuerzo máximo de los recubrimientos de acero inoxidable con aluminio varía en función del espesor del recubrimiento de acero inoxidable. La figura () muestra que el esfuerzo a tensión aumenta proporcionalmente con los espesores del recubrimiento del acero inoxidable. El valor de la elongación fue establecido para rangos menores que el normal para el aluminio recocido y es aproximadamente similar que el del acero inoxidable recocido. Para el esfuerzo de elongación se encontró que el valor más grande lo obtuvo la placa que la lámina. Los efectos del incremento de endurecimiento por trabajo, aparentemente ocurren como resultado de la evidente operación de unión. El valor de la elongación medido desde el lado del acero inoxidable es un poco más pequeño que el medido por el lado del aluminio del material compuesto.

El valor del módulo elástico del aluminio recubierto de acero inoxidable es más alto que el del aluminio sólido y se aproxima al valor del acero inoxidable sólido, a medida que el % de inoxidable se incrementa en el material compuesto.

Las características de curvado del aluminio recubierto de acero inoxidable son generalmente buenas. Este puede ser curvado 180°, alrededor de unos 17 radios o menos con uno u otro lado del

acero inoxidable o del aluminio en la superficie externa. Materiales con espesores como de una pulgada pueden ser sujetas para pruebas semejantes.

Los resultados de pruebas hechas en el rango de temperaturas de -320°F a $+320^{\circ}\text{F}$ muestran propiedades uniformes en el material. Valores de 60 ft-lb pueden ser obtenidos para espesores de placas de $3/8''$. Para un espécimen que utiliza una capa delgada de material, su standar nos proporciona un valor más bajo. Dichos valores son favorables para aplicaciones criogénicas.

La figura (.) es una fotomicrografía para una sección de la unión del acero inoxidable y aluminio mostrando la interfase en medio del acero inoxidable y el aluminio. Como se observa dicha sección esta libre de oxidos. Esto es típico de buenas uniones entre los materiales.

En la evaluación de la unión tienen que emplearse severas pruebas. Las pruebas de recubrimiento las cuales constan de probetas de 1" de ancho deben soportar de 100lb o más de fuerza, requeridas para provocar la separación.

Se buscan pruebas a través de la fase de unión para la evaluación del producto compuesto, aprovechando que se conoce el valor del esfuerzo de corte del aluminio puro.

Las buenas propiedades eléctricas del aluminio combinadas con las propiedades del acero inoxidable proveen un nuevo y útil producto para el campo de la electricidad.

III.3. RECUBRIMIENTO DE ACERO INOXIDABLE CON COBRE.

Los procesos de recubrimientos de acero inoxidable con cobre poseen los mismos atributos de los recubrimientos de acero inoxidable con aluminio. Los aceros inoxidables ofrecen limpieza, resistencia a la oxidación, resistencia a esfuerzos y dureza. El cobre ofrece excelentes características de transferencia de calor, por lo que este recubrimiento de acero inoxidable con cobre encuentra semejanza al del recubrimiento de acero inoxidable con aluminio.

III.3.1 TECNICAS DE UNION.

Los recubrimientos de acero inoxidable con cobre pueden ser fabricados por las mismas técnicas descritas anteriormente cuando discutimos los otros recubrimientos de acero inoxidable. Una técnica usada es la técnica del sandwich, en la cual, la placa de acero inoxidable es colocada en uno y otro lado del cobre y el

ensamble es soldado usando una barra o electrodo de acero inoxidable, alrededor de las cuatro orillas de la placa de cobre. El espacio entre las placas laterales y la placa de cobre es dejado para permitir la expansión durante el laminado en caliente.

Las experiencias muestran que el cobre no debe tener contacto con el oxígeno del medio ambiente para una unión satisfactoria.

Como previamente hicimos notar, existe una fuerte tendencia para que óxidos de cromo se formen en la superficie del acero inoxidable si el oxígeno aparece. Al usar cobre, el contenido de oxígeno en la atmósfera debe de ser bajo, ya que al soldar el empaquetamiento se debe evacuar el oxígeno residente por medio de una presión residual.

Si el recubrimiento de acero inoxidable con cobre es hecho por medio de un fuerte estirado, es importante que el tamaño de grano del material base, en este caso el cobre, sea relativamente fino. De otro modo, originará una superficie irregular indeseable, denominada "piel de naranja", la cual se presenta en la laminación del artículo. Una "piel de naranja" muy fuerte, no podrá ser removida por procedimientos sencillos; haciendo así inútil al artículo.

Un apropiado control en el tamaño de grano puede ser de gran dificultad debido a las temperaturas de laminación en caliente utilizadas y los procesos de recocido para el material compuesto. Estos mismos elementos pueden ser utilizados para controlar el tamaño de grano. Algunas consideraciones económicas excluyen a varios de ellos.

III.3.2. TRATAMIENTO Y FABRICACION.

En las discusiones de los otros recubrimientos de acero inoxidable se ha puntualizado lo siguiente; las distorsiones ocasionadas por calentamientos excesivos se deben a las diferencias entre los coeficientes de dilatación térmica de los dos componentes. En el caso del recubrimiento de acero inoxidable con cobre, en el cual, se usa un acero inoxidable a base de cromo-níquel, existe una pequeña diferencia en el coeficiente lo cual no es problema, para llevar a efecto la unión.

Los recubrimientos de acero inoxidable con cobre pueden fabricarse rápidamente. Este puede ser formado por rolado, con grandes deformaciones, cortada y *acerrada*. La soldadura presenta problemas de inclusión de cobre en el fondo del molde de acero resultando insatisfactoria y no muy buena la soldadura. Es necesario remover el cobre a una considerable distancia del área a soldar.

III.3.3. USOS Y PROPIEDADES.

Los recubrimientos de acero inoxidable con cobre son usados en la manufactura de utensilios de cocina, porque presentan muy buenas propiedades de transferencia de calor, así como, una fácil limpieza, y la resistencia a la oxidación que son características del acero, inoxidable. En los productos del campo de la electricidad tienen también interés, no solo por las buenas propiedades que aporta la base de cobre sino también por sus características de transferencia de calor.

Diversos recubrimientos de acero inoxidable con otros materiales tienen que ser desarrollados en un futuro próximo.

Tenemos que establecer un espacio para su uso en el mundo de hoy; son importantes ya que poseen propiedades unicas obtenidas por la combinación de sus componentes, en este caso metales. A partir de estas expectativas, con nuestro ingenio y el empuje adicional que les demos encontraremos nuevos y fascinantes desarrollos tecnológicos.

ANEXO C

EVALUACION DE PROCESOS DE REVESTIMIENTO OBTENIDOS POR MEDIO DE DIVERSOS MÉTODOS DE UNIÓN DE METALES (CLADDING).

En este anexo se presenta un resumen de los procesos, junto con una selección guiada de los mismos, la cual incluye factores de costo, medio corrosivo y construcción de equipo que puede ser usado para varios procesos comerciales.

La combinación de altas temperaturas y presiones, junto con el uso de sustancias químicas cada vez más fuertes, ocasionan ambientes más severos en plantas de procesos químicos industriales. Por ello es que se requiere una mayor resistencia al deterioro en equipos. Una respuesta para este problema de materiales es hacer equipo con metales de alto funcionamiento. Esto, sin embargo, es costoso y el equipo puede carecer de una integridad estructural. Puesto que la corrosión es un fenómeno superficial, es necesaria en muchas ocasiones solo una capa resistente a la corrosión o sea el revestimiento. Una capa gruesa de un material estructural menos costoso se usa para cubrir los requisitos mecánicos.

Aunque hay una significativa diferencia en el precio entre el revestimiento y sustrato; y la fracción del revestimiento (cladding) usado es del 10-20% del peso total, el costo puede ser menor que la mitad respecto al que correspondería si solo se empleará una aleación resistente a la corrosión. Sin embargo, el costo del revestimiento (cladding) puede exceder el costo del supuesto ahorro en metal si los espesores se acercan a los del sustrato, si el sustrato es delgado, o si el envase es

TIPOS DE PROCESOS DE REVESTIMIENTO POR UNIÓN DE METALES (Cladding).

La tabla I menciona varios métodos de revestimiento (cladding), junto con sus ventajas y limitaciones. Discutiremos estos métodos a continuación:

LOOSE LINING (Revestimiento por forro disuelto conocido en algunas industrias como "Lainado").- Este es quizás el método más simple empleado para obtener revestimientos (por cladding) metálicos. El equipo es fabricado a partir de metales estructurales convencionales del espesor apropiado. Así una lámina de metal muy delgada (típicamente de 0.3-2mm de espesor) resistente a la corrosión, es colocada como una especie de forro o revestimiento. Dicho forro o revestimiento puede usarse internamente como en recipientes a presión o en intercambiadores de calor. Este proceso también puede utilizarse para revestir un agitador. El "lainado" es utilizado básicamente por su resistencia a la corrosión; siempre que las propiedades del sustrato satisfagan los requerimientos estructurales. En tanto el forro no sea sometido al vacío, el equipo operará satisfactoriamente.

RESISTANCE CLADDING (Revestimiento por resistencia).- Este tipo de revestimiento emplea las propiedades de un material que funge como capa intermedia, la combinación se logra mediante soldadura por resistencia, pudiéndose unir muchos materiales sea

que se trate de materiales metalúrgicamente incompatibles, o de materiales metalúrgicamente compatibles. Antes de aplicar la soldadura las superficies del revestimiento y del sustrato son preparadas; y la capa intermedia es aplicada junto con las láminas delgadas del revestimiento colocándolas apropiadamente sobre el sustrato.

Un par de electrodos es montado en el interior y exterior de las superficies del sandwich metálico comprimiendo al revestimiento, capa intermedia y sustrato. Pulsos eléctricos sincronizados con un mecanismo de rotación, colocan una serie de puntos superpuestos de soldadura. Esta particular disposición crea un área de unión alrededor del ancho de los electrodos del mecanismo.

Las áreas unidas son espaciadas entre 1-6", dependiendo de la aplicación. Para completar las secciones soldadas y proveer una apropiada unión se acercan boquillas y otras aperturas, así como, brazos cercanos, a salientes o irregularidades en el exterior.

El revestimiento por soldadura por resistencia puede ser utilizado en el interior de tuberías de pipas, por abajo de 10" de diámetro y 3ft de longitud. No hay limitación para tamaños grandes, mientras el equipo pueda ser revestido por secciones. Para cierto equipo, si tiene una conductividad térmica o eléctrica suficiente, puede alcanzarse un enlace completo. Dicho enlace puede lograrse por medio de costuras superpuestas soldadas, al llevarse a cabo un llenado completo en la superficie de unión.

Después el revestimiento es aplicado a la estructura de los miembros del equipo y las partes son ensambladas, los bordes del sustrato de las láminas adyacentes son unidos por soldadura convencional. El revestimiento es unido por soldadura de arco de

tungsteno usando una atmósfera protectora.

TERMOROCIADO. - El proceso de pulverizado térmico es parte del grupo de procesos; cuya finalidad es dividir finamente materiales metálicos y no metálicos depositando estos en un estado semi- o completamente fundidos sobre el substrato para formar una capa o revestimiento. La energía térmica necesaria es provista por el consumo de un combustible (por ejemplo, oxígeno-gas), por arco eléctrico o por plasma. Las partículas del revestimiento metálico son calentadas hasta llegar al estado plástico o en estado

fundido, y son aceleradas por la detonación de una onda de gas, (obviamente la superficie del substrato debe prepararse). La multicapa de revestimiento es provista por el impacto de las partículas; y consta de depósitos superpuestos. El rango de espesores que se puede obtener por este proceso es de 0.2-2.5mm

La temperatura a la que debe de estar el substrato la determina el pulverizado térmico que generalmente no debe exceder de 150-200°C; el propósito de esto es minimizar las distorsiones que se pudieran ocasionar sobre el substrato. Esto elimina diluciones en la capa, lo cual es importante si el revestimiento y el substrato no son compatibles metalúrgicamente — ciertamente las combinaciones estan formadas por mezclas, dichas mezclas pueden ser adversas como resultado de la interacción del intermezclado de las especies. Un ejemplo de ello serían el níquel y el cobre que son metalúrgicamente compatibles; el acero y el zirconio no son compatibles.

WELD OVERLAYING (RECUBRIMIENTO POR SOLDADURA). - Algunas veces llamado soldadura por recubrimiento, este proceso consiste en la

aplicación de una capa relativamente rica de metal soldado sobre el sustrato. La técnica es usada para producir superficies resistentes al desgaste y erosión, así como también para la corrosión. Varios de los procesos de soldadura normales pueden ser usados para soldadura por recubrimiento; por medio de arco sumergido, arco de gas con material de aporte, arco de núcleo fundido, soldadura de arco de tungsteno, soldadura con plasma y métodos de soldadura por electroescoria. En la selección de un método de soldadura hay que considerar el objetivo de dicha selección, área y espesor del recubrimiento, la configuración del sustrato, la disponibilidad del equipo de soldadura, trabajo y costo de los materiales y compatibilidad del recubrimiento sobre los sustratos metálicos.

Muchas de las aleaciones comerciales, tales como níquel - y algunas a base de cobre - además de algunos aceros inoxidable pueden ser usadas en la producción de recubrimientos resistentes a la corrosión.

ROLL CLADDING (LAMINADO CONJUNTO).- Este proceso produce una placa (lámina) de un material compuesto. Dos o más metales - típicamente o relativamente finos en la superficie y un sustrato grueso son laminados conjuntamente bajo cierta carga y calentamiento hasta que estos son íntegramente unidos a lo largo de toda la superficie de contacto. Dependiendo del recubrimiento metálico, este método puede ser usado para la resistencia al desgaste y abrasión, así como también para la corrosión. La fabricación del proceso consta de múltiples pasos. Para la unión de las superficies estas son preparadas y puestas en contacto. Dos o más piezas pueden ser producidas simultáneamente; colocando sobre las piezas y poniendo separadamente entre ellas los componentes.

El apilamiento es sellado con soldadura (la utilización del sellado es con el fin de prevenir, escurrimientos o movimientos de los componentes) alrededor de la periferia para formar un "paquete compuesto". El aire es evacuado del paquete, dicho paquete es calentado en un horno a la temperatura conveniente para el proceso. Este paquete es laminado en un molino de laminación para formar una lámina o placa, al alcanzar el estado sólido de unión. Finalmente, el sellado de la soldadura es cortado y las placas recubiertas son separadas. Estas placas o láminas son más tarde conformadas y soldadas por el fabricante.

EXPLOSION CLADDING (REVESTIMIENTO POR EXPLOSION).- En esta línea de procesos la energía de detonación del explosivo es controlada a cierta distancia pudiendo con esto unir dos o más metales. El recubrimiento metálico es acelerado rápidamente ocurriendo la unión metalúrgica cuando se genera el choque entre

el sustrato y el recubrimiento utilizado. Normalmente un intermediario metálico es requerido para la unión. Usualmente este proceso es hecho a temperatura ambiente. Durante la explosión, el sustrato permanece fijo. El recubrimiento es colocado paralelamente junto con el sustrato y a una apropiada distancia. El explosivo es uniformemente distribuido sobre la superficie del recubrimiento y es detonado en cada punto a lo largo de la línea. La detonación es dada en forma progresiva en el sitio donde se pretende la unión, causando con esto una deformación localizada al recubrimiento; acelerando esto en el otro extremo a una distancia conveniente. A pesar que pueden ser recubiertos cilindros por explosión, el proceso frecuentemente es más apropiado para producir placas planas. De esta manera, se producen partes como tapas de recipientes y el armazón. [28]

TABLA I. SELECCIÓN DE UN MÉTODO DE REVESTIMIENTO (CLADDING),
CONSIDERANDO LAS VENTAJAS Y LIMITACIONES.

PROCESO.

LAINADO (LOOSE LINING).

VENTAJAS. Es relativamente barato; de fácil producción si el sustrato y los metales de revestimiento están fácilmente disponibles; de fácil reparación, por otra parte se puede realizar aun si el sustrato y el recubrimiento no son metalúrgicamente compatibles.

LIMITACIONES. Al introducir vacío puede romperse la capa de lainado. Esto puede ser aliviado agregando periódicamente nuevas capas al sustrato o incrementando su espesor, pero ambas opciones incrementan el costo. Se daña con facilidad, mecánicamente. La transferencia de calor es reducida.

REVESTIMIENTO POR RESISTENCIA.

VENTAJAS. Se pueden unir metales que son metalúrgicamente compatibles. El revestimiento puede ser aplicado después de la fabricación de los componentes del equipo, así como, antes, durante o después del ensamble final. El revestimiento puede aplicarse a equipo usado. Es relativamente barato.

LIMITACIONES. El material de revestimiento (clad material) debe tener baja velocidad de corrosión para las condiciones del proceso, debido al espesor relativamente delgado de la capa de revestimiento. Para geometrías complejas puede ser bastante caro.

Un pulido en la superficie final no es posible. No es una alternativa de costo para materiales de construcción baratos.

TERMOROCIADO.

VENTAJAS. Son de rápida producción para de materiales de laminado comunes. Su campo de competencia es relativamente común. Son relativamente baratos. El substrato y el recubrimiento se podrán unir aun si no son metalúrgicamente compatibles.

LIMITACIONES. En las piezas complejas se dificulta o en ocasiones que el recubrimiento se una perfectamente a la superficie. La unión primaria es de carácter mecánico. Los recubrimientos son inherentemente porosos, pero esto puede disminuirse aumentando la densificación del recubrimiento, usando medios térmicos o mecánicos. Se puede sellar o rellenar el revestimiento pero este sellado puede originar una débil unión con respecto a la corrosión. La interacción de las partículas plásticas o fundidas, con el medio ambiente del pulverizado puede no ser aceptable con metales reactivos.

RECUBRIMIENTO POR SOLDADURA.

VENTAJAS. Las partes pequeñas y complejas pueden recubrirse. Su campo de acción es relativamente común. Son de rápida producción para materiales de laminado comunes.

LIMITACIONES. Usualmente se lleva a cabo después de terminar la fabricación del equipo. En algunos casos se puede restringir el acceso del equipo de soldadura a la pieza. Puede darse un proceso

de dilución de la soldadura por la porción del sustrato que funde durante el overlay recubrimiento. El proceso puede distorsionar al equipo. Si el sustrato y el revestimiento son metalúrgicamente incompatible las combinaciones para otros recubrimientos no serán posibles.

LAMINADO CONJUNTO.

VENTAJAS. En este proceso se produce una total unión en la superficie. Tamaños bastante grandes son posibles de obtener. Los espesores del recubrimiento pueden estar en el rango de 5-50% del espesor del material compuesto.

LIMITACIONES. Si el sustrato y el material del revestimiento son metalúrgicamente incompatible las combinaciones no podrán ser fabricadas. El proceso no es aplicable para partes conformadas. La unión se debe en parte a un enlace metalúrgico y en otra a un enlace mecánico.

FORMADO (UNIÓN) POR EXPLOSIÓN.

VENTAJAS. Son posibles las uniones de una alta calidad metalúrgica. Es posible la unión pese a la incompatibilidad metalúrgica en ciertos pares metálicos. Las propiedades mecánicas de ambos metales no son alteradas. La interfase entre el recubrimiento y el sustrato es normalmente más fuerte que el más

débil de los dos metales. Metales que tienen muy diferentes propiedades pueden ser unidos. Hay un rango bastante extenso para las relaciones de espesor que son posibles con el recubrimiento y el sustrato. Sustratos de 510mm de espesor se pueden utilizar.

LIMITACIONES. El recubrimiento metálico debe tener un cierto

espesor mínimo. En la periferia de la placa o lámina recubierta se encuentra una unión pobre y muchas veces no está unida. Este proceso es relativamente caro.

TABLA II GUÍA GENERAL PARA LA SELECCIÓN DE UN MÉTODO DE
REVESTIMIENTO (Cladding).

TABLA II GUÍA GENERAL PARA LA SELECCIÓN DE UN MÉTODO DE REVESTIMIENTO (Cladding).

	Loose lining	Resistance cladding	Thermal spraying	Weld overlaying	Roll cladding	Explosion cladding
COMPATIBILIDAD METALURGICA.						
-Compatibilidad				X	X	
-Incompatibilidad.	X	X	X			X
RANGO DE CORROSIÓN PERMISIBLE.						
-Alto-Require de un espesor grueso para lograr una barrera contra la corrosión.	X			X	X	X
-Bajo-No necesita.		X	X			
TIPO DE EQUIPO.						
-Básico.	X			X		
-Complejo.		X	X		X	X
-Requerimientos mecánicos rígidos.		X	X	X	X	X
-Requerimientos mecánicos básicos.	X					
COSTO.						
-Del grado bajo al alto (1 al 8).	1	4	5	3	2	6

	Loose lining	Resistance cladding	Thermal spraying	Weld overlaying	Roll cladding	Explosion cladding
COMPATIBILIDAD METALURGICA.						
-Compatibilidad				X	X	
-Incompatibilidad.	X	X	X			X
RANGO DE CORROSIÓN PERMISIBLE.						
-Alto-Require de un espesor grueso para lograr una barrera contra la corrosión.	X			X	X	X
-Bajo-No necesita.		X	X			
TIPO DE EQUIPO.						
-Básico.	X			X		
-Complejo.		X	X		X	X
-Requerimientos mecánicos rigidos.		X	X	X	X	X
-Requerimientos mecánicos básicos.	X					
COSTO.						
-Del grado bajo al alto (1 al 6).	1	4	5	3	2	6



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

" I CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES "

MODULO I

POLIMEROS Y MATERIALES COMPUESTOS

MATERIALES COMPUESTOS

M. EN C. AMANDO PADILLA

JUNIO 1992

MATERIALES COMPUESTOS

M.en C. Amando Padilla Ramírez
Instituto de Investigaciones en Materiales
U.N.A.M.

RESUMEN

Los materiales compuestos han sido considerados como materiales estratégicos, ya que el avance de la tecnología se ha debido en buena parte al desarrollo de materiales con propiedades específicas, que no pueden ser obtenidas con los materiales comunes como son altas relaciones rigidez/densidad, resistencia/densidad, así como el mejoramiento de la resistencia a la fatiga, la tenacidad a la fractura y la resistencia al choque térmico.

Los compuestos de avanzada de mayor penetración en el mercado, involucran a los llamados compuestos de ingeniería, cuyas matrices están formadas por plásticos de ingeniería, como el PEEK, polisulfonas, óxidos de polifenileno, sulfuro de polifenileno y poliésteres termoplásticos, y matrices termofijas como las epóxicas, poliéster, vinilester, poliimidas de condensación como las bismaleimidas y fenólicas. De ellos, los compuestos basados en resinas termoplásticas, son los de mayor desarrollo y crecimiento debido a su alta facilidad y rapidez de procesamiento, además de la facilidad de reparabilidad que ofrecen, con respecto a los termofijos.

Por su parte, las fibras de refuerzo de mayor aplicación en estos materiales de avanzada son: fibra de vidrio-S, filamento de boro recubierto de tungsteno, fibras de carbón/grafito, aramidicas y recientemente fibras de polietileno ultraorientado y polipropileno orientado. Las técnicas para producir fibras de estos polímeros, permiten que ellos, exhiban de un 85 a un 90% de su resistencia máxima teórica, la cual es superior a la del acero por unidad de peso.

Una de las áreas de interés en particular para los países productores de fibras naturales, como México, es el desarrollo de materiales estructurales a base de estas fibras (henequén, yute, ixtle, sisal, abaca, etc) resulta tan efectivo empleando matrices termofijas y termoplásticas.

Existe la tendencia al abandono del desarrollo de nuevos plásticos de ingeniería por el desarrollo de materiales compuestos, mezclas, redes interpenetradas, etc, ya que éstos tienen una alta relación costo/utilidad y además, los tiempos e inversiones requeridas para estos desarrollos son mucho menores comparados con los requeridos para desarrollar nuevos polímeros.

Finalmente, en los materiales compuestos de avanzada los fenómenos cruciales que definen las propiedades del mismo suceden a niveles microscópicos o moleculares en la interface matriz-refuerzo. De aquí que el desarrollo de los llamados agentes de acoplamiento para fibras o cargas en general sea de gran importancia.

INTRODUCCION

El presente escrito pretende ofrecer un panorama de las características más relevantes, así como las oportunidades de desarrollo y aplicaciones de materiales compuestos a base de matrices poliméricas, en los cuales el objetivo es el de obtener la máxima resistencia potencial de las macromoléculas, lo cual se puede lograr mediante dos caminos:

1.-Formación de materiales compuestos. Que consiste en el reforzamiento de los polímeros en bulto por una o más fases que incrementen sus propiedades mecánicas tales como fibras de vidrio, grafito o poliméricas. Estas últimas pueden incluir fibras de polietileno de alto módulo en una matriz de polietileno

2.-Compuestos moleculares homogéneos, el cual es un innovativo concepto en desarrollo para generar materiales compuestos a base de fibras con ultra gran orientación dispersos en matrices del mismo material que la fibra. Este desarrollo se enfoca a la utilización de polímeros aromáticos y olefinicos para producir materiales con propiedades mecánicas comparables a la de los cristales metálicos libres de defectos.

En el desarrollo de los materiales compuestos se pueden diferenciar fundamentalmente dos etapas, la primera iniciada hace varias décadas con los llamados FRP (plásticos reforzados con fibras de vidrio) y la segunda iniciada hace unos años con los llamados compuestos de avanzada a base de matrices poliméricas, cerámicas y metálicas caracterizadas por sus altas propiedades estructurales y el incremento del rango de temperaturas de servicio. De este grupo, los compuestos a base de matrices poliméricas, aunque son los de menor costo, tienen la menor probabilidad de comercializarse rápidamente, siendo de gran interés los compuestos con matrices cerámicas o metálicas. Sin embargo hay que señalar que las fibras poliméricas, como las aramidas son altamente apreciadas por las propiedades que les confieren a los compuestos.

El gran desarrollo de los materiales compuestos en general, se puede ver reflejado en el hecho de que dichos materiales por si mismos, han probado en los últimos 30 años su utilidad en diversos sectores del mercado, al grado tal, de que actualmente se consideran ya como "materiales tradicionales" debido a la madurez alcanzada.

Además, el desarrollo de nuevos termoplásticos de ingeniería tales como: polisulfonas, óxidos de polifenileno, sulfuro de polifenileno, poliacetales y poliésteres termoplásticos han contribuido al crecimiento de la industria de los materiales compuestos y esta tendencia, se presume que continuará a medida que se comercialicen nuevas formas de productos tales como compuestos moldeados en masa o en hojas con la inclusión de fibras largas y/o continuas.

Asimismo, los desarrollos tecnológicos en las áreas de curado de resinas, técnicas y ciclos de moldeo y de procesamiento y las innovaciones en las técnicas de control de calidad y los métodos de diseño y producción computarizados (CAD/CAM), han favorecido el uso de materiales compuestos, sustituyendo a la madera, metales y aleaciones al grado, que es difícil predecir las limitantes tecnológicas para su crecimiento y aplicaciones.

Las razones que han propiciado el rápido desarrollo de los materiales compuestos poliméricos en las últimas décadas han sido básicamente dos:

Primero, los bajos precios de sus propiedades, es decir, las altas relaciones utilidad costo o propiedad costo que exhiben en comparación con los materiales tradicionales.

Y segundo, la crisis energética en 1974 y la consecuente escalada de precios de los materiales tradicionales tales como el aluminio y el acero que aceleró el desarrollo de estos materiales, por su bajo consumo energético requerido en su elaboración, como ejemplo el toldo de un automóvil a base de materiales compuestos, es por un lado, ligeramente menos pesado que uno de aluminio y un 50% menos que uno de acero, y por otro lado, requiere un poco menos de energía para su fabricación que el de acero y aproximadamente un 20 % menos que el de aluminio. Aunado, a esto, los costos de moldeo y herramientas de moldeo son bajos y esto permite, una gran rapidez para los cambios en el diseño.

Como resultado, los composites son ahora más baratos que los materiales tradicionales y pueden llegar a ser el barómetro económico del país que los produce, en una era que no está muy lejana.

En conclusión, los tres factores: el costo, la confiabilidad y complejidad, que afectan la competencia de los compuestos avanzados con los materiales de energía tradicional han sido superados. El obstáculo del costo ha sido reducido por la producción en masa y por que el precio de las fibras ha caído o permanecido constante. La confiabilidad se ha logrado gracias a las técnicas de control de calidad y la complejidad se ha reducido por el empleo de sistemas de cómputo.

Por otro lado, los avances en la ciencia de los materiales e ingeniería tienen un fuerte y rápido impacto en la economía no solo por el material en sí, sino por las reducciones de costos de fabricación (mano de obra, energía, etc) así como por reducción de costos de mantenimiento u operación de artículos fabricados con ellos. Tal es el caso de los materiales empleados en la industria del automóvil, la aeronáutica, en las cuales la reducción del peso de los vehículos se traduce en un ahorro energético en su funcionamiento. Por ejemplo la utilización de compuestos de grafito-resinas epóxicas en los Boeing 757 y 767 reducen el peso en 387 Kg, lo cual reduce el consumo de combustible en un 2% ahorrándose 378,540 litros de combustible por avión/año. La sustitución de este tipo de compuestos grafito-epóxicos por aleaciones de aluminio en el fuselaje pueden reducir hasta en un 30% los costos de producción. En general, se estima que por cada 1% de reducción de peso en los vehículos se reduce en .5% el consumo de combustible.

ASPECTOS TECNOLOGICOS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Existen tres elementos básicos en un material compuesto: el reforzante o fibra, la matriz y la interfase fibra-matriz. Cada uno de estos elementos debe tener características apropiadas y funcionar individual y colectivamente para obtener un material de propiedades superiores.

Así, la fibra contribuye con su alto esfuerzo y módulo como elemento que provee la resistencia al rompimiento y flexión cuando se aplica una carga.

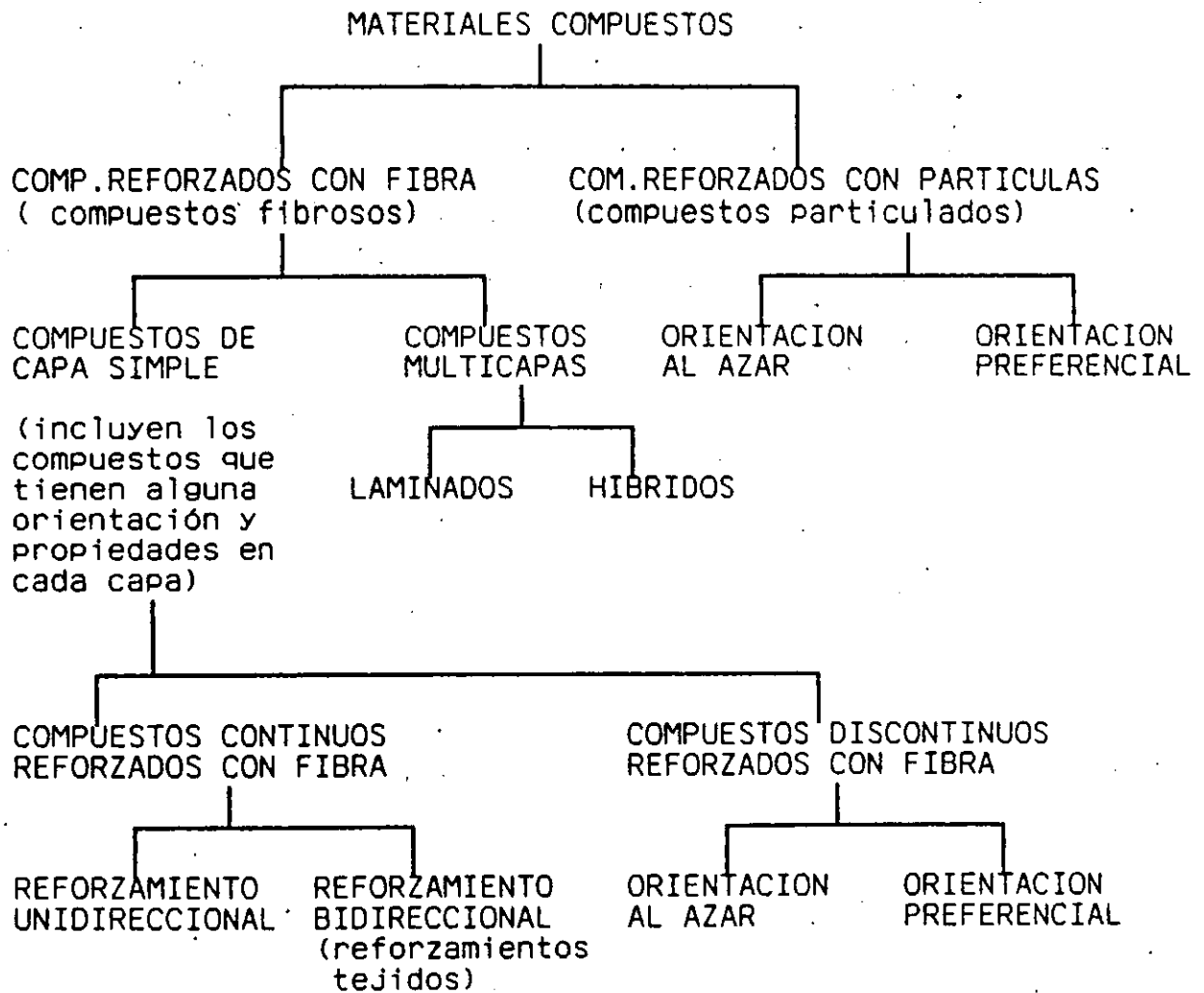
La matriz transmite y distribuye los esfuerzos hacia las fibras y las mantiene a su vez separadas y en la orientación deseada, además que les provee protección en contra de la abrasión y la exposición del medio ambiente, y determina, la temperatura a la que el compuesto puede funcionar. Otra característica deseable de la matriz es que debe ser resistente a la penetración de líquidos.

La interface fibra-matriz este es el factor crítico que determina la potencialidad del compuesto. En ella se localizan los esfuerzos que usualmente son altos y que pueden causar una falla prematura en el material. La interfase también deberá poseer características apropiadas tanto físicas como químicas para poder transferir la carga de la matriz al refuerzo. El uso de agentes acoplantes para este fin es bastante utilizado ya que produce enlaces interfaciales que resisten esfuerzos tales como la expansión térmica diferencial de la fibra y la matriz, así como la contracción de la resina durante el curado.

PROPIEDADES GENERALES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

En general las propiedades de los composites, tales como la rigidez, conductividad térmica, coeficiente de expansión, coeficiente de Poisson, etc, son un promedio del comportamiento de la fibra y la matriz, por lo tanto sus posibles aplicaciones dependen no solamente de las propiedades individuales de sus componentes y de las proporciones relativas en que se encuentran, sino también de factores geométricos tales como dispersión de las fibras en la matriz, dimensiones y geometría de las fibras, etc., del grado de aglomeración del componente menor así como del grado de adhesión entre la carga y la matriz.

CLASIFICACION DE LOS MATERIALES COMPUESTOS



En particular, el comportamiento mecánico del compuesto es gobernado no solo por las fibras sino también por la sinergia

entre las fibras y la matriz. Por ejemplo, la resistencia última a la tensión se ve afectada grandemente por el tipo de la matriz. Si esta es una matriz ductil, las deformaciones plásticas que esta sufre aumentan la resistencia y tenacidad del compuesto.

La predicción de las propiedades del material compuesto mediante modelos teóricos no es sencilla. En la literatura, se encuentran una gran cantidad de modelos matemáticos para la predicción de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos en terminos de las concentraciones, grados de adhesión, forma y tamaño del aglomerado. Todos estos modelos propuestos meramente funcionan para compuestos específicos.

PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE TERMOPLASTICOS DE INGENIERIA.

Compuesto	Esfuerzo a tensión 10E3 psi	Módulo a flexión 10E6 psi	Elongación a ruptura (%)	temperatura de distorsión. (264 psi),F
Poliarileter cetona.(PEEK)	13.2	.565	150	298
vidrio al 30%	20.3	1.16	3	572
Grafito al 30%	31.2	2.24	3	572
Polieterimida (ULTEM)	15.2	.480	60	392
vidrio al 30%	24.5	1.2	3	410
grafito al 30%	30.0	2.50	1.4	410

Se han desarrollado modelos para la predicción de propiedades de compuestos formados por fibras largas continuas con buenos resultados, no así en el caso de modelos desarrollados para compuestos con fibras cortas, caso en el cual se requiere de información del rango de orientación y longitud de la fibra ya que la resistencia del compuesto debe ser expresado en terminos de las variaciones estadísticas de la resistencia de la fibra. Estas predicciones deben a su vez tomar en cuenta factores tales como la eficiencia de la transferencia del esfuerzo de la matriz a la fibra, la rigidez de la matriz, etc.

Resulta de importancia el estudio mecanico de los materiales compuestos tradicionales a base de fibras de vidrio, en los cuales la resistencia mecanica exhibida por estos compuestos

depende esencialmente de la resistencia mecánica de la fibra de vidrio aunque también está directamente relacionado con los defectos estructurales. Estos estudios han permitido obtener una importante información acerca de cómo las propiedades de estas estructuras son influenciadas por la naturaleza de la interfase resina fibra de vidrio y por los huecos en la estructura y defectos similares y cómo los microdefectos pueden propagarse dentro de la falla. La información obtenida ha sido la base para el desarrollo de la nueva generación de materiales compuestos a base de fibras poliméricas de alta resistencia tal como las aramidas, carbón/grafito, boro, cerámicas, etc.

Los materiales compuestos por lo general obedecen a relaciones lineales, es decir la deformación es modificada de forma lineal con el esfuerzo. Actualmente, los nuevos materiales compuestos se diseñan para exhibir relaciones no lineales entre el esfuerzo y la deformación. Uno de ellos es un material compuesto formado por fibras onduladas en una matriz elastomérica que puede deformarse fácilmente bajo pequeños esfuerzos, pero que se transforma en un material altamente rígido cuando todas las fibras se han extendido totalmente.

Un compuesto híbrido es endurecido con el empleo de dos tipos de fibras, algunas de ellas frágiles y rígidas y las otras dúctiles y tenaces, lo cual, causa que las fibras rígidas incrementen los esfuerzos en deformaciones muy pequeñas pero cuando la deformación es suficientemente grande para provocar la ruptura de estas fibras, las fibras dúctiles entran en juego permitiendo altas deformaciones al material sin que este sufra una fractura frágil.

PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DE LOS COMPONENTES

En la actualidad, existe una gran cantidad de materiales poliméricos que son empleados como matrices en el desarrollo de los materiales compuestos de avanzada. Dentro de ellos, se encuentran resinas termofijas (como las epóxicas, poliéster, polímidas) y resinas termoplásticas que incluyen algunos polímeros de gran consumo como el polipropileno y los llamados plásticos de ingeniería y las mezclas de polímeros. Dentro de estos polímeros, se pueden citar ABS, nylons, poliésteres, policarbonatos, poliacrilonitrilo, polifenil éter, etc.

Matrices termofijas.

Las resinas epóxicas, son junto con las de poliéster las más antiguas, pero también las de mayor empleo en los materiales compuestos de avanzada por las siguientes razones:

-Existe una gran variedad de grados de resinas, agentes curantes, catalizadores y aditivos que permiten tener una diversidad de propiedades.

-Poseen una excelente adhesión, además de excelentes propiedades mecánicas y resistencia química a diversos agentes.

-El encogimiento durante el curado es relativamente pequeño comparado con otras resinas termofijas.

-El curado se realiza sin la generación de volátiles, que puedan generar microhuecos en el compuesto.

En base a sus propiedades, las resinas epóxicas y poliéster tiene una amplia gama de aplicaciones, incluyendo aquellas en las que se requiere una alta resistencia como partes automotrices, embarcaciones, artículos deportivos, productos para la construcción, componentes para la aviación, recipientes para altas presiones, artículos caseros, etc.

MATRICES TERMOFIJAS. PROPIEDADES

PROPIEDAD	RESINAS TERMOFIJAS		
	Epóxicas	Poliéster	Ester vinílicas
Resistencia a la tensión (ksi)	9 - 12	6 - 13	13.3
Módulo elástico (Msi)	.55	.3 - .64	1.58
Resistencia a la flexión (ksi)	-	8.5 - 23	28
Módulo de flexión (Msi)	-	.3 - .7	1.6
Temperatura de distorsión °C	200	60 - 120	160

Las resinas de vinil ester, cuya comercialización se inicio en los 60', son curadas por medio de catalizadores o irradiación, y ofrecen una mayor resistencia química, mayor temperatura de distorsión y un mejor balance de sus propiedades con respecto a las de las resinas de poliéster insaturadas. Estas resinas han sido ampliamente usadas en el moldeo de compuestos laminares (SMC) y de bulto (BMC), particularmente en componentes automotrices, artículos caseros, tuberías, ductos, revestimientos contra la corrosión, taques de almacenaje y productos para la construcción.

Las poli-imidas, son resinas aromáticas heterocíclicas cuyo curado genera resinas altamente resistentes a la temperatura. Estas resinas tienen temperaturas de trabajo del orden de 370°C, las cuales son muy superiores a las de las resinas señaladas anteriormente, cuya temperatura de trabajo oscila alrededor de los 200°C.

REFUERZOS Y CARGAS

Las cargas y refuerzos siempre han jugado un importante papel en la industria de los plásticos. El desarrollo de la industria de los plásticos no hubiera tenido posibilidad de pasar sin mejoría de las propiedades por el uso de cargas y reforzamientos, tales como: harina de madera, cerámicos y talcos que sirven para reducir los costos de la resina y mejorar en algunos casos la procesabilidad o disipar el calor de las reacciones exotérmicas de termoformado. Otras cargas empleadas usualmente son fly ash, esferas de vidrio, arenas, micas. Las últimas se utilizan para modificar las propiedades de aislamiento eléctricas y térmicas. Cargas particuladas como carbón, gráfita, hojuelas de aluminio, fibras de metal recubiertas o no, pueden ser usadas para reducir el encogimiento en el moldeo o minimizar las cargas electróstáticas.

FIBRAS

Una fibra puede ser definida como una partícula que es más grande que 100 micras y con una relación de longitud a diámetro o dimensión transversal mayor que 10. El esfuerzo a la tensión de una fibra es varias magnitudes más grande que el esfuerzo del mismo material en bulto.

Por lo general el contenido de fibra es de un 10 al 80 % del peso total del compuesto. En particular, la resistencia y rigidez del compuesto es función en buena parte del material reforzante o fibras, por lo que los materiales que han sido empleados como fibras están formados en su mayoría por compuestos a partir de carbón, aluminio, silicio, oxígeno en los cuales las uniones intramoleculares son sumamente fuertes y estables. Como ejemplo de estos compuestos están las cerámicas de óxido de aluminio, los carburos de silicio, óxidos de silicio, que además de ser altamente rígidos son resistentes al calor y al ataque químico y tiene una baja densidad.

Otro tipo de fibras o refuerzos que se emplean son los llamados "whiskers" que son finas estructuras semejantes a agujas formadas por sustancias tales como carburo de silicio y óxido de aluminio, las cuales contienen al igual que las fibras, pocas microfallas y por lo tanto su resistencia mecánica es mayor que la del material en bulto. La formación de los whisker es a partir

del crecimiento de cristales bajo condiciones controladas y que por su extremadamente pequeño diámetro no tienen las microfallas y defectos existentes que en los grandes cristales.

Otra alternativa de reforzamiento, se basa en la utilización de polímeros de ultraorientación molecular de alta temperatura desarrollados a partir de los 60's. Las técnicas para producir fibras de estos polímeros, permiten que ellos, exhiban de un 85 a un 90% de su resistencia máxima teórica. Si estos polímeros se obtuviesen en forma de bulto conteniendo estructuras moleculares comparables a las logradas en las fibras, pero orientadas al azar, el polímero en sí tendría propiedades estructurales superiores al acero.

FIBRAS DE POLIMEROS COMO MATERIALES ESTRUCTURALES.

	Esfuerzo a tensión*	Esfuerzo a tensión por unidad de peso*
Aluminio	(1.0)	(1.0)
Acero	5.0	1.7
Poli(p-fenilen tereftalamida)**	5.4	10.0
Polietileno ultraorientado	5.8	15.0

* relativo al aluminio

**Kevlar

PROPIEDADES DE FIBRAS Y MATERIALES CONVENCIONALES EN BULTO

Material	Módulo a tensión (E) (GN/m ²)	Esfuerzo a tensión (A) (GN/m ²)	Densidad (C) (g/cm ³)	Módulo especific. (E/C)	Esfuerzo especific (A/C)
Fibras:					
vidrio-E	72.4	3.5*	2.54	28.5	1.38
vidrio-S	85.5	4.6*	2.48	34.5	1.85
grafito (alto módulo)	390.0	2.1	1.90	205.0	1.1
grafito (alto esfuerzo a tensión)	240.0	2.5	1.90	126.0	1.3
boro	385.0	2.8	2.63	146.0	1.1
silicio	72.4	5.8	2.19	33.0	2.65
tungsteno	414.0	4.2	19.3	21.0	0.22
berilio	240.0	1.3	1.83	131	0.71
kevlar 49	130.0	2.8	1.5	87.0	1.87

Materiales convencionales:

acero	210.0	0.34-2.1	7.8	26.9	0.043-0.27
aluminio	70.0	0.14-0.62	2.7	25.9	0.052-0.23
vidrio	70.0	0.7-2.1	2.5	28.0	0.28-0.84
tungsteno	350.0	1.1-4.1	19.3	18.1	0.057-0.21
berilio	300.0	0.7	1.83	164.0	0.38

* valores de esfuerzo de la materia virgen.

Las fibras que dominan el campo de los materiales compuestos avanzados son en orden de desarrollo cronológico; fibra de vidrio-S, filamento de boro recubierto de tungsteno, carbón o grafito, poliamidas aromáticas (Kevlar). Estas fibras poseen las propiedades deseables de baja densidad (1.44-2.7 g/cm³) y extremados altos esfuerzos (3-4.5 GPa) y modulos (80-550 GPa). La fibra más común es la fibra de vidrio del tipo E, que es un vidrio de boro aluminio silicato que contiene pequeñas cantidades de metales alcalinos, de oxido de calcio y magnesio.

INTERFASES Y AGENTES DE ACOPLAMIENTO

En los materiales compuestos de avanzada los fenomenos cruciales que definen las propiedades del mismo suceden a niveles microscópicos o moleculares. Uno de ellos sucede en la interface matriz-refuerzo, en la cual se realiza la transferencia de esfuerzos mecánicos. La optimización de este transferencia se logra mediante la optimización de la adhesion entre las fases la cual depende de la naturaleza quimica de las fases y de sus propiedades de superficie. De aqui que el desarrollo de los llamados agentes de acoplamiento para fibras o cargas en general sea de gran importancia.

Los silanos son agentes acoplantes que fueron desarrollados para los plasticos reforzados con fibra de vidrio y por ende los más se utilizan ya que. Estos, tienen una funcion dual, ya que una parte de la molécula forma un enlace hacia el filamento del vidrio (en el caso de fibra de vidrio) mientras que la otra forma un puente covalente con la molécula de la matriz.

Los agentes acoplantes a base de organosilanos comercialmente empleados son: los viniltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano, metaacriloxipropiltrimetoxisilano, aminopropiltrietoxisilano, diaminosilano, triaminosilano, glicioxipropiltrimetoxisilano, mecarppropiltrimetoxilsilano, los cuales tienen una alta relación costo-efectividad para el mejoramiento de propiedades en los materiales compuestos. La mayoría de ellos tienen costos de venta que varían de 4 a 16 dólares por libra.

Mejores resultados se han logrado con recubrimientos del tipo de monoalquil y organotitanios. Estos agentes que pueden ser empleados también en mezclas de polímeros o en homopolímeros, forman monocapas en las superficies de las cargas lo cual se traducen en una reducción de la viscosidad de estas mezclas.

Otros agentes acoplantes que han sido utilizados en la elaboración de composites son a base de complejos de cromo para el recubrimiento de fibra de vidrio, zircoaluminatos para el recubrimiento de fibra de vidrio en matrices de resina poliéster y los azidosilanos que se utilizan para el recubrimiento de talcos, wallastoniras, esferas de vidrio y reforzamiento de matrices de polietileno, polipropileno, poliestireno y polibutilenterftalato.

CRITERIOS DE SELECCION DE MATRICES Y FIBRAS.

SELECCION DE MATRICES.

El factor determinante en la selección de una matriz es el rango de temperaturas en la cual se va a emplear el composite. Cuando los compuestos son expuestos a temperaturas no mayores de 100 a 200°C la matriz es usualmente un polímero. Las matrices polimericas son usualmente termofijos debido a su mayor resistencia al calor que los termoplásticos. Sin embargo el desarrollo de resinas termoplásticas como las poliamidas que resisten temperaturas por arriba de 300°C han empezado a desplazar a termofijos. Otros de estos nuevos termoplásticos, es el llamado PEEK (polieter-etercetona) que funde a 334°C y que tiene las ventajas sobre las matrices termofijas de proporcionarle al compuesto una mayor tenacidad. Para temperaturas superiores, las matrices empleadas son de tipo metálicas o ceramicas, las cuales comparadas con las de los materiales poliméricos tienen en contra su alto peso específico (aluminio o magnesio) y la complejidad del procesamiento para la integración de las fibras.

Otro factor para la selección de la matriz es el método por el cual se forma el compuesto, ya sea por laminación, inyección, moldeo a presión o manual, etc.

SELECCION DE FIBRAS

La selección de fibras para reforzamiento, se realiza en base a los requerimientos de rigidez y tenacidad del compuesto, así por ejemplo cuando la rigidez no es determinante se pueden emplear fibras de vidrio por su bajo costo, si la necesidad es tener alta resistencia al impacto se pueden emplear fibras de poliaramida, pero si se quiere alta rigidez las fibras de boro son las adecuadas.

Las fibras también son seleccionadas en base a su compatibilidad química con la matriz ya que un prerequisite básico es el tener una interfase continua entre la matriz y la fibra que favorezca la transferencia de esfuerzos de una fase a otra. Para lograr la formación de esta interfase continua es necesario que la matriz moje a la fibra completamente, esto implica que la matriz en el proceso de formación del composite debe estar en estado líquido.

En el caso de que la fibra no sea mojada por la matriz la adhesión es incompleta provocando que el material formado exhiba propiedades muy pobres e inclusive menores a las de los componentes. Para evitar estos casos e incluso mejorar la adhesión en diversos sistemas fibras-matriz, se han desarrollado agentes acoplantes que funcionan como adhesivos entre ambas fases. Este ha sido un importante campo de desarrollo tecnológico y científico complementario al desarrollo de materiales compuestos.

TENDENCIAS DE DESARROLLO Y APLICACIONES

A pesar de los problemas asociados con los materiales compuestos de avanzada, muchos han sido los usos que se han encontrado para aprovechar el gran comportamiento de estos materiales. El problema actual radica en tratar de conjuntar dos perfiles o conceptos: el diseño estructural y las propiedades de los materiales, así en cada campo de aplicación los problemas a resolver son distintos. Muchos de ellos consisten en modificar estructuras o diseños empleados históricamente; otros en mejorar determinadas propiedades de los elementos estructurales mediante la selección adecuada de los materiales, etc.

La tendencia actual en la investigación para el desarrollo de los materiales compuestos radica en el estudio de los fenómenos a nivel molecular ya que los factores cruciales en la elaboración de materiales avanzados ocurre a niveles moleculares y de microescala tales como la orientación molecular, interacción de interfases, etc.

Un problema relacionado con los materiales compuestos es la óptima orientación de las fibras, ya que esto proporciona los vectores de esfuerzos y niveles a los cuales pueden funcionar. Estas consideraciones de diseño pueden ser útiles en los componentes de aviones tales como parte del fuselaje o alas.

Otro de los importantes campos en la investigación es el concerniente a la interacción de los polímeros con el medio ambiente. Por ejemplo, el contacto de un polímero cristalino con un solvente o agente de hinchamiento puede provocar características indeseables en el polímero tal como la formación de esfuerzos, formación de micro-cracks y fallas prematuras.

Tales fenómenos están pobremente entendidos, ya que los polímeros cristalinos pueden exhibir conducta viscoelástica compleja en la presencia de un líquido o durante una transición (vitrea) de segundo orden. El estudio de la difusión en los polímeros cristalinos es una área de investigación todavía virgen. Por ejemplo, un mejor entendimiento de las interacciones polímero-solvente podría tener importancia en el desarrollo de resistores positivos en la manufactura de microcircuitos.

Los actuales sistemas de fabricación de materiales avanzados están basados en el ensamble de capas para crear estructuras cuyas propiedades y comportamiento son determinados por la forma, orientación y complejidad de la estructura del compuesto. Las propiedades de estos ensambles están determinados no solamente por el promedio de las propiedades de los componentes sino también por la sinergia entre las fases interconectadas. Por esta razón, el estudio de la fabricación de del ensamble de materiales, así como el estudio de los mecanismos para reparación de defectos en estructuras ensambladas debe ser considerado en los desarrollos fundamentales.

Las investigaciones tecnológicas actuales, se enfocan a definir métodos de alta producción y bajo costo. Entre las técnicas en estudio están el enrollamiento a alta velocidad para formar geometrías complejas empleando fibra continua impregnadas de resina, y la extrusión de fibras o tejido continuo y resina a través de dados formadores.

El problema fundamental en estas tecnologías son el determinar el perfil de transferencia de calor y el gradiente de temperaturas durante el proceso de moldeo y curado, ya que estas variables afectan las propiedades mecánicas del compuestos por la formación de esfuerzos residuales.

Por otro lado, también debe conocerse durante el moldeo el flujo a fin de poder predecir de manera cuantitativa los efectos de las interacciones entre el flujo y las fibras en las las propiedades finales del compuesto en todas direcciones..

CD.UNIVERSITARIA A 2 JUNIO DE 1992.



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

*CURSOS ABIERTOS
1ER CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES
MODULO I*

MATERIALES COMPUESTOS OBTENIDOS POR EXPLOSION

*EXPOSITOR: ING. UBALDO EDUARDO
MARQUEZ AMADOR*

*JUNIO
1992*

**LOS EXPLOSIVOS Y SU USO EN EL PROCESAMIENTO DE LOS
MATERIALES COMPUESTOS**

**David Jaramillo Vigueras
Profesor del Departamento de Metalurgia-ESIQIE-IPN**

1. INTRODUCCION

Los explosivos químicos son compuestos energéticos generalmente asociadas con la guerra y la destrucción. Sin embargo, por más de tres siglos estos materiales han sido usados con propósitos pacíficos en el campo de la minería, en la excavación de túneles y la explotación de cantera. De tal forma, una gran cantidad de explosivos ha sido empleada en objetivos pacíficos.

Así por ejemplo, en 1976, el consumo total de explosivos en los Estados Unidos fue de 1,500 millones de kilogramos; aproximadamente 7 kilogramos por persona, para usos civiles. En 1971, el volumen mundial total de roca y mineral fragmentados por explosivos fue de aproximadamente 3800 millones de metros cúbicos, cerca de un metro cúbico por persona (1).

En tiempos más recientes, los explosivos hicieron su aparición en el procesamiento de metales. Para 1878 fueron empleados por Daniel Adamson (2), para medir, en forma indirecta, la resistencia de placas para caldera. Los explosivos eran empleados en este caso, sobre las placas, para formar platos. La deformación alcanzada en los platos formados, constituía una medida de la resistencia de la placa. Posiblemente el primer uso de los explosivos en el conformado de los metales se deba a W.C. Johnson (3), quien en 1897 patentó un método para unir y estampar cuadros de bicicletas. Sin embargo, el primer desarrollo comercial de los explosivos en el procesamiento de metales puede ser el de la producción de remaches por E.I. du Pont de Nemours & Co en 1941 (4).

El desarrollo de los procesos de conformado de placas sobre dados en medio líquido, fue empleado comercialmente en 1950 (5). En la década de los 60's el conformado por explosivos fue desarrollado para producciones de bajo volumen y gran capacidad o fuerza de prensado. Durante estas operaciones de formado, se descubrió la posibilidad de realizar la soldadura por impacto entre materiales disímiles, al producir la unión accidental de un domo de aluminio formado dentro de un dado de acero (6). El reconocimiento tan importante de este descubrimiento, permitió durante los años 70's y 80's una gran actividad en la investigación del proceso de soldadura por explosivos y soldadura por impacto. Recopilaciones bibliográficas de los trabajos realizados por esta técnica pueden ser encontrados en las referencias (7 a 9).

Otras aplicaciones industriales desarrolladas paralelamente al formado por explosivos, han sido el corte y endurecimiento de metales (10). Por otro lado, la elaboración y perfeccionamiento de nuevos explosivos, aunados al entendimiento y control de los parámetros involucrados en el proceso de detonación, han permitido el desarrollo de técnicas que permiten el uso de estos materiales para reproducir piezas de arte (Figura 1), y la unión de componentes tan delgados como un listón de metal amorfo de 40 micras de espesor sobre acero como metal base (figura 2).

Asimismo una gran actividad en el campo de la compactación de polvos metálicos y cerámicos por medio de explosivos se ha venido desarrollando desde mediados de la década de los 60's hasta la actualidad (10-12).

Por otro lado, la filosofía de diseñar materiales para un propósito específico, ha dado origen al resurgimiento de los materiales compuestos. Un material compuesto moderno puede ser definido como la síntesis artificial de por lo menos dos componentes químicamente diferentes separados por una interfase, con la finalidad de obtener propiedades que no podrían ser obtenidas por uno solo de sus componentes. Los materiales compuestos, pueden ser clasificados como: compositos particulares, compositos fibrosos y compositos laminares o multilaminados (13). En todos los casos, la fase dominante es llamada "matriz", mientras que la fase menor será llamada "refuerzo".

Los métodos empleados comúnmente en la fabricación de los materiales compuestos incluyen la infiltración en metal líquido, la metalurgia de polvos convencional, la laminación y el prensado en caliente. Entre los métodos menormente empleados para este propósito, se encuentran la solidificación direccional de eutécticos, el rocío metálico, el electro-depósito y la depositación desde la fase gaseosa. La mayoría de estos procesos ha sido usada para la producción de compuestos, sin embargo, en el procesamiento de materiales que involucran reacciones desfavorables a altas temperaturas, por ejemplo; oxidación, interdifusión y formación de intermetálicos frágiles; o la formación de una interfase débil, propician el deterioro de las propiedades, finales del compuesto.

Como una alternativa de producción de materiales compuestos donde la temperatura puede ser un inconveniente, ha surgido la compactación y soldadura dinámicas. Métodos que han demostrado efectuarse por debajo de las temperaturas de recristalización de materiales amorfos (8).

De esta manera la utilización de mezclas de polvos, y el empleo de bi-metales, o multilaminados procesados por explosivos, crean la oportunidad de incursionar dentro del campo de los materiales compuestos.

El objetivo de este trabajo es el de dar una breve introducción a los explosivos, su comportamiento y propiedades, así como presentar una fuente general de como estos pueden ser empleados en el procesamiento de materiales compuestos.

2. CARACTERISTICAS GENERALES Y CLASIFICACION DE LOS EXPLOSIVOS.

Los explosivos, los propelentes y los pirotécnicos son compuestos químicos, o mezclas de compuestos químicos, que conforman el grupo de los materiales energéticos. Los explosivos y propelentes, cuando se inician adecuadamente, producen grandes volúmenes de gas caliente en un muy corto tiempo. La diferencia básica entre estos dos tipos de materiales es la velocidad de reacción. En los explosivos, una reacción rápida da lugar a una muy alta presión de choque en los alrededores. Este choque es capaz de destruir objetos. En los propelentes, una reacción más lenta produce presiones menores sobre un período de tiempo mayor. Esta presión baja y sostenida, es comúnmente utilizada para impulsar o propeler objetos. Por otro lado, los pirotécnicos desarrollan una gran cantidad de calor pero mucho menos gas que los propelentes o explosivos.

2.1. CARACTERISTICAS DEL PROCESO DE DETONACION

La deflagración y la detonación de materiales energéticos son reacciones exotérmicas de óxido-reducción. Estas reacciones son auto-sostenidas después de que cierta energía inicial de activación ha sido aplicada. Sobre las bases de masa, la cantidad de energía liberada por propelentes y explosivos es similar. Sin embargo, esta energía es considerablemente menor que la producida por combustibles comunes, tales como el carbono quemado en aire.

Los propelentes sufren deflagración, que es una combustión muy rápida, resultado de tener un combustible y un oxidante en íntimo contacto. La deflagración de los propelentes se lleva a cabo de la misma manera que un quemado normal. La combustión se inicia en la superficie y procede al interior de la partícula. De tal manera, los factores que gobiernan la deflagración son la velocidad de transferencia de calor dentro de la partícula del propelente y la velocidad de descomposición del mismo. La velocidad de transferencia de calor depende de la presión de los productos de la combustión. La velocidad de quemado se define como la velocidad a la cual la superficie de quemado consume un grano propelente en la dirección normal a la superficie.

Por otro lado, los explosivos sufren detonación. La detonación es un proceso completamente diferente a la deflagración. Durante la detonación, un frente casi discontinuo o un cambio abrupto de presión conocido como onda de choque, se desplaza a velocidades supersónicas a través del explosivo causando su descomposición. La velocidad de reacción en este caso es determinada por la velocidad de la onda de choque, y no por la velocidad de transferencia de calor. La velocidad de onda de choque

es también llamada velocidad de detonación.

Las velocidades de detonación varían entre 1800 y 10000 metros por segundo dependiendo de la composición química y naturaleza física de los explosivos. En general, las velocidades de detonación de los explosivos es un parámetro bien definido. Las altas velocidades de detonación implican tiempos de reacción muy cortos. De tal manera, en la zona de reacción no existe o existe poca expansión de los productos gaseosos de alta temperatura, como consecuencia, los gases ocupan casi el mismo volumen del explosivo inmediatamente antes de detonar. Esta es la razón principal para generar una alta presión en el frente de detonación. Generalmente las presiones generadas en el frente de detonación son del orden de los 10-40 GPa (1000-4000 kg/mm²).

Las ondas de choque se forman por un pulso de presión de suficiente amplitud, ya que a presiones superiores al del rango de presiones para transmisión del sonido en un medio (modificación considerable de la densidad), la velocidad de propagación de la onda se incrementa con la presión. De esta manera, la región de alta presión en el pulso de presión de la figura 3a, se moverá más rápidamente, que la región de baja presión, hasta alcanzarla (figura 3b). La onda de choque continuará hasta desarrollar el aumento abrupto de presión mostrado en la figura 3c. Sin energía adicional, la onda de choque, debido a disipación de energía, se reducirá gradualmente hasta formar una onda sonora.

Idealmente, en estado estacionario, la onda de detonación puede considerarse como una discontinuidad viajando a través del explosivo con velocidad, D, como se muestra en la figura 4. Cinco variables relacionan los estado entre las regiones delantera y trasera con respecto a la onda de detonación (figura 4). La velocidad de la partícula es la velocidad impartida al material como resultado de la aceleración de la onda de choque, de tal manera, la velocidad de la partícula será en la misma dirección de la velocidad de detonación. La presión, la densidad, la energía interna, y la temperatura se incrementarán como resultado del paso de la onda de choque.

Para derivar relaciones entre las variables del el material sin y con choque, puede suponerse que el frente de choque es estacionario y el material se mueve a la velocidad de choque a través del frente de choque (figura 4). Las leyes de conservación de masa, momento y energía permiten establecer las siguientes relaciones para la detonación.

$$V_D/V_0 = (V_D - U_1)/V_1 \quad (1)$$

$$V_D^2 / V_0 + P_0 = (V_0 - V_1)^2 / V_1 + P_1 \quad (2)$$

$$E_0 + 1/2 D^2 + P_0 V_0 = E_1 + 1/2 (D - U_1)^2 + P_1 V_1 \quad (3)$$

por combinación de estas ecuaciones se pueden obtener

$$P_1 - P_0 (V_D^2/V_0^2) (V_0 - V_1) = DU_1/V_0 \quad (4)$$

$$V_D = V_0 \left[(P_1 - P_0)/(V_0 - V_1) \right] \quad (5)$$

$$U_1 = (V_0 - V_1) \left[(P_1 - P_0)/(V_0 - V_1) \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$E_1 - E_0 = 1/2 (P_1 + P_0) (V_0 - V_1) \quad (7)$$

Las ecuaciones 1, 2 y 3 son llamadas ecuaciones de discontinuidad. Además de estas ecuaciones teóricas, es necesario definir otra ecuación que relacione dos variables de estado para un material específico. Una ecuación de estado, que describe completamente el material, es determinada experimentalmente y recibe el nombre de Hugoniot. Esta relación puede ser obtenida midiendo presiones de choque y velocidades en varios estados de choque, o velocidad de choque y velocidad de partícula o cualquier par de variables de estado medidas simultáneamente. El Hugoniot que describe la relación entre la velocidad de choque y la velocidad de partícula u , ha sido encontrado como:

$$V = C_0 + Su \quad (8)$$

donde C_0 es la velocidad del sonido en el medio y s es una constante relacionado al calor específico y expansión térmica del material. Tablas de los valores de C_0 y S para varios explosivos en el estado sin reaccionar se encuentran disponibles en varias fuentes (14, 15).

Combinando las ecuaciones de discontinuidad con la ecuación 8 y resolviendo, se pueden obtener mas formas de Hugoniot, por ejemplo:

$$P = P_0 (C_0 u + Su^2) \quad (9)$$

Una forma de Hugoniot muy útil es representado en el plano Presión-volumen específico (P - V_s). El volumen específico está definido como el recíproco de la densidad. Los gráficos en el plano P - V_s , como se muestra en la figura 5, son muy útiles en describir la termodinámica del choque, ya que las áreas en este plano representan trabajo o energía por unidad de masa.

Una onda de detonación es auto-sostenida porque la energía química de la reacción detras del frente de detonación balancea las pérdidas por atenuación. La figura 6 muestra la presión de distribución de una onda de detonación. Chapman y Jouquet (CJ) desarrollaron la teoría de propagación de ondas de choque en

explosivos (16, 17). Las condiciones CJ para cada explosivo son únicas a una densidad única o específica. A partir de los Hugoniot de los explosivos sin reaccionar y las condiciones CJ, es posible utilizar un gran número de programas de cómputo para predecir las condiciones de detonación características de un compuesto a partir de propiedades químicas y físicas básicas (15).

Una conclusión importante que resulta de la teoría y los experimentos es que la velocidad de detonación se incrementa con la densidad del explosivo. Para densidades entre 1 y 1.6 kilogramos por decímetro cúbico se tiene:

$$V_D = A \rho_0 \quad (10)$$

La presión de detonación puede ser dada en función de la velocidad de detonación como:

$$P = V_D^2 \rho_0 (\rho - \rho_0) / \rho \quad (11)$$

y la velocidad de partícula está dada por

$$U = V_D (\rho - \rho_0) / \rho \quad (12)$$

2.2. Tipos de Explosivos

Los explosivos son sustancias químicas que pueden reaccionar rápidamente desarrollando una gran cantidad de calor y productos gaseosos. Los explosivos pueden ser considerados de dos tipos: deflagrantes tales como la pólvora o detonantes o explosivos fuertes como la dinamita o el trinitrotolueno (TNT). Los explosivos detonantes o fuertes pueden ser divididos a su vez en explosivos primarios, usados principalmente en detonadores, y explosivos secundarios.

Debido a que los explosivos deflagrantes no producen las altas presiones necesarias, su uso en el trabajado de metales está restringido. De esta manera, los explosivos comúnmente utilizados en el procesamiento de materiales son los explosivos secundarios.

La tabla I presenta las propiedades básicas de algunos explosivos secundarios. La tabla II proporciona una selección de mezclas explosivas compuestas.

Históricamente, los explosivos han sido desarrollados principalmente para demolición, minería y propósitos militares, donde, el poder de destrucción es importante. Sin embargo, para satisfacer las necesidades en el procesamiento de materiales es conveniente desarrollar explosivos con características adecuadas. Así por ejemplo, para producir la soldadura por impacto, es deseable o necesario usar un explosivo con una velocidad menor que la velocidad del sonido en los metales a ser soldados, esto implica

velocidades de detonación inferiores a los 2000 metros por segundo para algunos metales. De igual manera el uso de explosivos con altas velocidades de detonación, provocaron altos picos de presión en el interior de las muestras en proceso, provocando la separación o fragmentación de las mismas. A este respecto, Crossland y sus colaboradores (7), han desarrollado un gran número de experimentos, que permiten la adecuación de los explosivos al trabajado de metales. Los resultados de sus experimentos han permitido el uso de velocidades de detonación hasta de 1200 metros por segundo en condiciones estables. La figura 7, muestra los resultados obtenidos por estos investigadores para un explosivo a base de Nitrato de Amonio y Diesel, y para trimonita.

3. PROCESAMIENTO DE MATERIALES COMPUESTOS POR EXPLOSIVOS.

Las técnicas empleadas en el procesamiento de materiales compuestos por medio de explosivos incluyen la soldadura de multilaminados y bimetales, y la compactación dinámica de mezclas de polvos.

3.1 PROCESAMIENTO DE BIMETALES Y MULTILAMINADOS.

La soldadura por explosivos podría definirse como el proceso de unión en el estado sólido en que un explosivo es usado para acelerar los componentes hasta causar un impacto oblicuo a altas velocidades. Los componentes y su posición relativa en el proceso de soldadura se muestran en la Figura 8. Los parámetros involucrados pueden deducirse de la figura 8 y son de dos tipos: VARIABLES INDEPENDIENTES (distancia de separación, d , velocidad de detonación, D , y velocidad de impacto de la placa voladora, V_p); y VARIABLES DEPENDIENTES (ángulo de colisión, β , velocidad de soldadura, V_w , y velocidad de la placa voladora relativa al punto de impacto, V_f).

En la soldadura por explosivos las superficies son autolimpiadas por un chorro metálico formado durante la colisión oblicua de los componentes a ser unidos. Esta condición, aunada a la alta presión generada detrás del punto de contacto, crean las condiciones necesarias para unir los componentes.

La soldadura por explosivos se ha convertido en una técnica excelente para la producción de uniones entre materiales disímiles, con configuraciones geométricas simples, por ejemplo; en el revestimiento de placas y tubos, empleados para la fabricación de conectores eléctricos, termopares juntas de transición, utensilios de cocina, monedas y recipientes o tuberías en sistemas criogénicos o de ataque químico; todos ellos bajo el principio de optimización de propiedades por materiales compuestos multilaminados, Figura 9.

En lo que respecta a materiales compuestos reforzados por fibras, se han reportado trabajos sobre compuestos de matriz metálica de cobre reforzada con alambre de tungsteno; aleaciones de aluminio y aluminio reforzados con acero inoxidable, berilio,

tungsteno y alambre de piano; y filamentos de molibdeno en matriz de columbio (18). En la mayoría de estos casos la resistencia tensil del compuesto formado ha sido superior al determinado de acuerdo a la regla de las mezclas. Las muestras fracturadas presentan una buena unión entre las fibras de refuerzo y la matriz, Los valores del módulo de Young determinados han sido en algunas ocasiones superiores a los predcidos de la regla de las mezclas. La figura 10, muestra un material compuesto de Aluminio/acero 1060 AISI (80/20). La resistencia a la tensión de este material fue de 480 MPa, cinco veces mayor que la resistencia del Aluminio y Superior a lo preestablecido por la regla de las mezclas.

3.2. COMPACTACION DINAMICA

En lo que respecta a compactación dinámica de materiales compuestos reforzados con partículas, obtenidos a partir de mezclas de polvos y mezclas de fibras y polvo, se ha reportado la consolidación de fibras de molibdeno y boro en berilio, y fibras de tungsteno en matriz de acero inoxidable (19). Polvos de hierro reforzados con filamento de tungsteno unidireccionales, en un arreglo rectangular especial, han sido compactados dinámicamente por medio de una placa voladora impulsada por explosivos (20). Por esta técnica se obtuvieron compuestos con densidades del 90-95% de la densidad teórica un máximo de 10% de fracción volumétrica de filamentos. En este último caso los valores de esfuerzo de fluencia no fueron afectados significativamente por el incremento en la fracción volumétrica de filamento. Los autores especifican que el daño causado a lo largo del filamento no puede ser evitado durante el proceso de fabricación.

La obtención de materiales compuestos metálicos refractarios en forma satisfactoria, ha sido reportada por Bhalla (18). Dicho investigador obtuvo, a partir de mezclas presinterizadas de tungsteno/cobre, materiales compuestos con valores hasta del 99% de la densidad teórica para la composición 70/30.

El trabajo de compactación dinámica ha sido extendido para consolidar sistemas más complicados. Inal y Bengisu han reportado la compactación dinámica de Alúmina reforzada con Ytria (11). La fabricación de compuestos de Carburo de Silicio en matriz de aluminio (composiciones 20/80, 30/70, 50/50) ha sido realizada satisfactoriamente, por nuestro grupo empleando el arreglo de la figura 11. Actualmente se está realizando la caracterización de estos materiales. Los valores de densidad obtenida se muestran en la Figura 12. La microestructura de los mismos se presenta en la figura 13. La compactación dinámica a altas temperaturas ha sido usada satisfactoriamente en sistemas de difícil procesamiento, ejemplo AlTi/20% ZrO₂. Los trabajos en compactación dinámica de materiales compuestos con matriz metálica y cerámica, ofrecen todavía una amplia gama de posibilidades de estudio.

REFERENCIAS

1. P.A. Persson, Lecturas de la escuela de verano en explosivos, CETR-New Mexico Tech, (1985).
2. D. Adamson, J. Iron and Steel Inst., (1878) p. 383
3. W. C. Johnson, British Patent No. 21840, (1897).
4. Du Pont, American Machinist/Metalworking Manufacturing, V.7 (1941) p.729
5. F.W. Wilson, Editor, High-Velocity Forming of Metals, Prentice Hall, (1964) p.3.
6. V. Phillipchuck y F. Le Roy Bois, Explosive welding, U.S. Patent 3 024 526, (1962)
7. B. Crossland, Explosive Welding of Metals and its Application, Clarendon Press, (1982)
8. D. Jaramillo V., Explosive Welding of an Amorphous ribbon to mild Steel Substrates, Tesis Doctoral, New Mexico Tech, (1986)
9. L.E. Murr, Editor, Shock waves for industrial applications, Noyes Publications, (1988).
10. M.A. Meyers y L.E. Murr, Editores, Shock Waves and High-Strain-Rate Phenomena in Metals, Plenum Press (1981)
11. O.T. Inal y M. Bengisu
12. A. Ferreira, M.A. Meyers, N.N. Thadhani, K.S.N. Chang y J.R. Kough, K. Met. Trans A, V.22A (1991) p.685.
13. K. Chawla, Composite Materials, MRE-USA (1987)
14. Military Explosives, Department of the Army technical Manual, TM-9-1300-214, Washington D.C., U.S.A. (1984).
15. C.L. Mader. Numerical Modeling of Detonations, University of California Press, USA, (1979).
16. D.L. Chapman, Philos. Mag. V.47 (1899) p.90.
17. E. Jouguet, J. de Mathematiques. Pures et Appliquees V.1 (1905) p. 347.
18. A.K. Bhalla, Fabrication of composite materials by explosive compaction techniques, Tesis Doctoral, Queen's University Belfast, (1975).

19. S.W. Poremka y R.J. Carlson, Reporte del B.M.I., 1965
20. H. Mc Clelland, H. Thomas, y H.E. Otto, Proc. 4th Intl, Conf. for HEF. (1973)

TABLA I. PROPIEDADES BASICAS DE ALGUNOS EXPLOSIVOS SECUNDARIOS

MATERIAL	SIMBOLO	FORMULA	DENSIDAD (g/cm ³)	VEL. DET. (km/s)	PRESION DET. (g Pa)
NITRATO DE AMONIO.	AN	H ₄ N ₂ O ₃	0.90	—	—
NITROGLICE-RINA.	NG	C ₃ H ₅ N ₃ O ₉	1.60	7.6	23
TRINITROTU-LUENO.	TNT	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	1.65	6.9	19
PENTA ERI-TRITOL-TE-TRA-NITRATO	PETN	C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂	1.70	8.0	30
NITROGUANI-DINA.	NQ	CH ₄ N ₄ O ₂	1.75	8.4	26

TABLA II. COMPOSICION DE ALGUNAS MEZCLAS EXPLOSIVAS TIPICAS

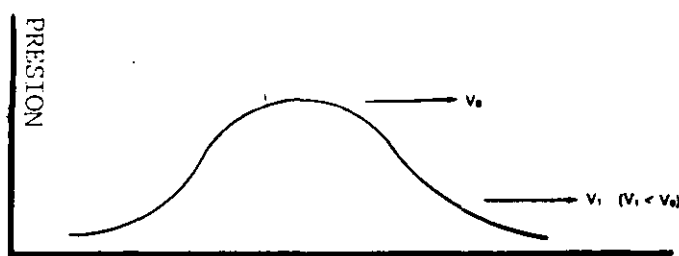
EXPLOSIVO	COMPONENTES
ANFO	94 AN/ 6 DIESEL; 88 AN/ 12 DIESEL
DINAMITA	9 NG/ 67 AN/ 5 NaNO ₃ / 10 NaCl/ 9C
POLVO-NG	10 NG/ 80 AN/ 10 C
AMONAL	10 TNT/ 85 AN/ 5 Al
PENTOLITA	90 TNT/ 10 PETN; 50 TNT/ 50 PETN
TRIMONITA 1	10 TNT/ 80 AN/ 10 Al
TRIMONITA 3	20 TNT/ 80 AN
AMMATOL	50 TNT/ 50 AN



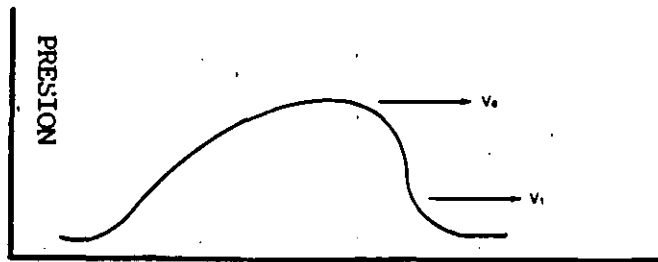
FIGURA 1. PIEZA DE ARTE OBTENIDA POR EXPLOSIVOS SOBRE UNA PLACA DE ACERO DE BAJO CARBONO Y 1.6mm DE ESPESOR (80. X 110cm)



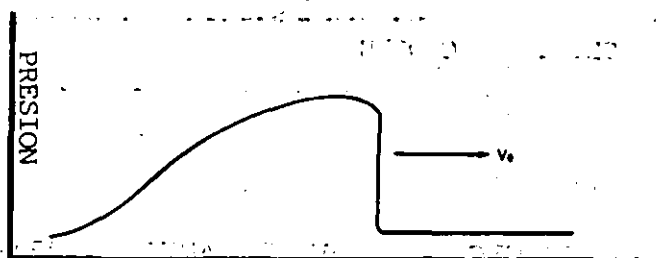
FIGURA 2. LISTON AMORFO DE 40 cm DE ESPESOR SOLDADO POR EXPLOSIVOS A ACERO 1010-AISI.



a. PULSO DE PRESION



b. LA DIFERENCIA DE VELOCIDADES CAUSA UN BORDE AGUDO



c. ONDA DE CHOQUE

FIGURA 3. FORMACION DE UNA ONDA DE CHOQUE.

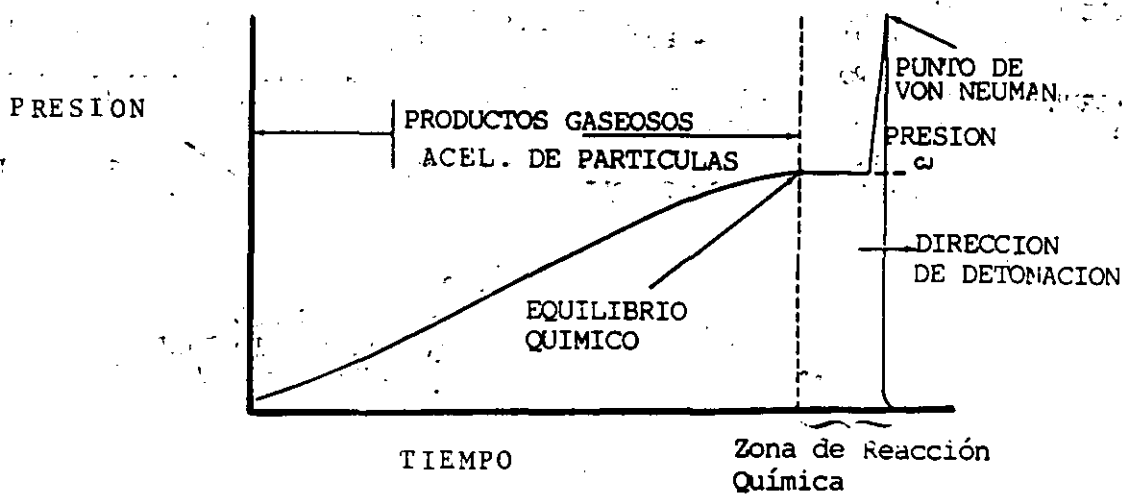


FIGURA 4. ONDA DE DETONACION IDEALIZADA.

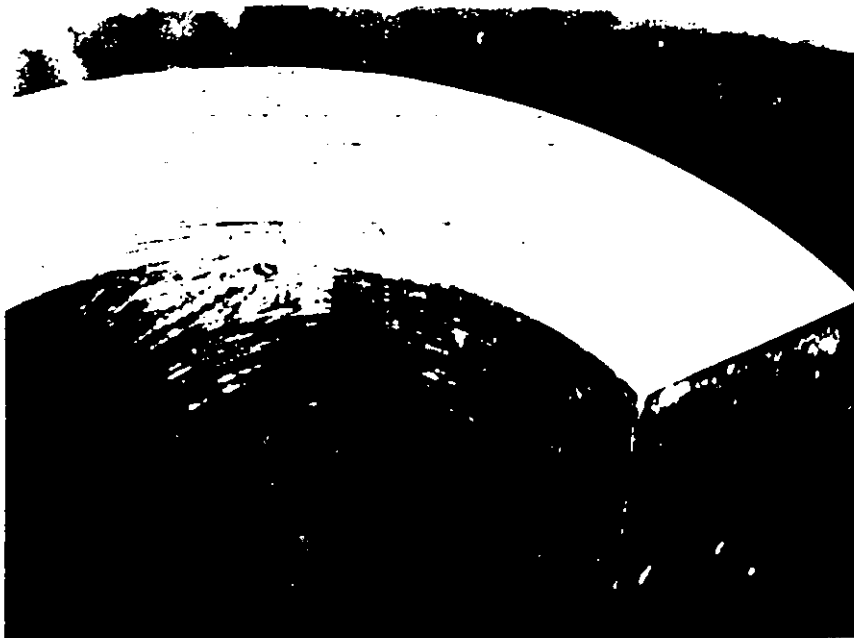
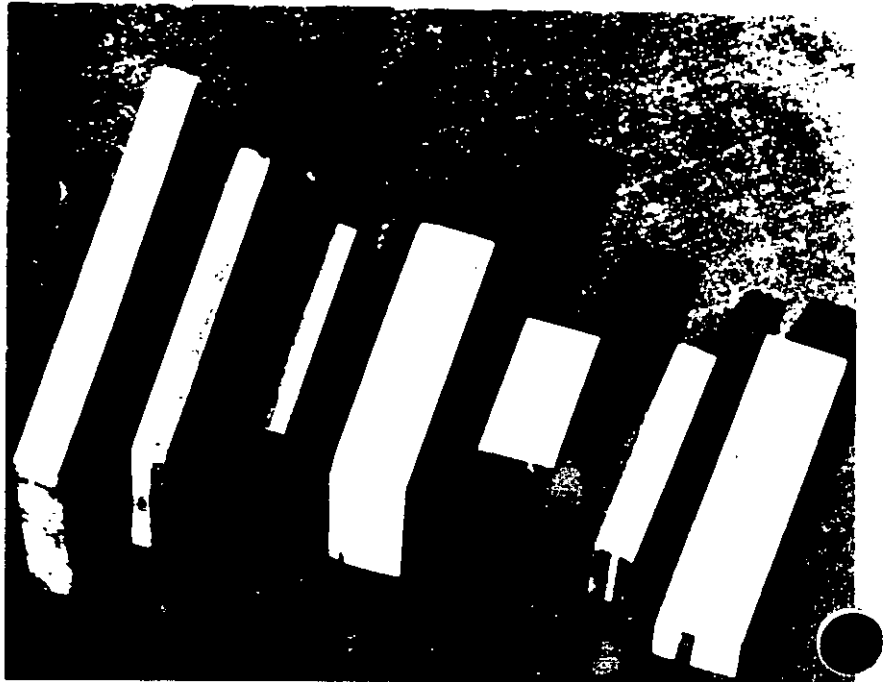


FIGURA 9. MATERIALES BIMETALICOS Y TRIMETALICOS OBTENIDOS POR EXPLOSIVOS.

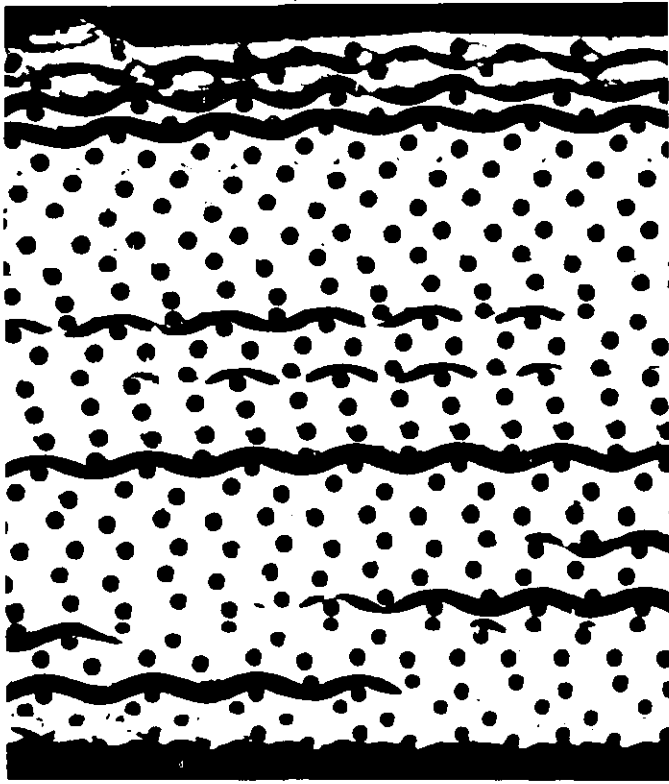


FIGURA 10. MATERIAL COMPUESTO Al/15% ACERO 1060.

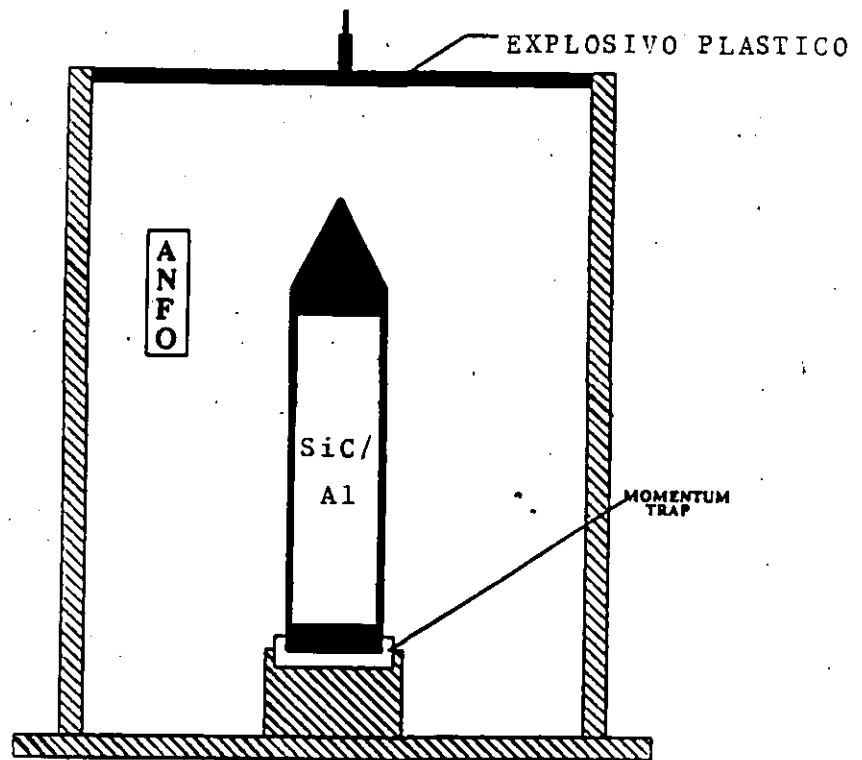


FIGURA 11. DISPOSITIVO EMPLEADO PARA COMPACTAR POR EXPLOSIVOS LOS MATERIALES COMPUESTOS DE Al/SiC CON 80/20, 70/30, 50/50.

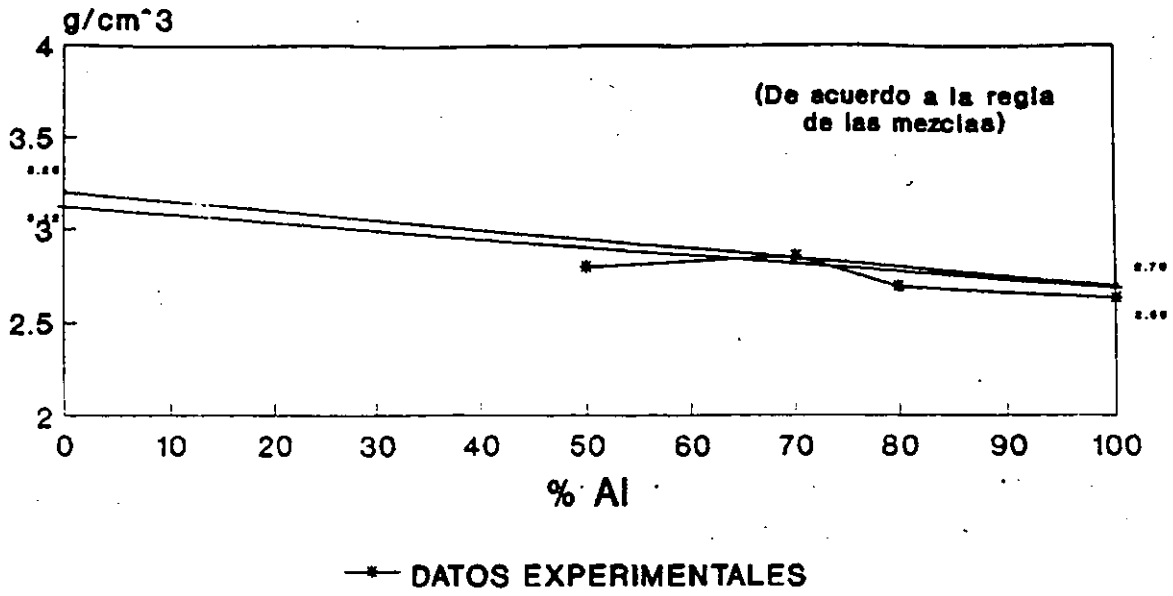


FIGURA 12. DENSIDADES REALES Y POR REGLA DE LAS MEZCLAS DE LOS COMPUESTOS Al/SiC OBTENIDOS POR EXPLOSIVOS.

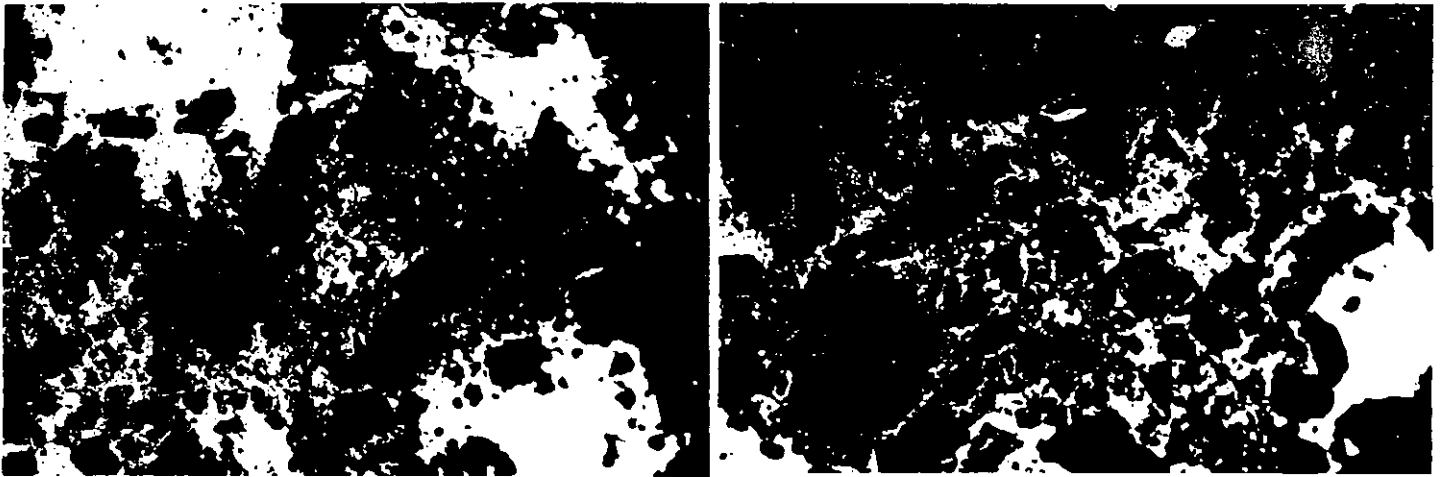


FIGURA 13. MICROESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS Al/SiC, a-80/20; b-50/50.

Explosive welding of Ti-6Al-4V to mild-steel substrates

O. T. Inal, A. Szecket, D. J. Viguera, and H-r. Pak

Center for Explosives Technology Research and Metallurgical and Materials Engineering Department, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, New Mexico 87801

(Received 29 April 1985; accepted 16 May 1985)

Ti-6Al-4V sheets were explosively welded to mild steel base plates with an attachment zone that approximates a straight, waveless interface devoid of vorticity and thus the attendant formation of the Fe-Ti intermetallics. The welded interface is seen to be harder than either of the bi-alloys joined and the attachment strength, measured in terms of shear stress required for fracture of the weld zone, is seen to be stronger than the weaker of the materials (mild steel) joined. Stress relief treatments given at 525 °C is seen to induce ductility to the brittle interface without the introduction of recrystallization and/or the formation of Fe-Ti intermetallics at the weld zone. Approximate energy calculations indicate that explosively induced welds that comprise a nearly straight interface make efficient use of the detonation introduced energy, and thus the plastic straining of the alloys adjacent to the weld are minimal as confirmed by the microhardness and tensile test data obtained on the as-welded and stress relieved samples.

I. INTRODUCTION

The remarkable strength-to-weight ratios of titanium alloys has enabled their acceptance in aircraft and aerospace applications which in turn, through extensive effort in that domain, has reduced their price to levels where their superior corrosion and erosion resistance as well as antifouling properties could be utilized in chemical process industries.¹ Although, for the latter use, the expense is still such that the use of solid Ti or a Ti-alloy is still as high as 40 times that of a quality steel that it replaces in a given application.² Clad components, consisting of the resistant material (Ti or its alloys) on the working surfaces with the strength of a low cost carbon steel or low alloy backing material, on the other hand, are very desirable.

Although mechanically attached Ti liners have been utilized, problems have occurred within higher operating pressures and temperatures. The release of pressure, for example, has resulted in the collapse and/or distortion of the titanium liner sheets. This has necessitated the use of explosive bonding which affords a solid-phase bond when applied judiciously, well below the melting point of the materials involved, at the interface. Heat application during joining can result in the formation of harmful Fe-Ti intermetallics and the associated adverse effects on the adhesion properties. Explosive welding of commercially pure titanium sheets has been made to 22 mm thick SA-516 Grade 70 steel with satisfactory results. The possibility afforded for subsequent cutting, shaping, and welding of these tandems, without the alteration of the required properties and integrity of the clads, indeed makes this form of welding commercially attractive.³

Although information regarding the feasibility of explosively joined Ti/steel tandems exists,³⁻⁵ no systematic study is present that characterizes the Ti/steel welded interface produced and evaluates the structural and attachment strength features. Also, the clads made to date have all used, the easier to weld, commercially pure Ti sheets. Any extensive application of this scheme, on the other hand, has to be

based on the commercially available Ti-alloys for economic feasibility and the ease of tailoring of the required properties at the working interface. The study presented, therefore, characterizes a commercial, Ti-6Al-4V, alloy explosively joined to a mild steel backing material through metallographic examination for its structural features. Microhardness, bending, and tensile testing procedures were used to evaluate the mechanical properties, and the weld interfaces were characterized, following various heat treatments, using metallography and scanning electron microscopy for the presence of extraneous alloy formation.

II. PROCEDURE

A. Explosive welding

Ti-6Al-4V commercial alloy sheets of 2 mm thickness were welded to 2.54 cm thick mild steel base plates in a parallel arrangement with a low detonation velocity explosive to achieve ductility and no intermetallic formation at the bi-alloy interface. Further detailing of the welding procedure is restricted by the patent on the achievement of a straight, explosively welded, interface in the Ti-alloy/mild steel system.⁶

B. Heat treatments

The explosively welded tandems were annealed, for stress relief and the possible development of Fe-Ti intermetallics, at 525 °C for 1, 2, 4, and 6 h durations in an argon atmosphere in a tube furnace.

C. Metallographic examination and microhardness testing

The overall width and gross microstructural features of the welded interface was characterized by optical microscopy and microhardness testing. Metallographic examinations were made to elucidate the overall features, following judicial etching (of the base plate) procedures, for the presence and dimensional evaluation of the explosive welding

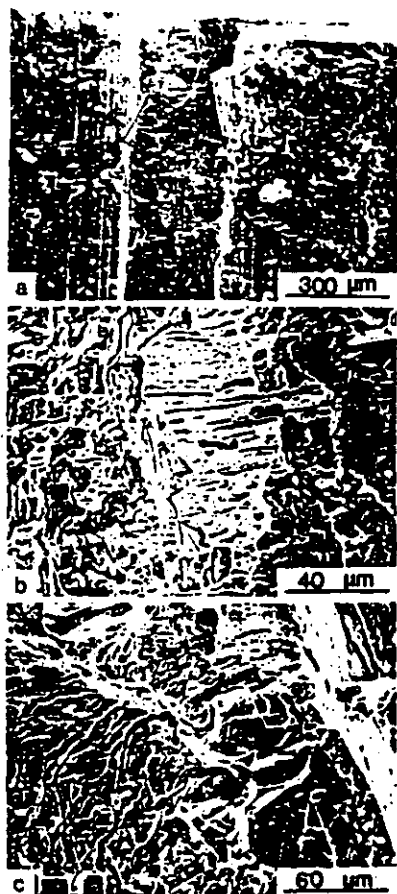


FIG. 7. SEM fractography of the wavy interface. (a) Shows the overall interface with points indicated for the enlargements of (b) and (c). (b) Exhibits brittle fracture of the weld with remnants of mild steel on this surface. (c) Exhibits the brittle fracture in the weld and a pair of Fe-Ti intermetallics included, with fractures emanating from the larger inclusion.

would appear symmetrical, eventually, at the steady state, with a front and a rear region of turbulence. If the densities of the plates welded are different, on the other hand, a "fingered" configuration would occur, tending to have a single region of turbulence, associated with each wave, the fingers pointing to the higher density metal. Contrary to common belief, though, a weld with a straight interface may be at least equally strong as the one exhibiting the wavy interface. Since, at each vortex area of the wavy interface the temperature rises adiabatically, a discrete distribution of molten pockets are formed. This occurrence is not harmful for many metal combinations where the "zip-like" effect of the waves, associated with the hard molten material at the vortex, adds mechanical interlocking to the bond. In certain other cases, however, such as the Ti-alloy/mild steel weld, the particular combination of metals leads to the formation of diffusion product brittle intermetallics at the molten pockets. Thus the wavy bond morphology is quite harmful and should be replaced by a straight interface. The research presented is the comparison of two such interfaces.

B. Approximations of the explosively introduced kinetic energy at the interface

A simplistic computation can be used to evaluate the pro-

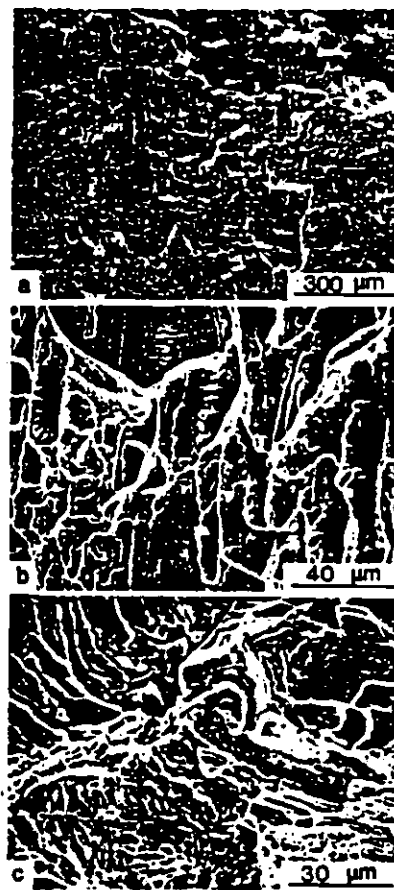


FIG. 8. Fracture at the waveless welded interface as observed with SEM. (a)-(c) Shows the fracture. Surface exhibiting possible increase ductility. (b) Shows the mild steel weld interface while (c) Exhibits the weld with no observable presence of any intermetallic.

portion of the kinetic energy, introduced by the dynamics of the flyer plate that is utilized, in the plastic flow and welding at the interface. The kinetic energy given to the flyer plate (Ti-alloy) can be simply written as:

$$KE = \frac{1}{2} m_p V_p^2,$$

or

$$KE/\text{area} = \frac{1}{2} \rho_p V_p^2 l_p,$$

where, m_p , ρ_p , V_p , and l_p are the mass, density, impact velocity, and thickness, respectively, of the titanium-alloy flyer plate. To achieve the almost straight weld with no vorticity, these parameters had approximate values of:

$$V_p = 700 \text{ m/s},$$

$$l_p = 2 \text{ mm},$$

$$\rho_p = 4.5 \text{ g/cm}^3,$$

which yields: $KE/\text{area} \sim 220 \text{ J/cm}^2$, a reasonable value for a successful waveless bond.⁷ The same pair of alloys were also welded, comprised of a wavy interface possessing vorticity, and thus the Fe-Ti intermetallics, shown in Figs. 4(a) and 4(b), by an increase in the impact velocity of the flyer plate to above 800 m/s, and a concomitant kinetic energy deposition at the bonded interface of approximately 300 J/cm^2 ; greater than the case of the waveless interface.

Concurrent tensile testing and secondary emission microscopy (SEM) fractography was made on both interfaces, as indicated earlier. The shear strength at the weld, for the waveless interface was evaluated to be above 360 MPa, as shown in Fig. 6, when an a/t ratio of 1 was used to introduce the fracture at the weld. The corresponding value of shear strength was only 280 MPa for the wavy interface and this was also achieved at an a/t ratio of 1. Both of these figures indicate the lower attachment strength brought about by the presence of intermetallics at this interface. SEM fractography, shown in Figs. 7(a), 7(b), and 7(c) corresponding to wavy interface and Figs. 8(a), 8(b), and 8(c) for the waveless interface fractures, respectively. The micrographs exhibit that the former bond is certainly less ductile and the presence of the intermetallic particles probably induced stress con-

centration effects in the reduction of the load carrying capacity of this bond. This point is supported by the higher microhardness values exhibited by the wavy bond, indicating higher shock hardening, but the considerably lower shear strength values.

¹C. P. Williams, *Chem. Eng. Prog.* 66(10), 48 (1970).

²D. B. Cleland, in *Explosive Welding, Forming and Compaction*, edited by T. Z. Blazynski (Applied Science, London, 1983), p. 159.

³*Chem. Eng. News* 42, 46 (1964).

⁴*Engineering (London)* 66, 23 (1967).

⁵*Chem.* 32(4), 52 (1969).

⁶A. Szecket, Canadian Patent No. 456836-2 (1984).

⁷A. Szecket, O. T. Inal, D. J. Viguera, and J. Rocco (to be published in 1985).

⁸A. Szecket, Ph.D. thesis, Queen's University of Belfast, 1979.

A wavy versus straight interface in the explosive welding of aluminum to steel

A. Szecket, O. T. Inal, D. J. Viguera, and J. Rocco

Center for Explosives Technology Research and Metallurgical and Materials Engineering Department, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, New Mexico 87801

(Received 5 May 1985; accepted 16 May 1985)

Waveless, explosively welded interfaces between aluminum and steel are seen to be devoid of intermetallic formation and maintain integrity with heat exposures of up to 8 h at 550 °C. Microhardness determinations as well as tensile testing of the samples indicate the interface to be a zone of higher hardness than the weaker of the bonded materials (Al-1100) and of extremely high adhesion strength. The hardness profiles taken were utilized to determine the difference in the energy deposited at the wavy and waveless interface as well as the presence of extraneous byproducts of these energies in the respective interfaces. The study conclusively shows the superior characteristics of the waveless interface for this weld and its resistance to intermetallic formation that would lead to the consequential deterioration of the associated adhesion properties of these transition joints.

I. INTRODUCTION

Two distinct interfaces can basically be achieved in explosive welding; a wavy and a waveless (straight) interface. Whether a wavy interface is desirable or not, it is a remarkable phenomenon of great regularity in the amplitude and wavelength of the waves. If the densities of the metals involved are similar, the wavy bond pattern would appear symmetrical, with a front and rear region of turbulence in the steady state. On the other hand, if the densities are different, a "fingered" configuration would occur, tending to have a single region of turbulence associated with each wave (such as the cases of Al/Fe, Ta/Ni, Ti/Fe, etc.). It should be noted, however, that contrary to common belief, a weld with a straight interface may be at least equally strong as the one exhibiting a wavy interface. In the latter, at each vortex area, the temperature rises adiabatically and discrete distribution of molten pockets are thus created. This occurrence is not harmful for many metal combinations where the "ziplike" effect of the waves, associated with the hard molten material at the vortex, adds mechanical interlocking to the bond. In certain other cases, however, the particular combination of metals leads to the formation of diffusion products at the molten pockets in the form of brittle intermetallics. In such a case, a wavy bond morphology is harmful and a straight interface is highly preferable; Al/steel bond forms such an interface, and this is also the case for some other metal combinations where brittle intermetallics could form. In processing that requires transmission of electric or magnetic power, such as the electrodes in smelters and rails in transit systems, the common practice at present is the mechanical attachment of the conductor (Al) to the stronger backing material (steel) to enhance longevity in the associated parts. The mechanical attachment, though, results in poor economy in the power transmission as well as material losses due either to conventional wear or general fatigue from loose attachment. The explosively welded, commercially available, transition joints therefore, affords a considerable improvement although the presence of Fe-Al intermetallics in the vortices, of the wavy interfaces that are present, take away from the ductility, overall strength and fatigue properties because of the stress-

concentrating effect produced by these brittle intermetallics.¹ The waveless interface, produced and characterized in the present study, alleviates this problem by the complete absence of vorticity and/or melt pockets and thus the Fe-Al intermetallics.

Our initial effort¹ on the welding and the characterization of the explosively joined aluminum/steel interface indicated that: (a) the notion of a wavy (ziplike) interface being the requirement for the attainment of a strong, ductile bond for the aluminum/steel interface is not correct, and (b) with the use of presently available explosives and judicious tailoring of the welding geometry, aluminum/steel welds, comprised of a waveless interface and possessing excellent physical and mechanical properties, can be obtained.

A straight interface with complete metal-to-metal contact was produced and characterized for that effort. The lower detonation velocities used were seen, along with the tailoring of the welding geometry, to produce bonds of excellent adhesion and devoid of any intermetallic formation. The present study is a continuation of that program where a step by step annealing procedure, along with subsequent structural and mechanical property evaluations, was made to elucidate the applicability domains, in terms of temperature, time, and environment, of these transition joints for commercial applications.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A. Explosive welding

Aluminum 1100 sheets were welded to mild steel (1015) base plates in a parallel arrangement with a low detonation velocity explosive to achieve the waveless interface.

Al was used as the flyer plate accelerated towards the steel base plate by the detonation. The thickness of Al plates ranged from 1/4–3/4 in., while that of the steel plate was varied from 1/2–1 1/2 in. for plates up to 7–10 ft in length. A low detonation velocity explosive was used with the resulting detonation velocities limited to within 1400–2200 m/s. The dynamics of the flyer plate was adjusted so as to develop a suitable collision angle. Finally, the standoff was tailored

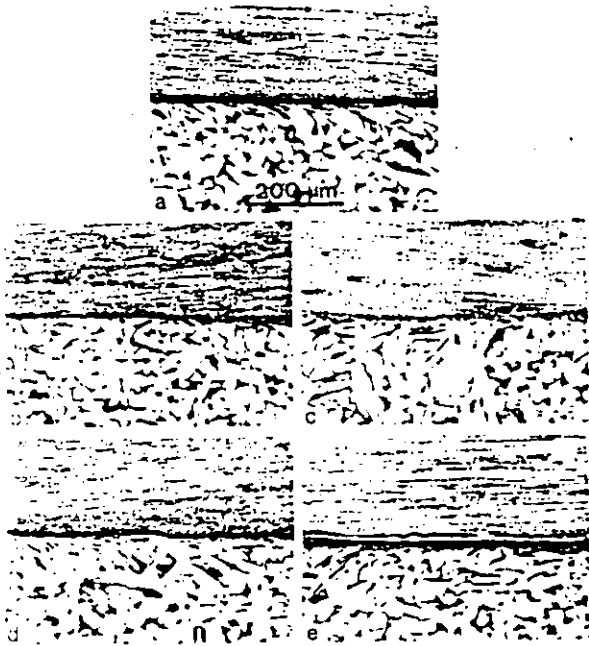


FIG. 1. Metallographic observation of the Al-steel interface; (a) as-welded; (b) annealed at 350, 32 h; (c) annealed at 450 °C, 32 h; (d) annealed at 500 °C, 16 h; and (e) annealed at 550 °C, 8 h.

for each "mass of the explosive/mass of the flyer plate" ratio. The parametric details of the experimental setup are included in an associated patent and will not be further elaborated upon here.²

B. Heat treatments

The explosively welded transition joints were annealed in a tube furnace within an argon medium with the following schedule:

Time (h)	Temperature (°C)
4	350
6	450
8	350
16	350
32	350

The as-welded as well as the annealed transition joints were characterized for structural features through optical metallography and the evaluation of the mechanical properties utilized microhardness, tensile, and minibend tests.

C. Optical microscopy and microhardness evaluations

The overall width and gross microstructural features of the bonded interface was characterized by optical microscopy and microhardness testing. Metallographic examinations were used to elucidate the overall features, following judicious etching procedures, for the presence and dimensional characterization of the explosively introduced phase structures. A Nikon EPIPHOT-TME instrument was used in these analyses. Vickers microhardness measurements were made, with a 50 g load on the aluminum alloy and 200 g on the steel, on a Shimadzu microhardness tester, for all treatment temperatures. The hardness values obtained were

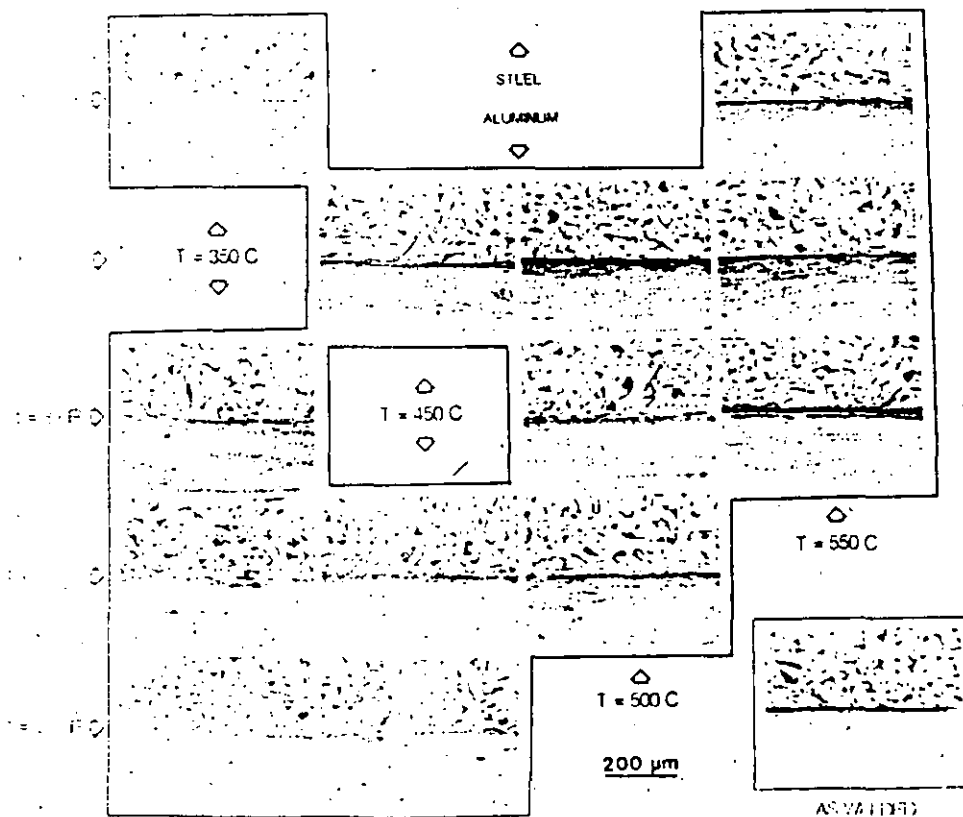


FIG. 2. Metallographic summary of all heat treatments; the as welded and heat exposed explosively bonded Al-steel interface.

average numbers of five indentations taken. Since the hardness profiles exhibit a maximum at or near the weld areas, the width of the weld zone could be approximated from these curves to aid in the delineation of the metallographic observations.

D. Mechanical property evaluation

Tensile testing of the welded transition joints were made with proportional specimens, prepared according to ASTM standard E8-72, of rectangular shapes and the welded interface perpendicular to the load axis. Stress to fracture was evaluated for the as bonded as well as heat-treated samples.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

A. Metallography and microhardness testing

Figure 1 exhibits the as-welded (a) and heat-treated interface regions for 32 h at 350 °C (b), 32 h at 450 °C (c), 16 h at 500 °C (d), and 8 h at 550 °C (e). The summary of metallographic examinations are given in Fig. 2 for all heat treatments given to the welded interface. Figure 3 compares the as-welded microhardness profiles for the wavy and the waveless Al-steel welded interfaces. Microhardness profiles following an anneal of 6 h, at 450, 500, and 550 °C, are shown in Fig. 4 while microhardness profiles for 8 h anneals, at 350, 500, and 550 °C, are exhibited in Fig. 5. The decrease in the shock-induced hardening, with heat treatment, is well illustrated in the latter two figures. In each case above, the welded interface exhibits the highest hardness, where no weld introduced recrystallization is seen to occur.

B. Mechanical properties of the weld

1. Tensile testing

The average ultimate tensile strength of the samples was 110 MPa, in the as-welded condition, and heat treatments

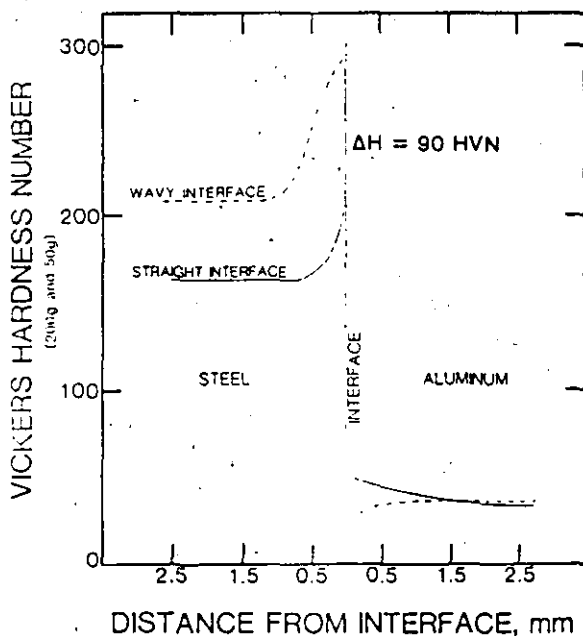


FIG. 3. Comparison of microhardness profiles for the as-welded straight and wavy Al-steel interfaces.

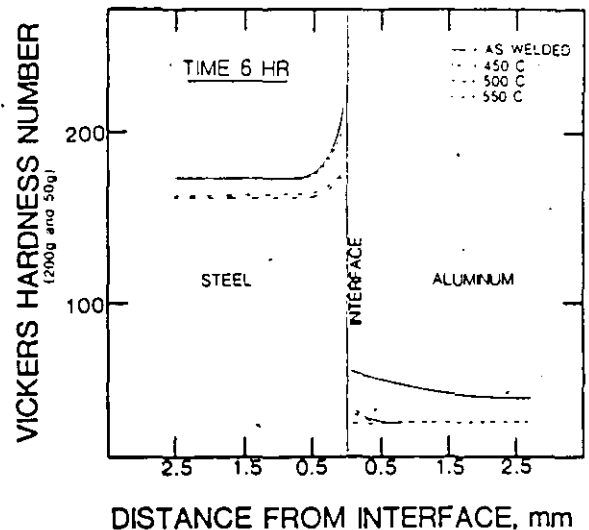


FIG. 4. Comparison of microhardness profiles for the as-welded straight Al-steel interfaces following heat treatment of 8 h at various temperatures.

given were seen to reduce this value to 90 MPa. The failure in each test was seen to occur in the aluminum, away from the welded interface. This is in contrast to samples with wavy interfaces containing Fe-Al intermetallics; the tensile failures occurred at the weld with the stress-intensifying effect of the intermetallic inclusions. SEM fractography showed the brittle nature of the fracture adjacent to these inclusions. Figure 6 shows the variation of the UTS with annealing time for all heat treatments utilized. Following an initial drop in the UTS value, further periods of exposure to heat treatment are seen not to produce any further softening. Figure 7 shows the tensile test samples following fracture. An Instron 1122 machine, with a load capacity of 500 lb was used, at a strain rate of 1.5×10^{-3} , in these tests.

2. Bending tests

The bent samples, to > 90 °C, are shown in Fig. 8. As is evident, no fracturing was observed in any sample, possess-

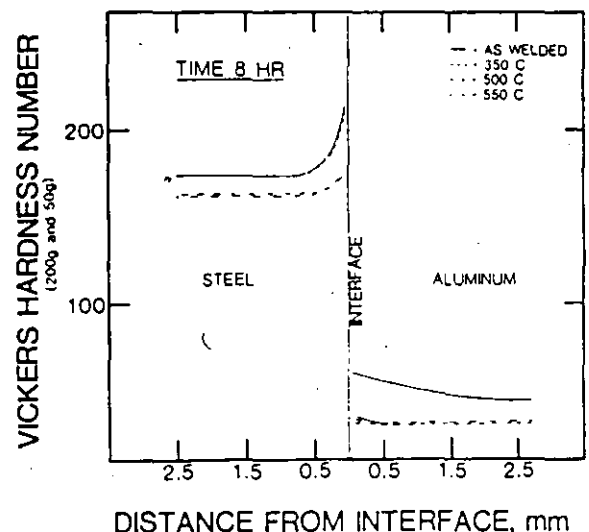


FIG. 5. Comparison of microhardness profiles for as-welded samples following anneals, for 8 h, at 450, 500, and 550 °C.

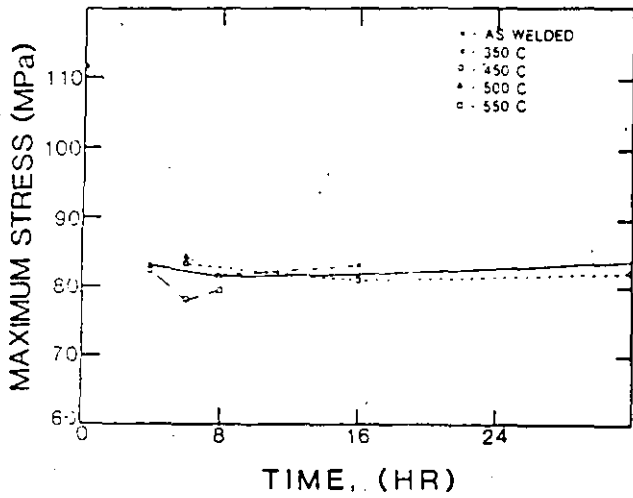


FIG. 6. Ultimate tensile strength vs time at temperature for all annealing temperatures.

ing the straight welded interface, either in the as-welded or annealed conditions indicating the excellent attachment at the weld. The bends consistently fractured in the softer Al, starting from the weld zone, as expected. The bend samples conformed to ASTM standard E190-65.

IV. DISCUSSIONS

A. General observations

Optical microscopy shows that the emergence of, an annealing induced, intermetallic (Fe-Al) does not occur in exposures up to 550 °C, for 8 h, and even then this presence

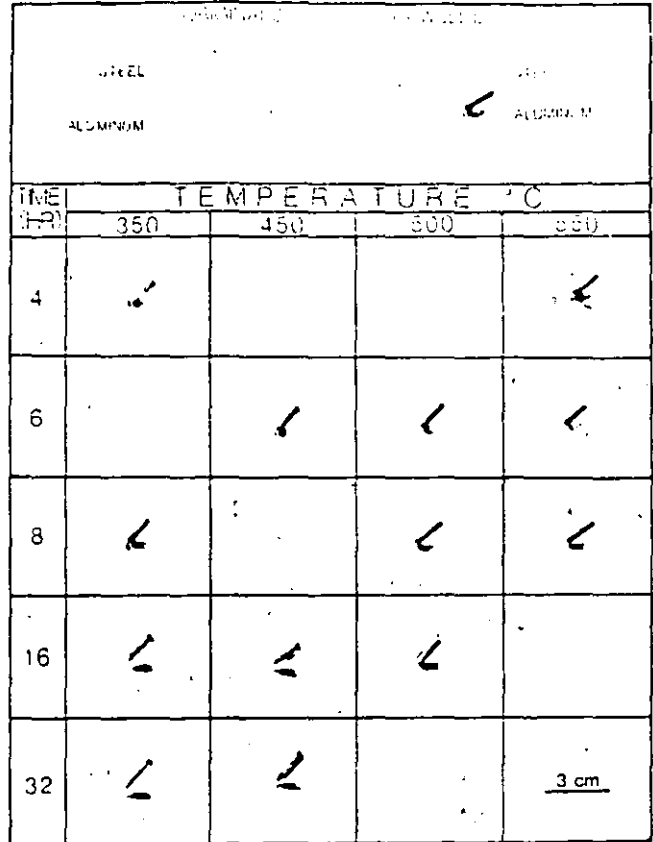


FIG. 8. Samples used in the bend test; no fracture following 90° bends.

does not reduce the strength of attachment of the weld, as evidenced by the tensile test data. The lack of a stress concentration effect emanating from the intermetallic layer can be simply explained in terms of the kinetic energy deposited at the straight interface in contrast to a wavy one. The approximation of this kinetic energy is given in the next section and it is quite evident that very little excess energy is available for nucleation and growth, in the waveless interface, for extraneous phase formation. This possibly induces a more uniform nucleation (almost homogeneous) and very little growth to develop any grain geometry and, thus, a stress concentration effect. Since no application above 500 °C can be contemplated for an Al alloy containing transition joint, it is obvious that this is a commercially acceptable weld. This is also supported by the bend tests where > 90° bends do not, in any sample, result in a failure of the weld. The fact that all tensile tests were seen to result in a fracture of the aluminum, away from the welded interface, exhibits a feature common to good welds; i.e., the straight bond is indeed stronger than the weaker of the two components joined. This is also substantiated by the microhardness profiles shown in Figs. 3, 4, and 5. The annealing experiments indicate the rate of removal of this shock hardening while the kinetics of this stress-relief process will be further elaborated below.

B. Annealing kinetics of shock induced hardening adjacent to an explosively introduced weld

A simplistic approximation for the kinetic energy deposited to the bialloy assembly during explosive welding can be

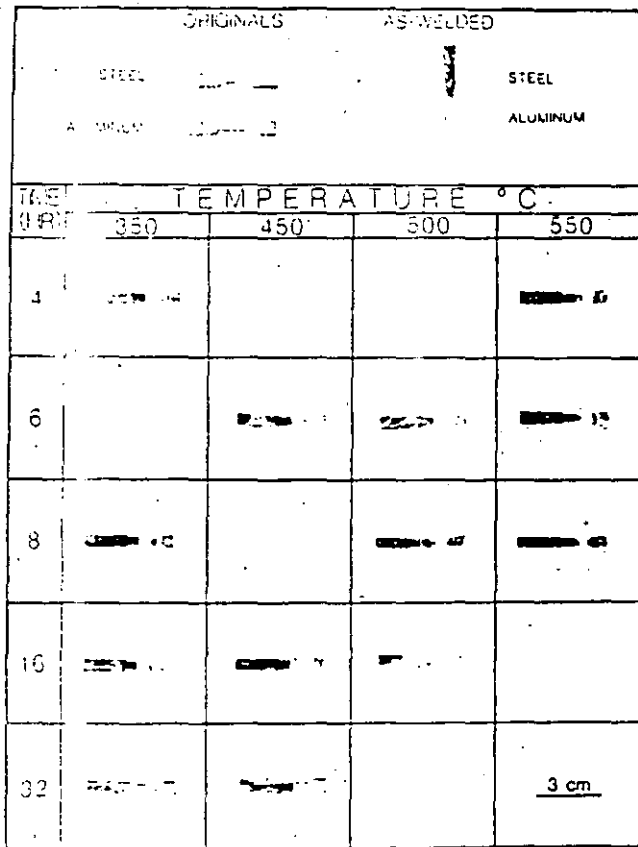


FIG. 7. Tensile test samples following fracture; break is in the aluminum.

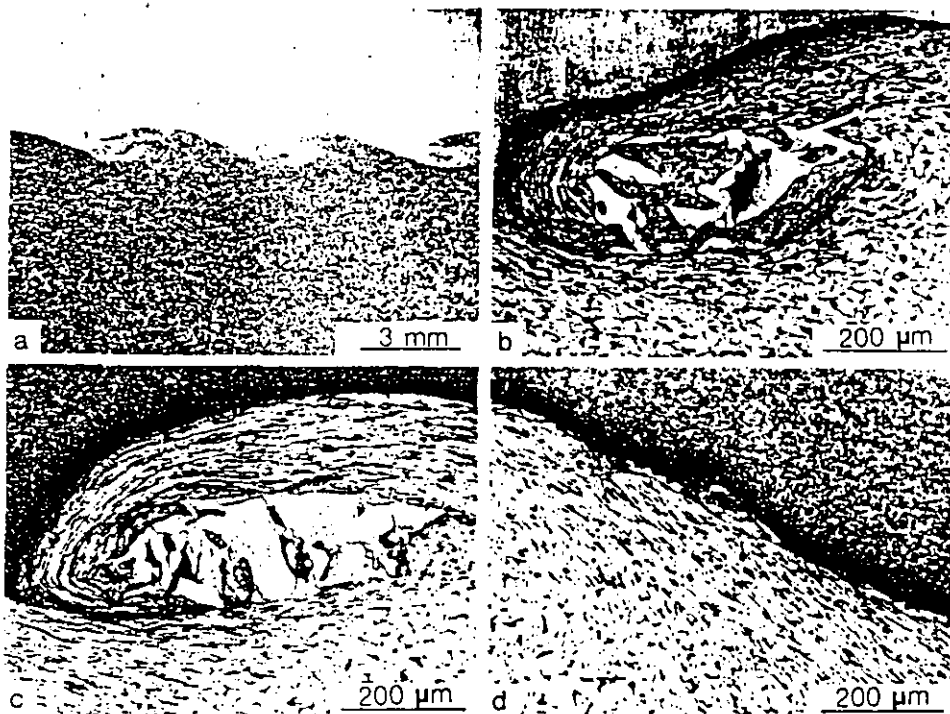


FIG. 9. Wavy Al-steel explosively welded interface; the interface and the Fe-Al intermetallics are encapsulated at the vortex (a), (b), and (c) and on the aluminum plate (d) of the vortex.

made as:

$$\text{K.E.} = \frac{1}{2} m_p v_p^2$$

or

$$\text{K.E./area} = \frac{1}{2} \rho_p v_p^2 l_p$$

where m_p , ρ_p , l_p , and V_p are the mass, density, thickness, and acceleration velocity, respectively, of the aluminum flyer plate. To achieve the Al/steel straight welds, these parameters are, approximately:

$V_p = 400$ m/s, $l_p = 1.27$ cm, and $\rho_p = 2.79$ g/cm³, which yields

$$\text{K.E./area} = 274 \text{ J/cm}^2.$$

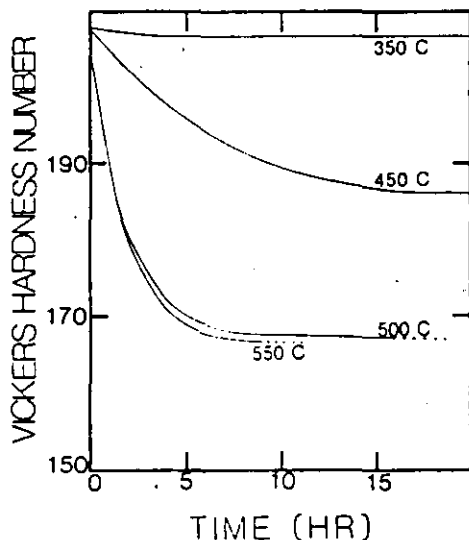


FIG. 10. Microhardness, evaluated close the weld interface, vs time at temperature for all heat treatments.

Actually, this number probably varies between 250–280 J/cm². Producing the wavy Al/steel welded interface, with the same geometry but an increase of the impact velocity ($V_p = 800$ m/s) of the aluminum flyer plate, produces a four-fold increase in the kinetic energy deposited at the interface of the two alloy sheets joined. This is possibly dissipated as increased plastic flow of material as indicated by the increased hardness values obtained and exhibited in the microhardness curves for the as welded conditions, shown in Fig. 3.

The amount of energy expended in the straight interface, on aluminum only, can be approximated in terms of the hardness increment at the interface to be roughly 110 J/cm² (as computed by the incremental hardness, width of the weld zone multiplied by the thickness of the flyer plate) and this added to the kinetic energy of shock hardening of the steel base plate indicates that there remains an insignificant driving force, or heating, for recrystallization or any other microstructural change. In the wavy interface, on the other hand, there is an added 90 VHN hardness introduced in the steel base plate, above that of the base with the straight interface, while the heating introduced recrystallization, and thus softening, is well exhibited (Fig. 3) at the vicinity of the welded interface, for the aluminum flyer plate. Although part of the deposited kinetic energy is utilized for plastic flow, it is also obvious, by the presence of intermetallics at the wavy interface, that there is excessive heating produced by the high energy input of the welding process. Finally, the resistance of the straight interface to intermetallic formation, even at 550 °C for 8 h, indicates the above claim that the detonation induced strain energy introduced is minimal with no excess to aid in the thermal annealing process as well as enhanced diffusion that results in the formation of the Fe-Al intermetallics.

The annealing experiments do indicate the removal of

shock induced hardening at the welded interface as evidenced in all mechanical property evaluations, by the drop in the microhardness and the UTS values measured and summarized in Fig. 10 and Fig. 6, respectively. This, though, is quite small and considerably less than that observed for the wavy interface. The fact that a considerable overlap exists in the microhardness as well as UTS curves of the annealed materials, within 450 to 550 °C, indicates this small magnitude and thus the efficient use of the explosively induced kinetic energy in the welding process. Figure 9 shows the wavy Al-steel interface and the formation of intermetallics not only encapsulated at the vortex but also in contact with Al plate. This is the commercially available weld that was characterized for the comparisons made earlier to the wavy interface produced for the present study.

V. SUMMARY

Our previous effort and the present study conclusively shows that a straight welded interface produced in the join-

ing of aluminum to steel is mechanically strong, compositionally homogenous and comprises of a weld that is resistant to intermetallic formation up to 550 °C, for 8 h, thus indicating a very efficient expenditure of explosive detonation induced kinetic energy in the achievement of this weld. Although the wavy interface is seen to contain intermetallics, which leads to tensile and bend testing introduced fracturing at these welds, all testing produced breakage are seen to occur in the aluminum for the joints that possess the waveless interface. Finally, heat treatment introduced, at 550 °C for 8 h, intermetallic formation in the latter transition joints are seen to be too small in quantity to alter the strength of attachments as evidenced by the subsequent mechanical testing.

¹A. Szecket, O. T. Inal, and J. Rocco, in *Proceedings of the 8th International Conference on HERF*, San Antonio, Texas, 1984 (HERF; ASME, United Engineering Center, New York, 1984), pp. 179-184.

²A. Szecket, Canadian Patent Application No. 456836-2 (1984).



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

*CURSOS ABIERTOS
1ER CURSO INTERNACIONAL DE MATERIALES
MODULO I*

BIOMATERIALES

EXPOSITOR: DR. CRISTINA PIÑA BARBA

*JUNIO
1992*

Chapter 2 Infection and Antibiotics in Relation to Bone Cement.....	25
L. Lindberg	
Chapter 3 Prosthesis Stabilization by Tissue Ingrowth into Porous Ceramics	49
D. F. Williams	
Chapter 4 Bone Ingrowth into Porous Polymers	55
M. Spector	
Chapter 5 Bone Ingrowth into Porous Metals.....	89
M. Spector	
Chapter 6 Adhesion to Bone.....	129
L. L. Hench and A. E. Clark	
Chapter 7 Sensitivity to Materials Used in Prostheses	171
J. F. Mowbray and J. Brostoff	
Chapter 8 Percutaneous Load-Bearing Skeletal Extensions.....	179
C. W. Hall	
Chapter 9 Chronic Implantation Protocols	199
M. Spector	
Index.....	235

*Biocompatibility of Orthopedic
Implants, Vol I y II
David F. Williams
CRC Press.*

Chapter 1

ORTHOPEDIC IMPLANTS: FUNDAMENTAL PRINCIPLES AND THE
SIGNIFICANCE OF BIOCOMPATIBILITY

D. F. Williams

TABLE OF CONTENTS

I. Introduction.....	2
II. Structure, Function, and Properties of Bone	3
A. Introduction	3
B. Chemical Composition	4
1. Bone Collagen	4
2. Bone Mineral	5
3. Noncollagenous Organic Matrix	7
C. Cellular Elements in Bone.....	7
D. The Structure of Bone	7
1. Compact Bone	9
2. Cancellous Bone.....	9
3. Structure of Long Bones	10
E. The Mechanical Properties of Bone	11
1. Introduction.....	11
2. Elasticity and Viscoelasticity.....	13
3. Strength and Fracture	14
F. The Electrical Properties of Bone	17
III. Structure and Properties of Cartilage.....	18
A. Introduction	18
B. Structure	19
1. General	19
2. The Matrix.....	19
3. The Chondrocytes	20
C. Mechanical Properties of Cartilage	20
D. Tribological Properties	20
IV. Biocompatibility in Fracture Fixation	20
A. Introduction	20
B. The Healing of Fractures in Long Bones	22
1. General	22
2. The Effects of Compression and Rigidity	23
3. The Effects of Electrical and Magnetic Fields.....	24
C. Fracture Fixation Devices	25
D. The Significance of Biocompatibility.....	27
V. Biocompatibility in Joint Replacement	29
A. Introduction	29
B. The Hip	29
1. Prostheses	29

2.	Complications and Causes of Failure	31
a.	Loosening	31
b.	Component Fracture	32
3.	Future Trends	33
C.	The Knee	34
1.	Prostheses	34
2.	Performance and Complications	36
D.	Other Joints	36
1.	Elbow	37
2.	Shoulder	37
3.	Ankle	37
4.	Finger	38
E.	The Significance of Biocompatibility	39
1.	Infection	40
2.	Loosening	40
3.	Local Tissue Response to Prosthetic Materials	42
4.	Environmental-Assisted Component Fracture	42
5.	Prosthesis-Induced Systemic Effects	42
6.	Implant-Induced Carcinogenicity	43
References		43

I. INTRODUCTION

Biocompatibility has been defined elsewhere in this series as the state of mutual coexistence between a biomaterial and the physiological environment such as neither has an undesirable effect on the other.¹ This, of course, is a very generalized statement and it could be argued that, on such a basis, biocompatibility is very much a matter of subjective assessment. It is therefore necessary to consider biocompatibility in the context of specific applications, bearing in mind the often unique circumstances that pertain to individual cases and which have a unique, but very important bearing on the biocompatibility. Thus, in an earlier volume in this series the fundamental aspects of biocompatibility were discussed, at which time phenomena of material degradation (metallic and ceramic corrosion, polymer degradation) and the tissue response (local cellular response, hypersensitivity, infection, protein interactions, and so on) were reviewed in general implantation terms. In the present volumes the more specific cases of orthopedic implants come under review. In orthopedics, perhaps more than in any other surgical discipline, the requirements of biocompatibility can be distinguished and the performance of biomaterials fairly readily judged. It is the purpose of this chapter to investigate these aspects of biocompatibility in orthopedics and to discuss their relevance to the prognosis of procedures in which they are involved.

For present purposes, orthopedic implants are classified according to whether they are used for the internal fixation of fractures or for arthroplasty procedures. Other situations, such as implants for spinal surgery or for tendon or ligament replacement are not specifically covered. In each case the underlying principles will be described and an assessment made of the current status and problems in terms of biocompatibility. The primary concern here is, of course, with the treatment of trauma, diseases or deformities of bone, and to a lesser extent, cartilage. It is, therefore, important to consider the structure, function, and properties of these two tissues in order to provide

a basis for the discussion of their interaction with implants and this is done in the following sections.

It must be emphasized at this stage that biocompatibility is only one factor in the equation relating success of an orthopedic procedure to the variables and, indeed, it may be considered as a relatively minor one. This success is largely determined by the condition of the patient and the technical skill of the surgeon. Given a simple fracture and a competent surgeon, for example, a variety of internal fixation plates and a variety of materials would probably be conducive to satisfactory healing. Conversely, failures can often be attributed to physiological or pathological conditions of the patient or technical errors by the surgeon and all such factors must be excluded before failure can be ascribed to implant or implant material characteristics.²

There are, however, several failure modes which cannot be attributed solely to the patient or the surgeon and here the twin considerations of biomechanics and biocompatibility become relevant. It shall be seen that long term performance is dependent on the method and success of fixation, on the resistance to wear and/or corrosion, on the susceptibility to infection, and so on. It is these factors that control the biocompatibility of the implant and hence its long term success. Orthopedic implants are, of course, fairly highly stressed and so biomechanics is of equal significance, especially in controlling the functional characteristics. Often biomechanics cannot be separated entirely from biocompatibility; the mechanical failure of metallic femoral stems in total hip prostheses, for example, is attributed to corrosion fatigue, influenced both by the corrosion resistance of the material (a factor of biocompatibility) and the stress system (a factor of biomechanics). Moreover, biomechanical compatibility which relates to the manner in which the mechanical properties of implant and tissue interact, can be considered an important aspect of biocompatibility and is so treated in this volume.

While accepting, therefore, that there are several other important factors involved, the potential significance of these biocompatibility aspects and the contribution they make to the overall performance of the implants must be recognized.

II. STRUCTURE, FUNCTION, AND PROPERTIES OF BONE

A. Introduction

It is necessary in this chapter to describe in some detail the structure and properties of bone since the majority of orthopedic procedures are associated with either the repair of bone fractures, the correction of bone deformities, or the treatment of diseases involving bones and joints.

Bone is a specialized connective tissue consisting of closely packed bundles of collagen fibers, that contain many very small crystallites of a mineral that closely resembles calcium hydroxyapatite and which are cemented together by an amorphous matrix. As such bone is the principal calcified tissue of the vertebrate constituting the load carrying and protective skeleton. Bone is a complex structure and forms complex structures itself. The three components possess a very fine ultrastructure, the relationship between one phase and another being an important factor controlling the properties of bone. However, of equal or possibly greater importance is the manner in which bone as a material is arranged to form bones as tissues, for the latter consists not only of that composite material already described, but also soft vascular interstices and macroscopic pores, the amount and nature of which is quite varied. Moreover this tissue is then adapted to form the constituent bones of the skeleton, the properties of which will be dependent on the size, shape, and architecture just as much as the intrinsic characteristics of the "material" and "tissue". The author proposes to deal with this subject by discussing first the chemical composition of bone, then the ultrastructure

Table 1
AMINO ACID
COMPOSITION OF
HUMAN BONE

Hydroxyproline	100
Aspartic acid	47
Threonine	18
Serine	36
Glutamic acid	72
Proline	123
Glycine	319
Alanine	113
Valine	24
Methionine	5.3
Isoleucine	13
Leucine	25
Tyrosine	4.5
Phenylalanine	14
Hydroxylysine	3.5
Lysine	2.8
Histidine	5.8
Arginine	47

Data from Herring, G. M.,
*The Biochemistry and
Physiology of Bone*, Vol. 1,
2nd ed., Bourne, G., Ed.,
Academic Press, London,
1976, 137.

of the material and the structure of bones, and finally the mechanical and electrical properties.

B. Chemical Composition

The chemical composition of bone varies with species, age, and location within the skeleton, but the analysis of dry adult mammalian bone will typically reveal a 75/25% weight ratio of inorganic to organic matter. Approximately 88 to 90% of the organic matter is collagen, the remainder consisting of glycoproteins, sialoproteins, and various other noncollagenous proteins.

1. Bone Collagen

The composition of collagen is relatively constant and although there are minor variations in the amino acid components as a function of species and tissue, the same basic pattern emerges.¹ The amino acid composition of human bone is given in Table 1, as usual one third of total amino acids being glycine, one ninth alanine, and two ninths proline and hydroxyproline.

One difference in bone collagen compared to other collagens that has been observed is that the former exhibits a far greater degree of lysine hydroxylation which may be important in the control of mineralization.² The nature of the sequence of the amino acid residues in bone collagen is beyond the scope of this review and the reader is referred to Hanning and Nordwig³ and Fietzak and Kuhn.⁴ Up to three different sequences of amino acids, the so-called α chains (α_1 , α_2) exist in collagen, each with a slightly different composition,⁵ but with a molecular weight in the region of 95,000. The tropocollagen molecule is formed by three α chains, consisting of two α_1 and one α_2 chains in most cases. Each chain is twisted in a left-hand helix and the three chains

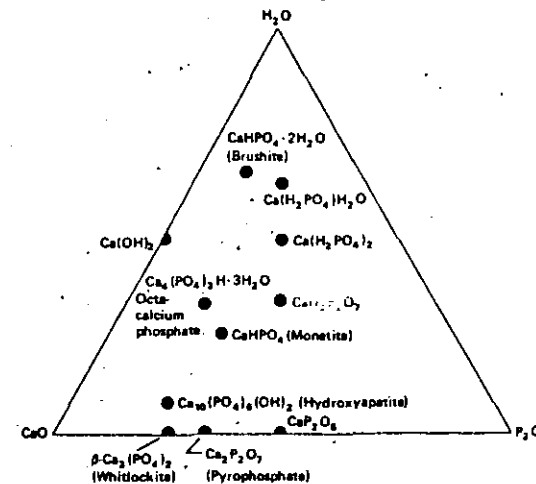


FIGURE 1. Phase diagram of the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ system showing compounds with higher calcium content. (From Little, K., *Bone Behavior*, Academic Press, London, 1973, 167. With permission.)

are wound around a common axis in the form of a right-hand superhelix. This tropocollagen macromolecule has a molecular weight of around 300,000⁶ and forms as a long rod of 2800 Å length and 14 Å diameter, the helix being largely held together by hydrogen bonds. There are some covalent crosslinks between the α -chains forming β and γ dimers and trimers.

The tropocollagen molecules are arranged into fibrils in a manner which is not entirely clear, but which results in a very specific and characteristic appearance in the electron microscope of a banded pattern.

2. Bone Mineral

It has been recognized for very many years that the inorganic phase of bone closely resembles the mineral structures known as apatites. Apatite is the name given to a series of crystals of the general formula $M_{10}(\text{RO})_6\text{X}_2$. R is most commonly phosphorus so that apatites are usually phosphates. M could be one of several different metals although it is predominantly calcium and to a lesser extent magnesium. X may be a halogen such as fluoride or hydroxide. The precise name of an apatite is derived from the nature of X, being either a fluorapatite, hydroxyapatite, and so on. From the above it can be seen that a very common apatite is calcium hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, and it is this which is the basis of bone mineral. However, just as calcium hydroxyapatite is just one of many different apatites, so it is just one of many different compounds that can be formed within the general calcium-phosphate-water system and indeed bone mineral can contain several other types of hydrated calcium phosphate. The nature of bone mineral is, in fact, best seen in terms of the equilibrium between these three components. A simplified constitutional diagram is shown in Figure 1, in which the more important calcium phosphate species are shown. Included here in addition to the hydroxyapatite are octacalcium phosphate, $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_3\text{H}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; brushite, $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; monetite, CaHPO_4 ; and whitlockite, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

It must also be remembered that other cations may be present just as they are in the

Table 2
COMPOSITION OF
THE MINERAL
PHASE OF HUMAN
FEMORAL
CORTICAL BONE

CaO	51.31
P ₂ O ₅	36.65
Na ₂ O	1.04
CO ₂	5.86
H ₂ O	3.78
MgO	0.77
K ₂ O	0.32
F	0.23
Cl	0.01

Note: Figures given as weight percentage after removal of organic fraction by glycerine per 6% KOH.

Adapted from Dallemagne, M. J. and Richelle, L. J., *Biological Mineralization*, Zipkin, I., Ed., John Wiley & Sons, New York, 1973, 23.

general apatite structure, the typical composition of the mineral phase of human femoral bone being given in Table 2.¹⁶

The principal mineral component of bone is, therefore, calcium hydroxyapatite, which exists in direct equilibrium with the tissue fluids and which may be substituted in part by other calcium phosphates and which may contain a small proportion of other cations, principally Na, Mg, and K, and also fluoride and carbonate. The apatite forms as crystals, rarely stoichiometric or structurally perfect, which are typically 450 to 500 Å in length and up to 75 Å in width.

The exact location of these apatite crystals in the organic matrix has been a source of controversy for many years. It has been suggested, for example, that the long axes of the crystal are parallel to the collagen fibrils and are arranged at 640 Å intervals around, but not in, the fibrils,¹¹ while others have suggested the crystals nucleate within holes in the tropocollagen.¹² This clearly is an important aspect to resolve for the interface between the matrix, and the filler particle is a crucial factor in the properties of a composite material such as this.

The nature of the mineral phase of bone has particular relevance to a number of problems in orthopedic biomaterials. As will become apparent in this volume the concept of using a biomaterial that will be totally inert and which will allow itself to become encapsulated and effectively walled off from the tissue, in effect being physiologically indifferent or bio-inert, has been seriously challenged, and attempts have been made to use so-called bioactive materials for implantation purposes. The rationale is that these should become incorporated into the tissues so that they may more readily take part in physiological functions. One approach here is to utilize materials which closely resemble the composition of tissue and in the skeletal system two situations can be described. First there is the concept of producing adhesion to bone by a

controlled-degradation ceramic which allows precipitation of mineral phase at an interfacial region as discussed by Hench in Volume II, Chapter 6. Second, there is the use of apatite or apatite-like materials for bone replacement. It is in applications such as these that the composition of the mineral phase of bone is of significance.

3. Noncollagenous Organic Matrix

As noted earlier, some 10% of the organic matrix is of a noncollagenous nature. The various constituents of this material have been summarized by Leaver.¹³ They principally include sialoproteins, anionic glycoproteins, proteoglycans, glycosaminoglycans, less acidic glycoproteins, collagenase-released proteins, and some plasma proteins. The chemistry of these proteins has been discussed by Herring.⁴ They are contained within the amorphous continuous phase in which the fibrils and crystals are embedded and which is referred to as the cement. In some areas, known as the cement lines, this matrix is visible microscopically, but it is often of minimal thickness between the collagen fibrils. Without the organized structure of the collagen and without the hardness of the apatite, this matrix constitutes a relatively weak phase which is of significance to the mechanical properties as discussed later.

C. Cellular Elements in Bone

There are three types of bone cell, the osteoblast, osteocyte, and osteoclast. The osteoblast described in detail by Pritchard¹⁴ and Robinson, Doty, and Cooper,¹⁵ is a mononucleated cell, typically 20 to 30 μm in length in man, with a variable shape. It has a well-developed Golgi apparatus with few mitochondria, but an extensive granular endoplasmic reticulum. Osteoblasts have fine cytoplasmic processes which project out to contact neighboring cells. They usually lie adjacent to the surface of the bone matrix, and it is clear that their function is concerned with the production and secretion of components of this bone matrix, forming a precollagen material within the ribosomes of the endoplasmic reticulum which is accumulated in the Golgi vesicles, being organized into collagen chains on secretion from the cell.

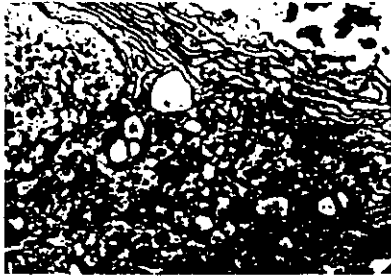
Osteoblasts do not divide so that new osteoblasts have to derive from some other cells which have the ability of becoming osteoblasts.¹⁶ The osteoblasts themselves eventually become osteocytes which are basically osteoblasts that have become buried in the bone they themselves have synthesized. Although there are morphological similarities between the two cells, many of the osteoblastic characteristics are lost with time. The granular reticulum atrophies and the ribosomal content is decreased (Figure 2), showing the appearance of osteocytes as they age.

The osteoclast as discussed by Hancox¹⁶ is a quite different cell. It is a large multinucleated cell typically with 20 nuclei and with extensive Golgi membranes. The cells contain numerous and varied lysosomal bodies and mitochondria. The function of the osteoclast is undoubtedly that of bone resorption, probably through the extracellular degradation of collagen by enzymes that are synthesized and released from the osteoclasts.¹⁶ The cells themselves are thought to derive either from precursor osteogenic cells or from macrophages.^{16,17}

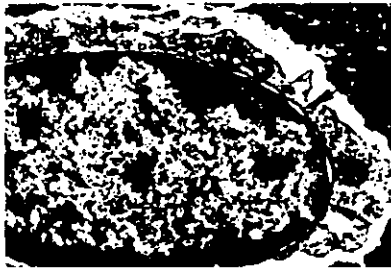
D. The Structure of Bone

There are several different levels at which the organization and structure of bone can be discussed. At the ultrastructural level, the internal structure of the organic matrix and the relationship between the matrix and the apatite crystal has to be considered. At a slightly less microscopic level, the organization of this calcified matrix and its relationship with the bone cells and blood vessels become significant, and macroscopically the formation of this material into a skeletal structure has to be considered.

Pritchard¹⁸ has identified three basic categories of structure in relation to human



A



B

FIGURE 2. Appearance of osteocytes. (A) Young osteocyte with large amounts of granular endoplasmic reticulum (ER), a few lysosomes, a large Golgi complex (G) with associated vesicles and a normal appearance of the nucleus. (B) Older osteocyte with fully calcified matrix surrounding a single strand of granular endoplasmic reticulum (arrowed) around the nucleus, a few mitochondria, and a normal Golgi system. (From Robinson, R. A., Doty, S. B., and Cooper, R. R., *Biological Mineralization*, Zipkin, I., Ed., John Wiley & Sons, New York, 1973, 273. With permission.)

bone, these being termed bundle bone, woven bone, and fine fibered bone. In bundle bone are coarse fiber bundles arranged in a regular form. The fiber bundles are similarly coarse in woven bone but are more loosely packed, running an irregular pathway through the matrix and being associated with a high cement content. In fine fibered bone the collagen fibrils are arranged in much finer bundles with minimum cement. The fine fibered bone predominates in the adult mammalian skeleton but bundle and woven bone are found in the growing skeleton, at tendon and ligament attachment sites, and in fracture callus.

Bone can be arranged in the skeleton as either compact, cortical bone or cancellous bone. Compact bone, as the name implies, is a dense, relatively nonporous structure, while cancellous bone contains open pores and an infiltrate of soft vascular tissue. Compact bone naturally predominates in situations that require high load carrying capability.

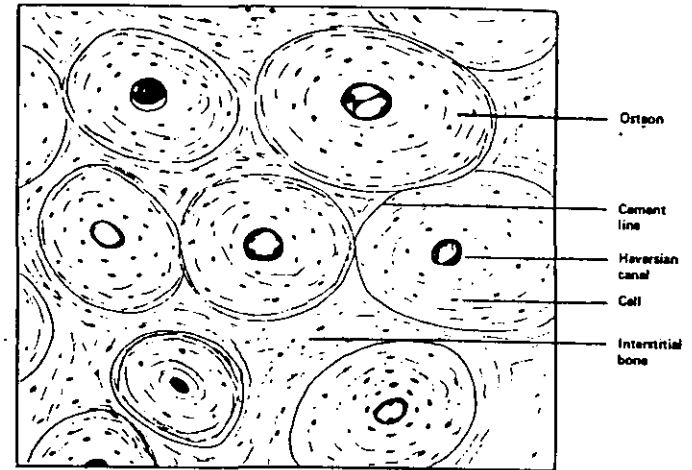


FIGURE 3. Structure of cortical bone.

1. Compact Bone

Mammalian compact, or cortical bone consists of fine fibered bone which has, as its basic structure, the osteon. These are cylinders of bone which have small blood vessels running along their axes. In a long bone these axes are usually parallel to the long axis of the bone itself so that the microscopic appearance of a cross section of such a bone is similar to that illustrated in Figure 3. The osteon and blood vessel arrangement seen here is referred to as a Haversian system, the canal containing the blood vessel being known as a Haversian canal. The bone within the osteon is usually lamellated, with concentric layers of bone easily visible. There is also a circumferential lamellated pattern and a further arrangement of bone within the spaces between the Haversian system, known as interstitial bone.

There are two types of Haversian system. Primary osteons, giving the primary Haversian system are produced during bone formation by a consolidation of fine cancellous material within the vascular tunnels.

Secondary osteons develop during the process of remodelling of existing compact bone where the tunnels are eroded and reconstituted. As one would expect, there is a greater regularity in the primary Haversian system with no cement lines and little interstitial bone. In contrast, there is often considerable interstitial bone in the larger spaces between the osteons of a secondary Haversian system.

As illustrated in Figure 3, osteocytes are contained within the osteons, usually the cells being evenly spaced and arranged regularly with the long axis of their elongated form corresponding to the long axis of the osteons. The osteocytes communicate with each other by their long fine processes which pass through channels known as canaliculi. Bone will contain both systems that are developing and those that are in the process of resorption, the former being associated with osteoblasts and the latter with osteoclasts.

2. Cancellous Bone

Cancellous bone has the same basic ultrastructure as compact bone but differs in morphology, existing as trabeculae which are comprised of osteon fragments and in-

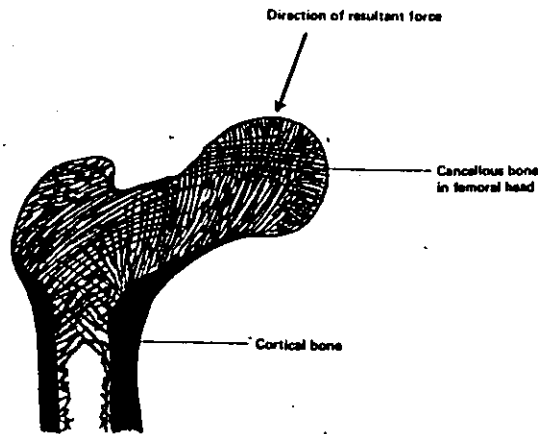


FIGURE 4. Arrangement of cancellous bone in the femoral head and neck showing relationship between bony architecture and forces transmitted through hip joint.

terstitial bone. These trabeculae form a mesh-like arrangement with the bone itself being interspersed with intertrabecular marrow spaces. The blood vessels within these spaces nourish the trabecular bone which itself contains no blood vessels.

The trabeculae in cancellous bone are not always randomly oriented, but instead are arranged such as to sustain the applied loads in the most efficient manner. This is best seen in the case of the femoral neck where the trabeculae stimulate the pattern of load transfer in the hip, shown in Figure 4. This relationship between bone architecture and functional loading is embodied in Wolff's Law, which is discussed by Brown in Volume I, Chapter 3.

3. Structure of Long Bones

The idealized structure of a long bone is given in Figure 5. The central section, known as the diaphysis, is essentially a cylinder of compact bone (described as the cortex) which is surrounded by an envelope of periosteum, a vascular, fibrous membrane on the inner surface of which may be found numerous osteoblasts. The inner surface of the bone is known as the endosteum. The central chamber is the medullary cavity, which contains bone marrow. Near to the ends of the bone the cortex becomes thinner, but the medullary cavity becomes invaded by cancellous bone. This region is called the metaphysis. The bone terminates with the epiphysis, the surface of which is contained within the synovial capsule and is covered with a layer of articular cartilage.

The normal blood supply of the bone is discussed by Rhinelander in the next chapter and has been dealt with by the same author at length elsewhere.^{19,20} Three components of the blood supply are described, the afferent vascular system, the efferent vascular system, and the intermediate vascular system. The former involves the principal nutrient artery which enters the medullary cavity via the diaphyseal cortex, the metaphyseal arteries, and the periosteal arterioles. The efferent vascular system consists of separate medullary and diaphyseal veins, the flow of blood between afferent and efferent systems being directed outwards from medulla to periosteum via the intermediate vascular system which is comprised of the vessels in the Haversian system as described earlier.

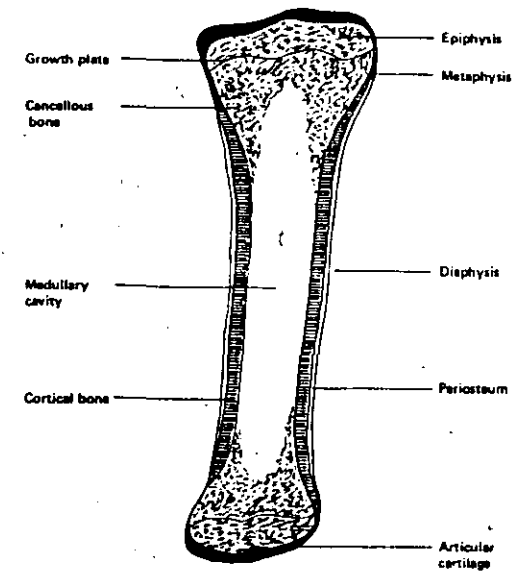


FIGURE 5. Idealized structure of long bone. (From Rhinelander, F., Stewart, C. L., and Wilson, J. W., *Skeletal Research*, Simmons, D. J. and Kunin, A. S., Eds., Academic Press, New York, 1979, 367. With permission.)

E. The Mechanical Properties of Bone

1. Introduction

The mechanical properties of bone have been studied extensively during recent years, both from the academic viewpoint and also because of their relevance to orthopedic procedures. It is by no means easy to obtain a consensus of opinion on the mechanical characterization of bone and many difficulties have arisen over the interpretation of experimental results. It is not the purpose here to review all of the data, but merely to highlight the main points and to refer to sources of information.

The difficulties involved with this type of work arise from several factors, including the following:

1. The relevance of in vitro tests to in vivo properties and especially the effects of changes in the bone postexcision.²¹
2. The composite nature of bone.²²⁻²⁵
3. The variation with age.²⁶⁻²⁷
4. The dependence of the mechanical properties on histological structure, density, and specimen orientation.²⁸⁻³¹

It is possible, however, to extract data from the literature which gives reasonably consistent figures for some basic parameters such as the ultimate tensile strength, and elastic moduli. Some typical values taken from the literature are given in Table 3. From this it can be seen that the Young's modulus for human cortical bone tested longitudinally is in the region of 17 GN/m^2 , that the ultimate tensile strength, when tested wet,

Table 3
MECHANICAL PROPERTIES OF BONE

Specimens	Young's modulus (GN/m ²)	Poissons ratio	UTS (MN/m ²)	Compressive strength (MN/m ²)	Elongation at fracture (%)	Ref.
Human long bone						
Parallel to long axis	17.0	0.46	132	192	3.4	33
Perpendicular to axis	11.5	0.58	61	130		33
Bovine long bone						
Parallel to long axis	24.5		172		2.9	34
Perpendicular to axis	11.1		52		0.7	34
30° to axis	18.0		111			34
Human cortical bone						
Age 26	23.3			72	0.69	35
Age 31	20.0			158	0.92	35
Age 54	17.4			154	1.25	35
Age 61	19.0			120	0.65	35
Age 75	18.4			105	1.29	35
Bovine tibial bone						
Longitudinal			(Bending)			
Circumferential			130			36
Circumferential			40			36
Bovine femur						
Transverse	12.0	0.45				37
30°	11.3	0.47				37
60°	10.6	0.34				37
Radial	10.0	0.44				37
Dried bovine femoral cortical bone						
Axial	26.0	0.32				38
Transverse	17.9	0.33				38
Viable human cortical bone						
At 35.4 Hz	6.35—10.0					39
At 353.6 Hz	12.2—14.9					39
Wet embalmed human cortical bone						
Femur, 41 year old	14.6		100		1.3	29
Femur, 71 year old	13.5		67		1.1	29
Tibia, 41 year old	18.5		103		1.7	29
Tibia, 72 year old	15.9		83		1.6	29
Human femoral bone, wet, tested in torsion						
Femur, age						
20—29	17.0		140	209	3.4	27
40—49	17.7		139	210	3.0	27
60—69	17.1		129	179	2.5	27
80—89	15.6		120	180	2.4	27
Tibia, age						
20—29	18.9		161	213	4.0	27
40—49	28.8		170	204	2.9	27
60—69	19.9		147	183	2.7	27
80—89	29.2		156	197	2.3	27

is of the order of 100 to 130 MN/m² and the compressive strength, 180 to 190 MN/m². The relationship between these values and those of some typical engineering materials is given in Table 4.

Table 4
MECHANICAL PROPERTIES OF BONE
COMPARED TO ENGINEERING
MATERIALS

Material	Young's modulus (GN/m ²)	UTS (MN/m ²)	Elongation at fracture (%)
Tungsten carbide	690	a	<1
Alumina	350	a	<1
High tensile steel	220	2000	12
Stainless steel	220	1000	10
Co-Ni-Cr-W	240	1300	12
Co-Cr-Mo	220	700	5
Ti-Al-V	110	1150	15
C.P. titanium	100	500	25
Copper	130	300	60
UHMW polyethylene	0.5	50	500
Nylon 66	2.8	85	100
PMMA	3.0	70	5
PTFE	0.5	20	400
Bone	17	130	2

* Extremely variable, but polycrystalline material brittle when tested in tension.

2. Elasticity and Viscoelasticity

For most purposes the Young's modulus is sufficient to define the elasticity of a material and the value for human cortical bone has been given above as about 17 GN/m². Table 4 shows, therefore, that bone is more rigid than plastics, but more flexible than the majority of metals and ceramics. The modulus, in fact, can be equated with that of a variety of composite materials which contain high modulus ceramics in a resin/plastic matrix, and indeed, attempts have been made to use carbon-fiber reinforced resins in bone plates that can have exactly the same elastic modulus as bone.⁴⁰

Several detailed studies^{41,42} of the full elastic constants of bone have been reported, the values of E (Young's modulus) = 21.1 GN/m², K (Shear modulus) = 2.01 GN/m², G (Bulk modulus) 0.80 GN/m² and ν (Poissons ratio) = 0.33 being given by Grenoble et al.⁴¹

Since bone contains a significant amount of fibrous proteins held together by hydrogen bonding, it is reasonable to presume that it will display viscoelastic properties. Viscoelasticity is the dependence of deformation on time and it is often found in macromolecular structures in which intermolecular binding is weak so that chain slipping occurs, giving rise to strain. Since this is a thermally activated phenomenon it will be time dependent and there will be a viscous component to the deformation observed. Studies on cortical bone, however, have shown that the viscous component of the modulus is roughly two orders of magnitude smaller than the elastic component,^{43,44} so that, for all practical purposes, bone behaves elastically at low stresses.

This arises because, in contrast to most synthetic composite materials in which the matrix phase dominates the mechanical properties, in bone it is the dispersed mineral phase, which would have no viscous elements, that is the controlling factor.⁴⁵ This is not to say that there is no strain-rate dependence on the elasticity of bone or anelastic behavior in this material and these phenomena have been discussed by several authors.^{46,47} Recently an extensive treatment of the viscoelastic properties of bone has been published by Lakes et al.⁴⁸

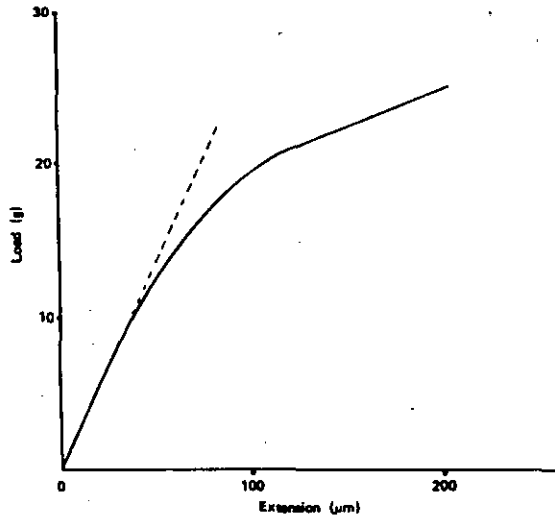


FIGURE 6. Typical load-extension curve for a single osteon. The change in slope may not always be easily discernible.

3. Strength and Fracture

The microstructural complexity of bone has given rise to considerable disagreements on the manner in which the mechanical properties are related to structure. In particular, there have been many discussions of the way in which bone can be treated as a composite material from the point of view of characterizing deformation and fracture behavior. Currey²³ discussed this aspect some time ago and concluded that bone was essentially a two-phase material, the collagen providing the matrix, and the apatite crystals the dispersed "filler" phase. Composite modeling can be viewed in other ways, however, and both Piekarski²⁴ and Cooke et al.²⁵ have considered bone as a composite of osteons within a cement matrix. Ascenzi and Bonucci^{22,26} have investigated the properties of single osteons and interpret the results in terms of a laminated composite where, within one osteon, there are fiber bundles which may have differing orientations. It would seem logical that all these ultra- and microstructural characteristics play a part in determining the mechanical properties of bone.

The work of Ascenzi and Bonucci²² is interesting. A typical stress-strain curve for the single osteon is shown in Figure 6. In the initial stages of stressing the osteon all the lamellae undergo an elongation according to Hooke's law, the curve reflecting the behavior both of lamellae with longitudinal fibers loaded parallel to the axis and of interfibrillar substance in those lamellae oriented 90° to the load. As the stress increases, the ultimate tensile strength (UTS) of this interfibrillar substance is reached so that the lamellae become traversed by numerous microcracks. Yielding of canaliculi can also occur. At this point a change in the slope is recorded, giving a lower effective elastic modulus. Further elastic deformation takes place as the lamellae with longitudinally oriented fibrils remain intact. A yield point or, perhaps more accurately, an elastic limit is reached after which some type of plastic deformation, possibly by sliding of individual fibers, takes place.

Bone is generally regarded as a brittle material and certainly the total strain at failure is small, as would be expected from a material so dominated by a ceramic phase.

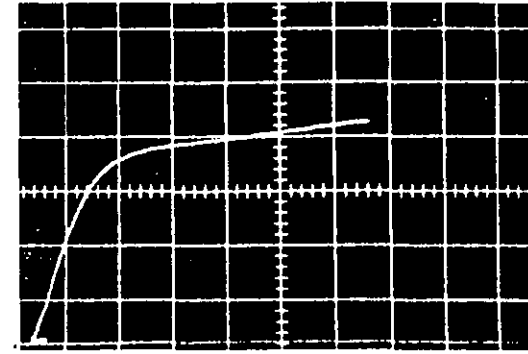


FIGURE 7. Load-deformation curve displayed on oscilloscope for human-femur loaded in uniaxial tension. (From Burstein, A. H., Reilly, D. T., and Frankel, V. H., *Perspectives in Biomedical Engineering*, Kennedy, R. M., Ed., MacMillan Press, London, 1973, 131. With permission.)

However, plastic deformation may be observed in bone, especially at low strain rates. Burstein et al.,²⁴ for example, studied bovine bone in uniaxial tension, and showed for specimens whose load axis is coincident with the long axis of the bone, there is some plastic deformation, as shown in Figure 7. It was suggested that the largely horizontal part of the load-deformation curve, which would normally be associated with work hardening, is due to a phase-separation phenomenon such as pull-out of the osteons. Specimens tested in a cyclical manner on loading into the "plastic" region and unloading show that although much of this deformation is irreversible, there is also a recoverable viscous component. When fracture eventually occurred, it was clearly ductile in nature, although no necking occurs. Specimens loaded along a line perpendicular to the long axis of the bone exhibited little or no plastic deformation. Plasticity was also absent in specimens tested in compression, which is consistent with the analogy to a two-phase material in which yielding occurs by interfacial separation.

Burstein et al.²⁴ have also considered the deformation from the collagen-mineral composite point of view and suggested that bone deformation occurs by a combination of elastic and purely plastic behavior of the mineral phase and purely elastic behavior in the collagen, as illustrated in Figure 8. The plastic deformation in the mineral phase was assumed to take place by dislocation movement in the usual way.

Piekarski²⁴ has studied crack propagation in bone and shown that at slow strain rates a crack follows the weak interfaces of Haversian lamellae or passes through interstitial bone. At higher strain rates a crack propagates in a brittle manner without regard to the microstructure. At the low strain rate the bone was shown to display a very high resistance to crack propagation, giving a performance similar to fiber-reinforced materials. The figures in Table 5 of the ratio of work to fracture: UTS show that bone at the slow rate compares very favorably with engineering materials, but at higher strain rates is comparable to ceramics.

Cooke et al.²⁵ determined that osteon pull-out was a major factor in determining the toughness of bone, again analogous to fiber reinforced resins, especially when a substantial component of the applied stress is resolved along the axis of the osteons. Simkin and Robin²⁷ have also studied fracture propagation in notched specimens of bovine compact bone and found that at low speeds, cracks usually travelled along

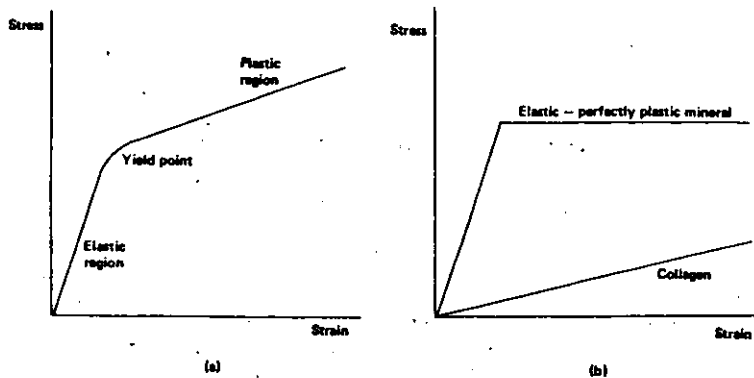


FIGURE 8. (a) Typical stress-strain curve for cortical bone showing elastic and plastic regions. (b) Stress-strain behavior of collagen phase and the elastic-perfectly plastic mineral phase. (From Burnstein, A. H., Zika, J. M., Heiple, K. G., and Klein, L., *J. Bone Jt. Surg.*, 57A, 956, 1975. With permission.)

Table 5
RATIO OF WORK TO
FRACTURE: UTS FOR BONE
AND ENGINEERING
MATERIALS

Materials	Work to fracture UTS ($m \times 10^{-4}$)
Copper	11.68
Brass	6.02
Bone (low strain rate)	6.00
Teak	6.07
Cellulose	2.34
Polystyrene	1.00
Cast iron	0.71
Alumina	0.26
Bone (high strain rate)	0.10

Data from Piekarski, K., *J. Appl. Phys.*, 41, 215, 1970.

lamellae inside the osteon, with occasional fracture paths along the outer border of the osteon, the occurrence of these modes being controlled by the direction and organization of the collagen fiber bundles. Ducheyne et al.⁴⁸ have suggested that fracture initiation takes place at the weak cement lines and may propagate through osteons and lamellae or along the cement lines depending upon the orientation. Fracture surfaces were largely indicative of ductile fracture.

The cement lines have also been shown to be a source of weakness by Evans and Bang⁴⁷ and Dempster and Coleman.⁴⁴ The influence on other histological features has been discussed by Evans.⁴⁹ Behiri and Bonfield⁵⁰ have very recently reported on fracture experiments in cortical bovine bone showing that for crack velocities <23.6 msec⁻¹ rough fracture surfaces were produced by the passage of the crack around intersecting

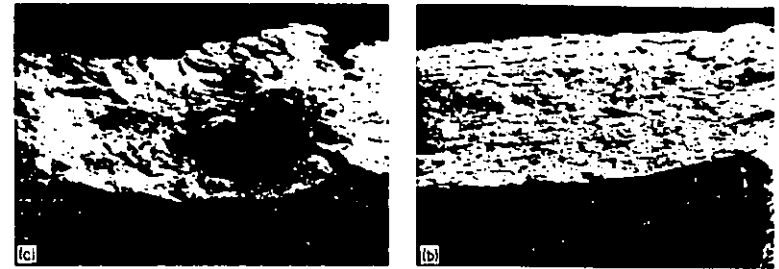


FIGURE 9. Fracture surfaces of bone after (a) slow crack propagation, (b) rapid crack propagation. (From Behiri, J. C., and Bonfield, W., *J. Mater. Sci.*, 15, 1841, 1980. With permission.)

osteons, together with some pull-out. At high crack velocities, a smooth fracture surface resulted from the indiscriminate propagation through microstructural components. Typical surfaces are shown in Figure 9.

Moyle et al.⁴⁹ used three-point bending to measure the work to fracture in slow crack growth of cortical bone, again showing failure to be consistent with a fibrous composite structure, the osteons acting as fibers and interosteonal material as matrix. Cracks moved along the weak interface of the lamellae or through interstitial bone and the mean work to fracture was measured as 9.03×10^3 J.m⁻².

A fracture mechanics approach to the failure of bone has been adopted by Wright and Hayes⁵¹ and Bonfield et al.^{52,53} Wright and Hayes found that the fracture was very critically dependent on bone density, a 5% increase producing a 30% increase in the critical stress intensity factor K_{Ic} .⁵⁴ Bonfield and Datta⁵¹ established a linear relationship between fracture stress and the reciprocal of the square root of the crack length, giving a value of K_{Ic} as 2.2 to 4.6 MN^{-1/2} and the critical strain energy release rate as 780 to 1120 J.m⁻². Bonfield, Grynpsas, and Young showed that at a cross-head speed of 1.7 to 3.3×10^{-6} msec⁻¹, bone fractures by slow propagation of a stable crack.⁵² Behiri and Bonfield⁵⁰ reported a range of critical strain energy release rates from 1736 to 2796 J.m⁻² with the cross-head speed range of 1.7 to 84×10^{-7} msec⁻¹ and a critical stress intensity factor of 4.46 to 5.38 MN^{-1/2}. Robertson, Robertson, and Barnett⁵⁵ have also studied fracture toughness parameters and reported values for K_{Ic} as 5.7 MN^{1/2} over the strain rate range 7×10^{-6} to 3×10^{-2} sec⁻¹.

One potentially very important mechanical property is the fatigue life. Swanson, Freeman, and Day⁵⁶ used a rotating cantilever test for human cortical bone and reported a fatigue life of 1.3×10^6 cycles at 84.1 MNm⁻² and 4.6×10^6 cycles at 46.6 MNm⁻². Higher fatigue lives were reported by Carter and Hayes⁵⁷ of the order of 20×10^6 at 86.4 MNm⁻² at 21° C. This was shown to be sensitive to the bone density and to the test temperature and there was evidence that primary bone has a greater resistance to fatigue than secondary Haversian bone. Fatigue failures do occasionally occur clinically⁵⁸ and it would seem that the susceptibility will depend on the frequency of the load application and its relationship to the rate of bone remodeling.

F. The Electrical Properties of Bone

Bone is a very interesting material electrically. It has a resistivity of the order of 10^{11} Ω cm which, according to Liboff and Shamos,⁵⁹ makes it a semi-insulator.

Perhaps of greatest importance in relation to the electrical properties are the potentials that can arise in bone. Black,⁶⁰ in describing the methods for measuring these potentials, has categorized intrinsic electrical response of nonexcitable tissue such as

bone and cartilage into three types, the streaming potential effects, bioelectrical potentials, and strain-related potentials.

The streaming potentials arise because the physiological fluid or its analogue in an *in vitro* experiment is an ionic conductor which flows over bone and which has a high fixed charge density. Such potentials have been measured in bone *in vitro* by Anderson and Eriksson,⁷⁰ and the subject has been discussed by Eriksson on a number of occasions.^{71,72} As Black points out, the direction of the streaming potential gradient for flow over a surface is the same as the net direction of flow and is oriented as to oppose the flow. It is dependent upon the fixed charge density, the ionic concentration of the fluid, and the flow rate. If bone is deformed in bending, convex surfaces sustaining a tensile stress become positively charged with respect to the concave surfaces. It is postulated that the potentials are caused by the unidirectional flow of extracellular bone fluid in transverse pores of ultramicroscopic dimensions. The fluid carries a net positive charge and the increased patency of the channel under the influence of a tensile stress results in a greater charge density on that surface.

Black⁶⁹ defines bioelectric potentials as those which are closely related to the level of aerobic metabolism in the tissue, quoting as an example, tissue with relatively greater metabolic activity being electronegative compared to the surrounding tissue. Thus in bone the epiphyseal growth plates and healing fractures are local maxima of electronegativity.

Strain-related potentials are, perhaps, those which have attracted greatest attention. The early pioneering work was performed by Fukada and Yasuda who demonstrated a piezoelectric effect in bone.^{73,74} The piezoelectric effect arises when a strain is induced in certain types of crystal, the strain causing a realignment, or polarization, of local electrical dipoles and the generation of a potential. Piezoelectricity is classically associated with crystals such as quartz and this, in fact, led to the early assumption that the effect in bone was due to the apatite content. However, piezoelectric effects (or strain-related potentials as many prefer to call the phenomenon) are also observed in nonmineralized tissues such as tendon and it is now recognized that the effect in bone is associated with the collagen, arising possibly from the stretching and rotation of the bonds.

Black⁶⁹ has described the following characteristics of strain-related potentials in bone. First, the potentials are produced by deformation of tissue. Second, the potential gradient is aligned with the radius of curvature of the bone and concave areas become electronegative. The magnitude of the peak potential increases with both the strain and the strain rate, there being a rapid rise and decay during application of the load and a reversal and slower decay on load release. Residual polarization is maintained on sustained loading.

There has been and continues to be a considerable controversy over the nature and precise characteristics of these strain-related potentials and the reader is referred to the various papers collected in the *Annals of the New York Academy of Sciences*⁷⁵ and References 76 to 78 for reviews.

Two of the more interesting aspects of the strain-related potentials have been the possible role in the phenomena of disuse atrophy and electrical stimulation in fracture healing. These are discussed later.

III. STRUCTURE AND PROPERTIES OF CARTILAGE

A. Introduction

Although cartilage is of equal importance as bone to the orthopedic surgeon and has received considerable attention from the point of view of its biomechanics, it is of lesser significance than bone in the context of implant orthopedics because of the tend-

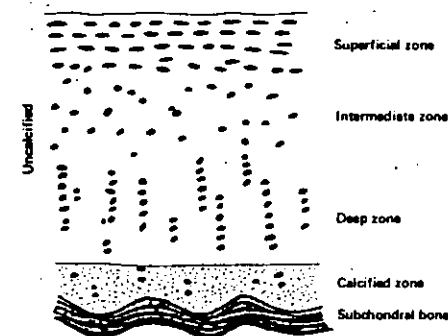


FIGURE 10. Structure of adult articular cartilage showing arrangement of cells (black) in matrix. (From Meachim, G., and Stockwell, R. A., *Adult Articular Cartilage*, 2nd ed., Freeman, M. A. R., Ed., Pitman Medical, London, 1979, chap. 1. With permission.)

ency to use techniques of full arthroplasty, rather than hemi-arthroplasty in joint reconstruction. A brief review only of cartilage is, therefore, included at this point. The reader is referred to the excellent book edited by Freeman⁷⁶ for further details.

B. Structure

1. General

This brief review will confine itself to articular cartilage, which is the tissue that covers the ends of bones within the synovial joints. The thickness is variable, rising to 2 to 4 mm⁶⁹ and is basically avascular and devoid of nerves. It consists largely of an extracellular matrix of a stiff gel consistency that contains a small number of cells, the chondrocytes. The articular cartilage is not of uniform structure and composition, but is arranged in a number of zones, which for convenience may be described as a series of strata parallel to the surface (Figure 10). The superficial layer, occupying 5 to 10% of the thickness in human femoral condylar cartilage has collagen fibers running tangentially to the surface and cells with their long axes parallel to the surface. An intermediate layer takes up about 40% of the thickness in which the fibers are intermeshed and the cells spherical. There is a similar thickness of a deep layer in which the more closely spaced fibers are largely radial to the surface and the inner 5 to 10% is comprised of the calcified layer, which is relatively acellular and heavily calcified.

2. The Matrix

The matrix consists of collagen fibers, a nonfibrous carbohydrate, and noncollagenous protein ground substance and a large amount of water. Up to half the dry weight of articular cartilage consists of collagen, which is present both in the usual banded form and also as fibers without this characteristic periodicity. The collagen is, in fact, different chemically from that found in skin, tendon, and bone. The ground substance is mainly composed of protein-polysaccharide complexes, or proteoglycans. These have a molecular weight in the region of 1 to 4×10^6 and vary in their chemical composition, which consists largely of the glycosaminoglycans chondroitin sulphate, keratan sulphate, and hyaluronic acid covalently bound to a protein core. There appears to be a chemical and mechanical interaction between the proteoglycans and the collagen fibers. Water constitutes about 75% of the wet weight of articular cartilage, some being intracellular, but the majority extracellular, in the matrix.

3. The Chondrocytes

As noted earlier, chondrocytes in articular cartilage vary in size, shape, and distribution with their position in the layers of cartilage. They have an irregular cell membrane with numerous processes, an oval or elongated nucleus, variable amounts of rough endoplasmic reticulum, and a number of mitochondria, and several types of cell inclusions and other fine features.⁸¹ The principal role of the chondrocytes is to produce and maintain the extracellular matrix. They are contained within the matrix.

C. Mechanical Properties of Cartilage

Articular cartilage is a viscoelastic material, the time dependent properties being far more significant than with bone. An excellent review of the various factors contributing to the mechanical properties has been given by Kempson.⁸² Cartilage is normally stressed in compression and most studies have been made in this mode, usually by means of an indentation test, where the cartilage, still attached to the bone, is subjected to an indentation by a known load. In such a test, the response of the cartilage is seen as reflecting the essentially elastic nature of the collagenous phases and the viscous or creep response of the more fluid components within the matrix. If the cartilage is stressed cyclically, during the first cycle the deformation may be basically elastic and reversible, but there will be a small amount of fluid expelled from the matrix. This will be cumulative and over a period of time the creep component of the deformation associated with this efflux will become apparent.

Under static load, the initial elastic response is followed by the creep response, the rate of which decreases with time until equilibrium is reached, approximately 25% of the final deformation being associated with the elastic response.

The behavior of cartilage on indentation is dependent on the position in the joint capsule and on the amount of degeneration undergone by the cartilage. It depends to a greater extent on the glycosaminoglycans content than on the collagen content and appears to be independent of age per se.

A summary of some of the mechanical properties of cartilage in compression is given in Table 6.

The tensile properties of articular cartilage are strongly dependent on the specimen location and orientation. For example, specimens from femoral condyle superficial zones are both more rigid and strong when tested with the load axis parallel to the direction of collagen fiber orientation compared to the direction normal to the collagen fiber. The tensile stiffness and fracture strength also decrease with depth in the cartilage layer. In the superficial zone the tensile stiffness is reported to be in the range 150 to 500 MN/m² in the parallel direction, where the fracture strength is 10 to 40 MN/m². These values decrease with increasing age and are more strongly dependent on the collagen than glycosaminoglycans phase.

D. Tribological Properties

The properties of friction, wear, and lubrication are obviously very important in cartilage. As can be seen from Table 7, the coefficient of friction of articular cartilage against glass is extremely low in comparison to some engineering combinations.

A full review of this subject is provided by Swanson.⁸³ His conclusions include the comment that evidence suggests that boundary lubrication by adsorbed hyaluronate-protein is operative in synovial joints, combined with fluid film lubrication.

IV. BIOCOMPATIBILITY IN FRACTURE FIXATION

A. Introduction

The internal fixation of fractures represents one of the oldest uses of surgical im-

Table 6
MECHANICAL PROPERTIES OF CARTILAGE IN COMPRESSION

Property	Condition	Value	Ref.
Bovine Leg			
Young's modulus	Water-soaked	0.58 MN/m ²	83
	In physiological saline	0.32 MN/m ²	83
	Saline	11.1 MN/m ²	83
Human Patellar			
	In physiological saline	2.28 MN/m ²	84
Human Femoral Head			
	In physiological saline	8.4—15.3 MN/m ²	84
Human Articular			
	Normal	5.57—10.22 MN/m ²	85
	Degenerate	1.37—9.33 MN/m ²	85
Human Femoral Head			
Creep modulus	In physiological saline	1.9—14.4 MN/m ²	82
Shear modulus	Healthy	4.1 MN/m ²	86
	Degenerate	0.58 MN/m ²	86
	Human, normal	1.66—3.47 MN/m ²	85
	Human, degenerate	0.46—3.29 MN/m ²	85
	Healthy	0.012—0.044 m ² /MN	86
Bulk creep compliance	Degenerate	0.12—0.6 m ² /MN	86

Table 7
COEFFICIENTS OF FRICTION (DRY)

Glass on glass	1.0
PMMA on PMMA	0.8
Polyethylene on polyethylene	0.8
Copper on steel	0.7
Wood on wood	0.5
Polyethylene on steel	0.3
Nylon on steel	0.3
Graphite on graphite	0.1
PTFE on PTFE	0.07
Articular cartilage on glass	0.001—0.01

plants and one of the most widespread and routine applications today. Successful treatment of a fracture involves an accurate anatomical reduction to restore the correct shape of the bone, followed by careful control of the limb, such that the fracture heals quickly and full function restored as soon as possible. Two basic methods are used. First, there is the conservative method where reduction is obtained without using surgery and where immobilization of the limb is achieved by external splints. Second, there is internal fixation where an implant is used to secure the bone segments in their correct position after reduction and during healing.

The choice of method depends on a number of factors, although the primary consideration in all cases must be the minimization of the period of inactivity and restricted function. Inactivity is damaging to the bone itself and to the surrounding soft tissue. Joints become stiff, muscles atrophy, the vascular system degenerates, and adhesions form between tendons and tendon sheaths; much of the damage is irreversible. It is, therefore, vital that the treatment used should provide for the earliest mobilization of the limb.

In practice, conservative methods are used in cases where the fracture is straightforward and the general health of the patient sufficient to withstand the period of immobilization in plaster. Any operative procedure presents certain dangers, especially infection when implants are used, so that open treatment is not carried out unnecessarily. Although naturally each case is judged on its own merits, an open operation on a recent fracture is usually undertaken where:

1. Early mobility is essential in the interest of either the patient's general condition, or of preserving joint movement.
2. Associated injuries (to skin, blood vessels, or nerves, for example) can only be satisfactorily treated if complete stability is achieved.
3. The fractured bones cannot be maintained in an acceptable position by closed methods.
4. There are multiple injuries.

In addition, internal fixation may be used in established nonunions and in corrective osteotomies.

There are many different implants and several different concepts available for internal fixation and there is by no means a universal agreement as to the best approach. Differences arise in terms of the position of the implant (i.e., intramedullary or only in the case of shafts of long bones), whether compression of the fracture is necessary, whether the implant should be made of a low modulus or high modulus material, whether it should be removed after union and consolidation, and so on. Whatever system and implant is chosen, the important and central factor is the actual healing of the bone. The mechanism of fracture healing is, therefore, discussed first before moving on to those other variables in fracture fixation and their relevance to biocompatibility.

B. The Healing of Fractures of Long Bones

1. General

Reviews of fracture healing have been written by Pritchard²⁰ and McKibben.²¹ Generally the process of repair is rather similar to that encountered in wound healing in soft tissue where there is an immediate acute inflammation followed by the establishment of repair tissue and then the reorganization of this repair tissue. However, while in soft tissue this reorganization results in a scar, in bone the result is usually a tissue which is very similar to the original bone tissue.

In bone the initial reaction involves bleeding from both the fractured bone and the surrounding soft tissues, a clot forming at the fracture site. There is also the usual exudate of plasma and leucocytes and an invasion of the acute inflammatory cells, the polymorphonuclear leucocytes, histiocytes, and mast cells. Cellular activity in the bone is seen largely in the periosteum within the first 24 hours, especially in the area adjacent to the fracture. The bone at the fracture site itself becomes necrotic as it loses much of its blood supply during fracture.

The repair tissue arises as a result of organization of the blood clot at the fracture site, especially with deposition of new collagen fibers and organic matrix. This matrix

becomes mineralized, thus forming the primary callus which is of the woven bone structure discussed in Section II.D. The osteogenic cells which give rise to this callus are generally thought to be derived from the inner layer of the periosteum (the cambial) and the bone marrow. These spindle-shaped cells have been termed osteoprogenitor cells²² and these give rise to osteoblasts. It is also thought that the osteogenic cells may be derived from the surrounding soft tissue where they normally reside as uncommitted fibroblasts. These fibroblasts cannot be distinguished morphologically from the osteoprogenitor cells already described.

The amount of callus that forms depends on many factors, and with a displaced fracture there may be large amounts of callus produced from both medullary and periosteal regions. The callus that forms directly from the periosteum is termed primary callus, while that which is induced within the soft tissue is referred to as external callus. The function of this callus is to bridge the gap and provide some stability. The callus, however, will not necessarily form in the shape of the bone and is of a woven bone structure. Once the fracture has been bridged by the callus, the process of remodeling takes over in which there is simultaneous bone removal by osteoblasts and bone replacement by osteoclasts. This remodeling process changes the characteristics of the new bone by forming new Haversian systems in cortical bone and adapting the bone tissue to its mechanical function, according to Wolff's Law.

2. The Effects of Compression and Rigidity

The process of fracture healing described above relates to the normal situation in which there is no interference with the bone. It can be appreciated that the formation and subsequent remodeling of callus constitute vital steps in the healing process. However, healing may also take place in the absence of this callus if some other method is available for holding the fracture segments in close apposition. This is the underlying principle of internal fixation where an implanted device serves to stabilize and hold rigid the bone. This principle was clearly stated by Danis in 1949 as recently translated by Perren.²³

"The classical concepts of fracture healing are derived from the experience of those who have treated fractures by nonoperative techniques. This is why the majority assume callus formation to be an essential step in fracture healing. In fact, if internal fixation is precise, stable, and aseptic, so little callus forms that it is not even visible. A periosteal cuff does not form and there is no intramedullary proliferation."

In effect, the external callus and the implant are doing the same thing, holding the bone system stable and the fact that external callus may not form when rigid internal fixation is used is simply due to the fact that it is not required.

The healing process that occurs in a rigid system without external callus is referred to as primary bone healing. The characteristics have been described by Schenk and Willenegger.^{24,25} The direct union of fragments occurs in the absence of bone resorption at the fracture site by a remodeling of the existing Haversian systems with osteoclasts drilling out the old bone, followed by osteoblasts laying down new osteons. It must be noted that although there is no intermediate stage of callus formation, primary bone healing is not faster than healing by external callus. Indeed, if there is more than a minimum amount of necrosis at the fracture site, the dead bone has to be invaded by new osteons, much of the revascularization occurring from vessels within the medullary cavity.²⁶ This may take a very long time.

There has been much discussion in the literature over the virtue of rigid internal fixation and especially the role played by compression of the bone in achieving union. Danis²⁷ appears to have been the first to advocate the use of compression in internal fixation and achieved this by a compression device attached to a fracture plate. Since then, several other devices have been designed to introduce compression to the bone

fragments, the most notable being the DCP (Dynamic Compression Plate) described by Perren et al.⁹⁵ The rationale is that if internal fixation is necessary, then it should be as rigid as possible, and that applying a compressive force across the fracture gap increases the stability of the system. The compression acts in two ways.⁹⁶ First, the compression preloads the contact surfaces and prevents a gap opening up when any tensile force (as for example, produced during bending) is applied during use. Clearly the magnitude of the tensile force will have to exceed the compression preload before distraction occurs. Second, the compressive force exerted axially along the bone will greatly increase the frictional forces that prevent sliding motion at the interface. There has been some discussion as to whether compressive stresses in the bone per se influence fracture healing in addition to the above factors, but there is no clear evidence of this.

The concept of rigid internal fixation, achieved by compression, is by no means universally accepted. There are two points at issue, the speed of healing and the long-term fate of rigidly supported bones. It has been mentioned above that primary bone healing takes place at best at the same speed as healing by external callus, and in many cases, at a much slower rate. As described by McKibbin,⁹⁷ primary bone union is not really a method of union as such, but a remodeling process which itself occurs late in the normal healing process. Artificial stability must, therefore, be maintained for many months, or even years, while this remodeling takes place. The long-term fate of rigidly held bones relates to the question of disuse atrophy after union and is discussed later.

3. The Effects of Electrical and Magnetic Fields

The electrical properties of bone have already been reviewed in Section II.F from which it will be recalled that electrical potentials are generated in bone, arising from a number of sources. In particular, it is known that if a mechanical stimulus is applied to bone, electrical potentials are generated. For a long time now there has been an interest in the opposite type of effect; that is, what happens to the bone if an electrical stimulus is applied? In particular, the ability of electrical energy to stimulate bone growth and, specifically, bone healing, has been the subject of numerous experiments and clinical trials. According to Spadaro,⁹⁸ the first reports of such experiments date back to the 1850s and 1860s when direct current was applied to nonunions via metallic electrodes to produce healing.

Present day interest has derived from the work of Yasuda (see Reference 98) who postulates that the fundamental mechanism underlying all callus formation, regardless of the initial cause, is electrical stimulation, all the primary stimuli, such as mechanical force, being converted into electrical stimuli. Thus, an applied electrical potential should produce callus. Indeed, Yasuda et al. observed periosteal bone growth on DC stimulation in rabbits.⁹⁹

Spadaro⁹⁷ listed the results of 14 groups in which trials of electrical stimulation of fracture healing had been reported in humans, involving a total of 595 cases. Most frequently DC stimulation was employed in the 0.1 to 100 μ A range. Sometimes unidirectional pulsed DC was used with frequencies varying from 0.5 to 500 Hz, 1 to 500 msec pulse width and 0.5 to 1000 μ A peak amplitudes. In other cases AC stimulation by transcutaneous inductive coupling has been used. Sometimes bipolar or anodic stimulation is used, although most commonly it is cathodic. In the majority of cases good results are reported either in terms of healing of previous nonunions or, occasionally, faster healing in fresh fractures or pseudarthrosis. Such optimism is not universally shared and a recent critical editorial in the *British Medical Journal*¹⁰⁰ makes it clear that the case for electrical stimulation is not proven. It states that fractures known to unite readily by conventional means will not heal quicker in response to electrical stimulation, while for delayed union, the choice between bone grafting and electrical stimulation is not clear.

These difficulties have been emphasized in a paper by Harris et al.,¹⁰¹ who noted the evidence of the relationship between electrical potentials and osteogenesis, but highlighted the unresolved issues that intervene between this electrically stimulated osteogenesis per se and (1) the acceleration of fracture healing rate, (2) increased fracture healing capacity, and (3) the healing on nonunions. Their experimental work, conducted in rabbits and dogs, involved osteogenesis in intact fibia and healing in fresh, surgically created defects in the proximal radius. In the former case it was found that the insertion of an electrode itself resulted in osteogenesis, but that the osteogenesis induced by an electrical current exceeded that due to the inactivated electrode in both young and mature rabbits. In addition, stainless steel was found to be more effective than platinum. However, in a 0.5-mm transverse gap in the radius which was not immobilized, electrical stimulation did not induce a greater incidence of healing. In a 10-mm defect immobilized by internal fixation, no acceleration of fracture healing was in evidence. In a 20-mm gap, immobilized, no evidence of osteogenic stimulation was found. Thus, in these controlled experiments, both electrodes and electrical stimulation induced osteogenesis in bone, but did not affect fracture repair.

There has undoubtedly been much good work performed on this subject as papers by Basset et al. (Reference 102 for example), Becker et al.,¹⁰² Brighton et al.,^{103,104} and many others testify and certainly electrically induced osteogenesis is a well-established phenomenon. The actual mechanisms involved, however, are not understood, and the comments by Brighton are most apt.¹⁰⁴ He states that much confusion remains on this subject, concerning which form of electricity is most efficient in stimulating osteogenesis and which technique, invasive, noninvasive or semi-invasive, is clinically superior.

There is no doubt that electrical stimulation offers no advantages in routine fresh fractures and, therefore, this phenomenon has little relevance to the use of orthopedic implants in this situation. The relevance to biocompatibility lies in the fact that the invasive methods of stimulation require the insertion of electrodes into the bone and, although only present for a short time, these may influence the tissues over and above the effects of stimulation. Typical of the apparatus used in invasive techniques is that of Brighton et al.¹⁰⁴ in which 26-gauge multistrand stainless steel wires insulated with PTFE acted as cathode leads joining the external power pack to the stainless steel Kirchner wire cathodes (up to four in each case), again PTFE insulated except for a 1-cm terminal area. Complications related to the apparatus include broken wires, superficial infection around the wires, cathode dislodgement, deep postoperative wound infection, and irritation under the anode which is taped to the skin. Obviously, any metal placed in the tissues will release some ions and this may be considerably increased by the applied potential. Some work has been done in this area,^{106,107} but not sufficient to make firm conclusions yet.

One other situation in which electrically induced osteogenesis is relevant to biocompatibility in orthopedics is the use of stimulation to control bone ingrowth into porous materials to achieve prosthesis stabilization. This has been discussed by Weinstein et al.¹⁰⁸ and Park et al.¹⁰⁹ and is considered elsewhere in these volumes in the context of porous surfaces.

C. Fracture Fixation Devices

It is not the intention here to document the instrumentation that is available for the internal fixation of fractures, but merely to describe the background and general principles as they relate to biocompatibility.

Techniques of internal fixation of fractures were developed in various parts of the world following Lister's introduction of aseptic surgery between 1860 and 1870. Among the early pioneers of the technique were Koenig and Harnesman in Germany,

Elie and Albin Lambotte in Belgium, Lane in England, and Scudder in the U.S. Both devices and materials were considerably different than those used today, with a variety of wire sutures, screws, and plates constructed in nickel-plated steel, silver-plated steel, carbon steel, and other metals. Reports and results of the internal fixation of fractures were treated with considerable scepticism by the orthopedic community and even with the continuing and significant contributions of Lane, Sherman, Hey-Groves, and others, the technique did not gain wide acceptance for a long time.

The reasons for the frequent failure of internal fixation were numerous and varied, including factors relating to insufficient understanding of fracture healing processes and poor technique. One very important factor was the inadequacy of the materials, especially in achieving the combination of good mechanical properties and biocompatibility. By the 1920s there was still no one metal or alloy that could be regarded as a functionally useful implant material. Both gold and silver were relatively inert and reasonably well tolerated by the tissues, but were too soft and weak for most applications and could only be used effectively as platings on other metals or as sutures. Copper and copper alloys were stronger, but did not appear to be well tolerated. Aluminum and some of its alloys provided some hope, but again tissue acceptability was not really adequate. Iron and steel were the most commonly used, but the majority of ferrous alloys rusted in the body, causing tissue discoloration and most possessed limitations in mechanical properties. The cobalt-based alloy *Stellite* had apparently been found to possess reasonable properties, but had not yet been put to surgical use.

Improved results with internal fixation were achieved as the process itself became better understood, allowing more appropriate surgical techniques and management regimes, and as better materials became available. As noted earlier, Danis made most significant contributions to the understanding of fracture fixation¹¹ while Venable,¹² Smith-Petersen,¹³ Kuntscher,¹⁴ and several others greatly improved the instrumentation available. Stainless steel and cobalt-based alloys were introduced into orthopedic surgery in the 1920s and 1930s, respectively, and at last provided hope for mechanically sound, corrosion-resistant implants.

Progress was then made over the next few decades until by the 1960s and 1970s the rationale of present-day methods had been established, the armamentarium expanded, and the alloy compositions optimized such that today the internal fixation of fractures is practiced with considerable success throughout the world.

Undoubtedly, present-day discussions on internal fixation are dominated by the concepts of rigid fixation and the use of compression that has already been described. Initiated and developed in Switzerland by Muller and his colleagues, the technique of rigid internal fixation is based on the concept that success can only be achieved if the bone is held extremely rigid, which implies a very stable bone-plate system. Union then occurs by primary bone healing. A wide variety of screws, plate, and nails have been devised by the Swiss group giving the so-called AO instrumentation to be used for many different types of fracture. It is clear from the numerous papers in the medical literature that very impressive results have been achieved by many surgeons using AO equipment and rigid internal fixation. Laros and Spiegel have pointed out, however that meaningful statistics are not readily available (in the American literature at least) and that there is a lack of standard reporting which makes comparisons difficult.¹⁵ The authors go on to say that once a therapeutic method is chosen, knowledge of and adherence to its principles are required. If surgical treatment is used, the unforgiving nature of inadequate internal fixation has to be considered. Unfortunately it is not always clear which methods do give the best results. Batten et al. have recently reported the results of using the AO method in the treatment of fresh fractures of the tibial shaft.¹⁶ It was concluded from 99 closed and 43 open fractures studied that the average time for union to take place was similar to that found by Nicoll who used conservative

methods.¹⁷ Jensen et al.¹⁸ compared femoral fractures treated by intramedullary nailing with those plated with AO compression devices and found no significant differences between the groups at 3 1/2 years overall with the exception of a greater rate of implant failure with the plates.

Nevertheless, the evidence shows that in many circumstances rigid internal fixation using the appropriate instrumentation is very effective and produces fracture healing in some cases where nonunion would otherwise result. For example, Ruedi and Lüscher¹⁹ report a 92% success rate with the use of rigid internal fixation in comminuted fractures of the femoral shaft, most failures arising from mechanical fractures of the plates which, the authors state, could be obviated by simultaneous bone grafting. Schatzker^{20,21} has discussed the treatment of supracondylar fractures of the femur and showed that rigid internal fixation using the AO system led to 71% with good-to-excellent results compared to 21% in the same categories in treatments that did not give absolute rigidity. Rigid internal fixation may also be used successfully in established cases of nonunion.^{22,23} The treatment of open fractures has long been controversial and the susceptibility to infection has deterred many surgeons from using internal fixation. However, Rittman and Perren²⁴ have demonstrated the virtue of rigid internal fixation in the presence of infection and numerous reports indicate that immediate fixation by plates or intramedullary nails can be beneficial in open fractures, to the extent that they may save the limb from the need for amputation.^{25,26} The subject has recently been reviewed by Mears and Stone.²⁷

It must always be remembered, however, that the key to success with rigid internal fixation is meticulous surgical technique. Burri et al. have shown how experienced surgical teams achieve much better results in open treatment of tibial plateau fractures than less experienced teams,²⁸ while Fisher and Hamblen²⁹ and Doherty and Lyden³⁰ have discussed the results of poor technique.

While many types of fracture are treatable with internal fixation devices that are able to achieve considerable compression between the bone fragments, fractures in the neck of the femur are not so convenient and have always provided some of the most difficult cases. They are often only suitable for fixation with devices that are able to grip only the distal fragment, the device not being able to penetrate the cortex of the proximal fragment, being unable, therefore, to apply much compression. Many different types of nail-plate devices are available for the internal fixation of femoral neck fractures, most of which rely on a plate that is screwed to the diaphyseal cortex, to which is attached a nail that passes up the neck of the femur. In some cases, the nail has a sliding device which permits it to retract if resorption of bone occurs. In other designs, more than one nail is used to give greater rotational stability as with the Deyle pins.

The discussion above has largely concerned plates that are screwed to cortical bone. The place of intramedullary nails must not be forgotten, however, and the reader is referred to the recent review of Aginsky and Reis for a discussion of this method of fracture fixation.³¹

D. The Significance of Biocompatibility

Depending on the nature of the fracture, there can be an expectation of success ranging from less than 50% to virtually 100% arising from internal fixation. The question of concern here is to what extent failures are due to biocompatibility problems. There is little doubt that the major causes of the failure of internal fixation to produce union are infection and poor technique. Now that the choice of materials has been rationalized, materials-based problems should not become manifest during this healing process. Although susceptibility to infection is related to the presence of a foreign body and may conceivably be related to the design and materials of the implant, one cannot

conclude that infection here is a biocompatibility problem. Similarly, while poor technique may result in a greater susceptibility to corrosion or mechanical failure, surgical errors are again unrelated to biocompatibility. One must conclude therefore, that biocompatibility is not a significant factor in determining the success of present-day device in achieving internal fixation. For this reason, the majority of this book is concerned with aspects of orthopedics other than internal fixation.

Once union has occurred, a further question arises. Is the implant left in place or is it removed? Although there is the obvious disadvantage of reoperation, there are some advantages to removal. The first relates to the phenomena variously described as disuse osteoporosis, disuse atrophy, stress-protection or strain-protection. This arises from the often gross dissimilarity between the elastic modulus of the material used in the fixation device and that of the bone, which results in a disproportionate load being sustained by the plate. Since, as described earlier, bone structure and architecture are responsive to mechanical stimuli, the reduction of transmitted force in a bone below normal physiological levels will result in atrophy of that bone. That this occurs underneath fracture plates has been well documented.¹²²⁻¹²⁶ This has led many surgeons to undertake routine removal of the plates, while others advocate the use of more flexible plates (internal fixation without rigidity) to prevent this happening. This subject is discussed by Brown in detail in Volume I, Chapter 3. Since in this series biomechanical compatibility is included as an aspect of biocompatibility, this phenomenon is considered to be a significant influence of biocompatibility on fracture fixation.

If the implants are not removed, then other aspects of biocompatibility may become important. First, there is the possibility of metallic corrosion. This is discussed in later chapters and it is sufficient to record here that the metals used in orthopedics, although among the best available, will either corrode or passively release metal ions into the tissue. In doing so, there is the potential for adversely affecting the surrounding, or even systemic tissues, which may ultimately necessitate removal of the implant.¹²⁷ While this is unlikely to affect the "success" of the procedure, it is obviously an undesirable complication. Related to this is the possibility of a hypersensitivity response to the implant metal. Such a response has been recorded on several occasions^{127,128} but must be considered rare and not of undue significance unless the reaction becomes manifest before union is complete.

Mechanical failure of a fracture plate is also a possible complication although rarely does this occur after union. Instead, it tends to occur in those cases where internal fixation has not led to union so that the plate carries all the stress without assistance from the bone, or when plates have been used in severely comminuted fractures without associated bone grafting. The fact that these fractures are most usually corrosion fatigue in nature implies that biocompatibility is involved.

A final comment in this section concerns the possibility of implant-related carcinogenesis. This subject has been reviewed by Pedley, Meachim, and Williams in the volume *Fundamental Aspects of Biocompatibility* in this series. While it is most unlikely that fracture plates are going to lead to tumors to any significant extent and, indeed, the problem would be nonexistent if all the devices were removed routinely after 1 to 2 years, it is worthwhile noting three of the very few reported cases of implant-related tumors in humans were associated with fracture plates,¹²⁹⁻¹³¹ and that a significant number of tumors have been reported in association with fracture plates in dogs in the recent literature.^{132,133}

In summary, if fracture fixation devices are removed routinely after union, biocompatibility should not be a significant factor in controlling success provided current corrosion resistant alloys are used. Some problems may arise in relation to the tissue response in those that are not removed routinely, but the consequence is often no more than inconvenience if the implant has performed its original function.

V. BIOCOMPATIBILITY IN JOINT REPLACEMENT

A. Introduction

Arthroplasty is the name given to the surgical treatment of disorders of joints which produce pain and restricted movement, aimed at the relief of that pain and freedom of movement. Several different surgical methods of treatment of such diseases have been adopted during the evolution of orthopedic surgery. Using the hip as an example, the osteotomy, in which the femur is surgically fractured and the head reoriented, was used for many years as the method of choice; it is now employed far less commonly. The main surgical alternative is replacement of one or more parts of the joint. Initially this involved one part of the joint only, such as the femoral head prosthesis in the hip and the tibial plateau prosthesis in the knee, but later developed into the total joint prostheses.

The first significant attempts at total joint replacement appear to have been made in the hip by Wiles in 1938,¹³⁴ using a stainless steel acetabular cup and femoral component, held in place by screws and a bolt, respectively. Only six procedures were carried out, the implants showing a tendency to disintegrate. Only a short time later, Haboush used Vitallium® to make a similar total hip prosthesis. These attempts at total hip replacement were not widely publicized and most interest was shown in the simpler femoral head replacements of Judet and later Austin-Moore and Thompson. It was not until the 1950s that efforts were renewed in the concepts of total joint replacement.

The hip received the earliest and most significant attention in this respect, largely because it is the joint most commonly affected by disease, especially osteoarthritis. It is perhaps fortunate that it is one of the simplest types of joint and that which is most easily replaced. No doubt had joint replacement started with the knee, far less progress would have been made.

Two early designs of hip prosthesis represented two different approaches in respect of design and materials selection. McKee¹³⁵ opted for a large diameter femoral replacement and a metal-metal combination, while Charnley¹³⁶ utilized a smaller diameter head and a metal-plastic system. The latter has proved the more successful from the mechanical, biomechanical, and clinical points of view, and most of the current prostheses are based on this approach. Although originally used by Haboush, Charnley also popularized and developed further the concept of stabilizing the prosthetic components by a cement, now referred to as bone cement or acrylic bone cement. This was a very significant step in the evolution of joint prostheses and cement is used with many different types of prosthesis in all types of joint. It is not, of course, without its problems and controversies, which are covered in Volume II, Chapters 1 and 2.

While it is true to say that total hip replacement as carried out by the method of Charnley, or by other similar methods, gives very satisfactory results, the same cannot be said of other joints. The knee has received considerable attention with over one hundred designs commercially available at some time. The difficulties, anatomically, surgically, and biomechanically are considerable. However the nature of the biocompatibility problems are much the same as with the hip.

In this review the principles of replacement are described in sections on the hip, knee, finger, and other joints, followed by a discussion of general biocompatibility aspects. It will become apparent that the principal concerns here are with prosthesis stabilization, wear, prosthesis-related infections, and corrosion fatigue.

B. The Hip

1. Prostheses

Swanson¹³⁷ has classified hip prostheses under five headings

1. Ball and socket — metal-plastic, metal-metal, ceramic-plastic, and ceramic-ceramic.
2. Retained ball and socket — metal-metal and metal-plastic
3. Trunnion bearing — metal-plastic
4. Floating acetabulum — metal-plastic
5. Double cup — metal-plastic

As noted earlier, the first group within the first category here, the metal-plastic ball and socket joint, is by far the most commonly used today. Of the other ball and socket joints, the metal-metal type, typified by the McKee-Farrar and Ring prostheses was popular in the early days of joint replacement, but greater problems of loosening, wear, and hypersensitivity lead to its decline in deference to the metal-plastic type. On the other hand, since the metal-plastic type is by no means trouble-free and since, as shall be seen, some of the problems are very much biocompatibility-oriented, there has been a continued search for better bearing materials. This has resulted in the prostheses incorporating ceramics, either as ceramic-ceramic or ceramic-plastic combinations. These are discussed in full by Plenk in Volume I, Chapter 9 and by Griss.¹⁴⁹

In the trunnion bearing prosthesis the femoral head is distinct from and free to rotate on the shaft, with the intention of distributing the wear over a wider surface. These prostheses are not widely popular. An example of a floating acetabulum prosthesis is that of Monk in which the plastic acetabular component is retained on the femoral ball and free to move within the natural acetabulum. Originally intended only for the very elderly with minimum functional requirements, some more widespread use has led to problems of wear between plastic and bone with a considerable tissue reaction.¹⁵⁰ Although a metal-surfaced acetabulum is now available, the prosthesis is not widely used. The final type of prosthesis, introduced in recent years and gaining in popularity, is the double cup. The concepts and problems are discussed later in this section.

The conventional hip replacement prosthesis is, then, the metal-plastic ball and socket. Although problems were experienced in the early stages of development with the materials, the Charnley prosthesis, designed and first used in the early 1960s has stood the test of time and is still widely regarded today as the premier hip prosthesis. Many other types are available, differing only marginally in geometry, materials of insertion, and technique. The materials themselves are described fully by Gibbons in Volume I, Chapter 4, but virtually all utilize ultrahigh molecular weight polyethylene in the acetabular component, either 316 stainless steel, wrought or cast cobalt-based alloys or, occasionally, titanium alloy (Ti-6Al-4V) in the femoral component and acrylic cement for fixation.

The principal design differences between prostheses relate to the size of the femoral head, the length of the neck and the length of the femoral shaft. Charnley's approach is based on the concept of low frictional torque. The theory here is that the frictional torque at the ball-socket interface must be as low as possible since if a high torque develops, high forces will be transmitted to the bone, giving a greater susceptibility to loosening. Charnley achieves this low frictional torque by using a small diameter femoral head (usually 22 mm) and a material combination giving a low coefficient of friction. Most other prostheses have femoral heads larger than this.

In 1977 Swanson¹⁵¹ suggested that complete and nearly complete pain relief can be expected in about 80 to 90% of hips, and substantial improvement in overall junction in about 80%. Complications needing further treatment, sometimes including reoperation, occur in 20 to 30% of cases. Much of the data used by Swanson was collected in a series in *Clinical Orthopedics and Related Research* in 1973 on statistics of total hip replacement. Charnley himself published his 10 year results at that time¹⁵² in which

he stated that 92% of 106 cases, followed for 9 to 10 years, showed complete success. The rate of loosening was 1.6% and in no case had wear occurred to such an extent that replacement was immediately required. Charnley's later (12 to 15 year) results have been published and show continued success.¹⁵³ Bentley and Duthie¹⁵⁴ compared the results of McKee-Farrar and Charnley procedures, reporting a total pain relief of 83% in the former and 96% in the latter cases, and good function in 85% and 97% of the cases, respectively. Dobbs¹⁵⁵ has recently published a discussion of survivorship of total hip replacements, indicating that in the experience at Stanmore, while the overall probability of survival for metal-metal prostheses was only 53% after 11 years with the average annual probability of removal irrespective of cause at 5.5%, the figures for metal-plastic prostheses were 88 and 1.5%.

2. Complications and Causes of Failure.

Although relatively small in number, failures in hip replacement surgery are caused by a variety of factors, including infection, both early and late; loosening of one or both components; fracture of the prosthesis, especially the femoral component; wearing out of the plastic acetabulum; an excessive tissue reaction to wear debris; and iatrogenic effects associated with the surgical technique. In addition there are some other complications which may not necessitate revision, but nevertheless impair fixation, such as abductor weakness following healing problems with the greater trochanter and ectopic ossification.

Most of these problems are general to joint replacement rather than specific to the hip and will be covered in a later section. It is, however, worthwhile considering some of the specific points here.

a. Loosening

Component loosening is probably the most important single reason for failure and is the subject of an excellent review by McBeath.¹⁵⁶ Acetabular loosening occurs, but only rarely, and is far less significant than femoral loosening. Beckenbaugh and Ilstrup¹⁵⁷ reported a nearly 10% incidence of femoral loosening after 5 years, while Coventry et al.¹⁵⁸ quoted a 4.2% rate at 2 years or more. Amstutz et al.¹⁵⁹ gave a figure of 19.5% at 2 to 5 years. However, in Charnley's series at 9 to 10 years there was only a 1% rate.¹⁵² Mechanical factors are obviously very important in the mechanism of loosening, a high level of activity and heavy patients being adverse factors.¹⁶⁰ Also a varus position gives a much greater susceptibility to loosening than valgus.^{157, 160} Several studies have emphasized the importance of clinical technique including the importance of removing cancellous bone from the medial proximal femur and inserting a suitable thickness of cement in this area, of removing lateral distal cancellous bone, of good cement packing, and so on.

The present literature defines two basic mechanisms of loosening. The first relates surgical technique and mechanical forces to the cement-bone interface at the medial femoral neck and the ability of that interface to sustain load. This has been discussed by Charnley,¹⁵⁶ who has stated that if either the cement interlocks perfectly into the endosteal cancellous surface or if the amplitude of the cyclical displacement of the cement does not exceed a certain critical amount, then that displacement can be accommodated by the elasticity of the cancellous bone and no relative movement can occur. Thus the technique of cement insertion is critical and factors which increase the load on the interface and hence the displacement, such as excessive patient weight, undue activity, poorly aligned prostheses and so on, will lead to greater tendencies to loosening.

Second, an adverse tissue reaction to the prosthesis or its insertion may lead to a zone of necrotic bone adjacent to the implant or the development of granulation tissue.

Necrotic bone itself may fracture, leading to disruption of the interface, or be replaced by a mass of fibrous tissue which is incapable of transmitting the loads. The granulation tissue may also invade and replace the bone.

Bone necrosis may be due to a number of causes¹⁴³ including the trauma and heat generated by cutting and reaming, the heat of polymerization of the methyl methacrylate, and the toxicity of this monomer. There has been much discussion of the effects of the cement on bone and these are reviewed extensively in Volume II, Chapter I by Linder. Vernon-Roberts and Freeman^{141,142} believe that the trauma of insertion is the most important of these factors. Tissue reaction to the materials, may, however play a significant role. In the metal-metal prostheses, for example, it has become apparent that one of the reasons for the higher incidence of loosening was a tissue sensitivity to the metals themselves. This has been discussed by Evans et al.,¹⁴³ Jones et al.,¹⁴⁴ Benson et al.,¹⁴⁵ and Elves et al.¹⁴⁶ Vernon-Roberts and Freeman¹⁴¹ have summarized their findings showing that out of 197 patients tested, 70% (of 46) with loose prostheses were metal-sensitive, while only 9% (of 151) with stable prostheses were sensitive. They describe the sequence of events after sensitisation, which involves masses of pulaceous necrotic debris, with metal particle laden macrophages and giant cells, and obliterative vascular changes in the surrounding tissue. The immunological aspects are discussed by Elves in *Fundamental Aspects of Biocompatibility* in this series and by Mowbray in Volume II, Chapter 7 of this book and general tissue response by Williams Volume I, in Chapter 7. It is sufficient to say at this point that biocompatibility criteria with these prostheses are clearly of paramount importance.

The finite, although admittedly much lower rate of loosening with the metal-plastic prostheses indicates that other factors may also be responsible and it is now clear that the release of wear debris, if sufficient in quantity, can elicit a response involving replacement of bone by granulation tissue and subsequent loosening. This subject is again discussed in detail in Volume I, Chapters 7 and 8. Vernon-Roberts and Freeman¹⁴¹ suggest that the proliferating giant cells and macrophages, responding to the wear debris, first enter the narrow spaces of the cancellous bone nearest to the bearing surface without initial loss of bone, and these cells later remove bone trabeculae. Eventually the Haversian canals of the cortical bone are affected, leading to necrosis from avascularization, a process which is progressive until loosening of the prosthesis becomes obvious. A rather similar description has been given by Willert and Semlitsch¹⁴⁷ who indicate that the extent and intensity of the tissue reaction depends both on the amount of wear particles and on the ability of the capsular tissues to deal with them, specifically showing that this transport is achieved through the lymphatic system which is of limited capacity. If the volume of wear particles is too great, there is insufficient capacity to eliminate them and so the reactions involving granulation tissue, necrosis, and fibrosis are induced.

b. Component Fracture

In 1975, Charnley,¹⁴⁸ Galante et al.,¹⁴⁹ and Ducheyne et al.¹⁵⁰ reported cases of the fracture of femoral components of hip prostheses. An example is shown in Figure 11. As discussed by the author in Volume I, Chapter 6, the overwhelming evidence indicates that these are fatigue failures and that since the process takes place in the corrosive physiological environment, they are most likely examples of corrosion fatigue. Thus biocompatibility is a contributing factor. Nevertheless surgical technique and prosthesis design and manufacture are also very important. Charnley¹⁴⁸ has indicated general factors which are important in avoiding these failures:

1. Use of a stem with a maximum cross-sectional area
2. Avoiding stress concentrations on the surface of the stem

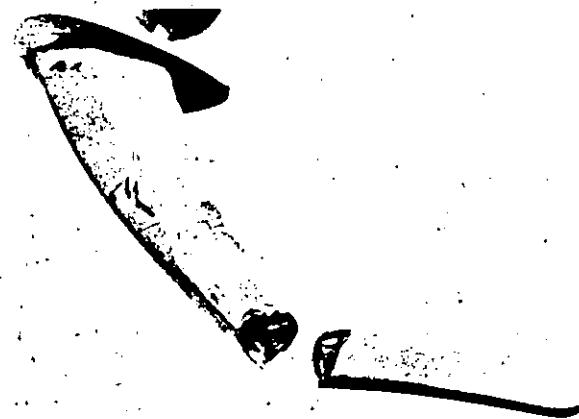


FIGURE 11. Fracture of a femoral component of total hip prosthesis.

3. Reducing the offset in the stem while maintaining the moment of the abductor force.
4. Improving proximal cement support
5. Metallurgical considerations

Charnley believes that the surgeon's expertise with the cement is the most crucial factor and claims that the use of an alloy of superior fatigue resistance would lead to an increased rate of reoperation for late loosening if there were no parallel improvement in this expertise.

Laboratory tests indicated that improvements in the design¹⁵¹ and materials¹⁵² should lead to an improved fatigue life of the prostheses, but only time will tell whether this is translated into superior clinical performance.

3. Future Trends

Many would argue that the success rate with the now conventional Charnley or Charnley-type prosthesis is excellent and unlikely to be improved except by greater attention to detail and improvements in surgical technique and training. There are, however, a few developments which should be mentioned: First there is the question of wear. This is discussed later in this chapter and by Wright in Volume I, Chapter 5. Charnley, finding the rate of wear in vivo to be less than 0.15 mm/year, considers the wear rate to be one of the less important matters in total hip replacement.¹⁴⁸ Few would argue with this nor with his concern for the fate of abraded UHMW polyethylene particles over a long term. Charnley is still reluctant to perform total hip replacement in young patients, partly for this reason. This wear of polyethylene has been one of the factors behind the research and development into ceramic bearings for hip prostheses; certainly much lower wear rates with apparently very good tolerance of those wear particles that are produced, have been reported with the alumina prostheses. These developments are discussed by Gibbons, Wright and, especially Plenk (Volume I, Chapters 4, 5, and 9, respectively), in this book.

Second, the need to remove the whole of the femoral head and neck and compromise parts of the femoral shaft by the presence of the bulky prosthesis and cement in order

to treat a condition that usually affects only the surfaces of the joint has been challenged: the techniques of total hip replacement transgress the fundamental surgical principle that healthy tissue should not be sacrificed.¹²² Because of this attempts have been made to revise and improve the Smith-Peterson concept of mold arthroplasty by resurfacing the head of the femur instead of replacing the upper end. In most cases this has led to the development of the double cup hip replacement prosthesis in which the resurfaced femoral head, typically with a metal component having a part-spherical outer surface and a cylindrical inner surface that fits over the retained bone of the head, articulates with a modified acetabular component. The engineering considerations here have been described by Swanson,¹²⁴ the principles by Freeman,¹²⁵ and clinical results by Capello,¹²⁶ Freeman et al.,¹²⁷ Trentani,¹²⁸ Salzer et al.,¹²⁹ Wagner,¹³⁰ and Gerard.¹⁴¹ The early clinical results appear good, offering the same features as the conventional arthroplasty, although Charnley¹⁴⁴ has criticized the procedure because of the large diameter of femoral cup and the relatively thin-walled cup that has to be used.

C. The Knee

The knee is undoubtedly a far more difficult joint to replace than the hip. It is, of course, a three component joint rather than the simpler two component system. While the ball and socket joint readily allows for the flexion-extension, internal-external rotation and adduction of the hip, the more complex movements in the knee, involving both rolling and sliding are more difficult to achieve with a prosthesis. The knee is a far more superficial joint and is relatively devoid of surrounding muscular tissue and also the quality of the bone is often inferior in respect of prosthesis fixation.

These difficulties have led to a multiplicity of available designs. No consensus of opinion equivalent to that evolved in respect of the Charnley-type prosthesis for the hip has developed, but rather a number of options of basic designs and many varieties within each basic type. Fortunately improvements have been made in recent years and published results show 80 to 90% success rate.¹³² As Waugh reflects, however,¹³³ most surgical teams will encounter more difficulties and typical results will be less favorable.¹³⁴ Certainly there seems to be no decrease in the annual rate of new prostheses becoming available.

Three recent editorial and reviews¹³²⁻¹³⁴ have discussed knee replacement and have several points in common. One very important point is the highly critical nature of patient selection. Cracchiolo¹³⁴ actually states that people who wish to be fully active, especially if they are young and have no other physical impairments, are probably not candidates for knee replacement. Equally important is the surgical technique. Waugh¹³³ emphasizes the need for correct alignment (implying surgeons are conversant with the instrumentation) and Cracchiolo¹³⁴ the need for careful attention to the soft tissue. The difficulty of revision or salvage has been appreciated for a long time and the need to remove as little bone as possible during the procedure should be respected for this reason. Finally, not all diseased knees are suited to the same kind of prosthesis and which of the basic types is appropriate to any patient may depend on the degree of deformity and progress of the disease. This does not necessarily imply that each surgeon should have a wide range of prostheses available, for this could result in insufficient experience being attained with each prosthesis to satisfy the requirements of perfection in technique.

I. Prostheses

As with the hip, arthroplasty of the knee started with prostheses that fell short of actually replacing the joint. Smith-Petersen was performing mold arthroplasties on the knee in 1942, soon after he introduced them into hip surgery and tibial resurfacing

was carried out by Mackintosh¹³⁵ and McKeever¹³⁶ in the 1950s. At about the same time some experiments were started with the hinged knee joint. Wallduis,¹³⁷ Shiers,¹³⁸ Young,¹³⁹ and the Guepar group¹⁴⁰ all developed hinged prostheses. In most of these the design incorporated a single hinge that permitted flexion-extension only. Such a constrained prosthesis inevitably led to a high forces transmitted to the bone. This led to the development of hingeless prostheses in which one or more femoral components slide over the surfaces of one or more tibial components. It is the almost unlimited relationships between these components that has led to the surfeit of designs, the principles of which are described below.

Knee prostheses have been classified on the basis of a number of different concepts, but most usually on the nature of constraint between tibial and femoral components and on whether the cruciate ligaments are retained or sacrificed. Thus Scott et al.¹⁴¹ define the following categories:

1. Unconstrained, cruciate-retaining
2. Unconstrained, cruciate-sacrificing
3. Constrained
4. Hinge

In the first two classes the components themselves can be readily dislocated so that prosthesis function depends on effective soft tissues. In the first category this is obviously reliant on the cruciate ligaments. Prostheses in this category include the polycentric,¹⁴² geometric,¹⁴³ Leeds,¹⁴⁴ Marmor,¹⁴⁵ and Duocondylar prostheses.¹⁴⁶ The Freeman-Swanson (ICLH)¹⁴⁷ and total Condylar prostheses are examples of the cruciate sacrificing unconstrained types.¹⁴⁷ Obviously without the cruciate ligaments the prosthesis itself must provide more stability and this is achieved by greater conformity between the surfaces. In the former case the surfaces are cylindrical in nature while the femoral component of the Total Condylar prosthesis has doubly convex surfaces.

Greater stability is provided by the third category, the constrained prostheses, which combine features of both hinged and unconstrained surface replacement prostheses. Examples are the Attenborough,¹⁴⁸ Spherocentric,¹⁴⁹ and the GSB¹⁵⁰ prostheses. In all of these there are stabilizing elements within the intercondylar notch. In the Attenborough prosthesis, for example, both femoral and tibial components have short intramedullary pegs for fixation in the bone. A metal rod, which has a ball at one end housed within the femoral component and fits inside a vertical hold in the tibial component, joins the two parts and pistons in and out of the latter hole.

The hinged prostheses have already been mentioned, although there have been some changes to the designs originally available. In particular there have been attempts to allow some freedom of rotation and abduction-adduction when the knee is at or near flexion, retaining the fully constrained character at full extension.^{201, 202}

It is not proposed to discuss the design of these prostheses in any detail and the reader is referred to more appropriate texts.^{132, 200, 203-205} In the vast majority of these prostheses, the materials used are combinations of stainless steel, UHMW polyethylene, and cobalt-chromium alloys. The hinges, of course, are all metal and may be made from either of the alloys, although the cobalt-chromium alloys are usually preferred because of better corrosion resistance. The surface replacement or condylar replacement types almost invariably have the convex femoral condylar components of metal (again, of either alloy) and the concave tibial component or UHMW polyethylene since it is generally believed that better wear properties are achieved in the polyethylene when forming a concave rather than convex surface. In most prostheses one or both of the components are fixed to the bone with the use of acrylic cement.

2. Performance and Complications

In the absence of rotation and abduction-adduction, the simple hinged replacement inevitably involves the generation of high shearing stresses at the bone-cement interface, leading to loosening. To achieve rigidity with these prostheses, a long intramedullary stem and (usually) a considerable amount of bone resection is required. Possibly related to these facts is the relatively high rate of infection associated with hinged prostheses. A further complication is the frequent presence of patella pain, although this has been alleviated by the incorporation of a patellofemoral articulation in some models. Thus, as reviewed by Insall et al.,²⁰⁶ the three complications of patella pain, loosening, and infection lead to a relatively unfavorable prognosis. This is aggravated by the difficulty of revision because of the large amount of bone resected. As indicated in a recent follow-up report, the Guepar group now only use the hinge in very old patients or those with grossly dislocated knees.²⁰⁷

Results with the cruciate-retaining condylar replacements are varied, although the consensus appears to be that difficulties certainly increase with time of implantation. Bryan and Peterson²⁰⁸ have discussed the 5 year results with the polycentric knee and emphasized the progressive deterioration in the results, pointing out that since arthroplasty does not cure rheumatoid arthritis, late disintegration of ligaments and bone must be expected. Failure was shown in 2 to 6 year results with 119 polycentric and 92 geometric knee prostheses in 11% of the former and 16% of the latter, males and patients with osteoarthritic knees failing most frequently.²⁰⁹ The less than perfect results with the geometric prosthesis has led to the development of the so-called anametric prosthesis²¹⁰ where the objectives have been to increase the range of motion, decrease the bone-cement interfacial stresses, preserve ligamentous stability, allow for rotation, and provide a patellar replacement. The early experience was said to be effective in achieving these aims.

Recent short-term results of the Freeman-Swanson (ICLH) prosthesis have been published.²¹¹ Of 79 procedures, 8 failed, 4 because of infection and 4 because of patellar subluxation associated with technical error. Of the remainder, 90% had acceptable pain relief. With the other type of cruciate-sacrificing prosthesis, the Total Condylar, Insall et al.²¹² show excellent results in 68%, good in 23½%, fair in 4%, and poor in 4½% of 461 cases. Complications included six infections, six subluxations, and ten cases of component loosening.

With a success rate of 95%, an infection rate of 2.2%, and aseptic loosening at 7.7% over a 34 month follow-up, Kaufer and Matthews²¹³ claim that the spherocentric knee is superior to hinged prostheses. Attenborough²¹⁴ has reported significantly good results (four infection, two tibial loosening, and two deep vein thromboses) with 245 cases utilizing his prostheses which is also of the constrained type.

In summary, differing performances are achieved with the various types of knee prosthesis, slightly differing complications arising with each type. The main problems still arise from infection and loosening. Most would agree that surgical technique is far more critical than with the hip and that the most significant underlying cause of failure is technical error. The two biocompatibility related causes of failure in hip prostheses, tissue response related loosening, and corrosion fatigue do not appear to be so significant in the hip. Although wear is obviously taking place, little has been written about the role of wear in knee prosthesis failure, while the absence of metal-metal articulating surface has considerably reduced the risk of hypersensitivity.

D. Other Joints

Replacement prostheses are also available for a number of other joints including the elbow, shoulder, wrist, and metacarpophalangeal and interphalangeal joints of the hand and the ankle.

1. The Elbow

Replacement of the elbow has followed a similar history to replacement of the knee, the joints themselves being rather similar. Early attempts at treatment of rheumatoid arthritis and trauma involved some type of interposing membrane.²¹⁵ These were not always successful and various hinged elbow prostheses were designed, the first by Dee in 1968.^{216,217} This consisted of a simple hinge joint, cast in two sections and articulated at operation using an axis pin, all parts being made in cobalt-chromium alloy. Fixation was achieved with acrylic cement. Although early results were good,²¹⁷ the difficulty of reproducing the anatomical form of the elbow and in particular, allowing for the pronation supination action, and the problems of transmitting a high torque to the bone with such a constrained prosthesis, were readily appreciated, and Dee reported a high incidence of loosening in 1977.²¹⁸

This has led to the development of semiconstrained and unlinked prostheses. The example of the former kind is the prosthesis of Silva,²¹⁹ in which a cast cobalt-chromium humeral component articulates with a UHMWHD polyethylene ulnar component with a snap-lock fit joint. Examples of the latter type include that designed by Kudo et al.²²⁰ and the Guildford elbow.²²¹ Again, early results are promising while long-term results await assessment. It is likely that problems and complications will mirror those found with the knee.

2. The Shoulder

The shoulder, being a ball and socket joint, has many similarities with the hip, but there are some differences with respect to its replacement. First the indications for joint replacement are far fewer, partly because the joint is not so commonly affected by arthritis and partly because a decrease in glenohumeral function can be compensated by scapulo-thoracic motion so that conservative treatment is usually effective. Second, the anatomy of the shoulder joint is not quite the same as that of the hip as the scapula does not contain such a marked hemispherical socket for retention of a prosthetic component. Third, the shoulder is mainly subjected to tensile loads rather than compressive loads as in the hip.

The design of shoulder prostheses has therefore concentrated on mechanisms on securing the scapular component and preventing dislocation under tension. Examples of the use of shoulder joint prostheses have been given by Neer²²² (who concentrated on humeral head replacement), Lettin and Scales,²²³ Clayton and Ferlic,²²⁴ and Kravlis and Hunter.²²⁵

3. The Ankle

Pappas et al.²²⁶ have described the ankle as a joint even more adaptable to a prosthetic device than the hip because of its inherently good stability. However, indications for such replacement are relatively rare and the literature is rather scant. Lord and Marotte²²⁷ have used a ball and socket ankle prosthesis, a metallic ball and stem being secured to the lower end of the tibia with a plastic socket in the talus. Kempson, Freeman, and Tuke²²⁸ have described a different prosthesis in which a part cylindrical, convex metallic talar component articulates with a concave plastic tibial component. Pappas et al.²²⁶ concluded that a cylindrical surface with a horizontal axis located at the center of curvature of the lateral border of the talar dome was most suitable when adequate subtalar motion was present, but a spherical joint was better in the absence of such motion. They designed a cylindrical prosthesis using a UHMW polyethylene talar component and a cobalt-chromium alloy tibial component, both secured with bone cement. As yet it is too early to review the long-term performance of ankle prostheses.

and the role of adhesives has naturally to be considered. The achievement of adhesion to living substance is extremely difficult. There are several constraints on the nature of the adhesive from the biocompatibility point of view since, by implication, adhesives are reactive substances and, therefore, likely to irritate the tissue. Thus most monomers are precluded, as are solvent evaporation systems and strongly exothermic setting reactions. Moreover there is always a turnover of tissue in normal metabolic processes so that permanent adhesion to tissue may not always be possible, and even if the tissue were to remain constant, there is always an aqueous environment to compete with the adhesive for the interface, rendering the bond susceptible to hydrolysis. Thus conventional adhesives do not seem to be appropriate to prosthesis fixation at this stage. The one method of achieving fixation by a type of adhesion that has been used with some success is the use of bioglass coatings. Bioglasses are glasses or glass-ceramics that undergo a surface reaction with the physiological environment such that the interfacial reaction layer bonds substrate to tissue and, under appropriate circumstances, encourages bone to grow and bond to the prosthesis. This concept is discussed in detail by Hench and Clark in Volume II, Chapter 6.

At this stage, therefore, fixation is largely achieved through the use of bone cement. Eventual loosening of prostheses does take place and this is often attributable to failures in the cement insertion technology. For a rigid prosthesis to become loose then either the cement or the bone around the cement must undergo structural failure. In the later case the bone may suffer changes because of a reaction to the cement to the degradation or wear products from the prosthesis or simply to an adverse biomechanical situation. These problems have been discussed earlier in relation to the hip and are considered again in Volume I, Chapters 7 and 8, by Buchhorn, Willert, and Williams on the reaction of tissues to the prosthetic materials.

3. Local Tissue Response to Prosthetic Materials

The key factor in the biocompatibility of joint prostheses is the response of the tissue provoked by the materials. Since the vast majority of prostheses utilize one or more of the materials — stainless steel, cobalt-based alloys, titanium, alumina, UHMWHD polyethylene, and polymethylmethacrylate — all known to be well tolerated by tissues in general, there is unlikely to be any widespread and gross problems of biocompatibility arising in this way. The possibility does exist, however, for adverse effects to arise from the following sources:

1. The release of metal ions from prostheses, giving a hypersensitivity response
2. The release of wear debris from any of the materials, resulting in an inflammatory response

The former subject is discussed in Volume II, Chapter 7 by Mowbray and has been covered elsewhere in this series by Elves²⁴⁴ and Merritt and Brown.²⁴⁷

4. Environmental-Assisted Component Fracture

This failure mode is relatively rare but can occur, especially as discussed above, in the corrosion fatigue of femoral components of hip joints and in the integral hinge, silicone, rubber finger joints.

5. Prosthesis-Induced Systemic Effects

These effects are, by implication, varied and not easily identified with the procedure of the prosthesis. There is always the possibility that insertion of a foreign material into the tissue can lead to systemic disturbances, and indeed a whole volume of this series is directed at this possibility.²⁴⁸ However, it is often very difficult to relate a

distant or diffuse effect with a specific prosthesis and cause and effect often go unconnected. The few examples which have come to light are the hypotension and fat emboli arising from the insertion of polymerizing acrylic cement; these are discussed by Linder in Volume II, Chapter 1. Alexander and Barron also provide a good review of the biochemical disturbances associated with total joint replacement including problems of pulmonary microembolization, lowered arterial oxygen tension, and hypoxaemia.²⁴⁹

6. Implant-Induced Carcinogenesis

A review of biocompatibility in total joint replacement surgery would not be complete without an observation of implant-induced carcinogenicity. As reviewed by Pedley, Meachim, and Williams in this series,²⁵⁰ there are considerable data available on the ability of prosthetic materials to induce tumors in experimental animals, especially rodents, by either chemical or physical mechanisms. There are also sound arguments to show that such carcinogenesis is possible in humans. However clinical experience to date has not revealed, to the author's knowledge, any tumor induced by a joint prosthesis in humans. Carcinogenesis does not figure, therefore, in the biocompatibility problems of arthroplasty. That is not to invite complacency, however, and one must always bear in mind that the latent period for solid state carcinogenesis on an extrapolation of animal data, may be longer than the current experience with total joint prostheses and that excessive fibrosis, which is a marked feature of the tissue response to some joint prosthesis is also a significant factor in experimentally induced carcinogenesis.

REFERENCES

1. Williams, D. F., *Fundamental Aspects of Biocompatibility*, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1980, chap. 1.
2. Meachim, G., Histological interpretation of tissue changes adjacent to orthopaedic implants, in *Biocompatibility of Implant Materials*, Williams, D. F., Ed., Pitman Medical, London 1976, 120.
3. Eastoe, J. E., Composition of collagen and allied proteins, in *Treatise on Collagen*, Vol. 1, Ramachandran, G. N., Ed., Academic Press, New York, 1967, 1.
4. Herring, G. M., The organic matrix of bone, in *The Biochemistry and Physiology of Bone*, Vol. 1, 2nd ed., Bourne, G., Ed., Academic Press, London, 1976, 137.
5. Barnes, M. J., Biochemistry of collagen from mineralised tissue, in *Hard Tissue Growth Repair and Remineralisation*, Ciba Foundation Symposium No. 11, Elsevier, Amsterdam, 1973, 247.
6. Hanning, K. and Nordwig, A., General sequence studies on collagen, in *Structure and Function of Connective and Skeletal Tissue*, Proc. N. A. T. O. Conf. St. Andrews, June 1964, Butterworths, London 1965, 7.
7. Fietzek, P. P. and Kuhn, K., The primary structure of collagen, in *International Review of Connective Tissue Research*, Vol. 7, Hall, D. A. and Jackson, D. S., Eds., Academic Press, New York, 1976, 1.
8. Francois, C. J. and Glimcher, M. J., Fractionation of the kappa and beta chains of collagen by Sephadex gel filtration, *Biochim. Biophys.*, 97, 366, 1965.
9. Rice, R. V., Cassassa, E. F., Kerwin, R. E., and Maser, M. D., On the length and molecular weight of tropocollagen from calf skin, *Acta Biochem. Biophys.*, 105, 409, 1964.
10. Dallemagne, M. J. and Richelle, L. J., Inorganic chemistry of bone, in *Biological Mineralization*, Zipkin, I., Ed., John Wiley & Sons, New York, 1973, 23.
11. Robinson, M., An electron microscope study of the crystalline inorganic component of bone and its relationship to the organic matrix, *J. Bone Jt. Surg.*, 34A, 389, 1952.
12. Glimcher, M. T. and Krane, S. M., in *Treatise on Collagen*, Vol. 1, Ramachandran, G. N., Ed., Academic Press, New York, 1967, 17.
13. Leaver, A. G., Non-collagenous proteins, in *Skeletal Research*, Simmons, D. J. and Kunin, A. S., Eds., Academic Press, New York, 1979, 144.

14. Pritchard, J. J., The osteoblast, in *The Biochemistry and Physiology of Bone*, Vol. 1, 2nd ed., Bourne, G., Ed., Academic Press, London, 1976, 21.
15. Robinson, R. A., Doty, S. B., and Cooper, R. R., Electron microscopy of mammalian bone, in *Biological Mineralization*, Zipkin, I., Ed., John Wiley & Sons, New York, 1973, 273.
16. Hancox, N. M., The osteoclast, in *The Biochemistry and Physiology of Bone*, Vol. 1, 2nd ed., Bourne, G., Ed., Academic Press, London, 1976, 45.
17. Little, K., *Bone Behaviour*, Academic Press, London, 1973, 167.
18. Pritchard, J. J., The general anatomy and histology of bone, in *The Biochemistry and Physiology of Bone*, Vol. 1, 2nd ed., Bourne, G., Ed., Academic Press, London, 1976, 1.
19. Rhinelander, F., Circulation in bone, in *The Biochemistry and Physiology of Bone*, Vol. 2, 2nd ed., Bourne, G., Ed., Academic Press, London, 1976, 1.
20. Rhinelander, F., Stewart, C. L., and Wilson, J. W., Bone vascular supply, in *Skeletal Research*, Simmons, D. J. and Kumin, A. S., Eds., Academic Press, New York, 1979, 367.
21. Black, J., Dead or alive; the problem of in vitro tissue mechanics, *J. Biomed. Mater. Res.*, 10, 377, 1976.
22. Bonfield, W. and Li, C. H., Deformation and fracture of bone, *J. Appl. Phys.*, 37, 869, 1966.
23. Currey, J. D., Three analogies to explain the mechanical properties of bone, *Biorheology*, 2, 1, 1969.
24. Cooke, F. W., Zeidman, H., and Scheffel, S. J., The fracture mechanics of bone: another look at composite modelling, *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, 4, 383, 1973.
25. Burstein, A. H., Zika, J. M., Heiple, K. G., and Klein, L., Contribution of collagen and mineral to the elastic-plastic properties of bone, *J. Bone Jt. Surg.*, 57A, 956, 1975.
26. Weaver, J. K. and Chalmers, J., Cancellous bone: its strength and changes with ageing, *J. Bone Jt. Surg.*, 48A, 289, 1966.
27. Burstein, A. H., Reilly, D. M., and Martens, M., Ageing of bone tissue; mechanical properties, *J. Bone Jt. Surg.*, 58A, 82, 1976.
28. Cartwright, A. O., The effect of histological variations on the tensile strength of cortical bone, *Biomed. Eng.*, 10, 442, 1975.
29. Evans, F. G., Mechanical properties and histology of cortical bone from younger and older men, *Anat. Rec.*, 185, 1, 1976.
30. Wall, J. C., Chatterji, S., and Jeffrey, J. W., On the origin of scatter in results on human bone strength tests, *Med. Biol. Eng.*, 8, 171, 1970.
31. Currey, J. D., Differences in the tensile strength of bone of different histological types, *J. Anatomy*, 93, 87, 1959.
32. Bonfield, W., and Li, C. H., Anisotropy of non-elastic flow in bone, *J. App. Phys.*, 34, 2450, 1967.
33. Gibbons, D. F., Biomedical materials, in *Handbook of Engineering in Medicine and Biology*, Fleming, D. G. and Feinberg, B. N., Eds., CRC Press, Boca Raton, Fla., 1976, 254.
34. Burstein, A. H., Reilly, D. T., and Frankel, V. H., Failure characteristics of bone and bone tissue, in *Perspectives in Biomedical Engineering*, Kenedi, R. M., Ed., MacMillan Press, London, 1973, 131.
35. Evans, F. G. and Vincentelli, A., Relation of the compressive properties of human cortical bone to histological structure and calcification, *J. Biomechanics*, 7, 1, 1974.
36. Pope, M. H. and Outwater, J. O., Mechanical properties of bone as a function of position and orientation, *J. Biomechanics*, 7, 61, 1974.
37. Reilly, D. T. and Burstein, A. H., The elastic and ultimate properties of compact bone tissue, *J. Biomechanics*, 8, 393, 1975.
38. Lang, S. B., Elastic coefficients of animal bone, *Science*, 165, 287, 1969.
39. Black, J. and Korostoff, E., Dynamic mechanical properties of viable human cortical bone, *J. Biomechanics*, 6, 435, 1973.
40. Bradley, J. S., Hastings, G. W., and Johnson-Nurse, C., Carbon fibre reinforced epoxy as a high strength, low modulus material for internal fixation plates, *Biomaterials*, 1, 38, 1980.
41. Grenoble, D. E., Katz, J. L., Dunn, K. L., Gilmore, R. S., and Murty, K. C., The elastic properties of hard tissues and apatites, *J. Biomed. Mater. Res.*, 6, 221, 1972.
42. Yoon, H. S. and Katz, J. L., Ultrasonic wave propagation in human cortical bone, *J. Biomechanics*, 9, 459, 1976.
43. Smith, R. and Keiper, D., Dynamic measurement of viscoelastic properties of bone, *Amer. J. Med. Electr.*, 4, 156, 1965.
44. Pugh, J. W., Rose, R. M., and Radin, E. L., Elastic and viscoelastic properties of trabecular bone: dependence on structure, *J. Biomechanics*, 6, 475, 1973.
45. Currey, J. D., Anelasticity in bone and echinoderm skeletons, *J. Exp. Biol.*, 43, 279, 1965.
46. Sedlin, E. D., A rheological model for cortical bone, *Acta Orthopaedica Scand.*, 83 (Suppl.), 1, 1965.
47. Panjabi, M. M., White, A. A., and Southwick, W. O., Mechanical properties of bone as a function of rate of deformation, *J. Bone Jt. Surg.*, 55A, 322, 1973.
48. Lakes, R. S., Katz, J. L., and Stevenson, S. S., Viscoelastic properties of wet cortical bone. I. Torsional biaxial studies, *J. Biomechanics*, 12, 657, 1979.
49. Lakes, R. S. and Katz, J. L., Viscoelastic properties of wet cortical bone. II. Relaxation mechanisms, *J. Biomechanics*, 12, 679, 1979.
50. Lakes, R. S. and Katz, J. L., Viscoelastic properties of wet cortical bone. III: A nonlinear constitutive equation, *J. Biomechanics*, 12, 680, 1979.
51. Piekarski, K., Fracture of bone, *J. Appl. Phys.*, 41, 215, 1970.
52. Ascenzi, A. and Bonucci, E., The tensile properties of single osteons, *Anat. Rec.*, 158, 375, 1965.
53. Ascenzi, A. and Bonucci, E., Mechanical similarities between alternate osteons and crossply laminates, *J. Biomechanics*, 9, 68, 1976.
54. Burstein, A. H., Currey, J. D., Frankel, V. H., and Reilly, D. T., The ultimate properties of bone tissue; the effects of yielding, *J. Biomechanics*, 5, 35, 1972.
55. Simkin, A. and Robin, G., Fracture formation in differing collagen fibre patterns of compact bone, *J. Biomechanics*, 7, 183, 1979.
56. Ducheyne, P. D., Martens, M., de Meester, P., and Aernoudt, E., Microscopic fracture aspects of intact tested human bones, *J. Bioeng.*, 1, 197, 1977.
57. Evans, F. G. and Bang, S., Physical and histological differences between human fibular and femoral compact bone, in *Studies on the Anatomy and Function of Bone and Joints*, Evans, F. G., Ed., Springer Verlag, Heidelberg, 1966, 142.
58. Dempster, W. T. and Coleman, R. F., Tensile strength of bone along and across the grain, *J. Appl. Physiol.*, 16, 355, 1961.
59. Behiri, J. C. and Bonfield, W., Crack velocity dependence of longitudinal fracture in bone, *J. Mat. Sci.*, 15, 1841, 1980.
60. Moyle, D. D., Welbourne, J. W., and Cooke, F. W., Work to fracture of canine femoral bone, *J. Biomechanics*, 11, 435, 1978.
61. Wright, T. M. and Hayes, W. C., Fracture mechanics parameters for compact bone: effects of density and specimen thickness, *J. Biomechanics*, 10, 419, 1977.
62. Bonfield, W., Grynpas, M. D., and Young, R. J., Crack velocity and the fracture of bone, *J. Biomechanics*, 11, 473, 1978.
63. Bonfield, W. and Datta, P. K., Fracture toughness of compact bone, *J. Biomechanics*, 9, 131, 1976.
64. Robertson, D. M., Robertson, D., and Barnett, C. R., Fracture toughness, critical crack length and plastic zone size in bone, *J. Biomechanics*, 11, 359, 1978.
65. Swanson, S. A. V., Freeman, M. A. R., and Day, W. H., The fatigue properties of human cortical bone, *Med. Biol. Eng.*, 9, 23, 1970.
66. Carter, D. R. and Hayes, W. C., Fatigue life of compact bone. I. Effect of stress amplitude, temperature and density, *J. Biomechanics*, 9, 27, 1976.
67. Devos, M. B., Stress fractures of the tibia in athletes, *J. Bone Jt. Surg.*, 40B, 227, 1958.
68. Liboff, A. R. and Shamos, M. H., Solid state physics of bone, in *Biological Mineralization*, Zipkin, I., Ed., John Wiley & Sons, New York, 1973, 335.
69. Black, J., Bioelectricity, in *Skeletal Research*, Simmons, D. J. and Kumin, A. S., Eds., Academic Press, New York, 1979, 343.
70. Anderson, J. C. and Eriksson, C., Piezoelectric properties of dry and wet bone, *Nature (London)*, 227, 491, 1970.
71. Eriksson, C., Streaming potentials and other water-dependent effects in mineralised tissues, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 238, 321, 1974.
72. Eriksson, C., Electrical properties of bone, in *Biochemistry and Physiology of Bone*, Vol. 4, 2nd ed., Bourne, G., Ed., Academic Press, London, 1976, 329.
73. Fukada, E. and Yasuda, I., On the piezoelectric effect in bone, *J. Phys. Soc. Jap.*, 12, 1158, 1957.
74. Fukada, E. and Yasuda, I., Piezoelectric effects in collagen, *Jap. J. App. Phys.*, 3, 117, 1964.
75. Liboff, A. R. and Rinoldi, R. A., Eds., Electrically mediated growth mechanisms in living systems, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 238, 1, 1974.
76. Jendrucko, R. J., Cheng, C. J., and Hyman, W. A., The distribution of induced electrical activity in bent long bones, *J. Biomechanics*, 10, 493, 1977.
77. Brighton, C. T., Black, J., and Pollack, S. R., *Electrical Properties of Bone and Cartilage*, Grune & Stratton, New York, 1979.
78. Williams, W. S., Source of piezoelectricity in tendon and bone, *CRC Crit. Rev. Bioeng.*, 5, 95, 1974.
79. Freeman, M. A. R., Ed., *Adult Articular Cartilage*, 2nd ed., Pitman Medical, London, 1979.
80. Meacham, G. and Stockwell, R. A., The Matrix, in *Adult Articular Cartilage*, 2nd ed., Freeman, M. A. R., Ed., Pitman Medical, London, 1979, chap. 1.
81. Stockwell, R. A. and Meacham, G., The chondrocytes, in *Adult Articular Cartilage*, 2nd ed., Freeman, M. A. R., Ed., Pitman Medical, London, 1979, chap. 2.
82. Kempson, G. E., Mechanical properties of articular cartilage, in *Adult Articular Cartilage*, 2nd ed., Freeman, M. A. R., Ed., Pitman Medical, London, 1979, chap. 6.

217. Dee, R., Total replacement of the elbow joint, *Orthop. Clin. N. Amer.*, 4, 415, 1973.
218. Dee, R., Five year experience with total replacement of the elbow, *Joint Replacement in the Upper Limb*, Inst. Mech. Eng. Conf., London, 1977.
219. Silva, J. F., Total elbow replacement, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, 117, 283, 1976.
220. Kudo, H., Iwano, K., and Watanabe, S., Total replacement of the rheumatoid elbow with a hingeless prosthesis, *J. Bone Jt. Surg.*, 62A, 277, 1980.
221. Evans, E. J. and Stiles, P. J., The Guildford elbow joint, *J. Biomed. Eng.*, 2, 205, 1980.
222. Near, C. S., Articular replacement for the humeral head, *J. Bone Jt. Surg.*, 46A, 1607, 1964.
223. Lettin, A. W. and Scales, J. T., Total replacement of the shoulder joint, *Proc. Roy. Soc. Med.*, 65, 373, 1972.
224. Clayton, M. C. and Ferlic, D. C., Surgery of the shoulder in rheumatoid arthritis, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, 106, 166, 1976.
225. Kravlis, J. and Hunter, G., The results of prosthetic replacement in fracture dislocations of the upper end of the humerus, *Injury*, 8, 129, 1977.
226. Pappas, M., Buechel, F. F., and dePalma, A. F., Cylindrical ankle joint replacement, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, 118, 82, 1976.
227. Lord, G. and Marotte, J. H., Prothese totale de cheville, *Rev. Chirurg. Orthop.*, 59, 139, 1973.
228. Kempton, G. E., Freeman, M. A. R., and Tuke, M. A., Engineering considerations in the design of an ankle joint, *Biomed. Eng.*, 10, 166, 1975.
229. Flatt, A. E. and Fischer, G. W., Prosthetic substitution for rheumatoid finger joints, *Plast. Reconstr. Surg.*, 40, 565, 1967.
230. Millender, L. H. and Nalebuff, E. A., Metacarpophalangeal joint arthroplasty utilizing silicone rubber prostheses, *Orthop. Clin. N. Amer.*, 4, 349, 1973.
231. Swanson, J. W. and Lebeau, J. E., The effect of implantation on the physical properties of silicone rubber, *J. Biomed. Mater. Res.*, 8, 357, 1974.
232. Moacanin, J., Lawson, D. D., Chin, H. P., Harrison, E. L., and Blankenhorn, D. M., Prediction of lipid uptake by prosthetic heart valve poppets from solubility parameters, *Biomater. Med. Dev. Artif. Org.*, 1, 183, 1973.
233. Meester, W. D. and Swanson, A. B., In vivo testing of silicone rubber joint implants for lipid absorption, *J. Biomed. Mater. Res.*, 6, 193, 1972.
234. Weightman, B., Simon, S., Rose, R., Powe, I., and Radin, T., Environmental fatigue testing of Silastic finger joint prostheses, *J. Biomed. Mater. Res.*, 6, 15, 1972.
235. Carmen, R. and Mutha, S. C., Lipid absorption by silicone rubber heart valve poppets, *J. Biomed. Mater. Res.*, 6, 327, 1972.
236. Chan, S., Salzbrenner, R., and Pradecki, E., Attack of silicone rubber by tri-alkyl phosphates, *J. Biomed. Mater. Res.*, 7, 485, 1973.
237. Wilson, P. D., Salvati, E. A., Aglietti, P., and Kutner, L. J., The problem of infection in endo-prosthetic surgery of the hip joint, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, 96, 213, 1973.
238. Schwann, A., Bengtsson, S., Hambræus, A., and Laurell, G., Airborne contamination and post-operative infection after total hip replacement, *Acta Orthop. Scand.*, 48, 86, 1977.
239. Charnley, J., The long term results of low friction arthroplasty of the hip performed as a primary intervention, *J. Bone Jt. Surg.*, 54B, 61, 1972.
240. Benson, M. K. D. and Hughes, S. P. F., Infection following total hip replacement in a general hospital without special orthopedic facilities, *Acta Orthop. Scand.*, 46, 968, 1975.
241. Buchholz, H. W., Engeltrecht, E., Röttger, J., Siegel, A., Loden Kamper, H., and Elson, R. A., The management of deep infection involving joint implants, *J. Bone Jt. Surg.*, 61B, 118, 1979.
242. Freeman, M. A. R., General considerations in the design of prostheses for the total replacement of joint, in *Recent Advances in Orthopaedics*, No. 2, McKibbin, B., Ed., Churchill-Livingstone, Edinburgh, 1975, 93.
243. Williams, D. F., Electrochemical aspects of corrosion in the physiological environment, in *Fundamental Aspects of Biocompatibility*, Vol. 1, Williams, D. F., Ed., CRC Press, Boca Raton, Fla., 1981, chap. 2.
244. Rae, T., Localized tissue infection and the influence of foreign bodies, in *Fundamental Aspects of Biocompatibility*, Vol. 2, Williams, D. F., Ed., CRC Press, Boca Raton, Fla., 1981, chap. 8.
245. Charnley, J., *Acrylic Cement in Orthopaedic Surgery*, Churchill Livingstone, Edinburgh, 1970.
246. Elves, M. W., Immunological aspects of biomaterials, in *Fundamental Aspects of Biocompatibility*, Vol. 1, Williams, D. F., Ed., CRC Press, Boca Raton, Fla., 1981, chap. 9.
247. Merrit, K. and Brown, S., Hypersensitivity to metallic biomaterials, in *Systemic Aspects of Biocompatibility*, Williams, D. F., Ed., CRC Press, Boca Raton, Fla., 1981.
248. Williams, D. F., Ed., *Systemic Aspects of Biocompatibility*, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1981.
249. Alexander, J. D. and Barron, D. W., Biochemical disturbances associated with total hip replacement, *J. Bone Jt. Surg.*, 61B, 101, 1979.
250. Pedley, R. B., Meachim, G., and Williams, D. F., Tumor induction by implant materials, in *Fundamental Aspects of Biocompatibility*, Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1981, chap. 10.

PHYSIOLOGIC RESPONSES OF BONE TO IMPLANTS

F. W. Rhinelander

TABLE OF CONTENTS

I.	Introduction	52
II.	Methods of Study	52
III.	Blood Supply to Bone	52
A.	Normal Blood Supply	52
1.	The Afferent Vascular System	52
2.	The Efferent Vascular System	53
3.	The Intermediate Vascular System of Compact Bone	54
B.	Reparative Blood Supply	54
IV.	Responses to Fracture-Fixation Devices	54
A.	Plates	54
B.	Screws	55
C.	Circumferential Wires	57
D.	Circumferential Bands and Straps	57
E.	Intramedullary Rods and Nails	59
V.	Responses to Bone-Replacement Implants	62
A.	Ceramics	62
1.	Porous Ceramics	62
2.	Nonporous Ceramics	63
a.	Bioglass	63
b.	Durapelite	64
B.	Metals	64
C.	Polymers	65
D.	Biodegradables	66
E.	General Considerations	66
VI.	Responses to Fillers	68
A.	Acrylic Bone Cement	68
VII.	Discussion	69
VIII.	Compendium	71
	References	72