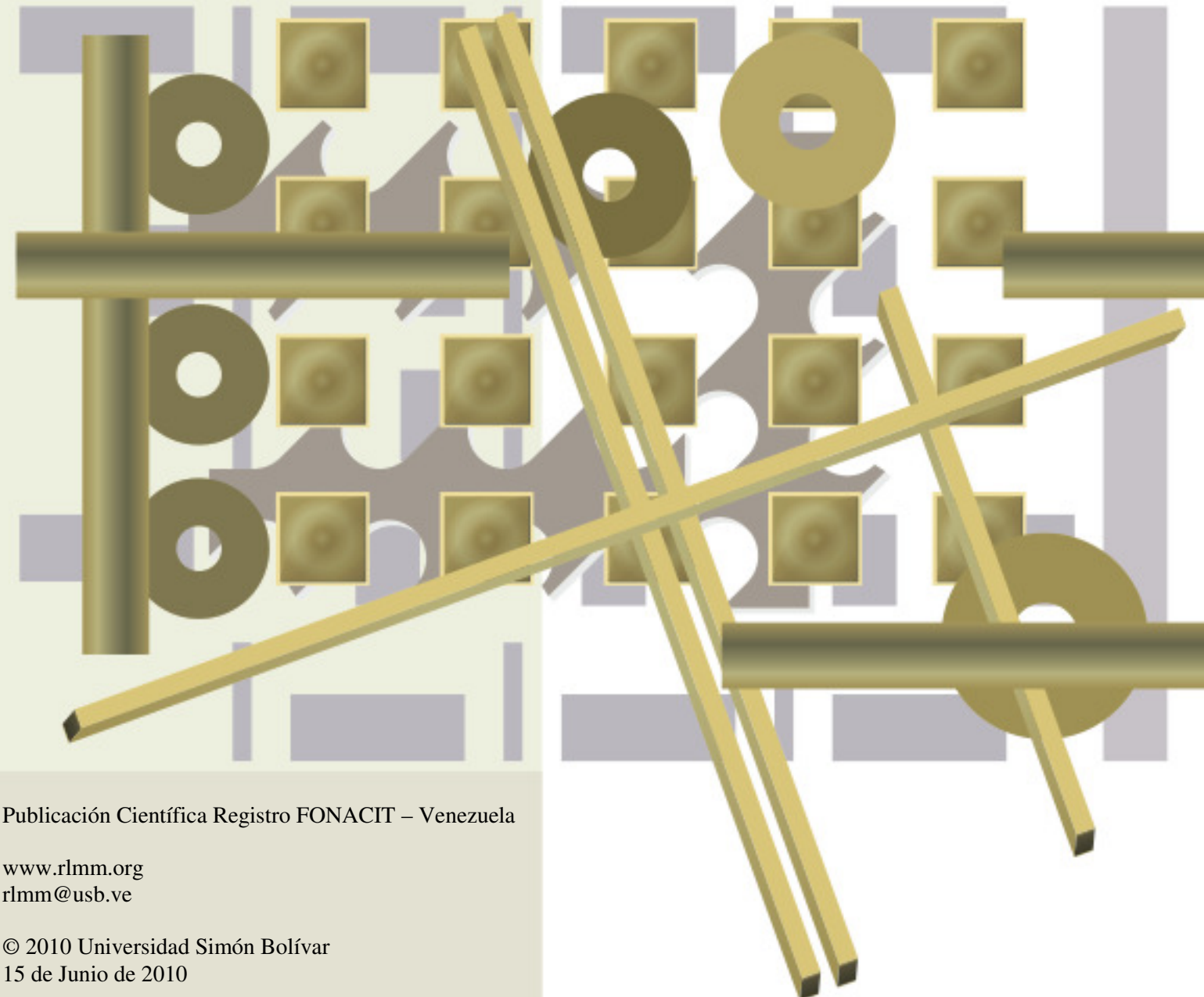


# **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**

**Rev. LatinAm. Metal. Mater**

Universidad Simón Bolívar  
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales





# Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

(Rev. LatinAm. Metal. Mater.)

[www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

ISSN 0255-6952

Volumen 30, No. 1 (2010)

## COMITÉ EDITORIAL / EDITORIAL BOARD

### Editor en Jefe / Chief Editor

*Dr. Alejandro J. Müller S.*

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

### Editores Gerentes o de Campo / Managing Editors

#### Cerámicas

(Ceramics):

*Dr. Norberto Labrador*

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

#### Metales

(Metals):

*Dr. Jorge Stella*

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

*Dra. Marta López*

Dpto. de Ingeniería Metalúrgica

Universidad de Concepción

Concepción, Chile

#### Nuevos Materiales y Procesos

(New Materials and Processes):

*Dr. Pedro Delvasto*

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

#### Polímeros y Biomateriales

(Polymers and Biomaterials):

*Dra. María Luisa Arnal*

Dpto. de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar

Caracas, Venezuela

*Dr. Sebastián Muñoz-Guerra*

Dpto. de Ingeniería Química

Universidad Politécnica de Cataluña

Barcelona, España

## Consejo Editorial / Editorial Board

*Alfonso, Bencomo* (Venezuela)

*Arenas, Freddy* (Venezuela)

*Ballester Pérez, Antonio* (España)

*Briceño, J. Mauro* (Venezuela)

*Burgos Sola, José* (Cuba)

*Caballero, Armando* (Venezuela)

*Camero, Sonia* (Venezuela)

*Carda Castelló, Juan B.* (España)

*Castillo, Rudy* (Venezuela)

*Codaro, Eduardo N.* (Brasil)

*de Arenas, Irene* (Venezuela)

*Gandini, Alessandro* (Portugal)

*González, Gema* (Venezuela)

*Hidalgo, Benjamín* (Venezuela)

*Hilders, Oswaldo* (Venezuela)

*Lira Olivares, Joaquín* (Venezuela)

*Manero, Octavio* (México)

*Manrique, Milton* (Venezuela)

*Quintero, Omar* (Venezuela)

*Prieto, Pedro* (Colombia)

*Rojas de Gáscue, Blanca* (Venezuela)

*Urbina de N., Caribay* (Venezuela)

*Vallés, Enrique* (Argentina)

*Vélez, Mariano* (EE.UU.)

## Consejo Directivo / Directive Council

Presidente: *Dr. Seung-Am Cho*, IVIC

Vice-presidente: *Dr. Julio César Ohep*, UCV

Secretario: *Ing. Carlos E. León-Sucre*, UCV

## Colaboradores Especiales / Special Collaborators

Informática: *Dr. Johan J. Sánchez*, USB

Administración: *Lic. Nubia Cáceres*, USB

## Patrocinadores:

FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN FONACIT - Caracas, Venezuela

UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) - Caracas, Venezuela

---

---

Desde el año 2006, los números de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* es editada y publicada directamente por la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR, USB (Caracas, Venezuela), siendo una publicación científica semestral de carácter internacional, registrada y reconocida por el FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (FONACIT), institución adscrita al MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (MCT) de Venezuela, el cual la clasifica como publicación Tipo A de acuerdo a la Evaluación de Mérito 2007. Los Suplementos de la *RLMM*

Depósito Legal No. PP198102DF784  
ISSN 0255-6952 (Versión impresa)

Impreso por el *Servicio de Producción de Impresos de la Dirección de Servicios* de la USB.  
1er Tiraje: Caracas, 26 de Enero de 2010

Diseño de portada: Luis Müller

La *RLMM* se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

Scopus, CSA Engineering Research Database (CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts, Earthquake Engineering Abstracts, Mechanical & Transportation Engineering Abstracts); CSA High Technology Research Database with Aerospace (Aerospace & High Technology Database, Computer and Information Systems Abstracts, Electronics and Communications Abstracts, Solid State and Superconductivity Abstracts); CSA Materials Research Database with METADEX (Aluminium Industries Abstracts, Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts, Copper Data Center Database, Corrosion Abstracts, Engineered Materials Abstracts -Advanced Polymer Abstracts, Composite Industry Abstracts, Engineered Materials Abstracts, Ceramics-, Materials Business File, Metals Abstracts/METADEX); Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal; PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias; REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología; y SCieLo Venezuela: Scientific Electronic Library Online.

*Queda prohibida la reproducción total o parcial de todo material publicado en esta revista, aún citando su procedencia, sin autorización expresa de la RLMM.*



**CONTENIDO: Volumen 30, No. 1 (2010)**

**CONTENTS: Volume 30 Nr. 1 (2010)**

|                      |   |
|----------------------|---|
| Editorial RLMM ..... | 1 |
|----------------------|---|

**CONTRIBUCIONES INVITADAS:**

|                                                                                                                                                                                      |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| Effects of Gamma Radiation in Polymer Blends, in Composites with Micro and Nano Fillers and in Functionalized Polyolefins<br><i>C. Albano, R. Perera, P. Silva (Venezuela)</i> ..... | 3 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|

**CONTRIBUCIONES ORIGINALES:**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Hidrogeles de Acrilamida/Ácido Acrílico y de Acrilamidas/Poli(Ácido Acrílico): Estudio de su Capacidad de Remediación en Efluentes Industriales<br><i>B. Rojas de Gáscue, M. Ramírez, J.L. Prin, C. Torres, L. Bejarano, H. Villarroel, L. Rojas, M. Murillo, I. Katime (Venezuela/España)</i> ..... | 28 |
| Mecanismo de Oxidación de un Acero 1,25cr-0,5mo Wt% en Aire a 600°C<br><i>Y.S. Barón, G. Navas, A. Ruíz (Venezuela)</i> .....                                                                                                                                                                        | 40 |
| Estudio sobre la Disolución de Fase Sigma en un Acero Duplex S31803<br><i>J.L. Garín, R.L. Mannheim, M. A. Camus (Chile)</i> .....                                                                                                                                                                   | 46 |
| Efectos de la Irradiación con Haz de Iones en Películas Delgadas de ZnO Crecidas por Medio de Erosión Iónica<br><i>D.R. Hernández Socorro, L. Flores Morales, H. Cruz-Manjarrez Flores, O. Peña Rodríguez, J.G. Morales, L. Rodríguez Fernández (México)</i> .....                                   | 54 |
| Synthesis and Characterization of Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Magnetic Nanofluid<br><i>J.A. Lopez, F. González, F.A. Bonilla, G. Zambrano, M.E. Gómez (Colombia/Estados Unidos)</i> .....                                                                                                         | 60 |
| Influencia de la Estructura de Reticulación en el Coeficiente de Interacción de Flory en el Sistema Polibutadieno/Tolueno<br><i>A.J. Marzocca, S. Goyanes, A.L. Rodríguez Garraza (Argentina)</i> .....                                                                                              | 67 |
| Estudio Termodinámico del Sistema SiO <sub>2</sub> -NiO-Cu <sub>2</sub> O<br><i>A. Cruz-Ramírez, A. Romero-Serrano, F. Chávez-Alcalá, M. Vargas-Ramírez (México)</i> .....                                                                                                                           | 73 |

|                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Caracterización Tribológica de Películas de Cr/CrN depositadas sobre Acero RUS-3 por el Método de Pulverización Catódica D.C, Asistida por Campo Magnético<br><i>L. Ipaz, J. Caicedo, N. Alba de Sanchez, G. Zambrano, M.E. Gómez (Colombia)</i> ..... | 82 |
| Mejoramiento de la Eficiencia de los Moldes de Inyección mediante la Aplicación de Recubrimientos de CrN/TiN<br><i>G. Bejarano G., M. Astrid G., J.A. Osorio, J.C. Caicedo, G.H. Garzón (Colombia)</i> .....                                           | 89 |
| Instrucciones para Autores .....                                                                                                                                                                                                                       | 95 |



(Rev. LatinAm. Metal. Mater.)

[www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

ISSN 0255-6952

Volumen 30, No. 1 (2010)

## Editorial

Rev. LatinAm. Metal. Mater. 2010, **30** (1): 1-2

El presente editorial de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* corresponde al primer número publicado del volumen 30, año 2010 (primer semestre del año 2010), en el cual se presentan un artículo invitado y nueve (9) artículos regulares de autores del ámbito iberoamericano en diversas áreas de Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Todos los artículos, como es costumbre de la *RLMM*, fueron sometidos a la consideración y arbitraje de tres expertos de al menos dos países iberoamericanos para su revisión y evaluación.

Como indicamos en el editorial correspondiente al volumen 28, número 1, año 2008, la *RLMM* fue escogida como medio de difusión para publicar artículos derivados de los trabajos a ser presentados en la décima edición del congreso IBEROMET. El *X Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales* se desarrolló en Cartagena, Colombia del 13 al 17 de Octubre de 2008, en el campus de la UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE BOLÍVAR. De todos los artículos en extenso (cerca de 300) enviados a participar en el IBEROMET 2008 se escogieron dos grupos:

- (a) Un grupo de 180 artículos que un comité *ad hoc* nombrado por los organizadores del evento arbitró y escogió para conformar un número especial de la *RLMM* que fue ya publicado. Este número especial constituyó el SUPLEMENTO No. 1 (2009) de la *RLMM* publicado el año pasado.
- (b) El mismo comité *ad hoc* señalado anteriormente escogió 41 artículos para ser enviados a la *RLMM* y ser sometidos al proceso de arbitraje regular de la revista. De estos artículos podemos reportar después de un año y medio de haberlos recibido y procesado, lo siguiente: 17 han sido aceptados (2 fueron publicados en el volumen 29, número 1; 3 publicados en el volumen 29, número 2 y 7 aparecen en el presente número de la *RLMM*), 20 han sido rechazados, 2 fueron retirados por los autores, 2 están en manos de los autores luego de recibir la primera ronda de comentarios de los árbitros (la *RLMM* está a la espera de la recepción de las segundas versiones de estos artículos para que los editores puedan tomar una decisión final sobre los mismos).

La *RLMM* también fue escogida como medio de difusión de los resúmenes de artículos presentados en el *XIII Coloquio Venezolano de Polímeros*, llevado a cabo en el Club Puerto Azul, del 11 al 14 de Mayo de 2009 en Naiguatá, Estado Vargas, Venezuela. Dichos resúmenes se publicaron en el SUPLEMENTO No. S2 (2009).

Una vez más y de forma finalmente definitiva, hemos cambiado la dirección web de la RLMM a:

<http://www.rlmm.org/>

Este nuevo sitio web utiliza el Open Journal System, este sistema es un software libre de gestión y publicación de revistas desarrollado, soportado, y libremente distribuido por el Public Knowledge Project bajo Licencia Pública General GNU, ver el siguiente enlace:

<http://pkp.sfu.ca/>

Gracias a esta herramienta, de ahora en adelante todo el manejo de la RLMM se hará a través de la web, facilitando y acelerando el proceso de envío, arbitraje y publicación de los artículos.

La edición de este número de la *RLMM* ha sido posible gracias al apoyo del FONDO NACIONAL DE CIENCIA TECNOLOGÍA E INVESTIGACIÓN (FONACIT) y de la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR.

*Prof. Alejandro J. Müller S.*  
Editor en Jefe

## EFFECTS OF GAMMA RADIATION IN POLYMER BLENDS, IN COMPOSITES WITH MICRO AND NANO FILLERS AND IN FUNCTIONALIZED POLYOLEFINS

Carmen Albano <sup>1,2\*</sup>, Rosestela Perera <sup>3</sup>, Pedro Silva <sup>4</sup>

1: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Química, Caracas, Venezuela.

2: Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Caracas, Venezuela.

3: Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.

4: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Física. Caracas, Venezuela

E-mail: carmen.albano@ucv.ve

Recibido: 25-Jul-2009; Revisado: 01-Ene-2010; Aceptado: 17-Feb-2010

Publicado On-Line el 14-Jun-2010

Disponible en: [www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

---

### Resumen

La radiación gamma se utiliza frecuentemente para la esterilización de algunos artículos médicos hechos de plástico, pues se sabe que descompone las moléculas de ADN de los organismos vivos. Sin embargo, este tipo de radiación puede producir cambios en la estructura química de los polímeros, que resultan en modificaciones de sus propiedades macroscópicas. En esta revisión se presentan algunos trabajos publicados por nuestro grupo de investigación en el área de radiación gamma aplicada a polímeros termoplásticos como polietilenos y polipropilenos; a compuestos de poliolefinas con cargas orgánicas como la fibra de sisal y el aserrín, o con hidroxiapatita y residuos marinos para aplicaciones biomédicas y los cambios que resultan en su comportamiento mecánico y térmico. Otros tópicos incluidos en este trabajo son los efectos producidos por la irradiación de mezclas de polímeros con cauchos termoplásticos como el copolímero estireno-butileno-estireno (SBS); de mezclas de polipropileno y poliestireno, o de polietileno con poliamida 6 y con otras poliolefinas. Adicionalmente, se describirán algunas investigaciones donde se usó la radiación gamma para inducir la funcionalización de poliolefinas.

**Palabras Claves:** Radiación Gamma, poliolefinas, mezclas, compuestos, comportamiento mecánico y térmico

### Abstract

Gamma radiation is commonly used in the sterilization of some medical articles made of plastics, because it decomposes the DNA molecules of living organisms. Nonetheless, this type of radiation can produce changes in the molecular structure of polymers, which result in changes in their macroscopic properties. In this review, some published works of our group regarding the changes in the mechanical and thermal behavior produced by irradiation of thermoplastics such as polyethylenes and polypropylenes; of composites of polyolefins with organic fillers such as sisal fiber and woodflour, or with hydroxyapatite and marine residues for biomedical applications, will be presented. Other topics included in this review are the effects produced by irradiation in blends of polymers with thermoplastic elastomers such as styrene-butylene-styrene (SBS); of blends of polypropylene with polystyrene, or polyethylene with polyamide 6 and with other polyolefins. Additionally, some works where gamma radiation was used to induce the functionalization of polyolefins will be described.

**Keywords:** Gamma radiation, polyolefins, blends, composites, mechanical and thermal behavior

---

### Contents

|                                                                      |                                       |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 1.-Introduction                                                      | 3.1- Irradiated Polymers              |
| 2.-Mechanical Behavior of Irradiated Polymers, Blends and Composites | 3.2- Irradiated Blends and Composites |
| 2.1- Irradiated Polymers                                             | 3.3- Conclusions                      |
| 2.2- Irradiated Blends and Composites                                | 4.-References                         |
| 2.3- Conclusions                                                     |                                       |
| 3.-Thermal Behavior of Irradiated Polymers, Blends and Composites    |                                       |

|                                       |
|---------------------------------------|
| 3.1- Irradiated Polymers              |
| 3.2- Irradiated Blends and Composites |
| 3.3- Conclusions                      |
| 4.-References                         |

### 1. INTRODUCTION

The use of radiation in polymer processing is gaining more and more interest because it can be suggested as an alternative to traditional chemical

methods to modify their molecular structure [1]. Ionizing radiation induces chemical reactions in polymers, which result in changes in both the molecular structure and macroscopic properties [2-4]. The possibility of processing the final shape of the polymeric material in the solid state opens up new opportunities to obtain materials with well-tailored properties.

On the other hand, ionizing radiation, specifically gamma radiation, is one of the methods most commonly used for sterilization purposes, because it decomposes the DNA molecules in living organisms and can be applied simultaneously to sterilize many products with low energy consumption. Gamma irradiation allows the sterilized materials remain as such for long periods of time.

A large number of medical supplies that need to be sterilized are made of polymers. Hence, detailed studies on the effects of  $\gamma$ -irradiation onto plastic materials are needed to increase the variety of polymer blends and composites suitable for specific purposes.

Among the published works of our group in the field of gamma radiation applied to polymers are those regarding the mechanical and thermal behavior of thermoplastics such as polyethylenes [5] and polypropylenes [6]; of composites of polyolefins with organic fillers such as sisal fiber and woodflour [4,7], or with hydroxyapatite and marine residues [8-11] for biomedical applications. Other studies include the radiation effects on blends of polymers with thermoplastic elastomers such as styrene-butylene-styrene (SBS) [12]; of blends of polypropylene with polystyrene [13-15] or polyethylene with polyamide 6 [16] and with other polyolefins [17]. Some others report the use of gamma radiation to induce the functionalization of polyolefins [18]. In this review, some of such findings will be presented.

## 2. MECHANICAL BEHAVIOR OF IRRADIATED POLYMERS, BLENDS AND COMPOSITES

### 2.1 Irradiated Polymers

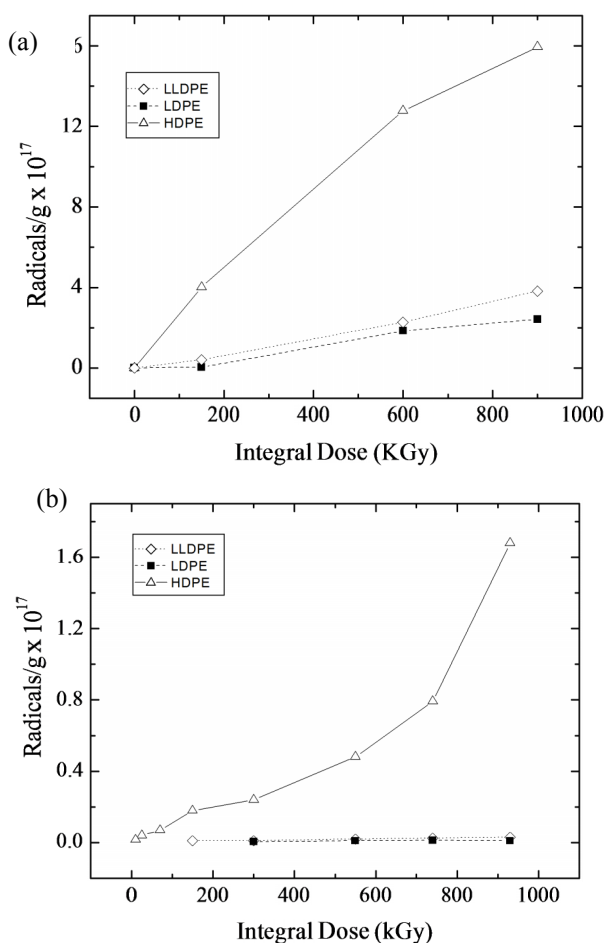
The effects of ionizing radiation on polymers include: i) crosslinking and/or chain scission, ii) formation of small molecular fragments, and iii) modification of the molecular structure. Molecular weight changes resulting from (i) can markedly influence the material properties [19-21]. A

competition between scission and crosslinking reactions has been noticed in some irradiated polymers. The prevailing effect brings about macroscopic changes in the molecular mass distributions, continuously affecting transition temperatures, diffusion coefficients and mechanical properties after polymer irradiation.

Polyethylene (PE) is one of the most widely used thermoplastic polymers. For some applications, its chain structure must be modified. Commercially, both linear and branched polyethylenes may be used in applications requiring crosslinked materials provided that the chain structure is modified by Gamma irradiation. Cataño *et al.* [5] studied the changes in mechanical behavior of gamma irradiated high-density, low-density and linear low-density polyethylenes (HDPE, LDPE and LLDPE) with storage time (ts) in air, at integral or absorbed doses (Di) between 15 and 100 kGy and 4.8 kGy/h of dose rate, in air, at room temperature. An initial decrease in tensile strength at the different radiation doses was reported with storage time, which eventually leveled off. As an example, a low-density polyethylene displayed a tensile strength drop from 21.6 MPa in the non-irradiated condition to values between 11.0 and 13.3 MPa after irradiation at the different doses. The same trend was observed when the elongation at break was evaluated: samples become brittle when the storage time was increased, and fracture followed immediately after the yield point. These values remained almost constant with storage time in an interval of 320 days, which implies that changes in the polyolefin's structure are being produced mostly just after irradiation and more extensively in the amorphous phase. The initial drop, once the samples were exposed to radiation, is the result of a drawability loss, as a consequence of crosslinking reactions that were produced by radiation. This effect was evidenced through gel content determinations, which varied between 70 and 90% in all the PEs tested in that research. The degradative processes become slower with the storage time, which could be ascertained from the total free-radical concentration measurements in these polyolefins in their non-irradiated, irradiated and after one-month storage conditions [22] (Figure 1).

Kusumoto *et al.* [23] indicate that radical decay in crystalline polymers, especially in polyethylenes, involve two processes: one rapid at the beginning, followed by a slower one. According to Dole [19-

20], the rapid decay in the radicals occurs in the non-crystalline phase and generally takes place at the beginning of the experiment. The slower process, on the contrary, is attributed to the diffusion of the radicals from inside the crystals to their surface where they readily react.



**Figure 1.** Radicals concentration at different radiation doses (a), and post-irradiated after a storage time of a month (b) (the lines are a guide for the eyes).

## 2.2 Irradiated Blends and Composites

Fillers are added to thermoplastics for two main purposes: to increase the volume of the final product to reduce the cost of the materials, on the one hand, and to change their mechanical properties, on the other. These changes are frequently far from reaching theoretically predicted values.

The quality of the filler depends on many factors such as the average particle size and its distribution, their shape and porosity, the chemical nature of their surface, etc. Examples of some commonly-used organic fillers are sisal fibers, woodflour, cotton, etc. Some inorganic fillers also commonly used are

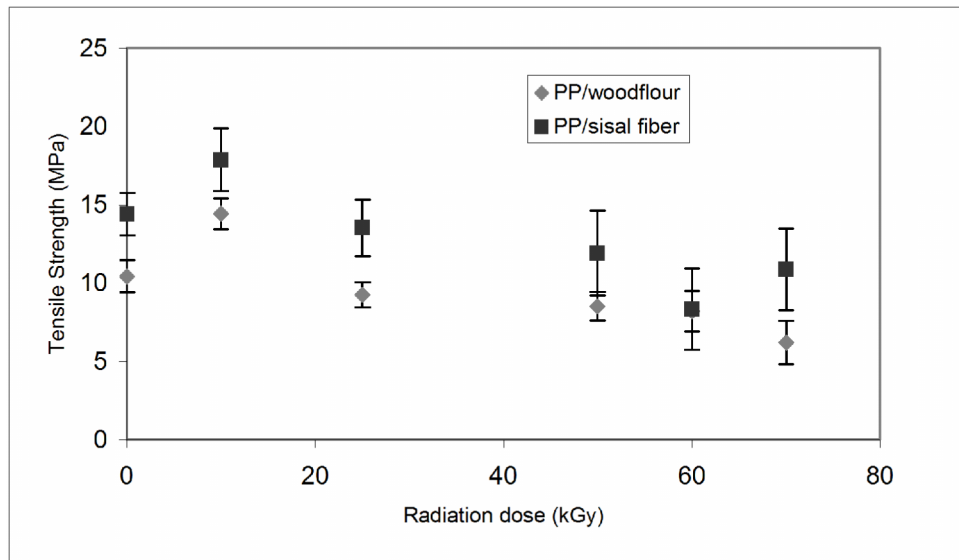
$\text{CaCO}_3$ , talc, montmorillonite, hydroxyapatite, etc.

Cellulose fibers are excellent reinforcing elements for the preparation of polymer composite materials. Given their elastic nature, they can be more easily processed than some more rigid fibers such as fiberglass [24-25]. Disadvantages associated with the use of natural fibers as reinforcement in thermoplastics are the result of a lack of a good interfacial adhesion and a poor resistance to humidity absorption, since cellulose fibers are of hydrophilic nature and thermoplastics are usually hydrophobic [26].

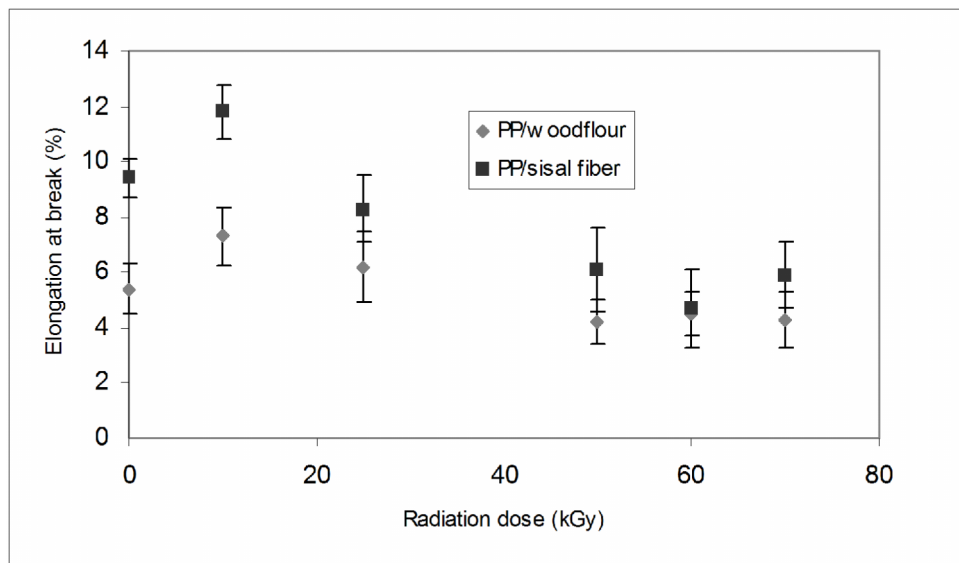
The irradiation of composites could be an alternative to coupling or compatibilizing agents to promote some interactions between the phases. Its use has been studied to improve the filler/matrix interface, in a simpler, cleaner and cheaper way. This is the only technique that introduces energy into a material to generate favorable changes in its structure, provided it is used in the proper doses and under the appropriate conditions.

The tensile behavior (tensile strength, elongation at break) and impact strength of polypropylene (PP) filled with sisal fiber (20 wt.%) and woodflour (40 wt.%) irradiated at low integral doses (0-70 kGy) and at a dose rate of 4.8 kGy/h in air at room temperature with a  $^{60}\text{Co}$  source are displayed in figures 2-4 [4]. The trends in these properties are similar for both types of composites studied, but values found for the PP/sisal fiber composites are higher than those for PP with woodflour.

Tensile strength and elongation at break increase 38 and 35% in the PP/woodflour composites and 24 and 25% in the PP/sisal fiber composites, respectively (figures 2 and 3), when the radiation dose was 10 kGy. The change of these mechanical properties at low irradiation doses (10 kGy) can be attributed to several reasons: first, to a slight crosslinking which may be experienced by the PP [27-32], and second, to a higher polymer-filler interaction due to the increase in the hydrophilicity of PP after irradiation, owing to an increase in the concentration of functional OH groups [33]. The fillers have also high concentrations of OH groups which may promote interactions such as hydrogen bonding between them and the PP. These interactions can be estimated through a wide band within 3300 and 3400  $\text{cm}^{-1}$  on the infrared spectrum of PP. In summary, surface oxidation of PP increased its adhesion to the organic fillers.



**Figure 2.** Tensile strength of PP/woodflour and PP/sisal fiber composites vs irradiation dose.



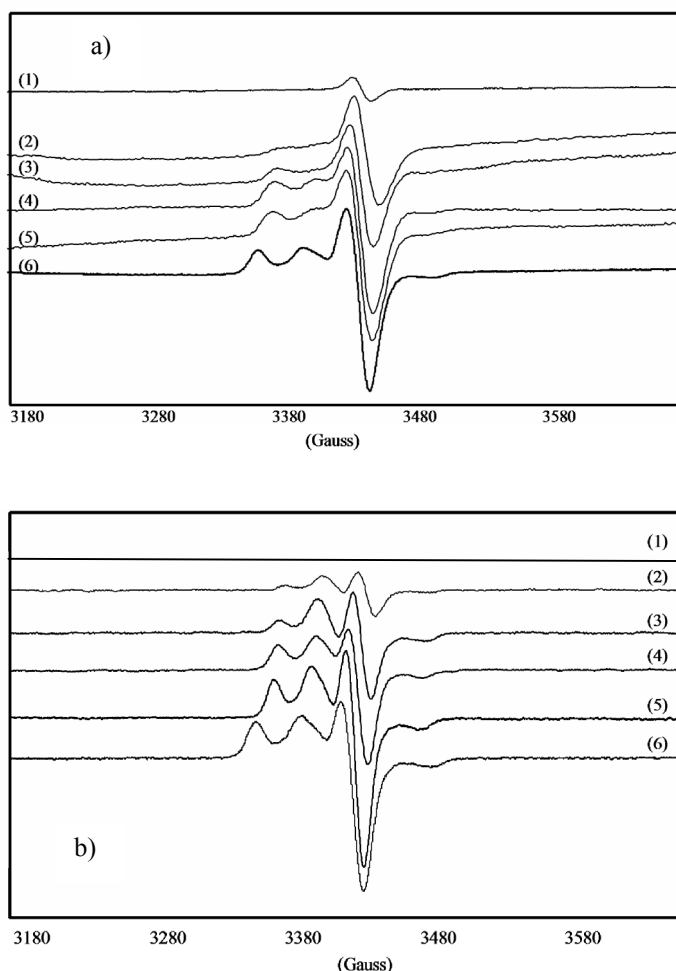
**Figure 3.** Elongation at break of PP/woodflour and PP/sisal fiber composites vs. irradiation dose.

With the increase of the radiation dose, degradation through the formation of peroxy and hydroperoxy radicals in the amorphous region appears to be the primary cause of physical property losses. Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) was used by Albano *et al.* [4] to study the radical concentration in samples of PP/sisal fiber and PP/woodflour after irradiation. The spectra showed

that the formation of peroxy radicals strongly increases with the radiation dose, being higher in those samples with woodflour (figure 4). This behavior unfolds that the main degradation mechanism in these PP composites is through chain scissions, which strongly influences their mechanical, thermal and morphological behavior. When enough numbers of tie molecules between

crystallites are cut through this chain scission process, the local stress concentrations on the crystals increase. Therefore, mechanical properties

such as tensile strength and elongation at break are reduced drastically (figures 2 and 3).



**Figure 4.** ESR spectra of  $\gamma$ -irradiated PP/wood flour (a) and PP/sisal fiber (b): (1) unirradiated, (2) 10 kGy, (3) 25 kGy, (4) 50 kGy, (5) 60 kGy, (6) 70 kGy.

Impact strength (figure 5) of PP/sisal fiber and PP/woodflour composites decreases as a function of the radiation dose. The decreases after irradiation at 10 kGy are 24% and 44%, respectively. At higher irradiation doses, the impact strengths further decrease to 35 and 9% of the initial values, respectively. Micrographs of the fractured surface of the PP/woodflour and PP/sisal fiber samples (figure 6) indicate that the fillers were not optimally dispersed and tend to impair the mechanical properties of the composites.

Albano *et al.* [7] analyzed the effect of different integral doses (0-70 kGy) of  $\gamma$  irradiation from a  $^{60}\text{Co}$  source at 4.8 kGy/h in air and at room temperature, on the mechanical properties of blends

of PP with virgin and recycled HDPE (v-HDPE, r-HDPE, respectively) filled with 40 wt.% of woodflour, by means of simple mathematical models. From their results, they concluded that the resultant properties are a function of the integral dose. Dependences of the Young's modulus and elongation at break on the integral doses were taken for a given constant dose rate, to explain the type of processes occurring at a particular irradiation dose.

According to Chipara *et al.* [34], degradation and cross-linking during irradiation can be represented by means of the following processes:

A) A first order (monomolecular) process, which is equivalent to an exponential dependence of the property (Y) on Di:

$$Y = P_0 \exp(-KD_i) = \alpha Y_0 \exp(-KD_i) \quad (1)$$

where  $Y_0$  is the property of the non-irradiated sample,  $\alpha$  a pre-exponential factor and  $K$  the rate constant associated to the monomolecular decay of the property. The deviation of  $\alpha$  from unity is a measure of the non-linear contribution to the degradation process.

Due to the chemical decomposition of the samples, the dependence of  $Y$  on  $D_i$  may be described as a superposition of two processes:

$$Y = Y_{01} \exp(-K_1 D_i) + Y_{02} \exp(-K_2 D_i) \quad (2)$$

where  $K_1$ ,  $K_2$  represent the rate constants,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  are the pre-exponential factors,  $P_{01} = \alpha_1 Y_{01}$  and  $P_{02} = \alpha_2 Y_{02}$ . This expression (2) may also describe the

inhomogeneous degradation.

B) A second order (bimolecular) dependence of the property on the integral dose:

$$Y = Y_0 + A D_i^2 \quad (3)$$

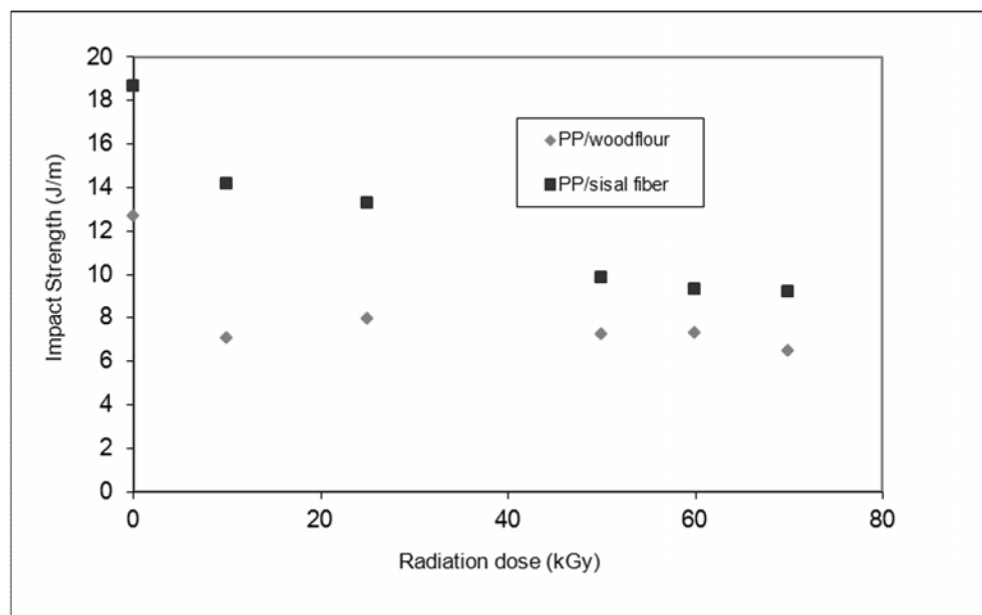
where  $A$  is a constant for a given dose rate.

The possibility of two competing degradation processes has to be considered:

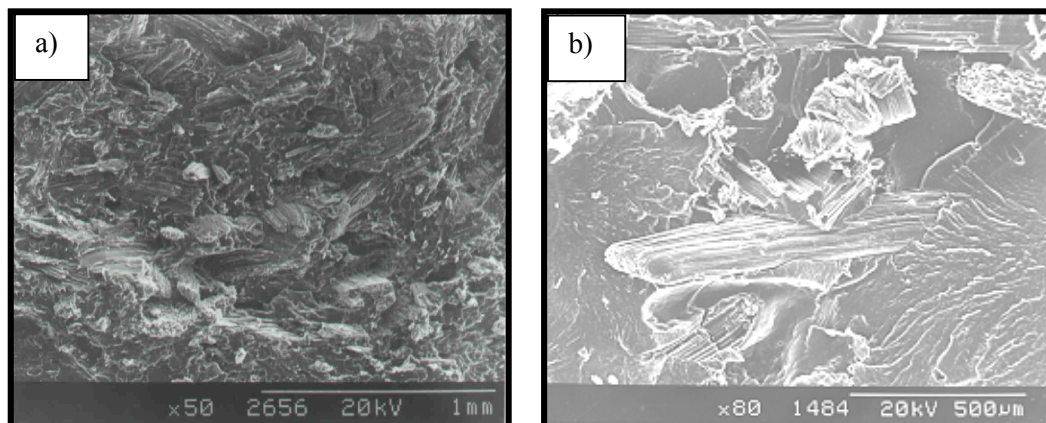
$$Y = Y_0 + A_1 D_i^2 + A_2 D_i^2 \quad \text{or}$$

$$Y = Y_0 + A_1 D_i^2 + A_2 D_i^3 \quad (4)$$

These relatively simple expressions are capable of describing or indicating the type of process taking place when the composite is submitted to the effects of irradiation.

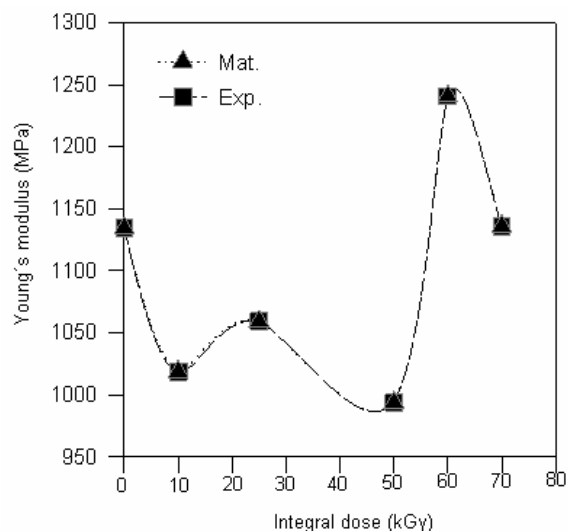


**Figure 5.** Impact strength of PP/woodflour and PP/sisal fiber composites vs irradiation dose.

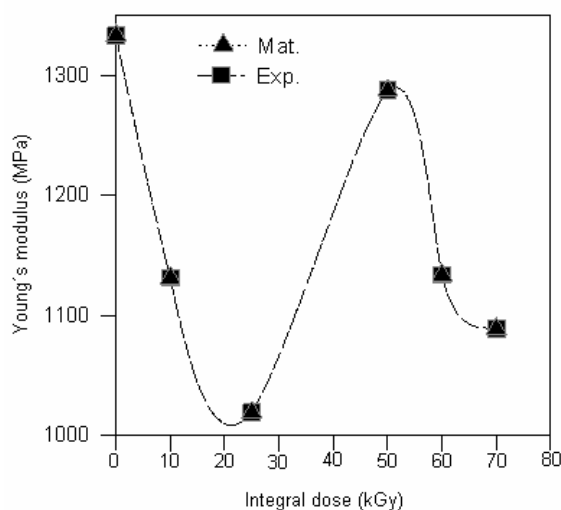


**Figure 6.** Electron micrographs of unirradiated (a) PP/woodflour and (b) PP/sisal fiber.

Figures 7 and 8 show the experimental values and the mathematical analysis of the Young's modulus of composites of PP/v-HDPE/woodflour and PP/r-HDPE/woodflour.



**Figure 7.** Young's modulus behavior of PP/HDPE/woodflour at different integral doses of irradiation (Exp.: experimental values, Mat: mathematical modeling).



**Figure 8.** Young's modulus behavior of PP/recycled-HDPE/woodflour at different integral doses of irradiation (Exp.: experimental values, Mat.: Mathematical modeling).

An initial decaying behavior of the Young's modulus is observed, which continues up to a dose of 50 kGy for the PP/v-HDPE/woodflour composite, and up to 30 kGy for the PP/r-HDPE/woodflour one. In the case of the composites with recycled polyethylene, the following increase in modulus

takes place at lower irradiation doses due to the characteristics of the recycled material (r-HDPE), because it presents previous degradation and/or crosslinking.

The behavior of Young's modulus for these composites is somehow similar to that for the PP/HDPE blends [7], due to the influence of HDPE. The initial decay of the modulus (at low absorbed doses) can be explained based on the destruction of the crystallites, which act as "physical crosslinks", holding the polymer chains together. Such "physical crosslinks" are not real chemical bonds, because they disappear when the polymer melts. These kinds of crosslinks have a stronger effect on the modulus than those produced via a chemical reaction; whereas at higher radiation doses, the increase in the chemical crosslinking density compensates for the further loss of crystallinity and leads to an increase in the modulus. The behavior of the elastic modulus is very similar to that of the density. Initially, a decrease in density is observed, corresponding to the destruction of the crystalline region in the polymer. When almost all crystals have been destroyed, density rises again as a result of the structural changes in the polymer, i.e. the formation of the double bonds and crosslinks, which bind the molecules more closely together and lead to a tighter packing of the polymer chains. Chapiro [30] also explains that the elastic modulus of HDPE, at room temperature, decreases at low doses, but then it increases again at higher integral doses. This explains the behavior of the PP/HDPE blends, where the predominant influence of HDPE on the studied polyolefin blends is ascertained. Moreover, the effect of this polymer on the Young's modulus values is stronger than that of a rigid filler such as woodflour at lower irradiation doses.

The results for Young's modulus calculations using the mathematical models obtained for both composites in the 0-50 kGy range are as follows:

a) PP/v-HDPE/wood:

$$E = -14D_i^3 + 106D_i^2 - 208D_i + 1135 \quad (5)$$

b) PP/r-HDPE/wood:

$$E = +738e^{-0.4D_i} + 396e^{-0.12D_i} + 199e^{+0.32D_i} \quad (6)$$

In this analysis of the mechanical properties of the PP/v-HDPE/woodflour composite, the cubic polynomial equation obtained points to a more complex dependence of the Young's modulus on the integral irradiation dose. Not only the polymers

have influence on this composite, but also the filler characteristics and the filler/matrix adhesion must be taken into consideration.

The PP/r-HDPE/woodflour composite displays a complex behavior, but the equation can be reduced to the following:  $E = +396e^{-0.12D_i} + 199e^{+0.32D_i}$ , which indicates that the crosslinking and degradation (chain scission) processes are competitive or overlapped. This expression can also mean an inhomogeneous degradation. These variations in the mathematical analysis, which are observed when the mechanical property of both composites are analyzed, can be explained based not only on the presence of the wood, but on the previous degradation reactions existing in r-HDPE and those arising with the irradiation in the recycled material. In summary, although this composite shows different dependencies of the mechanical parameter on the irradiation dose, both expressions indicate simultaneous reticulation and degradation processes.

The following equations are obtained for the range within 50 and 70 kGy:

a) PP/v-HDPE/wood:

$$E = -176D_i^2 + 2182D_i - 5518 \quad (7)$$

b) PP/r-HDPE/wood:

$$E = +54.4 D_i^2 - 752D_i + 3687 \quad (8)$$

The equations used to calculate the Young's modulus follow a bimolecular process for both composites at the above mentioned doses; this means that this mechanical parameter shows a

second order dependence on the integral radiation dose, due to the presence of the wood.

As already mentioned, irradiation is also employed to sterilize composite materials used in the biomedical field. Therefore, it is important to study the changes introduced by the irradiation process onto polymeric materials such as composites of high-density polyethylene and hydroxyapatite (HA) intended for biomedical applications. Albano *et al.* [8] analyzed such composites prepared via solution using decalin, with different concentrations of hydroxyapatite (varying from 10 to 30 phr) after being exposed to gamma radiation at absorbed doses between 25 and 100 kGy, at a dose rate of 4.8 kGy/h.

Table 1 displays the Young's modulus values as a function of the concentration of HA for each one of the absorbed doses. A slight increase in this tensile parameter at 0 kGy is noticed when HA content increase, evidencing a reinforcing effect exerted by the filler. When the radiation effect was studied, it was noticed that radiation did not modify the composite's Young's Modulus in a significant way. This phenomenon was also reported by Dole [19], who explained that radiation effects in doses up to 1000 kGy are relatively unimportant, because Young's modulus and yield stress are strongly dependent on the crystallinity degree and radiation-induced crosslinks or chain scissions are minor perturbations. Only at very high levels of radiation (over 2000 kGy) these effects become important, according to Dole [19].

**Table 1.** Effect of  $\gamma$ -radiation in the Young's modulus values of composites of HDPE with 10, 20 and 30 phr of hydroxyapatite (HA).

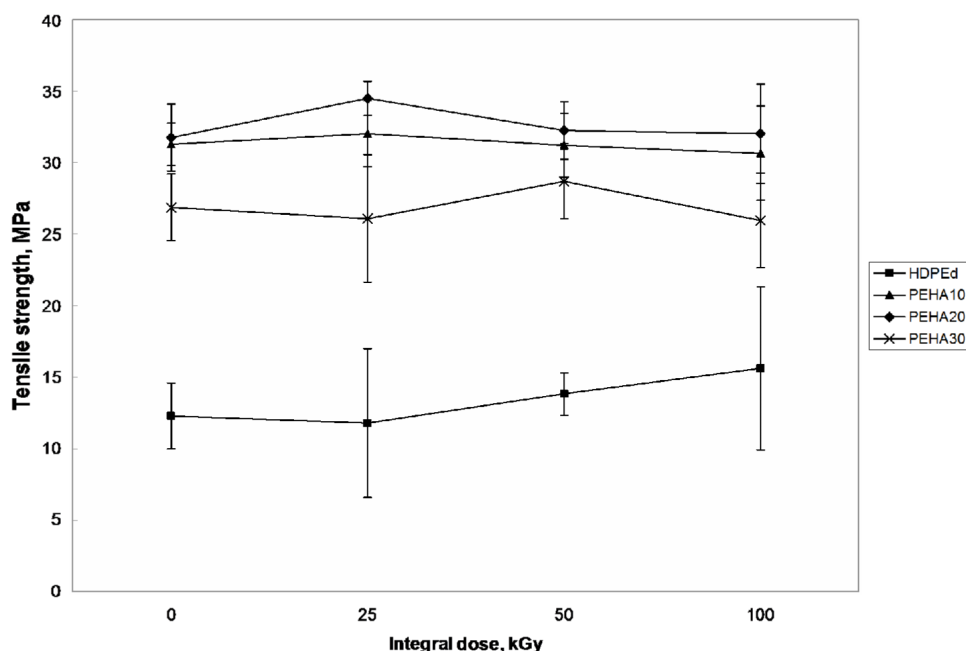
| Radiation<br>Dose<br>Samples | E (MPa)    |            |            |            |
|------------------------------|------------|------------|------------|------------|
|                              | 0 kGy      | 25 kGy     | 50 kGy     | 100 kGy    |
| HDPE                         | 1108 ± 72  | 1338 ± 130 | 1179 ± 81  | 1320 ± 98  |
| HDPE/HA 10                   | 1141 ± 56  | 1337 ± 149 | 1172 ± 90  | 1192 ± 135 |
| HDPE/HA 20                   | 1384 ± 108 | 1446 ± 104 | 1466 ± 86  | 1431 ± 161 |
| HDPE/HA 30                   | 1315 ± 20  | 1298 ± 189 | 1518 ± 328 | 1324 ± 220 |

Changes in the tensile strength of the composites with the absorbed dose and filler content are reported in figure 9. As it can be seen, the addition of HA increases this mechanical parameter at all the absorbed doses. For each absorbed dose, the

toughness of the polymer and the rigidity of the reinforcing filler (HA) are combined, thus rendering an improvement in the mechanical properties of the composites [35]. In general, the tensile strength increases with the addition of the HA in

concentrations up to 20 phr. At 30 phr of the filler, the average tensile strength is lower than that of the composites with 10 and 20 phr of filler, probably due to the presence of agglomerates which act as defects that may initiate cracks and hence the rupture of the material [36]. In the same figure, it is

also seen that the effects of the absorbed doses are not significant on the strength of the different composites, which implies that in this case, the filler content and the crystallinity degree of the composite prevail determining this mechanical parameter.



**Figure 9.** Tensile strength of composites of HDPE with HA irradiated at different integral doses.

Some theoretical models were used to analyze the tensile data. The Young's modulus was predicted using the Guth-Smallwood's equation [37-38]:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 2.5\Phi_f + 14.1\Phi_f^2 \quad (9)$$

where  $E_c$  is the Young's modulus of the composite (MPa),  $E_m$  is the Young's modulus of the matrix (MPa) and  $\Phi_f$  is the filler volume fraction.

Furthermore, to predict the theoretical value of the tensile strength, the equation of Nicolais-Narkis [39] was employed:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_m} = \left(1 - 1.21\Phi_f^{\frac{2}{3}}\right) \quad (10)$$

where  $\sigma_c$  is the composite's tensile strength (MPa) and  $\sigma_m$  is the matrix tensile strength (MPa).

Tables 2, 3 and 4 display the dependence of the Young's modulus, tensile strength and elongation at break values of the composites ( $E_c$ ,  $\sigma_c$ ,  $\epsilon_c$ )

normalized to the respective values of the Young's modulus, tensile strength and elongation at break values of the matrix, on the weight fraction of the filler and on the absorbed dose.

From the results presented in Table 2, it can be concluded that the values of  $E_c/E_m$  of the unirradiated composites obtained through equation (9) increase with the HA content, indicating that the incorporation of HA increases the rigidity of the HDPE, through the restriction in the mobility of the polymer molecules. On the other hand, the radiation of the composites has a random influence on these results, that is, they do not follow a certain trend. The radiation process produced a predominance of chain scission reactions in these composites obtained via solution, which, along with the presence of agglomerates at filler contents above 20 phr and the HDPE high crystallinity degree, strongly determined the mechanical behavior of these materials. For this reason, the theoretically values predicted using the equation of Guth-Smallwood are

not well correlated to the experimental data, owing to the fact that some assumptions were made by those authors before proposing such an equation, which do not apply in this work. They are: the equation takes into account that the filler must be evenly distributed, there must not be filler-filler interactions and the particles must be rigid and

spherical. These assumptions are not exactly true in this case, because HA particles are neither spherical nor rigid and tend to agglomerate themselves when in high proportions. Furthermore, filler-filler interactions could be possible in these composites when the filler content increases.

**Table 2.** Comparison of experimental data with the theoretical predictions from the Guth-Smallwood's equation applied to composites of HDPE with HA irradiated at different integral doses:  $E_c$ , Young's modulus of the composite;  $E_m$ , Young's modulus of the matrix.

| Composites | $E_c/E_m$ theoretical | $E_c/E_m$ experimental for different doses (kGy) |      |      |      |
|------------|-----------------------|--------------------------------------------------|------|------|------|
|            |                       | 0                                                | 25   | 50   | 100  |
| HDPE/HA 10 | 1.08                  | 1.02                                             | 0.99 | 0.99 | 0.90 |
| HDPE/HA 20 | 1.18                  | 1.25                                             | 1.08 | 1.24 | 1.08 |
| HDPE/HA 30 | 1.30                  | 1.19                                             | 0.97 | 1.29 | 1.00 |

**Table 3.** Comparison of experimental data with the theoretical predictions from the Nicolais-Narkis's equation applied to composites of HDPE with HA irradiated at different integral doses:  $\sigma_c$ , tensile strength of the composite;  $\sigma_m$ , tensile strength of the matrix.

| Composites | $\sigma_c/\sigma_m$ theoretical | $\sigma_c/\sigma_m$ experimental for different doses (kGy) |      |      |      |
|------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------|------|------|------|
|            |                                 | 0                                                          | 25   | 50   | 100  |
| HDPE/HA 10 | 0.89                            | 2.29                                                       | 2.97 | 2.31 | 1.96 |
| HDPE/HA 20 | 0.82                            | 2.33                                                       | 3.20 | 2.39 | 2.05 |
| HDPE/HA 30 | 0.77                            | 1.97                                                       | 2.42 | 2.14 | 1.66 |

**Table 4.** Comparison of experimental data with the theoretical predictions from the Nielsen's simple model applied to composites of HDPE with HA irradiated at different integral doses:  $\varepsilon_c$ , elongation at break of the composite;  $\varepsilon_m$ , elongation at break of the matrix.

| Composites | $\varepsilon_c/\varepsilon_m$ theoretical | $\varepsilon_c/\varepsilon_m$ experimental for different doses (kGy) |      |      |      |
|------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------|------|------|
|            |                                           | 0                                                                    | 25   | 50   | 100  |
| HDPE/HA 10 | 0.69                                      | 0.05                                                                 | 0.10 | 0.12 | 0.37 |
| HDPE/HA 20 | 0.61                                      | 0.03                                                                 | 0.09 | 0.07 | 0.23 |
| HDPE/HA 30 | 0.57                                      | 0.02                                                                 | 0.06 | 0.06 | 0.18 |

The tensile strength of the composites was analyzed using the theoretical model of Nicolais-Narkis, in order to understand the generation of discontinuities or weak points in the structure of these two-phase systems. The predicted theoretical values of the ratio  $\sigma_c/\sigma_m$  are smaller than the experimental ones in all the range of HA contents and radiation doses, though there are a few exceptions. The Nicolais-Narkis equation describes structures where the adhesion is poor, because the weightage factor (1.21) is believed to be dependent on the adhesion

quality between the matrix and the inclusion. A value of 1.21 of the weightage factor is stated to be valid for the extreme case of poor adhesion and spherical inclusions [40]. Equation (10) was followed using a factor  $P$  instead of the value of 1.21, being the values of  $P$  negative as seen in Table 5, because the composite's tensile strength is higher than that of the matrix. According to Maiti and Lopez [40], the polymer-filler adhesion improves as the "P" values decrease. Hence, it can be concluded that a good interfacial adhesion is present in

HDPE/HA composites prepared via solution. This fact was confirmed when the Kunori and Geil's equation [41] was used. This equation relates the tensile strength with a proportionality parameter "a", which is a stress concentration parameter. A higher value of "a" corresponds to a stronger stress concentration. The Kunori & Geil's equation is as follows:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_m} = \exp(-a\Phi_f) \quad (11)$$

**Table 5.** Values of the stress concentration parameter "P" (equation 10) for composites of HDPE with HA irradiated at different integral doses.

| Composites | "P" for different doses (kGy) |         |         |         |
|------------|-------------------------------|---------|---------|---------|
|            | 0                             | 25      | 50      | 100     |
| HDPE/HA 10 | -13.754                       | -20.951 | -13.928 | -10.205 |
| HDPE/HA 20 | -9.0660                       | -15.015 | -9.471  | -7.154  |
| HDPE/HA 30 | -5.153                        | -7.536  | -6.046  | -3.499  |

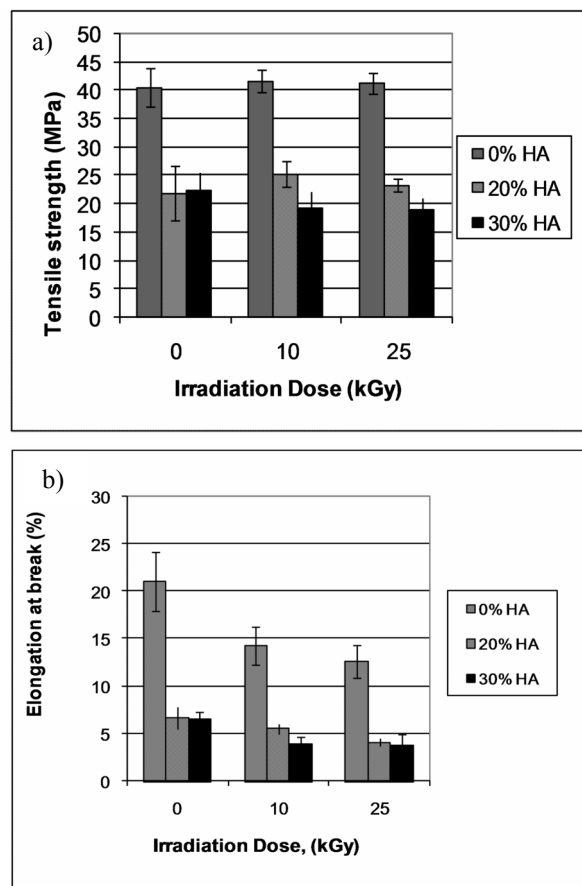
**Table 6.** Values of the proportionality constant "a" (equation 11) for composites of HDPE with HA irradiated at different integral doses.

| Composites | "a" for different doses (kGy) |         |         |         |
|------------|-------------------------------|---------|---------|---------|
|            | 0                             | 25      | 50      | 100     |
| HDPE/HA 10 | -28.756                       | -37.712 | -29.003 | -23.309 |
| HDPE/HA 20 | -15.059                       | -20.724 | -15.508 | -12.775 |
| HDPE/HA 30 | -8.289                        | -10.795 | -9.290  | -6.186  |

The values of "a" are shown in Table 6. As it can be seen, those values are negative, which leads to the same conclusion as before, that is, there seems to be a good interfacial adhesion in the composites. Tables 5 and 6 display that the values of "P" and "a" increase when the composites are irradiated at 100 kGy of absorbed dose. This fact could be attributed to a slight hindrance of the polymer-filler interaction.

Composites of polypropylene with HA behave differently [11], that is, the tensile strength ( $\sigma_R$ ) (figure 10a) decreases with the addition of HA in the irradiated and non-irradiated samples, due to the presence of large agglomerates that form defects which act as crack initiation sites. The elongation at break ( $\epsilon_R$ ) (figure 10b) shows a drastic decrease when the filler is added to the PP, and then a small but continuous decrease with higher HA additions.

This is attributed to the formation of large agglomerates with poor interfacial adhesion. This effect has also been reported to result in early fracture of the polymer matrix [42-43].



**Figure 10.** Effect of radiation dose on: (a) tensile strength and (b) elongation at break of PP and composites of PP/HA.

On the other hand, figure 10a shows that the radiation dose does not have a predominant effect on the tensile strength of these materials. However, a continuous decrease in their elongation at break (figure 10b) with the radiation dose is observed. This behavior is attributed to the poor interfacial adhesion between the HA and the PP and to the degradation reactions produced in the PP by  $\gamma$ -radiation. Lack of adhesion between the two phases results in early failure at the polymer-HA interface.

The effect of  $\gamma$ -radiation on composites of poly(methyl methacrylate) (PMMA) or high-density polyethylene with seaweed residues (SR) in the 0-100 kGy dose range at a dose rate of 4.8 kGy/h has also been studied [9-10]. Figure 11a illustrates the

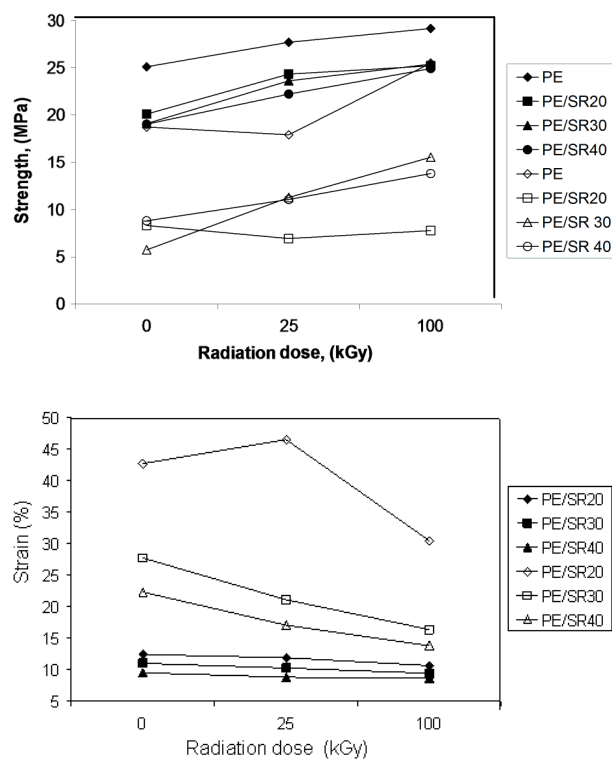
yield stress and tensile strength of the HDPE/SR composites as a function of the filler content and radiation dose. The yield stress decreases with filler content and tends to increase slightly with radiation dose. The tensile strength tends to increase with the radiation dose at the higher filler contents. At the lowest concentration of the filler (20%), however, this does not apply. The yield strain also decreases with the inclusion of the filler but remains constant with the radiation dose (figure 11b). The yield properties are controlled by debonding-yielding processes. First, the load is distributed throughout the filler/matrix interface and afterwards, the yielding of the matrix follows. Therefore, particulate composites are less elastic due to the agglomerates which may act as weak points of stress concentration on composites, producing lower yield points. The higher the filler content is, the lower the yielding of the matrix will be. Elongation at break decreases when the filler content and radiation dose increase. This fact is attributed to chain scissions in the amorphous region (figure 11b).

According to Chapiro [30],  $\gamma$ -radiation has two effects in polymers: chain branching and/or crosslinking and chain scissions. Both processes can take place simultaneously, and which one prevails depends on the polymer nature, the surrounding atmosphere during the irradiation and the integral dose. The degradation is easily evidenced in PMMA through polymer discoloration even at low absorbed doses. A low value of gel content (2.5%) at 100 kGy of integral dose was obtained, indicating the predominance of the chain scission mechanism of degradation.

An increase in Young's modulus is observed when seaweed residues are incorporated into the PMMA matrix (Table 7). Nonetheless, radiation does not seem to modify the modulus values at the applied integral doses.

Being the PMMA a polymer that tends to undergo degradation by Gamma radiation, some authors have established that the tensile strength is the mechanical property more affected by it. Drops of up to 50% in tensile strength in PMMA irradiated at an integral dose of 650 kGy have been reported [30,44]. The same trend was observed by Albano *et al.* [9] and Cataño *et al.* [10] in pure PMMA (Table 8). However, when seaweed residues were added to PMMA, a slight stabilizing effect was obtained. The elongation at break decreased in these composites with the addition of the filler and with the

irradiation.



**Figure 11.** Tensile properties of composites of HDPE and seaweed residues irradiated at different integral doses. (a) Shows yield (solid blocks) and tensile strength (open blocks); (b) Shows yield strain (solid blocks) and elongation at break (open blocks).

Some other studies regarding the effects of gamma radiation on polymer blends have been carried out. Albano *et al.* [12-14] analyzed blends of polystyrene (PS) with polypropylene (PS/PP, 80/20) with 7.5 wt.% of a styrene-butylene-styrene triblock copolymer (SBS) added as compatibilizing agent. The study of the irradiation chemistry of PS is of particular interest since the molecular structure of this polymer contains large numbers of benzene rings, which are known as protective actions in many radical-chemical processes. Indeed, PS is found to be one of the most stable polymers with respect to radiation and very large doses are required to produce any noticeable change. Furthermore, when the room temperature (and irradiation temperature) is below the polymer's  $T_g$  (which is the case in PS), almost no degradation is noticed. When the radiation is applied at  $T < T_g$ , the segmental motions are frozen and the degradation is negligible. Therefore, its behavior in the blends should be similar to its behavior when it is not

mixed with any other polymer.

**Table 7.** Young's Modulus of composites of PMMA and SR irradiated at different integral doses.

| SR content<br>(phr) | E (MPa)    |            |            |            |            |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                     | 0 kGy      | 5 kGy      | 10 kGy     | 25 kGy     | 100 kGy    |
| 0                   | 995 ± 74   | 926 ± 51   | 1095 ± 152 | 1106 ± 97  | 1128 ± 134 |
| 10                  | 1232 ± 92  | 1296 ± 197 | 1386 ± 70  | 1232 ± 81  | 1363 ± 23  |
| 20                  | 1331 ± 116 | 1404 ± 136 | 1532 ± 168 | 1326 ± 81  | 1376 ± 74  |
| 30                  | 1550 ± 73  | 1592 ± 177 | 1645 ± 156 | 1276 ± 170 | 1536 ± 92  |

**Table 8.** Tensile strength of composites of PMMA and SR irradiated at different integral doses.

| SR content (phr) | $\sigma_r$ (MPa) |        |        |        |         |
|------------------|------------------|--------|--------|--------|---------|
|                  | 0 kGy            | 5 kGy  | 10 kGy | 25 kGy | 100 kGy |
| 0                | 90 ± 8           | 82 ± 5 | 85 ± 6 | 75 ± 2 | 62 ± 6  |
| 10               | 71 ± 6           | 68 ± 8 | 68 ± 5 | 63 ± 6 | 47 ± 2  |
| 20               | 52 ± 8           | 60 ± 4 | 61 ± 8 | 60 ± 8 | 40 ± 3  |
| 30               | 49 ± 7           | 44 ± 6 | 48 ± 7 | 50 ± 4 | 45 ± 2  |

**Table 9.** Mechanical behavior of PP, PS and their blends with SBS irradiated at 70 kGy.

| Sample    | IS (J/m) |          | $\sigma_R$ (MPa) |          | $\epsilon_R$ (%) |          | E (MPa) |         |
|-----------|----------|----------|------------------|----------|------------------|----------|---------|---------|
|           | 0 kGy    | 70 kGy   | 0 kGy            | 70 kGy   | 0 kGy            | 70 kGy   | 0 kGy   | 70 kGy  |
| PP        | 20.7±1.5 | 8.8±2.3  | 22.5±3.5         | 30.1±2.1 | 14.8±0.8         | 11.3±1.9 | 600±100 | 674±60  |
| PS        | 4.3±0.6  | 5.0±0.9  | 13.4±0.8         | 11.8±1.1 | 1.9±0.2          | 1.6±0.2  | 1041±73 | 969±89  |
| PS/PP     | 2.4±0.9  | 2.5±0.9  | 11.2±1.3         | 13.3±2.0 | 1.4±0.2          | 1.6±0.3  | 735±61  | 810±112 |
| PS/PP/SBS | 15.1±2.3 | 13.8±1.4 | 29.2±1.8         | 25.5±1.8 | 4.8±0.3          | 4.1±0.3  | 778±54  | 871±70  |

**Table 10.** Impact Strength (IS) of PP, PS and their blends with SBS irradiated at different radiation doses.

| Irradiation dose | PP      | PS      | PS/PP   | PS/PP/SBS |
|------------------|---------|---------|---------|-----------|
| 70 kGy           | 8.8±2.3 | 5.0±0.9 | 2.5±0.9 | 13.8±1.4  |
| 400 kGy          | 6.1±1.1 | 3.1±0.6 | 1.1±0.3 | 4.3±0.9   |
| 800 kGy          | 5.7±0.9 | 2.3±0.6 | <1.0    | 2.5±0.9   |
| 1300 kGy         | 4.3±0.6 | 2.5±0.6 | <1.0    | 1.8±0.6   |

**Table 11.** Elongation at break (%) of PP, PS and their blends with SBS irradiated at different radiation doses.

| Irradiation dose | PP       | PS      | PS/PP   | PS/PP/SBS |
|------------------|----------|---------|---------|-----------|
| 70 kGy           | 11.3±1.9 | 1.9±0.2 | 1.6±0.3 | 4.1±0.3   |
| 400 kGy          | 1.3±0.2  | 2.4±0.2 | 3.2±0.3 | 1.2±0.2   |
| 800 kGy          | 1.8±0.2  | 2.2±0.3 | 2.2±0.1 | 1.5±0.3   |
| 1300 kGy         | 2.3±0.2  | 1.2±0.2 | 1.9±0.1 | 1.2±0.2   |

**Table 12.** Tensile strength (MPa) of PP, PS and their blends with SBS irradiated at different radiation doses.

| Irradiation dose | PP       | PS       | PS/PP    | PS/PP/SBS |
|------------------|----------|----------|----------|-----------|
| 70 kGy           | 30.1±2.1 | 11.8±1.1 | 13.3±2.0 | 25.5±1.8  |
| 400 kGy          | 16.7±2.1 | 20.5±1.8 | 21.0±0.8 | 15.8±3.8  |
| 800 kGy          | 12.7±0.7 | 14.8±1.5 | 17.1±1.2 | 15.4±1.1  |
| 1300 kGy         | 14.0±1.0 | 11.5±1.1 | 15.2±1.7 | 8.5±2.0   |

**Table 13.** Mechanical properties of PP/SBS blends (70/30) irradiated at different integral doses:  $\sigma_R$ , tensile strength;  $\epsilon_R$ , elongation at break;  $\sigma_y$ , yield stress;  $\epsilon_y$ , elongation at the yield point.

| Samples                  | E (MPa)   | $\sigma_R$ (MPa) | $\epsilon_R$ (%) | $\sigma_y$ (MPa) | $\epsilon_y$ (%) |
|--------------------------|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| PP <sub>0</sub> kGy      | 1430 ± 55 | 19               | 116              | 32.8 ± 0.7       | 7.2 ± 0.4        |
| PP/SBS <sub>0</sub> kGy  | 907 ± 10  | **               | >460             | 19.4 ± 0.4       | 8.5 ± 0.2        |
| PP/SBS <sub>10</sub> kGy | 944 ± 62  | **               | >460             | 19.6 ± 0.7       | 8.1 ± 0.5        |
| PP/SBS <sub>25</sub> kGy | 954 ± 44  | **               | >460             | 19.1 ± 0.6       | 7.2 ± 0.2        |
| PP/SBS <sub>50</sub> kGy | 1011 ± 7  | **               | >460             | 19.3 ± 0.5       | 6.3 ± 0.4        |

\*\* No rupture was observed. Maximum elongation attained by the machine was 460%.

The impact strength (IS) of pure PP decreased significantly after irradiation (Table 9). On the contrary, PS and its blends of PS/PP with and without the compatibilizer did not show significant variations with irradiation at the integral dose of 70 kGy. Furthermore, the blend of PS/PP with SBS showed higher IS values than those of the blend without it, attributed to the elastomeric nature of SBS, the stronger interaction at the interface and the smaller size of the dispersed phase, as stated by Hlavata *et al.* [45] in their studies.

On the other hand, properties at the break point of blends of PS/PP without compatibilizer (Table 9) showed that non significant changes take place at the irradiation dose of 70 kGy, whereas for the same blends with SBS, the trend of these tensile properties ( $\sigma_R$  and  $\epsilon_R$ ) is to a slight decrease. In the blends without compatibilizer, this behavior is attributed to the PS benzene ring, which is in high concentration in the blend and serves as a protector and retardant of the PP decomposition process within this irradiation range (0-70 kGy). Another explanation would be that PS merely serves as a diluent to irradiation in blends, rather than absorbing radiation from the PP chains as is observed in the PS/PP blend. In the case of the PS/PP blends compatibilized with block SBS, the slightly decreasing trend of the properties at the break point is the result of the crosslinking and cyclization processes, generated by the SBS polybutadiene block due to its irradiation, which bring about an increase in the copolymer molecular weight.

Table 10 displays that the IS of the compatibilized and non-compatibilized blend samples irradiated at high absorbed doses (70-1300 kGy) present the same decreasing behavior as the neat polymers when the dose is increased, but in a more drastic fashion, that is, variations went from 2.5 J/m and 13.8 J/m at 70 kGy to <1.0 J/m and 1.8 J/m at 1300 kGy, respectively.

The behavior of the elongation at break and tensile strength of the PS/PP blend without compatibilizer (Tables 11 and 12) is similar to that of PS, whereas values of these properties for the compatibilized PS/PP blend show a decreasing behavior. Studies conducted by Vishwa Prasad and Singh [46] indicate that a phase separation (styrene and butadiene) takes places in SBS due to degradation, forming microcracks that result in a deterioration of its mechanical behavior. Schnabel *et al.* [47] demonstrated that at high irradiation doses (>1000 kGy) intermolecular crosslinks were generated in SBS, whereas at low doses, unsaturations are produced in the butadiene block of the copolymer. Dole [19], in turn, reported that at very high irradiation doses, styrene-butadiene-based copolymers showed crosslinking, hardening and embrittlement of the rubber phase, thus resulting in a sudden decrease in mechanical properties.

The incorporation of irradiated SBS into PP to modify its tensile properties was studied by González *et al.* [12], who reported decreases in the Young's modulus and significant increases in the elongation at break of the blends, even with SBS irradiated at the highest absorbed dose tested of 50 kGy (Table 13). They also concluded that it is possible to vulcanize the SBS without the need of additives which are generally toxic, and at the same time, to obtain products that could be employed in applications where innocuity is required, like food packaging.

### 2.3 Conclusions

From the results presented here, it can be concluded that in general, the radiation affects the mechanical properties of pure polymers, their blends and composites, due to the generation of free radicals and their decay during storage of the samples. This implies that chain scission, chain branching and crosslinking are taking place. These results were confirmed through theoretical predictions of the

mechanical properties.

### 3. THERMAL BEHAVIOR OF IRRADIATED POLYMERS, BLENDS AND COMPOSITES

#### 3.1 Irradiated Polymers

It is well known that the main effect of the interactions of gamma rays with polymers is the formation of free radicals, whose further evolution can cause chain scission, chain branching and/or crosslinking. These reactions produce changes in their thermal properties, depending on the material.

The melting ( $T_m$ ) and crystallization ( $T_c$ ) peak temperatures and crystallinity degree ( $X$ ) of polyethylenes (HDPE, LDPE, LLDPE) irradiated with  $\gamma$ -rays from a  $^{60}\text{Co}$  source in air at a dose rate of 4.8 kG/h decrease slightly when the absorbed dose increases (0-1000 kGy). These changes go from 122 -108 °C, 105-93 °C and 36-40 % in LLDPE, 130-124 °C, 117-108 °C and 66-53% in HDPE and 112-105 °C, 96-87 °C and 44-37 % in LDPE [22].

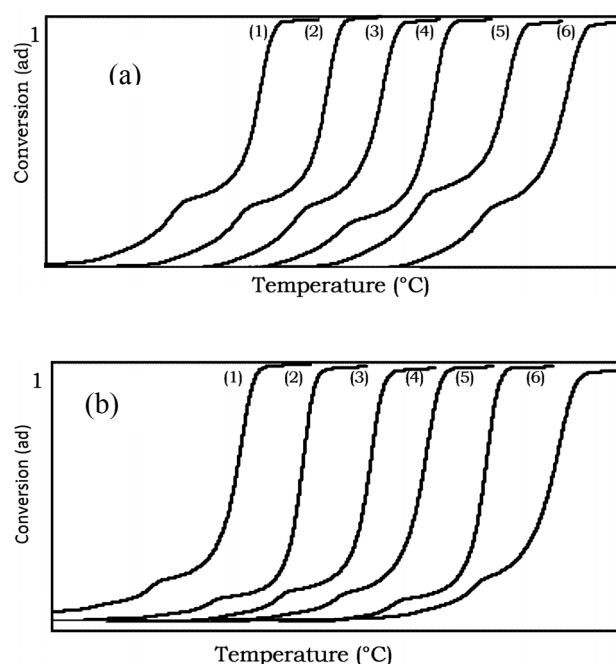
#### 3.2 Irradiated Blends and Composites

Albano *et al.* [4] have reported the thermal behavior of composites of polypropylenes with sisal fiber (20 wt.%) and woodflour (40 wt.%), when irradiated at doses in the 0-70 kGy range, at a dose rate of 4.8 kGy/h, at room temperature in air. Values of melting peak temperatures of the composites under study are displayed in Table 14. As can be seen, these values remain constant at the lowest irradiation dose (10kGy) and then tend to decrease as the integral dose increases. This behavior is attributed to the oxidative degradation of PP when it is submitted to the irradiation dose, which promotes the scission of the polymer chains, which melt at lower temperatures.

**Table 14.** Effect of  $\gamma$ -irradiation on the melting peak temperature of PP/woodflour and PP/sisal fiber composites.

| Radiation dose (kGy) | Melting peak Temperature (°C) |                |
|----------------------|-------------------------------|----------------|
|                      | PP/Woodflour                  | PP/Sisal fiber |
| 0                    | 165                           | 165            |
| 10                   | 164                           | 165            |
| 25                   | 163                           | 160            |
| 50                   | 160                           | 157            |
| 60                   | 159                           | 156            |
| 70                   | 157                           | 154            |

In the thermograms obtained by Thermogravimetric Analysis (TGA) of PP filled with woodflour and sisal fiber, two decomposition stages can be identified (Figure 12). Due to this behavior, kinetic studies as well as a global analysis of the activation energy were carried out for every stage of the degradation process. Values of the activation energy of the first and the second decomposition stages, obtained through the McCallum-Tanner's kinetic method [48], as well as the value of global  $E_a$  of the whole decomposition process of the PP/woodflour and PP/sisal fiber composites are presented in Tables 15 and 16.



**Figure 12.** TGA analysis of: (a) PP/woodflour and (b) PP/sisal fiber composites irradiated with  $\gamma$  rays: unirradiated, (1); irradiated at 10 kGy, (2); 25 kGy, (3); 50 kGy, (4); 60 kGy, (5); 70 kGy, (6).

**Table 15.** Activation energy values for the first and second stages of degradation from the thermograms of irradiated PP/woodflour composites.

| Radiation dose [kGy] | Activation Energy [kJ/mol] |              |              |
|----------------------|----------------------------|--------------|--------------|
|                      | First stage                | Second stage | Global $E_a$ |
| 0                    | 59                         | 180          | 44           |
| 10                   | 49                         | 176          | 40           |
| 25                   | 76                         | 182          | 52           |
| 50                   | 61                         | 180          | 46           |
| 60                   | 49                         | 163          | 47           |
| 70                   | 63                         | 186          | 44           |

The values of activation energy for the first stage correspond to the filler decomposition. These values exhibit a behavior fluctuating within the irradiation range of the samples. Depending upon the radiation dose, they range between 113 and 56 kJ/mol in the sisal fiber, and between 76 and 49 kJ/mol in the woodflour. However, such values seem to be independent of the radiation dose in composites with woodflour, but dependant on the dose in those composites with sisal fiber. Therefore, the value of  $E_a$  of sisal fiber is always higher than that of the woodflour; this implies that greater thermal stability has been achieved by the sisal fiber. The  $E_a$  values of the second decomposition stage correspond to PP. These values are higher than those obtained in the first stage and within the range obtained by Albano *et al.* [49]. A comparison of the values of  $E_a$  of PP in irradiated composites with woodflour or with sisal fiber shows that the activation energy in the former (PP/woodflour) ranges between 163-180 kJ/mol (Table 15), whereas in the latter is higher, i. e., between 180-214 kJ/mol (Table 16).

**Table 16.** Activation energy values for the first and second stages of degradation from the thermograms of irradiated PP/sisal fiber composites.

| Radiation dose [kGy] | Activation Energy [kJ/mol] |              |              |
|----------------------|----------------------------|--------------|--------------|
|                      | First stage                | Second stage | Global $E_a$ |
| 0                    | 113                        | 180          | 72           |
| 10                   | 89                         | 185          | 72           |
| 25                   | 92                         | 203          | 66           |
| 50                   | 78                         | 209          | 64           |
| 60                   | 64                         | 214          | 54           |
| 70                   | 56                         | 196          | 48           |

On the other hand, Albano *et al.* [8] analyzed the changes produced by irradiation in the  $T_m$ ,  $T_c$  and  $X$  values of HDPE/hydroxyapatite composites obtained via solution in decalin. They also studied the thermal behavior of the HDPE used to prepare such composites, subjected to the same mixing (dissolution in decalin and precipitation, HDPEd) and irradiation conditions. Tables 17, 18 and 19 exhibit the thermal properties of the composites. As seen there, the  $T_m$  and  $T_c$  values remained unchanged after the radiation process. However, from Table 19 it is clear that the crystallinity degree showed a slight increase with filler addition that could be attributed to a minor nucleating effect of nanometric HA particles. When samples were

exposed to gamma radiation, a decrease in crystallinity was observed in all the materials, probably due to the interruption of the more linear sequences of the polyethylene resulting from a chain scission process and/or crosslinking.

Figure 13 displays the DSC heating scans after applying the Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA) thermal treatment fractionation to HDPE (previously dissolved and precipitated) irradiated at different absorbed doses. The development of this technique was reported by Müller *et al.* [50,51] and has been used to characterize semicrystalline polymers that are capable of undergoing molecular segregation during crystallization upon cooling from the melt [52,53].

**Table 17.** Melting peak temperatures of composites of HDPE with 10, 20 and 30 phr of HA irradiated at different integral doses.

| Sample     | $T_m$ (°C) $\pm 1$ |        |        |         |
|------------|--------------------|--------|--------|---------|
|            | 0 kGy              | 25 kGy | 50 kGy | 100 kGy |
| HDPE       | 134                | 133    | 132    | 134     |
| HDPE/HA 10 | 135                | 134    | 134    | 135     |
| HDPE/HA 20 | 135                | 134    | 134    | 135     |
| HDPE/HA 30 | 134                | 133    | 132    | 133     |

**Table 18.** Crystallization peak temperatures of composites of HDPE with 10, 20 and 30 phr of HA irradiated at different integral doses.

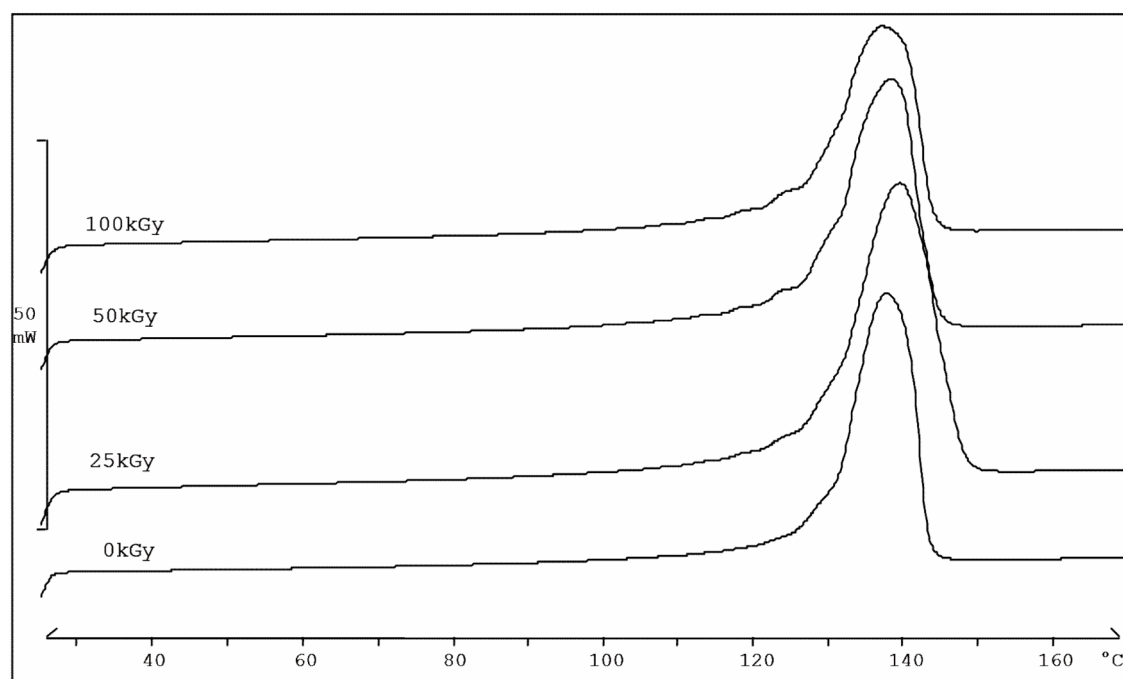
| Sample     | $T_c$ (°C) $\pm 1$ |        |        |         |
|------------|--------------------|--------|--------|---------|
|            | 0 kGy              | 25 kGy | 50 kGy | 100 kGy |
| HDPE       | 116                | 115    | 115    | 115     |
| HDPE/HA 10 | 116                | 116    | 115    | 116     |
| HDPE/HA 20 | 116                | 116    | 116    | 116     |
| HDPE/HA 30 | 117                | 116    | 116    | 115     |

**Table 19.** Crystallinity degree ( $X$ ) of composites of HDPE with 10, 20 and 30 phr of HA irradiated at different integral doses.

| Sample     | $X$ (%) $\pm 2$ |        |        |         |
|------------|-----------------|--------|--------|---------|
|            | 0 kGy           | 25 kGy | 50 kGy | 100 kGy |
| HDPE       | 70              | 62     | 60     | 59      |
| HDPE/HA 10 | 74              | 67     | 65     | 67      |
| HDPE/HA 20 | 74              | 65     | 60     | 62      |
| HDPE/HA 30 | 74              | 67     | 64     | 61      |

At 50 and 100 kGy of absorbed doses, a broadening of the main melting peak and the appearance of a shoulder in the peak towards its lower temperature side are observed. It seems that the irradiation at 50 kGy, and even more at 100 kGy, could be producing an interruption and a slight decrease in the length of

the crystallizing CH<sub>2</sub> sequences, thus increasing the crystal populations that melt at lower temperatures (represented in that shoulder). Such a fact is consistent with the formation of some thinner lamellas at the expense of the disappearance of some of the thicker ones.



**Figure 13.** DSC heating scans of irradiated HDPE (previously dissolved and precipitated) after Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA) thermal treatment fractionation.

The thermal stability of the composites was determined through thermogravimetric analyses. In polymers, some factors such as the polymer/filler compatibility and their structures could affect the decomposition process. The initial decomposition temperatures ( $T_{id}$ ) allow determining the beginning of the decomposition process of the composites (Table 20).  $T_{id}$  tends to increase slightly with HA additions as a consequence of a stabilizing effect provided by the filler. On the other hand, radiation tends to cause a slightly decrease in  $T_{id}$ , as a consequence of the degradation of the polymer.

Table 21 exhibits the activation energy of the composites at the different absorbed doses. The behavior is analogous to that of the initial decomposition temperatures. In non-irradiated samples, the thermal stability of the composites is improved with the inclusion of HA, reaching a plateau at 20 phr. In general, it can be said that HA

is affecting the beginning of the degradation by retarding it. In general, all the composites irradiated at different absorbed doses are less stable and more prone to thermal degradation than their non-irradiated counterparts.

**Table 20.** Initial decomposition temperatures ( $T_{id}$ ) of composites of HDPE with 10, 20 and 30 phr of HA irradiated at different integral doses.

| Sample     | $T_{id}$ (°C) $\pm$ 1 |        |        |         |
|------------|-----------------------|--------|--------|---------|
|            | 0 kGy                 | 25 kGy | 50 kGy | 100 kGy |
| HDPE       | 452                   | 448    | 447    | 449     |
| HDPE/HA 10 | 458                   | 456    | 458    | 457     |
| HDPE/HA 20 | 460                   | 455    | 455    | 454     |
| HDPE/HA 30 | 461                   | 455    | 454    | 453     |

**Table 21.** Activation energy values (Ea) of composites of HDPE with 10, 20 and 30 phr of HA irradiated at different integral doses.

| Sample     | Ea (J/mol) $\pm$ 5 |        |        |         |
|------------|--------------------|--------|--------|---------|
|            | 0 kGy              | 25 kGy | 50 kGy | 100 kGy |
| HDPE       | 325                | 295    | 280    | 294     |
| HDPE/HA 10 | 338                | 296    | 265    | 297     |
| HDPE/HA 20 | 385                | 352    | 268    | 322     |
| HDPE/HA 30 | 380                | 371    | 318    | 337     |

Other studies carried out by Ramírez *et al.* [11] found that neither Tm nor Tc of composites of polypropylene with hydroxyapatite show significant variations with the filler content. However, a slight decrease in Tm was observed with the increase in the integral dose in all the materials. This was attributed to polymer chain scissions produced by radiation, which decrease its molecular weight and generate defects. The crystallinity degree remained approximately constant with the filler content. This fact can be attributed to an inhomogeneous distribution of HA and to the formation of large agglomerates, which could possibly affect the formation of nucleation sites for crystallization. The radiation dose also showed very insignificant effects on the crystallinity degree, as it has also been reported in the literature, where only at very high radiation doses (>500kGy) important effects has been observed [30,44].

Table 22 shows the initial degradation temperature (Ti) and activation energy (Ea) values of the irradiated and non-irradiated samples. The values of Ti do not unfold significant changes up to 10 kGy of absorbed dose. Nonetheless, at 25 kGy, a more significant decrease of these values is observed for all materials. The activation energy values remain almost constant between 0 and 10 kGy for PP and PP-20%HA, indicating some thermal stability of these materials in this range of radiation. However, for higher radiation doses or higher filler contents, Ea decreases drastically. This result can be attributed to the effect of higher radiation doses on PP, and additionally, to an increased content of agglomerates for higher filler contents.

In composites of PMMA with seaweed residues, the addition of the filler does not modify the glass transition temperature of the polymer [9]. However, the radiation at 100kGy slightly decreased this

parameter, from 102 to 98 °C, which confirms the degradation of the PMMA. Chipara [54] reported changes in Tg of polymers with irradiation: an increase when crosslinking is the predominant mechanism of degradation and a decrease when depolymerization or chain scissions are the prevailing mechanisms.

**Table 22.** Thermodegradative parameters of composites of PP with 20 and 30 wt.% of HA irradiated at different integral doses.

| Sample   | Ti (°C) $\pm$ 2        |     |     | Ea (kJ/mol) $\pm$ 5    |     |     |
|----------|------------------------|-----|-----|------------------------|-----|-----|
|          | Irradiation dose (kGy) |     |     | Irradiation dose (kGy) |     |     |
|          | 0                      | 10  | 25  | 0                      | 10  | 25  |
| PP       | 426                    | 427 | 398 | 163                    | 158 | 140 |
| PP/HA 20 | 442                    | 447 | 397 | 168                    | 165 | 113 |
| PP/HA 30 | 420                    | 427 | 407 | 149                    | 123 | 101 |

**Table 23.** Initial decomposition temperatures (Tid) of composites of PMMA with 10, 20 and 30 phr of seaweed residues irradiated at different integral doses, from TGA analysis.

| SR Content (phr) | Tid (°C) |       |        |        |         |
|------------------|----------|-------|--------|--------|---------|
|                  | 0 kGy    | 5 kGy | 10 kGy | 25 kGy | 100 kGy |
| 0                | 341      | 342   | 344    | 345    | 330     |
| 10               | 350      | 345   | 344    | 350    | 352     |
| 20               | 346      | 351   | 344    | 349    | 352     |
| 30               | 344      | 349   | 348    | 350    | 351     |

**Table 24.** Activation energy values (Ea) of composites of PMMA with 10, 20 and 30 phr of seaweed residues irradiated at different integral doses, from TGA analysis.

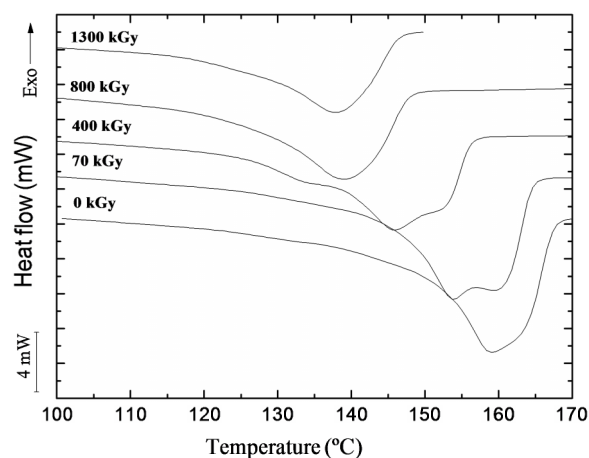
| SR Content (phr) | Ea (kJ/mol) |       |        |        |         |
|------------------|-------------|-------|--------|--------|---------|
|                  | 0 kGy       | 5 kGy | 10 kGy | 25 kGy | 100 kGy |
| 0                | 192         | 150   | 139    | 128    | 99      |
| 10               | 208         | 161   | 147    | 129    | 106     |
| 20               | 197         | 149   | 135    | 115    | 103     |
| 30               | 160         | 155   | 141    | 140    | 126     |

TGA analyses demonstrated that the initial decomposition temperature did not change significantly neither with the inclusion of the seaweed residues nor with the irradiation process. Nonetheless, when pure PMMA was irradiated at 100 kGy, a decrease in this parameter was reported due to its degradation (Table 23). Additionally, an increase in the activation energy with the amount of filler was found (Table 24), which demonstrates its stabilizing effect when added at concentrations of up to 10 phr. At higher amounts, a decrease in  $E_a$  is observed, which is attributed to possible filler-filler interactions and to an increased interfacial area that favors the degradation of the composite. As expected, Gamma radiation produced a decrease in the thermal stability of the PMMA and its composites, which is clearly revealed by the significant drop of the  $E_a$  of the irradiated pure PMMA and a gradual drop of the composites with the increase in the integral dose.

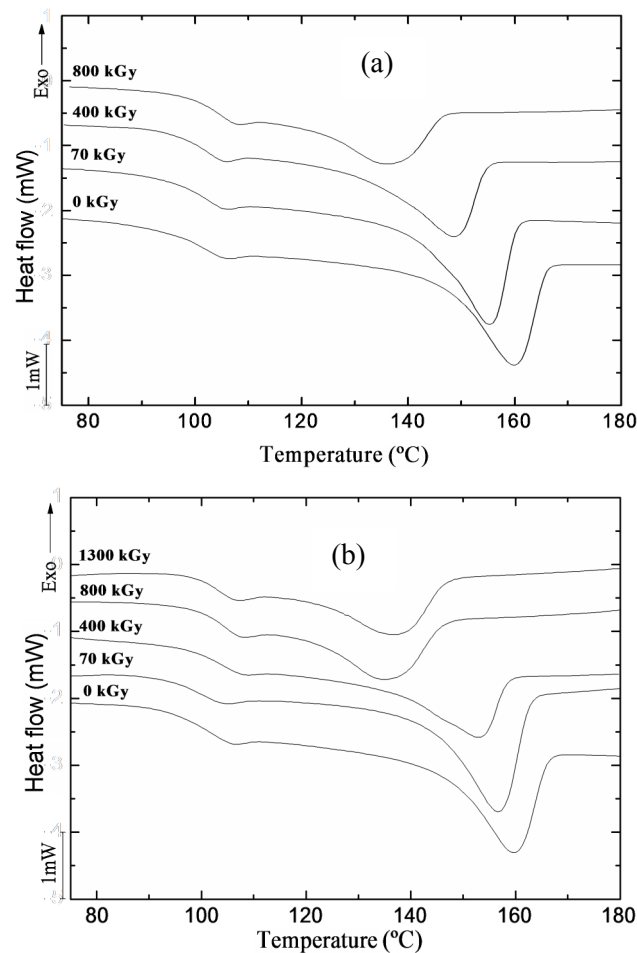
Regarding the thermal behavior of blends of PS/PP, Albano *et al.* [15] observed that the glass transition temperature of pure PS remained approximately constant when irradiated in the absorbed dose interval of 0-70 kGy; increased from 100 °C up to 105 °C within the dose range between 70 and 400 kGy, and then stayed constant at that value at 1300 kGy. This is indicative of a crosslinking process in this irradiation dose range, which is well documented [55] and demonstrated through the yellowish coloration of the samples. On the other hand, the melting peak temperature of irradiated neat PP (figure 14) showed a continuous decrease, varying from 159 °C at 0 kGy to 152 °C at 70 kGy, and to 139 °C at 1300 kGy. Similar behavior was observed in PP in the blends under study (figure 15). These results confirm that within the range of high irradiation doses, PP shows a highly oxidative degradation (chain scission). In addition, the  $T_g$  values of PS in the blends show very slight increases, the variation being 3 °C.

On the other hand, the crystallinity degree of PP in the blends (Table 25) was found to decrease as a function of the irradiation dose, which is related to chain scission reactions. Irradiation decreases the rate of transport of crystallizable segments of PP to the crystallization front during the cooling process of these blends in the DSC. Changes in crystallinity of pure PP are not observed, although this polymer shows a degradative process of chain scissions which increases with the irradiation dose. According

to Dole [19], doses higher than 1000 kGy are required to detect variations in PP crystallinity degree.



**Figure 14.** DSC heating scans of PP irradiated at different integral doses.



**Figure 15.** DSC heating scans of (a) PS/PP and (b) PS/PP/SBS irradiated at different integral doses.

**Table 25.** Crystallinity degree (X) of PP, and blends of PS/PP and PS/PP/SBS irradiated at different integral doses.

| Radiation dose (kGy) | X (%) $\pm$ 2 |       |           |
|----------------------|---------------|-------|-----------|
|                      | PP            | PS/PP | PS/PP/SBS |
| 0                    | 45            | 36    | 36        |
| 70                   | 42            | 34    | 39        |
| 400                  | 41            | 30    | 22        |
| 800                  | 43            | 21    | 18        |
| 1300                 | 42            | 21    | 20        |

The scission and crosslinking processes produced in PP, PS and their blends, are due to: 1) tertiary polystyryl radicals, which are found initially by gamma irradiation because of scission of the C-H bond, 2) the ciclohexadienyl radicals that have also been found and are attributed to the addition of a hydrogen radical to the phenyl ring. Close to room temperature and in the absence of oxygen, polystyryl radicals react by crosslinking, which should happen inside the specimens due to the low oxygen concentration and its slow diffusion inside the sample; and 3) the alkyl radical in PP, which transforms into a peroxy radical [56]. According to Gugumus [57], PP hydroperoxides, in the solid phase, can interact with two adjacent atoms of the polymer chain and the result would be chain scission and the formation of carbonyl groups, thus resulting in a bimolecular kinetic mechanism involving intramolecular and intermolecular hydroperoxide decomposition reactions.

Since blends of different polyethylenes are widely used, Quero *et al.* [17] analyzed the peak melting temperatures of irradiated LDPE/HDPE samples (Table 26). Prior to the irradiation process, the blends were prepared with different thermal histories, by fast cooling and slow cooling from the melt. From their results, it is interesting to observe that in the case of non-irradiated LDPE, the rapidly cooled sample displays a slightly higher melting peak temperature. Higher temperature peaks for non-irradiated quenched branched polyethylene samples than those found for slowly cooled samples, as shown in Table 26, have been reported in the past and explained on the basis of crystalline structure reorganization during heating [58]. On the other hand, the non-irradiated and irradiated samples of the 50/50 LDPE/HDPE blend showed contrasting behaviors. In non-irradiated samples, the peak melting temperature was located at higher temperatures for the quenched samples, whereas for

irradiated ones, the peak melting temperature of the slowly cooled was higher or at about the same temperature than that of the quenched sample. For neat HDPE, changes in peak melting temperatures are more pronounced for the irradiated samples. Therefore, the results presented in Table 26 indicate that changes in the PE's chemical structure do occur due to Gamma irradiation. Such changes may be the formation of enough crosslinks to prevent crystals from reorganization or to inhibit crystalline rearrangement during heating in the DSC. HDPE, being a more crystalline material, however, exhibits a different behavior. As expected, the peak melting temperature of the rapidly cooled HDPE sample is lower than that of the slowly cooled. The crystals, due to their higher perfection, are less prone to rearrangement during heating. Irradiation has the effect of increasing the melting temperature for the slowly cooled HDPE sample, whereas the rapidly cooled one follows the trend exhibited by the branched samples. For HDPE, with a higher crystallinity degree, it would be expected that the heat resistance of large and perfect crystals surrounded by a crosslinked amorphous layer is increased.

**Table 26.** Melting peak temperatures ( $^{\circ}\text{C}$ )  $\pm$  1 of HDPE/LDPE blends irradiated at different integral doses.

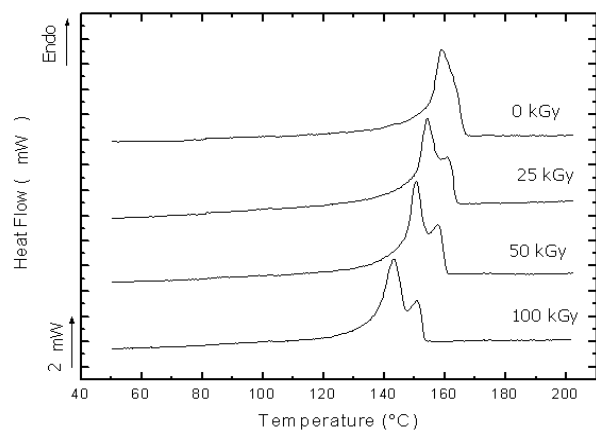
| HDPE/LDPE Blend | Dose (kGy) |       |       |
|-----------------|------------|-------|-------|
|                 | 0          | 50    | 150   |
| 0/100 S         | 112.1      | 110.5 | 111.0 |
| 0/100 R         | 113.3      | 110.3 | 111.6 |
| 50/50 S         | 109.7      | 109.3 | 110.0 |
|                 | 131.2      | 130.6 | 131.1 |
| 50/50 R         | 132.2      | 129.3 | 128.3 |
| 100/0 S         | 134.7      | 136.0 | 136.4 |
| 100/0 R         | 133.6      | 131.9 | 131.5 |

S = slowly cooled, R = rapidly cooled.

Regarding the effect of HDPE content in the blend (0-100 %), the authors report that the initial crystallinity degree varied between 43 and 64 % for rapidly cooled samples, whereas for the slowly cooled blends it varied between 44 and 71 %. Measurements of the crystallinity degree failed to show significant changes with irradiation (less than 10%). These results are in agreement with those obtained previously which showed that changes in the crystallinity degree occurred at higher doses than those studied in this work [59]. It turned out to be more dependent on the type of cooling applied to the blends: larger values were found for slowly cooled

samples.

Perera *et al.* [60] reported the thermal behavior of irradiated PP/SBS blends. They indicate that the shape of the calorimetric melting curve provides valuable information about the thermal history and structural characteristics of the sample. Figure 16 displays the melting endotherms of pure PP irradiated at 25, 50 and 100 kGy. Those endotherms show well-defined peaks whose melting peak temperatures and enthalpy ( $\Delta H_m$ ) values are reported in Table 27. The shown values of  $\Delta H_m$  are similar for the irradiated and unirradiated PP samples, indicating that the crystallinity content is unaffected by the radiation, no matter what the radiation dose is (25, 50 or 100 kGy). In the same figure 16, it is also shown how the non irradiated PP presents just one melting peak, whereas the irradiated PP at the different doses used reflects two melting peaks, which are displaced towards lower temperature values as the irradiation doses increase. Duplication or multiplication of melting peaks can be attributed to structural reasons. Multiple endotherms are observed in a wide variety of semicrystalline polymers and can arise from segregation effects by molecular weight, among other parameters.



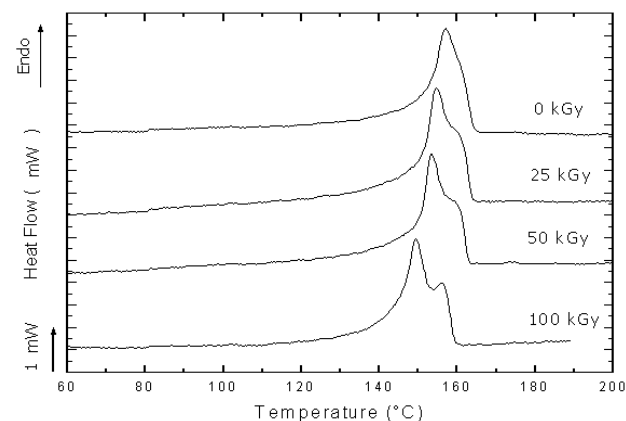
**Figure 16.** DSC melting thermograms of pure PP irradiated at different integral doses.

The fact that two peaks whose resolutions increase with the radiation dose are present in melting thermograms suggests that two different and well defined crystalline populations with differing lamellar thickness coexist, one thicker with more perfect crystals melting at higher temperatures, and the other one thinner, with less perfect crystals melting at lower temperatures. This difference in

crystalline populations can then be attributed to the decrease in the molecular weight of the PP, due to the chain scission brought about by the radiation process [61,62], which in turn lowers the onset temperatures displayed in Table 27 for both populations.

**Table 27.** DSC melting parameters of PP irradiated at different radiation (Rad.) doses.

| Rad. dose<br>(kGy) | $\Delta H_m$<br>(cal/g) | $T_{onset}$<br>(°C) $\pm 1$ | $T_{peak 1}$<br>(°C) $\pm 1$ | $T_{peak 2}$<br>(°C) $\pm 1$ |
|--------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 0                  | 28                      | 151                         | 159                          | ----                         |
| 25                 | 25                      | 148                         | 154                          | 161                          |
| 50                 | 25                      | 145                         | 150                          | 158                          |
| 100                | 26                      | 136                         | 143                          | 151                          |



**Figure 17.** DSC melting thermograms of PP/SBS (80/20) blend irradiated at different integral doses.

**Table 28.** DSC melting parameters of PP/SBS (80/20) blend irradiated at different integral doses.

| Rad. dose<br>(kGy) | $\Delta H_m$<br>(cal/g) | $T_{onset}$<br>(°C) $\pm 1$ | $T_{peak1}$<br>(°C) $\pm 1$ | $T_{peak 2}$<br>(°C) $\pm 1$ |
|--------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 0                  | 27                      | 151                         | 157                         | ---                          |
| 25                 | 24                      | 150                         | 155                         | *                            |
| 50                 | 23                      | 149                         | 153                         | *                            |
| 100                | 22                      | 143                         | 150                         | 156                          |

\* shoulder, not a second peak

Regarding the melting thermograms of the blends containing 20 phr of SBS (figure 17), a decrease in the melting temperature can be seen as the radiation dose is increased (see Table 28). Furthermore, a shoulder appears which evolves as a peak at 100 kGy. Similar melting thermograms were recorded in the blends containing 30 and 40 phr of SBS (Tables 29 and 30). In these last two cases, the addition of 30 and 40 phr of SBS to PP results in a slight

decrease in the crystallinity degree of PP in the non-irradiated samples.

**Table 29.** DSC melting parameters of PP/SBS (70/30) blend irradiated at different integral doses.

| Rad. dose<br>(kGy) | $\Delta H_m$<br>(cal/g) | $T_{onset}$<br>(°C) $\pm 1$ | $T_{peak\ 1}$<br>(°C) $\pm 1$ | $T_{peak2}$<br>(°C) $\pm 1$ |
|--------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 0                  | 24                      | 150                         | 157                           | ---                         |
| 25                 | 22                      | 151                         | 155                           | *                           |
| 50                 | 21                      | 150                         | 155                           | *                           |
| 100                | 23                      | 145                         | 150                           | 156                         |

\* shoulder, not a second peak

**Table 30.** DSC melting parameters of PP/SBS (60/40) blend irradiated at different integral doses.

| Rad. dose<br>(kGy) | $\Delta H_m$<br>(cal/g) | $T_{onset}$<br>(°C) $\pm 1$ | $T_{peak1}$<br>(°C) $\pm 1$ | $T_{peak\ 2}$<br>(°C) $\pm 1$ |
|--------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 0                  | 23                      | 151                         | 157                         | ---                           |
| 25                 | 21                      | 151                         | 156                         | *                             |
| 50                 | 22                      | 151                         | 155                         | *                             |
| 100                | 22                      | 147                         | 151                         | 158                           |

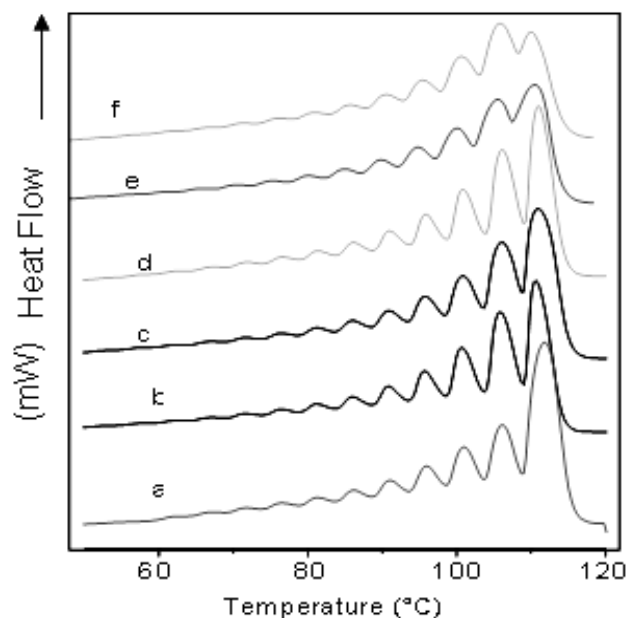
\* shoulder, not a second peak

On the other hand, a small decrease in the melting enthalpy of PP with the radiation process resulted in the blend containing 20 phr of SBS, which indicates a decrease in its crystallinity degree. When the melting enthalpy of this blend and that of pure PP, both irradiated, are compared, it can be confirmed that the SBS copolymer appears to be modifying slightly the effect of the radiation onto the PP. Saroop and Mathur [63] found that a crosslinked structure produced under dynamic vulcanization in the same copolymer in PP/SBS blends may restrict the spherulitic growth and hence, decreases the crystallinity degree of PP. Same results seems to be obtained in this work when ionizing radiation was employed.

From Tables 27, 28, 29 and 30, it can be concluded that blending PP with SBS produces a decrease in its crystallinity degree when irradiated and that changes in those crystallinity degrees depend on the SBS content and the integral doses used. Silva *et al.* [64], demonstrated that the free radical concentration in PP/SBS blends increased with the dose, as expected. They also found a slight decrease in the total free radical concentration when the amount of SBS was increased, and that pure PP had a higher free radical concentration than its blends with SBS. This fact

was attributed to the crystalline character of PP, whereas SBS is amorphous. On the other hand, the benzene ring present in SBS, due to stability and steric reasons, hinders the oxygen diffusion and its reaction in the irradiated materials, thus decreasing the amount of peroxy radicals formed when SBS is present. Additionally, the SBS copolymer acts as a diluent in the PP crystallization process, increasing its amorphous character, which brings about the fact that if the radicals are indeed formed, they will recombine quickly, forming stable structures.

Through the analysis of the results obtained using the SSA fractionation technique proposed by Muller *et al.* [50], it is easy to ascertain the heterogeneity in crystalline populations as a consequence of chemical modifications in the polyolefins, either after grafting and/or peroxide treatment or after secondary or collateral reactions. The fractionated polymers show many separated melting peaks, corresponding to the melting of crystals of different lamellar thickness, which are limited by chain branches or functional groups that are excluded from the crystalline structure.



**Figure 18.** DSC heating scans after SSA thermal treatment fractionation of neat LDPE (a) and LDPE with 30 wt. % of DEM  $\gamma$ -irradiated at different integral doses: (b) 30 kGy; (c) 50 kGy; (d) 100 kGy; (e) 200 kGy, and (f) 400 kGy.

Sánchez *et al.* [18] applied the SSA technique to LDPE grafted with diethyl maleate using Gamma rays (figure 18). They observed that the heating scans obtained after applying the SSA treatments revealed the presence of nine melting endotherms corresponding to chain segregation as a function of chain imperfections and branching. Grafted LDPE displayed a significant decrease in the relative

height of the endotherm with higher melting peak temperature, and an increase in the height of the endotherms with lower melting temperatures. This effect is more noticeable as the radiation dose increases and is attributed both to higher grafting degrees and to chemical modifications such as branching/crosslinking in the main chain, which proceed through secondary carbons [65]

**Table 31.** Partial areas obtained after integration of each DSC scan, and peak temperatures as a function of irradiation dose and self-seeding temperature (Ts), in the LDPE grafted by  $\gamma$ -irradiation using 30 wt. % of DEM.

| Ts  | Radiation dose (kGy) |      |      |      |      |      |                                  |     |     |     |     |     |
|-----|----------------------|------|------|------|------|------|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|     | Area (%)             |      |      |      |      |      | Melting temperature (°C) $\pm 1$ |     |     |     |     |     |
|     | 0                    | 30   | 50   | 100  | 200  | 400  | 0                                | 30  | 50  | 100 | 200 | 400 |
| 112 | 32.2                 | 25.8 | 22.5 | 26.4 | 25.6 | 20.0 | 112                              | 111 | 111 | 111 | 112 | 112 |
| 107 | 15.0                 | 21.0 | 18.3 | 19.1 | 19.3 | 22.3 | 106                              | 106 | 106 | 106 | 107 | 107 |
| 102 | 12.5                 | 13.9 | 13.2 | 13.4 | 12.2 | 15.2 | 101                              | 101 | 101 | 101 | 102 | 102 |
| 97  | 9.7                  | 10.4 | 9.8  | 9.8  | 10.0 | 11.6 | 96                               | 96  | 96  | 96  | 96  | 97  |
| 92  | 7.2                  | 7.1  | 8.6  | 7.8  | 5.8  | 8.9  | 91                               | 91  | 91  | 91  | 91  | 92  |
| 87  | 5.9                  | 6.2  | 6.3  | 6.0  | 5.8  | 6.1  | 86                               | 86  | 86  | 86  | 87  | 87  |
| 82  | 4.8                  | 5.2  | 4.5  | 5.0  | 5.4  | 4.7  | 82                               | 81  | 81  | 81  | 82  | 83  |
| 77  | 3.9                  | 3.5  | 4.8  | 4.2  | 4.2  | 3.8  | 77                               | 76  | 77  | 76  | 77  | 78  |
| 72  | 3.4                  | 2.7  | 3.2  | 2.5  | 3.5  | 2.9  | 72                               | 72  | 72  | 72  | 73  | 73  |

Quantitatively, this behavior is evidenced in the peak areas of each endotherm (Table 31), where those of the higher melting temperature peaks decrease as new and less perfect crystalline populations are created. The largest area decrease of the higher temperature peak was obtained in the sample of LDPE with the higher grafting degree at 400 kGy. The melting peak temperatures of all peaks remained almost unchanged in all samples, because a change would only be a consequence of the employed self-seeding temperature.

### 3.3 Conclusions

From the obtained results, it can be inferred that depending on the polymer-filler interaction, it is possible to have different behaviors in the activation energy (Ea) with the irradiation dose. In those composites of PP with woodflour and sisal fiber, even though both filler are organic in nature, the behavior is different. Probably, the L/D ratio of the filler particles is determining it. On the other hand, in composites of HDPE/HA obtained via solution,

and in those of PP/HA and PMMA with seaweed residues irradiated at different doses, a decrease in the Ea values is seen, which indicates that in these cases the effect of the radiation is significant. In other words, the degradation process speeds up, and its rate depends on the preparation technique of the composites, as well as on the chemical structure of the polymer matrix.

Regarding the thermal behavior, in general, a displacement of the endotherms towards lower temperatures and a decrease in the crystallinity degree of blends of PS/PP and PP/SBS was observed as a consequence of the radiation process. In the case of LDPE grafted with diethyl maleate using gamma rays, modifications of the main chain were produced as the radiation dose was increased. These chain modifications bring about changes in the endotherms obtained through the SSA technique.

### 4.-REFERENCES

- [1] Spadaro G, Valenza A. *Polym. Deg. Stab.* 2000; **67**: 449-454.
- [2] Chang Z, Laverne J. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2000; **38**: 1656-1661.

- [3] Zhang XC, Buthler MF, Cameron RE. *Polym. Int.* 1999; **48**: 1173-1178.
- [4] Albano C, Reyes J, Ichazo M, González J, Brito M, Moronta D. *Polym. Deg. Stab.* 2002; **76**: 191-203.
- [5] Cataño L, Albano C, Karam A, Dominguez N. "Mechanical Behavior of Irradiated Polyethylenes". In: Proceedings of PACIFICHEM 2005. Honolulu (EE.UU.) 2005, Program Number: 720.
- [6] Albano C, Perera R, Karam A, Sánchez Y, Silva P. *Nuc. Instr. and Meth. B.* 2007; **265**: 265-270.
- [7] Albano C, Reyes J, González J, Ichazo M, Poleo R, Davidson E. *Polym. Deg. Stab.* 2001; **73**: 39-45.
- [8] Albano C, Karam A, Perera R, Gonzalez G, Dominguez N, González J, Sánchez Y. *Nuc. Instr. and Meth. B.* 2006; **247**: 331-341.
- [9] Albano C, Karam A, Domínguez N, Sánchez Y, González J. *Revista de la Facultad de Ingeniería UCV.* 2006; **21** (1): 21-28.
- [10] Cataño L, Albano C, Karam A, Domínguez N, Sánchez Y, González J. *Nuc. Instr. and Meth. B.* 2005; **236**: 348-353.
- [11] Ramírez C, Albano C, Karam A, Domínguez N, Sánchez Y, González J. *Nuc. Instr. and Meth. B.* 2005; **236**: 531-535.
- [12] González J, Albano C, Candal MV, Ichazo MN, Hernández M. *Nuc. Instr. and Meth. B.* 2005; **236**: 354-358.
- [13] Albano C, Reyes J, Ichazo MN, González J, Rodríguez M. *Nuc. Instr. and Meth. B.* 2003; **208**: 485-488.
- [14] Albano C, Reyes J, Ichazo M, González J, Hernández M, Rodríguez M. *Polym. Deg. Stab.* 2003; **80**: 251-261.
- [15] Albano C, Reyes J, Ichazo M, González J, Hernández M. *Revista de la Facultad de Ingeniería UCV.* 2005; **20** (2): 85-94.
- [16] Albano C, Perera R, Silva P, Sánchez Y. *Polym. Bull.* 2006; **57**: 901-912.
- [17] Quero E, Puig CC, Albano C, Karam A. *Polym. Bull.* 2007; **59**: 517-526.
- [18] Sánchez Y, Albano C, Perera R, Karam A, Silva P. *Macromol. Symp.* 2007; **257**: 139-146.
- [19] Dole M. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, USA: Academic Press, 1972, Vol: I.
- [20] Dole M, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, USA: Academic Press, 1973, Vol: II.
- [21] Ivanov VS, "Radiation-chemical transformation of polymers". In: Hi of Jonge CR (ed.), *New Concepts in Polymer Science*. VSP, Utrecht (1992), chapter 3.
- [22] Albano C, Perera R, Silva P, Sánchez Y. *Polym. Bull.* 2003; **51**: 135-142.
- [23] Kusumoto N, Yamamoto T, Takayanagi M. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1971; **2**: 1173-1190.
- [24] Dalvag H, Klason C, Stromvall HE. *Int. J. Polym Mater.* 1985; **11**: 9-38.
- [25] Raj RG, Kokta BV, Danault C. *Int. J. Polym Mater.* 1989; **12**: 239-250.
- [26] Bisanda ETN, Ansell MP. *Compos. Sci. Technol.* 1991; **41**: 165-168.
- [27] Slovokhatova NA, Il'icheva ZF, Valisiev LA, Kargin VA. *Polym. Sci. USSR*, 1964; **6**: 671-678.
- [28] Zamotaev P, Chodak I, Mityukhin O, Chorvath I. *J. Appl. Polym. Sci.* 1995; **56**: 935-946.
- [29] Smirnov LP, Deyun EV. *Polym. Sci. Serv. A.* 1999; **41** (5): 782-788.
- [30] Chapiro A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. New York (USA): John Wiley & Sons, Interscience, 1962, chapters VIII and IX.
- [31] Geymer DO. *Makromol. Chem.* 1967; **100**: 186-188.
- [32] Miller AA, Lauton EJ, Balwit JS. *J. Polym. Sci.* 1954; **14**: 503-504.
- [33] Guan RJ. *J. Appl Polym. Sci.* 2000; **76**: 75-82.
- [34] Chipara MD, Grecu VV, Chipara MI, Ponta C, Reyes Romero J. *Nuc. Instr. and Meth. B.* 1999; **151**: 444-498.
- [35] Arroyo M, Avah F, *Rev. Plast. Modern.* 1988; **383**: 705-714.
- [36] Tanner KE, Downes R, Bonfield W. *Br. Ceram. Trans.* 1994; **93**(3): 104-107.
- [37] Smallwood HM. *J. Appl. Phys.* 1944; **15**: 758-766.
- [38] Guth E. *J. Appl. Phys.* 1945; **16**: 20-25.
- [39] Nicolais L, Narkis M. *Polym. Eng. Sci.* 1971;

- 11: 194-199.
- [40] Maiti SN, Lopez BH. *J. Appl. Polym. Sci.* 1992; **44**: 353-356.
- [41] Kunori T, Geil PH. *Macromol. Sci. Phys. B.* 1980; **18**: 135-175.
- [42] Nielsen L. *Mechanical Properties of Polymer and Composites*, New York (USA): Marcel Dekker, 1974, chapter 7.
- [43] Qing L., Winjn J., Clemens A., *J. Biomater. Mater. Res.* 1997; **40**: 524-530.
- [44] Miguez J, Biasotto E, Abrahão R. *Polym. Deg. Stab.* 2002; **69**: 217-222.
- [45] Hlavata D, Horak Z, Folt V. *Polym. Networks Blends.* 1995; **37**(1): 15-19.
- [46] Vishwa Prasad A, Singh RP. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998; **70**: 637-645.
- [47] Schnabel W, Levchik G, Wilkie C, Jiang D, Levchik S. *Polym. Deg. Stab.* 1999; **63**: 365-375.
- [48] McCallum JP, Tanner J. *Eur. Polym. J.* 1970; **6**: 1033-1039.
- [49] Albano C, González J, Ichazo M, Kaiser D. *Polym. Deg. Stab.* 1999; **66**: 179-190.
- [50] Müller AJ, Hernández ZH, Arnal ML, Sánchez JJ. *Polym. Bull.* 1997; **39**: 465-472.
- [51] Müller AJ, Arnal ML. *Prog Polym. Sci.* 2005; **30**: 559-603.
- [52] Arnal ML, Hernández ZH, Matos M., Sánchez JJ, Méndez G, Sánchez A, Müller AJ. *Proceedings of the 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (USA): 1998, p. 2007-2011.
- [53] Villarreal N, Pastor JM, Perera R, Rosales C, Merino JC. *Proceedings of the 60th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 2002*. San Francisco (USA): 2002, p. 3812-3816.
- [54] Chipara MI, *Physica B: Condensed Matter.* 1997; **263**: 234-236.
- [55] Grassie N, Weir NA. *J. Appl. Polym. Sci.* 1965; **9**: 999-1003.
- [56] Bikales M, Mengles O. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed. (Canada): Wiley-Interscience Publication, 1989, Vol 16.
- [57] Gugumus F. *Polym. Deg. Stab.* 2001; **74**: 327-339.
- [58] Peeters M, Goderis B, Vonk C, Reynaers H, Mathot M. *J Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1997; **35**: 2689-2713.
- [59] Vaughan AS, Ungar G, Bassett DC, Keller A. *Polymer.* 1985; **26**: 726-732.
- [60] Perera R, Albano C, Gonzalez J, Silva P, Ichazo M. *Polym. Deg. Stab.* 2004; **85**: 741-750.
- [61] Varga J, "Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene" In: Karger-Kocsis J. (ed.), *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*. London (UK): Chapman & Hall, 1995, Vol. I: Structure and Morphology, p. 56-115.
- [62] Phillips RA, Wolkowicz MD, "Structure and Morphology" In: Moore EP. (ed.), *Polypropylene Handbook*. New York (USA): Hanser, 1996, p. 113-176.
- [63] Saroop M, Mathur GN. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999; **71** (2): 151-161.
- [64] Silva P, Albano C, perera R, González J, Ichazo M. *Nuc. Instr. and Meth. B.* **2004**; **226**: 320-326.
- [65] Márquez L, Rivero I, Müller AJ. *Macrom. Chem. Phys.* 1999; **200**: 330-337.

### **Dra. Carmen Albano**

Ingeniero Químico egresado de la Universidad Central de Venezuela (UCV) en 1973, con dos Magister Scientiarum, uno en Procesos petroquímicos en la UCV obtenido en 1976, y el otro en Ingeniería de Materiales, opción Polímeros obtenido en la USB en 1989, y un Doctorado en Ciencias, mención Química obtenido en La UCV en el año 1996. Actualmente, profesor titular y jubilado de la UCV desde 1999. Actualmente trabaja en Investigación en la UCV en conjunto con la USB y el IVIC. Ha sido tutor de 85 tesis (pregrado, postgrado y Doctorado). Actualmente, es tutor de 2 tesis de maestría en la UCV, 5 de doctorado en el IVIC, y 4 de pregrado en unión de UCV-IVIC. Cuenta con 34 artículos publicados en revistas nacionales y 91 artículos publicados en revistas internacionales y 4 capítulos de libro. Adicionalmente, cuenta con 173 contribuciones en congresos nacionales y 267 en internacionales. Investigador Nivel III en el PPI.

## HIDROGELES DE ACRILAMIDA/ÁCIDO ACRILICO Y DE ACRILAMIDA/POLI(ÁCIDO ACRILICO): ESTUDIO DE SU CAPACIDAD DE REMEDIACIÓN EN EFLUENTES INDUSTRIALES

Blanca Rojas de Gáscue<sup>1\*</sup>, Marvelis Ramírez<sup>2</sup>, José Luis Prin<sup>1</sup>, Carlos Torres<sup>2</sup>, Luis Bejarano<sup>1</sup>,  
Haidetty Villarroel<sup>1</sup>, Luisa Rojas<sup>1</sup>, Miguel Murillo<sup>3</sup> e Issa Katime<sup>4</sup>

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCA-UDO, Apdo. Postal 245, Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.

2: Universidad de los Andes. Departamento de Química, Grupo de Polímeros, Estado Mérida, Venezuela

3: Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Centro de Química Analítica, Caracas.

4: Universidad del País Vasco, Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopía Supramolecular, Facultad de Ciencia y Tecnología, Campus de Leioa, España

\*E-mail: blanca\_gascue@yahoo.com

Recibido: 05-Ene-2009; Revisado: 16-Ago-2009; Aceptado: 16-Dic-2010

Publicado On-Line el 14-Jun-2010

Disponible en: [www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

---

### Resumen

Se sintetizaron hidrogeles a partir de persulfato de amonio, N,N'-metilenbisacrilamida (MBAAm), acrilamida y poli(ácido acrílico), (AAm/PAAc), variando la relación de alimentación de la acrilamida. Se comprobó la incorporación efectiva de la AAm y del PAAc en la red a partir de la caracterización de los geles por FT-IR. Además, se sintetizaron y caracterizaron hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) (AAm/AAc) a fin de compararlos con las redes semi-interpenetradas (semi-IPNs). Se realizaron estudios de absorción de agua pura y en soluciones acuosas de sales metálicas, observándose un mayor grado de hidratación (hinchamiento) al aumentar la concentración de PAAc y disminuir el porcentaje de MBAAm. Los hidrogeles sintetizados en proporción 60/40, AAm/PAAc, presentaron las mejores propiedades de absorción, tanto en agua como en soluciones metálicas ( $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ). Los parámetros cinéticos arrojaron que la acrilamida favorece la rapidez de absorción ( $k$ ), mientras que la presencia del PAAc en el hidrogel, incrementa el contenido de agua en el equilibrio ( $w_{\infty}$ ). Los hidrogeles de AAm/PAAc se sumergieron en muestras de aguas tomadas de una empresa automotriz, ubicada en la ciudad de Cumaná (estado Sucre, Venezuela). Los resultados obtenidos arrojaron evidencias de una eficiente captación de iones metálicos por parte de los polímeros, en especial de  $Mg^{2+}$ .

**Palabras claves:** *Hidrogeles, Hidratación o hinchamiento, Absorción de iones metálicos*

### Abstract

Hydrogels were synthesized from ammonium persulphate (PSA), N, N'- methylenebisacrylamide (MBAAm), acrylamide and poly(acrylic acid), (AAm / PAAc) varying the acrylamide feeding ratio. The incorporation of AAm and PAAc in the networks was demonstrated by the characterization of the obtained gels with Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR). Additionally, poly (acrylamide-co-acrylic acid) (AAm/AAc) hydrogels were synthesized and characterized to compare with the interpenetrated networks (IPNs). Absorption studies of pure water and metallic salts aqueous solutions were carried out, observing a larger hydration degree (swelling) when the concentration of PAAc was increased and the percentage of MBAAm decreased. The synthesized hydrogels in a 60/40 ratio, AAm / PAAc showed the best absorption properties, both in water as in metallic ( $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) solutions. The kinetic parameters showed that the acrylamide favors the absorption speed ( $k$ ), while the presence of PAAc in the hydrogel increases the maximum swelling constant ( $w_{\infty}$ ). The hydrogels of AAm / PAAc were used in samples of waste waters collected from an automotive industry, located in the city of Cumaná (Sucre state, Venezuela). The results obtained yielded evidences of an efficient reception of metallic ions by the polymers, especially  $Mg^{2+}$ .

**Keywords:** *hydrogel, swelling, removal of metals ions*

## 1. INTRODUCCIÓN

Los geles son redes poliméricas tridimensionales entrecruzadas e hinchadas con un fluido. El término hidrogel se utiliza para denominar a los geles que se caracterizan específicamente por su extraordinaria capacidad para absorber agua, de allí que en la literatura también se les clasifique dentro de los polímeros de redes expandibles. Las características de los monómeros que lo forman y el grado de entrecruzamiento determinan las propiedades de hinchamiento del hidrogel seco (xerogel) y, por tanto, su campo de aplicación [1].

En este sentido, Saraydin *et al.*, Karadag *et al.*, Akkas y Güven, Peke y Güven [2-7], desde el año 1995, han estado trabajando en la síntesis de hidrogeles, orientados a la absorción de iones metálicos ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). Tales hidrogeles fueron preparados por radiación gamma y utilizando monómeros tales como acrilamida, ácido maleico y N-vinil imidazol.

Más recientemente, Katime *et al.* [8-9], han liderado estudios en este campo sintetizando hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos (derivados de acrilamida y ácido acrílico) y poli(ácido acrílico-co-ácido itacónico), entre otros. Ellos han investigado la captura de distintos cationes metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ). Así mismo, han estudiado las condiciones necesarias para la desorción selectiva de los cationes capturados. Díaz De Apodaca *et al.* [10] por su parte, han sintetizado distintos adsorbentes basados en polímeros de origen natural como el alginato sódico y el quitosano, determinando también la capacidad de adsorción de diferentes iones metálicos:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ , reportando que la absorción de los iones es selectiva, optimizándose un polímero específico en cada caso.

El efecto de la temperatura (a 25 y a 37°C) en las propiedades de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y ácido maleico ha sido reportado por Rojas de Gáscue *et al.* [11], encontrándose un comportamiento termohinchable.

Todos estos estudios apuntan al hecho de que dependiendo de factores, tales como la composición, el tipo de monómero utilizado, el pH, la temperatura, entre otros, los hidrogeles pueden ser selectivos para un metal específico

Por otra parte, convencionalmente, los hidrogeles se han venido obteniendo a partir de copolímeros que

tienen estructuras predecibles (aleatorio, alternado o en bloque) en función de la concentración y del tipo de monómero [12]. Generalmente, estos copolímeros poseen una gran elasticidad al entrar en contacto con el agua y una alta capacidad de hidratarse (lo que se evidencia por el hinchamiento que se genera en el polímero al ser solvatado por el líquido). No obstante, esta elasticidad altera sus propiedades mecánicas, por lo tanto, suelen ser más frágiles a altos grados de hinchamiento que los hidrogeles obtenidos a partir de las denominadas redes interpenetradas (IPNs, interpenetrating polymer networks).

Aunque el área de los IPNs, ha sido muy controversial desde sus orígenes [13, 14], ellos han sido definidos como la combinación de dos o más polímeros reticulados que son sintetizados simultáneamente en el mismo medio. También han sido descritos como redes poliméricas que se mantienen unidas por los enredos permanentes que poseen [15]. No obstante, la forma en que son sintetizados tiene muchas variantes, entre las que se encuentran, los semi-IPN constituidos por una mezcla de polímeros donde uno de ellos es entrecruzado en la presencia de un polímero lineal. Se ha reportado entonces que la estructura de los IPN y de los semi-IPN suministra resistencia adicional a los geles y nuevas propiedades de absorción [16].

Desde hace algunos años los polímeros hidrogeles están siendo muy utilizados en el campo de la biomedicina, especialmente, en la fabricación de implantes como cartílagos; también son aprovechados como materiales óptimos en la liberación controlada de fármacos, debido a que su porosidad puede ser controlada [17]. Sin embargo, su potencial aplicación como herramienta en la descontaminación de aguas residuales, esta siendo activamente investigada en la actualidad [18-23].

En vista del creciente problema de la contaminación de los reservorios de agua dulce, es necesario proteger los pocos sistemas aún vírgenes y tratar, en la medida de lo posible, de recuperar aquellos que se encuentren contaminados. Uno de los trabajos mas recientes es el reportado por Solpan *et al.* [22], quienes sintetizaron hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) con la finalidad de absorber cationes contaminantes desechados por la industria de teñidos. Poder utilizar los hidrogeles como materiales que actúen como esponjas y puedan recoger selectivamente los metales presentes en

aguas residuales ayudaría a contribuir a la recuperación paulatina de las grandes masas de aguas servidas, esperando que éstas puedan ser otra vez aptas para el consumo humano [24].

Por la importancia de lo antes expuesto, en el presente trabajo, se sintetizaron y estudiaron polímeros hidrogeles a partir de copolímeros de acrilamida (AAm) y ácido acrílico (AAc) y de AAm y poli(ácido acrílico) (PAAc), como potenciales remediadores de aguas residuales contaminadas con diferentes cationes metálicos provenientes de una industria automotriz ubicada en la ciudad de Cumaná (Estado Sucre).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

La acrilamida (99% de pureza) fue suplida por Promega, el ácido acrílico (AAc) (99%) por Fluka, y el Poli (ácido acrílico) (Mv: 250.000 g/mol) por Aldrich Chemical. El iniciador persulfato de amonio (PSA) fue suministrado por Baker y el agente entrecruzante, N,N'-metilenbisacrilamida (NMBA) por Riedel de Haën. Las sales para los estudios de absorción se obtuvieron de la empresa Merck. El solvente en todas las reacciones fue agua desionizada.

### 2.2. Síntesis de los copolímeros hidrogeles

Se pesaron y disolvieron en agua destilada, las cantidades necesarias de acrilamida (AAm) y poli(ácido acrílico) (PAAc) para formar cada uno de los hidrogeles IPNs. Los reactivos fueron mezclados en las siguientes proporciones: 100/0; 90/10; 80/20; 70/30 y 60/40 (AAm/PAAc). Seguidamente se pesaron 0,0200 g del agente entrecruzante para reticular los hidrogeles al 1% (Tabla 1) y 0,5% del iniciador (PSA), en todos los casos.

La mezcla fue realizada en tubos de ensayo esmerilados que se purgaron con nitrógeno por espacio de una hora; transcurrido este tiempo se sellaron. Luego fueron colocados en un baño de aceite, previamente calentado a 60°C, por espacio de 6 horas. El mismo mecanismo se siguió en la síntesis del hidrogel convencional (AAm/AAc).

**Tabla 1.** Relación de alimentación para los hidrogeles sintetizados con 1,0% de agente entrecruzante NMBA durante 6 horas de reacción.

| <i>Relación<br/>en masa de<br/>los<br/>monómeros</i> | <i>AAm<br/>(g)</i> | <i>PAAc<br/>(g)</i> | <i>AAc<br/>(g)</i> | <i>PSA (g)</i> |
|------------------------------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------|
| 100/0                                                | 2,00               | 0,00                | -                  | 0,01           |
| 90/10                                                | 1,80               | 0,20                | -                  | 0,01           |
| 80/20                                                | 1,60               | 0,40                | -                  | 0,01           |
| 70/30                                                | 1,40               | 0,60                | -                  | 0,01           |
| 60/40                                                | 1,20               | 0,80                | -                  | 0,01           |
| 90/10                                                | 1,80               | 0,20                | -                  | (*)0,01        |
| 60/40                                                | 1,20               | 0,80                | -                  | (*)0,01        |
| 90/10                                                | 1,80               | -                   | 0,20               | 0,01           |
| 80/20                                                | 1,60               | -                   | 0,40               | 0,01           |
| 70/30                                                | 1,40               | -                   | 0,60               | 0,01           |
| 60/40                                                | 1,20               | -                   | 0,80               | 0,01           |

AAm: Acrilamida, PAAc: poli(ácido acrílico), AAc: ácido acrílico, NMBA: N,N'-metilenbisacrilamida, PSA: Persulfato de amonio, (\*)V-50 [2,2'-azobis (2-amidinopropano dihidroclorídrico)].

Para reticular los hidrogeles al 2% se pesaron 0,0400 g del iniciador, y las demás proporciones se mantuvieron constantes. Para efectos comparativos se sintetizaron adicionalmente dos (2) condiciones con otro iniciador (el 2,2'-azobis (2-amidinopropano dihidroclorídrico), conocido comercialmente como V-50).

### 2.3. Purificación del producto

Los hidrogeles obtenidos se cortaron en forma de discos, los cuales se colocaron en agua desionizada durante siete días cambiándola periódicamente para remover posibles restos de monómero y homopolímero, y verificando el pH del agua hasta obtener un valor de 7. Posteriormente, se dejaron secar y cada muestra fue pesada, diariamente, hasta que no se observó cambio en el peso.

### 2.4. Espectroscopia infrarroja de los hidrogeles

Para la caracterización con espectroscopia infrarroja de los hidrogeles se utilizó un espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer 16PC FT-IR (IIBCA-UDO) y un Perkin Elmer System 2000 FT-IR (Grupo de Polímeros-ULA), con el fin de elucidar las posibles

estructuras formadas durante la síntesis de cada hidrogel, y corroborar que los monómeros utilizados se habían incorporado a la estructura de los copolímeros

## 2.5. Isotermas de absorción y determinación de los parámetros cinéticos en los hidrogeles sintetizados

El grado de hidratación o hinchamiento de los hidrogeles se midió gravimétricamente, pesando la pastilla que se iba hinchando de agua a intervalos regulares de tiempo, hasta que alcanzo el equilibrio físicoquímico; es decir, hasta que no se observó variación en la masa con el tiempo (parámetro denominado en la literatura hinchamiento máximo en el equilibrio [1]). Las medidas se realizaron a temperatura ambiente (25°C). Luego, con estos datos se calcularon los grados de hinchamiento y se graficaron las isotermas de absorción, mediante la siguiente ecuación [11]:

$$\%m = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

En donde  $m$  es la masa del hidrogel a un tiempo  $t$  y  $m_0$  la masa del xerogel.

A partir de estos datos se determinaron los parámetros cinéticos de los hidrogeles sintetizados.

## 2.6. Absorción de iones metálicos

Se prepararon soluciones de sales metálicas de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de níquel hexahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y sulfato de magnesio hexahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), a concentraciones de 63 ppm para cobre y níquel y 103 ppm para el magnesio. Los discos de los diferentes xerogeles, de 0,10 g, fueron colocados dentro de estas soluciones manteniendo agitación magnética constante por espacio de 24 horas. Cada 3 horas se tomaron alícuotas para comprobar cambios en el pH. Las soluciones fueron analizadas en un equipo de absorción atómica marca GBC, modelo Avanta y en un espectrómetro de emisión inductivamente acoplado a un plasma Perkin Elmer 400, en los cuales se midieron las concentraciones reales iniciales y las concentraciones finales, en cada caso. Con estos datos se calculó, indirectamente, la cantidad de metal absorbido por cada hidrogel.

Esta misma metodología se aplicó para caracterizar

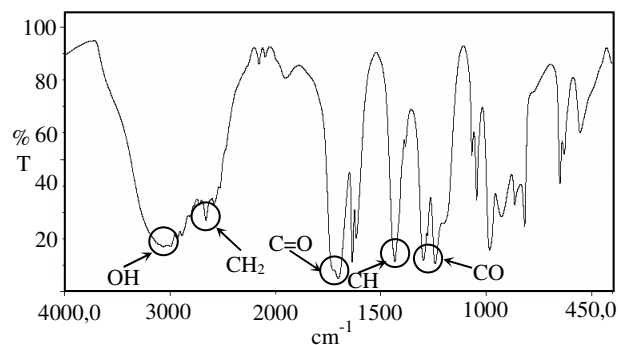
muestras de agua, tomadas a la entrada y a la salida de la planta de tratamiento de una empresa automotriz local, ubicada en la ciudad de Cumaná, Estado Sucre.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Estudio espectroscópico (FT-IR)

Con la finalidad de verificar las estructuras, se realizó el espectro IR de la poli(acrilamida) para identificar las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales presentes, como el grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) y el grupo carbonilo ( $\text{C=O}$ ) y las bandas que representan a las interacciones  $\text{C-N}$  y  $\text{CH}_2$ . Así, el espectro IR de la poli(acrilamida) sintetizada en el laboratorio, arrojó bandas: entre 3200 y 3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento de los grupos  $\text{NH}$ ; entre 1640 y 1650  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de estiramiento del grupo  $\text{C=O}$  y a las vibraciones de flexión del enlace  $\text{NH}_2$ , y, a 1425  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las vibraciones de estiramiento del enlace  $\text{C-N}$ .

Al igual que para el caso de la poli(acrilamida), se estudiaron las señales características para el espectro del poli(ácido acrílico) (Figura 1). Se detectaron las siguientes absorciones: alrededor de 1260  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión del enlace  $\text{C-O}$ ; a 1450  $\text{cm}^{-1}$ , se manifestó la deformación del enlace  $\text{C-H}$ ; a 1710  $\text{cm}^{-1}$ , se presentó el estiramiento del enlace  $\text{C=O}$ ; a 2950  $\text{cm}^{-1}$ , se apreció la banda correspondiente al estiramiento  $\text{CH}_2$  y a 3300  $\text{cm}^{-1}$ , el estiramiento del enlace  $\text{O-H}$ .



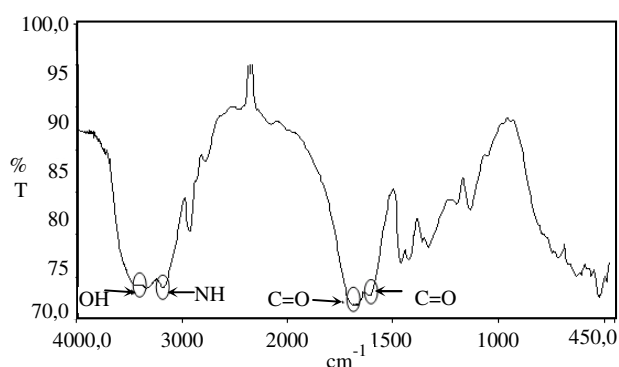
**Figura 1.** Espectro FT-IR del hidrogel de poli(ácido acrílico).

Al comparar los espectros del hidrogel de poli(acrilamida), con 1% de entrecruzante, con los correspondientes a los hidrogeles de AAm/PAAc

90/10 (Figura 2) y AAm/PAAc 60/40, se pudo apreciar que en estos últimos aparece una banda muy intensa alrededor de los  $3300\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de los enlaces OH, certificando así la presencia, cada vez mayor, de los grupos hidroxilo, provenientes del PAAc.

Otras señales muy importantes, observados en los espectros de los hidrogeles, fueron las dos bandas características de los grupos carbonilo, provenientes tanto de la amida como del PAAc alrededor de  $1615\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ .

También es importante destacar la disminución que se detectó de la señal a  $3200\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos NH de la amida, conforme se aumentó la proporción alimentada del PAAc; simultáneamente a esto se notó el incremento de la banda de OH.



**Figura 2.** Espectro FT-IR del hidrogel de AAm/PAAc, 90/10, con 1% en entrecruzante.

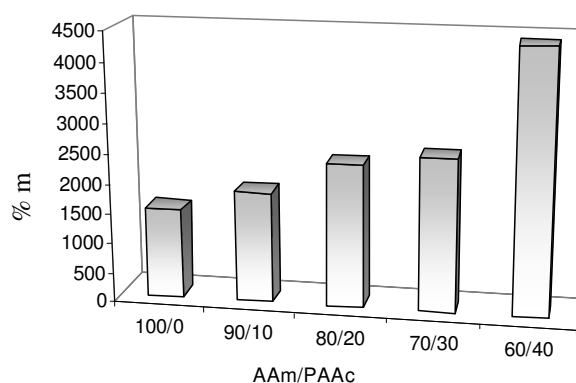
La polimerización de los hidrogeles ocurre vía radicales libres. En este caso, el persulfato de amonio se disocia y luego activa la formación de los radicales, los cuales inician una reacción en cadena, atacando los sitios más vulnerables, con rompimiento de los dobles enlaces presentes en la acrilamida y en el agente entrecruzante; polimerizándolos y reticulándolos. La síntesis de la red de poliacrilamida en presencia del polímero lineal (PAAc) se encuadraría en la denominación de semi-IPN secuencial, si la red de PAAm quedara enlazada a las cadenas del PAAc sólo mediante fuerzas secundarias de tipo van der Waals y enlaces de hidrógeno.

Sin embargo, es muy probable que los radicales también actúen sobre la estructura del poli(ácido acrílico) incorporándolo a la red final por reacciones de injerto con lo cual ya no podría describirse este sistema como uno de redes semi-IPN [13-15].

### 3.2. Grado de hinchamiento de los hidrogeles

Debido a que estos polímeros tienen una gran capacidad de absorción de agua, lo cual constituye una de sus principales propiedades, se hizo primordial estudiar este comportamiento. En la Figura 3 se presentan los grados de hinchamiento máximos alcanzados por algunos de los hidrogeles. Se observa claramente como el aumento de la concentración de PAAc, en la relación alimentada, produjo un aumento proporcional en la cantidad de agua absorbida; lo cual demuestra que un mayor número de grupos hidrófilos en el hidrogel, provenientes del PAAc, generó un mayor número de interacciones secundarias con el agua, lo que se manifiesta en una cantidad superior de agua dentro del mismo.

En estudios similares realizados recientemente [19], con hidrogeles de goma guar y ácido acrílico, también se han encontrado que los C=O del AAc efectivamente funcionan como agentes hidrófilos favorables al incremento de absorción de agua de estos hidrogeles.

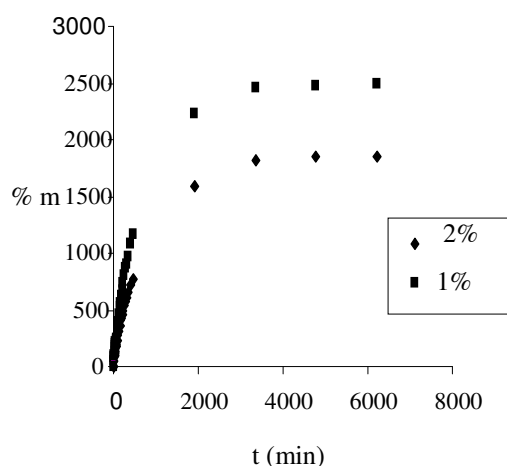


**Figura 3.** Porcentaje de hinchamiento máximo alcanzado por los hidrogeles de AAm/PAAc sintetizados con 1% de agente entrecruzante.

Cuando se estudió el efecto de variar el porcentaje de alimentación del agente entrecruzante, se observó que al aumentarlo de 1 a 2% (Figura 4), ocurrió una disminución de la cantidad máxima del líquido dentro del hidrogel. Lo cual indicó que el incremento en la alimentación del agente entrecruzante fue efectiva, incorporándose la NMBA como otro comonomero en las cadenas del polímero, generando en consecuencia dos efectos: disminuyendo el número promedio de unidades

repetitivas entre puntos de entrecruzamiento, y restringiendo el volumen libre disponible entre las cadenas del hidrogel por el aumento de la concentración de las cadenas elásticamente activas

Este efecto fue reproducible, independientemente de la proporción de AAm/PAAc, de manera que en los hidrogeles de AAm/PAAc 90/10 se observó una diferencia relativa del 673% en la absorción máxima del hidrogel al 1%, en comparación al sintetizado al 2%. En los sistemas AAm/PAAc con mayor contenido de PAAc (30 o 40%) se evidenció una combinación de ambos efectos: la rigidez que imprime el incremento del agente entrecruzante y el aumento de las interacciones de tipo puente de hidrógeno con el agua que aporta el PAAc alimentado.



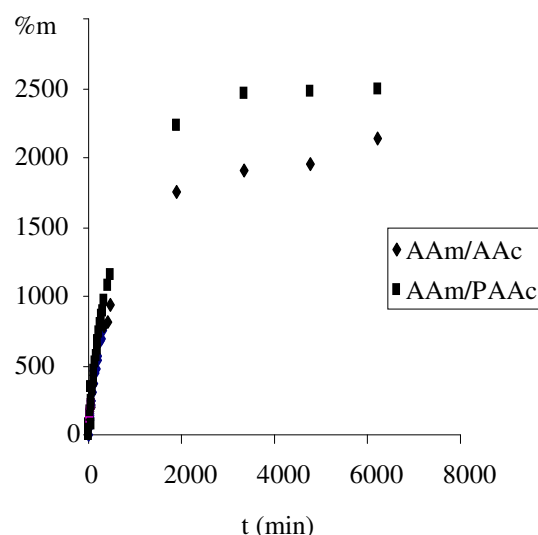
**Figura 4.** Comparación del porcentaje de agente entrecruzante en hidrogeles de AAm/PAAc 70/30.

### 3.3. Hidrogeles copolímeros (AAm/AAc) vs IPNs (AAm/PAAc)

Un aspecto importante, fue el estudio comparativo de los copolímeros convencionales formados a partir de acrilamida y ácido acrílico (AAm/AAc) y los hidrogeles IPNs de AAm/PAAc estudiados. En la Figura 5 se muestran las isoterms de absorción en agua de los hidrogeles de AAm/AAc y AAm/PAAc obtenidos con una relación alimentada de monómeros de 70/30 (tanto el copolímero como el IPN), con 1% de agente entrecruzante. En ella se nota el efecto producido por las largas cadenas con grupos hidrófilos, provenientes del poli(ácido acrílico) en el IPN ya que la isoterma de hinchamiento de éste estuvo por encima de la del copolímero desde los 140 minutos hasta el final del

proceso de hidratación, observándose una diferencia relativa en el hinchamiento máximo de 343% (Figura 5).

No obstante, las isoterms de absorción en agua de los demás hidrogeles de AAm/AAc y AAm/PAAc obtenidos con una relación alimentada de AAm de de 90%, 80% y 60% al 1% de agente entrecruzante, arrojaron isoterms de hinchamiento sin diferencias apreciables en el hinchamiento máximo alcanzado, por ambos tipos de hidrogeles. Es posible que a pesar de que el hidrogel AAm/PAAc tiene en su estructura una cantidad superior de unidades de ácido acrílico, que el respectivo copolímero, el gran tamaño de sus cadenas ovilladas interfieran en su capacidad de hinchamiento máximo [16].



**Figura 5.** Comparación de las isoterms de absorción de un copolímero de AAm/AAc y un IPN de AAm/PAAc ambos en proporción 70/30.

### 3.4. Cinética de hinchamiento de los hidrogeles

Siguiendo el tratamiento propuesto por Schott *et al.*[25] para estudios de hinchamiento a largos períodos de tiempo, se graficó  $t/w$  en función del tiempo, a partir de:

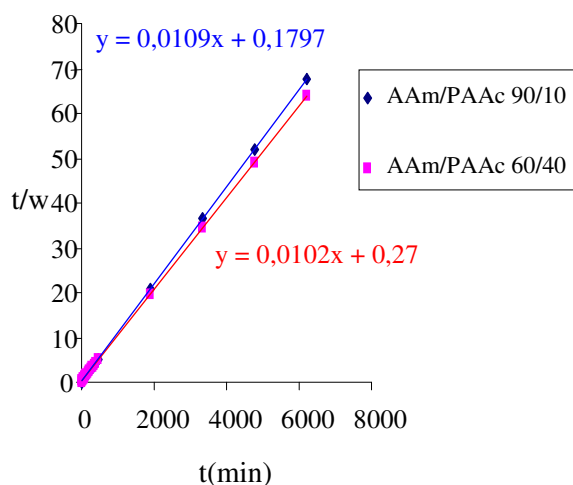
$$\frac{t}{w} = \frac{1}{kw_{\infty}^2} + \frac{1}{w_{\infty}}t \quad (2)$$

Donde  $w$  es:

$$w(t) = \left( \frac{m_{\text{húmeda}}(t) - m_{\text{seca}}}{m_{\text{húmeda}}(t)} \right) \times 100 \quad (3)$$

A partir de dichas rectas se determinaron los parámetros cinéticos  $k$  y  $w_{\infty}$ , los cuales corresponden a la constante de rapidez de hinchamiento y al contenido de agua en el equilibrio, respectivamente.

En todos los casos se obtuvieron excelentes correlaciones lineales, a manera de ejemplo se presenta la Figura 6 para los hidrogeles de AAm/PAAc 90/10 y 60/40.



**Figura 6.** Curvas para la cinética de hinchamiento de los hidrogeles de AAm/PAAc 90/10 y 60/40 con 1% de entrecruzante.

De la Figura 6, es importante destacar que ambos hidrogeles presentan rectas muy similares; no obstante, la absorción de agua del copolímero 90/10 es ligeramente más rápida (su constante cinética  $k$  es ligeramente mayor). Por otro, lado presentó un menor hinchamiento a un tiempo infinito, esto se refleja en la Tabla 2, lo que corrobora que al incrementar la concentración de PAAc aumenta la capacidad de absorción de agua del hidrogel.

La influencia del agente entrecruzante en la cinética de absorción para hidrogeles de AAm/PAAc, en proporción 70/30, se presentan también en la Tabla 2, donde se puede apreciar que para este sistema la cantidad alimentada del agente entrecruzante

pareciera no influir en el valor de la constante cinética  $k$ . En estudios similares, reportados por García *et al.* [26], se encontró que los geles sintetizados al 0,50% de entrecruzante presentaron una  $k$  ligeramente mayor que los hidrogeles sintetizados con 0,25%.

Al comparar el hidrogel de tipo IPN sintetizado a partir de AAm/PAAc con el copolímero obtenido desde AAm/AAC en los hidrogeles alimentados en proporción 60/40 tampoco se observaron variaciones significativas en la cinética de absorción, generándose, a partir de las medidas de hidratación en el tiempo, relaciones lineales totalmente solapadas. En la Tabla 2, se muestran las constantes cinéticas y los hinchamientos máximos a tiempo infinito, reflejándose que, ambos sistemas son análogos con constantes cinéticas muy parecidas y similar capacidad de hinchamiento.

**Tabla 2.** Constante de rapidez de hinchamiento  $k$  y contenido de agua en el equilibrio  $w_{\infty}$  para los hidrogeles AAm/PAAc y AAm/AAC

| <i>Hidrogel</i>                | <i>k</i><br>(g xerogel/g hidrogel.min) | <i>w<sub>∞</sub></i><br>(%) |
|--------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| <b>Con 1% de entrecruzante</b> |                                        |                             |
| AAm/PAAc 90/10                 | $6,6 \times 10^{-4}$                   | 91,70                       |
| AAm/PAAc 60/40                 | $3,8 \times 10^{-4}$                   | 98,00                       |
| AAm/PAAc 70/30                 | $4,1 \times 10^{-4}$                   | 97,10                       |
| <b>Con 2% de entrecruzante</b> |                                        |                             |
| AAm/PAAc 70/30 2%              | $4,9 \times 10^{-4}$                   | 96,20                       |
| <b>Copolímero AAm/AAC</b>      |                                        |                             |
| AAm/AAC 60/40                  | $4,4 \times 10^{-4}$                   | 98,0                        |

### 3.5. Absorción de iones metálicos

En esta sección se presenta la evaluación de las variables asociadas a la captura de iones metálicos en solución. En las Figuras 7 y 8, se muestra la concentración final de iones de cobre y magnesio en la solución, luego de haber estado en contacto con el hidrogel.

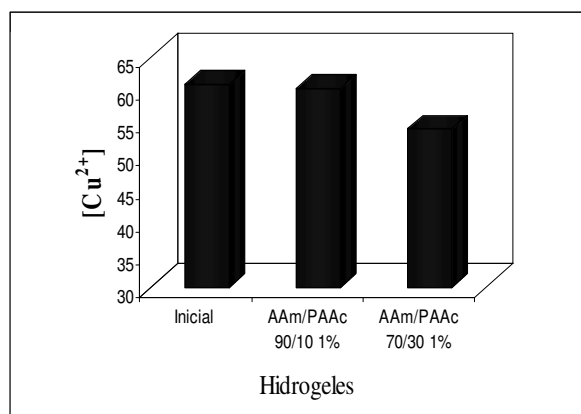
En la Figura 7, se puede apreciar cómo disminuyó la concentración inicial de cobre en la solución, luego de haber estado en contacto con los diferentes

hidrogeles. Además se observa que el aumento de la cantidad de PAAc alimentado durante la síntesis favoreció la absorción de ambos iones metálicos.

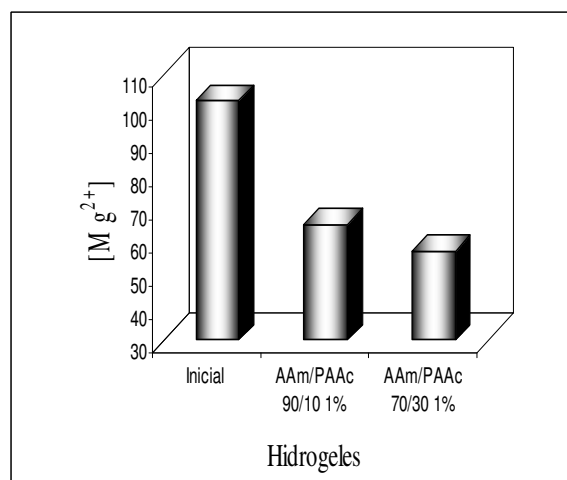
Sin embargo, al comparar la captación de los iones cobre (Figura 7) con los de magnesio (Figura 8), se evidenció que para el caso específico de los hidrogeles que se encontraban en las soluciones de iones cobre, la cantidad de metal absorbido por el hidrogel sintetizado fue baja, sobre todo cuando la proporción de PAAc era poca, como en el hidrogel AAm/PAAc. 90/10. No obstante, a medida que los hidrogeles poseen una mayor cantidad de PAAc captan una mayor concentración de iones metálicos. Esto se explica porque los grupos carboxilo del PAAc son los que tienden a ionizarse formando complejos con el metal [11].

Cuando el polímero está compuesto mayoritariamente de acrilamida, se genera en el interior del hidrogel una competencia entre la absorción de agua y la formación de los complejos con el metal, por lo tanto, a bajas concentraciones de PAAc domina la absorción de agua y la solución final aumenta su concentración de iones metálicos. No obstante, en todos los casos al finalizar el proceso de captación del metal, las pastillas adquirieron el color característico de la sal de cobre, como se muestra en la Figura 9.

La competencia referida anteriormente, entre la absorción de agua y la captación de iones metálicos, que se produce al sumergir la pastilla del hidrogel en las sales, se evidenció con el cambio de diámetro que se produjo en la pastilla (ver Figura 9) al transcurrir el tiempo dentro de la solución de cobre

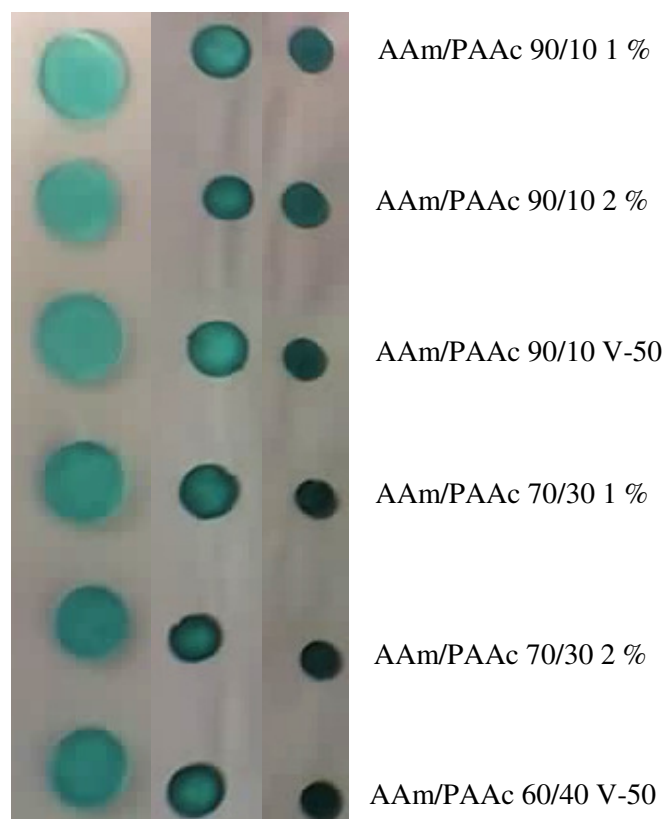


**Figura 7.** Concentración de iones cobre medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles.



**Figura 8.** Concentración iones magnesio medidos en la solución después de haber estado en contacto con los hidrogeles

#### Absorción de iones cobre



**Figura 9.** Coloración obtenida por los hidrogeles después de haber estado en contacto con la solución de los iones cobre a los 1, 2 y 3 días posteriores a la absorción.

Cuando se estudió la absorción de iones magnesio, variando la proporción alimentada de monómeros, si

se notaron diferencias significativas entre las concentraciones iniciales y finales, sugiriendo que en la competencia entre la absorción de agua y la del metal, la absorción de magnesio se ve favorecida, aún en los hidrogeles con sólo un 10% de PAAc.

En la Figura 8, se muestra gráficamente como disminuyó la concentración inicial de la solución de sulfato de magnesio al estar en contacto con los diferentes hidrogeles de AAm/PAAc.

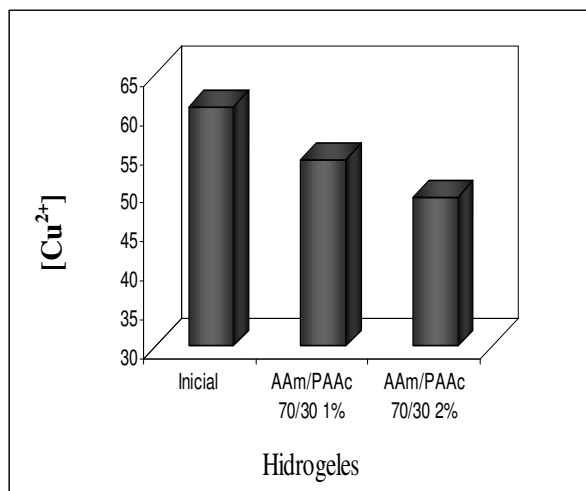
En las Figuras 10 y 11 se muestran los gráficos obtenidos al colocar los hidrogeles AAm/PAAc, sintetizados con diferentes porcentajes de entrecruzante, en soluciones de cobre y magnesio, respectivamente. Allí se puede observar que las concentraciones finales de las soluciones metálicas donde se encontraban los hidrogeles sintetizados con 2% de NMBA fueron mucho menores que la concentración en la que se encontraban los hidrogeles sintetizados con 1%. Estos resultados se repitieron independientemente de la relación de monómeros utilizada.

De manera que la absorción de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  se vio favorecida por el aumento del agente entrecruzante, a diferencia de la absorción de agua, pareciendo indicar que la diamida podía estar funcionando como agente químico con afinidad metálica. No obstante, si así fuera, el incremento de la alimentación del monómero de acrilamida (AAm) en los hidrogeles sintetizados hubiera favorecido la absorción. De manera, que lo que se postula para explicar estos resultados, es que el aumento de la densidad de entrecruzamientos, favorece la interacción de los iones con los grupos funcionales necesarios para formar el complejo.

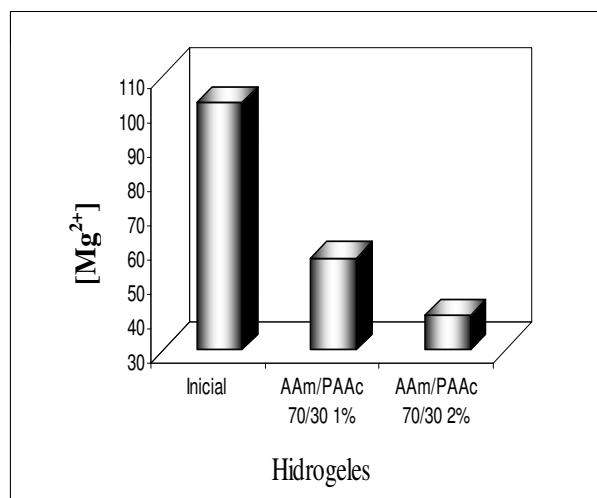
En la Figura 12 se presentan las interacciones de los grupos  $\text{C}=\text{O}$  con los cationes. Nótese que son los grupos provenientes del ácido, los que se ionizan, para acomplejar al metal, lo cual ha sido demostrado en medidas del pH reportadas por nosotros [11]. En otros estudios previos [4], se reporta que al aumentar la cantidad de ácido maleico (MA), alimentado en el hidrogel, se incrementa claramente la cantidad de iones uranilos captados, debido que el MA favorece las interacciones electrostáticas entre los cationes y los grupos polares del mismo. Un efecto similar tiene el PAAc (y el AAc) en los hidrogeles estudiados en este trabajo.

### 3.6. Recuperación de cationes de aguas residuales obtenidas de una empresa automotriz (Cumaná, Estado Sucre)

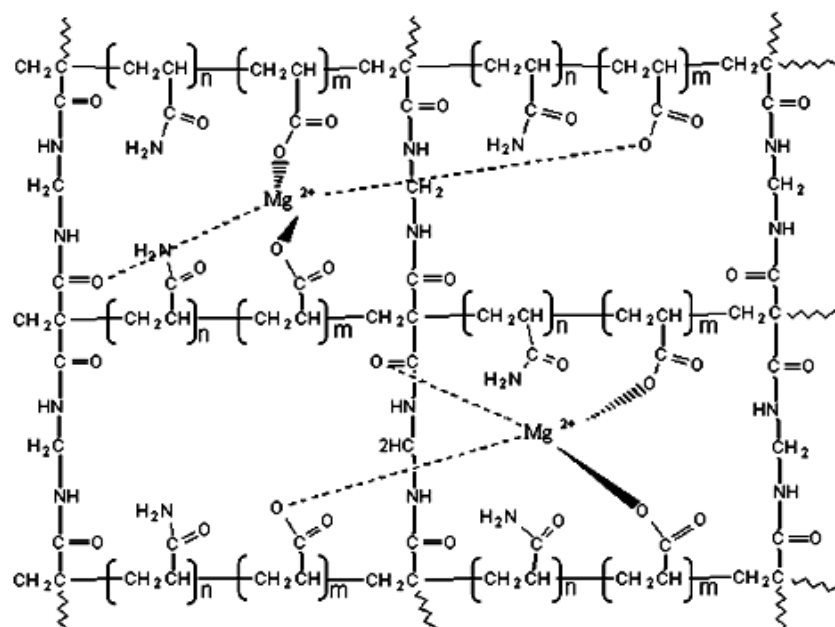
Finalmente, se evaluaron las propiedades de absorción de los hidrogeles con las aguas residuales de la planta ensambladora de una empresa automotriz local, las cuales contienen gran cantidad de cationes. El agua residual de planta es tratada haciendo pasar las aguas por un tanque en el que se encuentra un polímero floculante del que se desconoce su formulación.



**Figura 10.** Concentración de iones cobre medidos en la solución después de haber estado en contacto con los hidrogeles AAm/PAAc al 1 y 2% en MBA respectivamente.

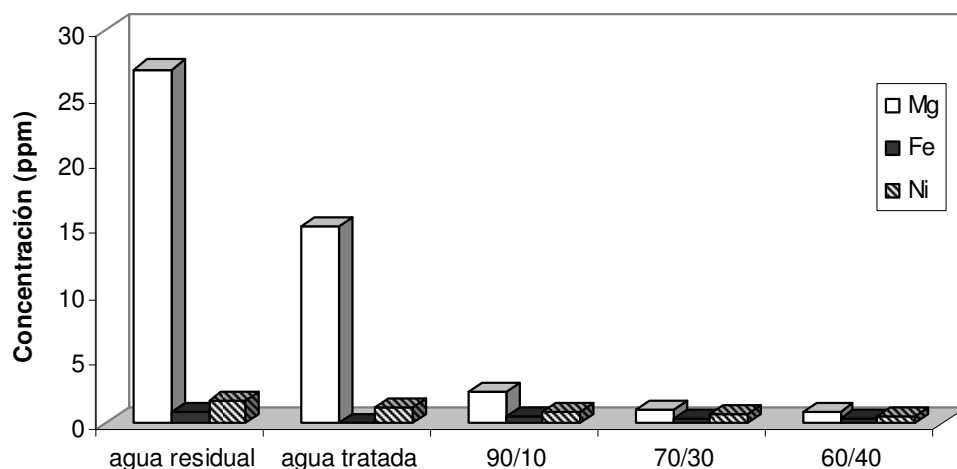


**Figura 11.** Concentración de iones magnesio medidos en la solución después de haber estado en contacto con los hidrogeles AAm/PAAc al 1 y 2% respectivamente.



**Figura 12.** Representación esquemática de una malla idealizada de AAm/AAC captando los iones de  $Mg^{2+}$ .

En la Figura 13, se muestran las concentraciones medidas de los metales Mg, Fe y Ni, antes y después de haber pasado por la planta de tratamiento de aguas de la empresa y por diferentes hidrogeles de AAm/PAAC.



**Figura 13.** Concentración de iones de Mg, Fe y Ni en el agua residual, antes y después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles de AAm/PAAC. (Se presentan también las concentraciones medidas en el agua residual tratada en la planta de tratamiento de la empresa automotriz).

Experimentalmente, se puede apreciar que la reducción en las concentraciones de iones metálicos presentes en el agua residual inicial, después de que estuvo en contacto con los hidrogeles, fue siempre efectiva; los cuales se muestran en la Figura 13.

En la Tabla 3 se pueden apreciar en detalle, los resultados obtenidos con los metales níquel, hierro y magnesio, respectivamente.

La concentración de iones níquel en el agua residual original, se logró reducir por parte de los hidrogeles

sintetizados en el laboratorio en más del 50% de la concentración inicial, siendo la concentración final menor a la concentración medida a la salida de la planta de tratamiento. Por el contrario, la concentración de iones hierro no se logró reducir en el agua residual con la eficiencia del polímero floculante utilizado en la planta de tratamiento.

Finalmente, la absorción de los iones de magnesio, fue la más eficiente por parte de los hidrogeles, lográndose reducir la concentración inicial en el agua residual de 27 ppm a concentraciones entre 2,4 y 0,9 ppm.

#### 4. CONCLUSIONES

Los hidrogeles de AAm/PAAc en proporción 60/40 (1 ó 2%), demostraron tener las mejores propiedades de absorción en agua, en las soluciones metálicas y en el agua residual. El parámetro cinético de absorción  $k$  se modificó ligeramente con la variación en la relación de alimentación de la acrilamida y del agente entrecruzante, mientras que el valor de contenido de agua en el equilibrio  $w_{\infty}$  si presentó cambios apreciables.

Todos los hidrogeles de AAm/PAAc, en contacto con las aguas residuales, mostraron evidencias de una eficiente captación de metales, notándose una afinidad sobresaliente con el catión de  $Mg^{2+}$ . Se puede concluir que en el sistema AAm/PAAc la absorción de los iones metálicos viene determinada por la concentración inicial de alimentación durante la síntesis de PAAc y el tipo de metal, siendo estos hidrogeles altamente selectivos

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Investigación de la UDO y al POA-UDO PN 15.1/2008 por el financiamiento de este trabajo. A los técnicos Freddy Angulo (UCV) y Simón Sanoja (UDO-Sucre) por su colaboración. Al Dr. Francisco López-Carrasquero (ULA) por recibir a dos de los autores (B.R.G. y L.B.) en una corta estancia en su laboratorio. Al Ing. Miguel Kababe por su cooperación con esta investigación respecto al muestreo de las aguas residuales en la planta de tratamiento de la empresa automotriz.

**Tabla 3.** Concentración de iones Ni, Fe y Mg en el agua residual, antes y después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles de AAm/PAAc (Se presentan también las concentraciones medidas en el agua residual después de ser tratada en la planta de tratamiento de la empresa automotriz).

| <i>Agua</i>                               | <i>metal</i>    |
|-------------------------------------------|-----------------|
|                                           | <i>Ni (ppm)</i> |
| Agua residual                             | 1,702           |
| Agua tratada por la empresa               | 1,164           |
| Agua residual tratada con los hidrogeles: |                 |
| AAm/PAAc 90/10                            | 0,845           |
| AAm/PAAc 70/30                            | 0,728           |
| AAm/PAAc 60/40                            | 0,490           |
|                                           | <i>Fe (ppm)</i> |
| Agua residual                             | 0,816           |
| Agua tratada por la empresa               | 0,052           |
| Agua residual tratada con los hidrogeles: |                 |
| AAm/PAAc 90/10                            | 0,569           |
| AAm/PAAc 70/30                            | 0,403           |
| AAm/PAAc 60/40                            | 0,384           |
|                                           | <i>Mg (ppm)</i> |
| Agua residual                             | 27,10           |
| Agua tratada por la empresa               | 15,03           |
| Agua residual tratada con los hidrogeles: |                 |
| AAm/PAAc 90/10                            | 2,401           |
| AAm/PAAc 70/30                            | 1,001           |
| AAm/PAAc 60/40                            | 0,875           |

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Katime I, Katime O. y Katime D. “Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones”. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España, 2004.
- [2] Saraydin D, Karadag E. *Spe. Sci. Tech.* 1995; **30** (17): 3287-3293.
- [3] Karadag E, Saraydin D, Güven O. *Spe. Sci. Tech.* 1995; **30**: 3747-3760.
- [4] Caykara T, Ören S, Kantoglu O, Güven O. *J Appl Polym Sci.* 2000; **77**: 1037-1043
- [5] Saraydin D, Karadag E, Güven O. *J. Appl.*

- Polym. Sci.* 2001; **79**: 1809-1815.
- [6] Saraydin D, Karadag E, *Polymer Bulletin*. 2000; **44**: 501–508
- [7] Peke N, Güven O. *Polymer Bulletin*. 2004. **51**: 307-314.
- [8] Katime, I., Rodríguez, E. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 2001. **A38** (5&6): 543-558.
- [9] Rodríguez, E. y Katime, I. *J. Appl. Polymer Sci.* 2003. **90**(2): 530-536.
- [10] Elena Díaz De Apodaca Díaz, M<sup>a</sup> Carmen Villarán Velasco, Francisca Río Pérez, Camilo Augusto Ramírez López, Leire Lorenzo Ibarreta. *Rev.Iber.Pol.* 2007, **8**(1):20-37.
- [11] Rojas de Gascue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin JL, Lias J, Torres C, y Katime I. *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*. 2007. **30** (1): 74-84.
- [12] Horta A. “Macromoléculas”. Editorial UNED (Universidad Nacional de Educación a distancia). Madrid, España. 1994
- [13] Suthar B, Xiao HX, Klempner D, Frisch KC. *Polym. Adv. Technol.* 1996; **7** (4): 221 – 233
- [14] Frisch KC, Klempner D, Frisch HL. *Polym. Eng. Sci.* 1985; **25** (8): 488-493
- [15] Zhao Y, Kang J, Tan T. *Polymer*. 2006; **47**: 7702-7710.
- [16] Kayaman N, Hamurcu E, Uyanik N, Baysal B, *Macromol. Chem. Phys.* 1999; **200**: 231-238.
- [17] Chaterji S, Keun Kwonb I, Park K., *Prog. Polym. Sci.* 2007; **32**: 1083–1122.
- [18] Solpan D, Torun M. *J. Macromol.Sci., Part A: Pure. Appl. Chem.* 2005; **42**:1435–1449.
- [19] Li X, Wu W, Wang J, Duan Y, *Carb. Polym.* 2006; **66**: 473-479.
- [20] Chen H, Wang A. *J. Hazard. Mater.* 2009; **165**: 223–231.
- [21] Barakat MA, Sahiner N. *J. Environmental Management*. 2008 ; **88** : 955–961.
- [22] Solpan D, Duran S, Torun M. *Radiat. Phys. Chem.* 2008; **77**: 447–452.
- [23] Yetimoglu EK, Kahraman MV, Ercan O, Akdemir ZS, Kayaman Apohan N, *Reactive & Functional Polym.* 2007 ; **67**:451–460.
- [24] Bejarano L. 2007. *Síntesis y Estudio de Hidrogeles de Poli (acrilamida-co-ácido acrílico) como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales*. Tesis de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
- [25] Schott, H. *J. Pharm. Sci.*, 1992. **81**(5): 467-470.
- [26] García, D.; Escobar, J.; Boucourt, M.; Bada, N.; Zaldivar, D. y Katime, I. *Rev. Iber. Pol.*, 2003. **4**(1): 1-13.

## MECANISMO DE OXIDACIÓN DE UN ACERO 1,25Cr-0,5Mo wt% EN AIRE A 600°C

Yliana S. Barón\*, Gladys Navas, Augusto Ruiz

Dpto. de Ciencia de los Materiales. Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

\* E-mail: ylianabaron@usb.ve

Recibido: 25-Feb-2009; Revisado: 22-Nov-2009; Aceptado: 16-Dic-2009

Publicado On-Line el 14-Jun-2010

Disponible en: www.rlmm.org

### Resumen

Se estudió el mecanismo de oxidación de los aceros 1,25Cr-0,5Mo en aire a 600°C mediante la evaluación por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X (**MEB-EDX**) de la sección transversal de muestras oxidadas a distintos tiempos. Se comprobó la existencia de una interfase inmóvil, que representa la superficie original de la aleación, indicada por la presencia de cromo en esa interfase, producto de la oxidación interna de ese elemento. Adicionalmente, se evidenció la formación de wustita y magnetita por mecanismos de difusión de iones de hierro vía vacancias y de hematita por difusión de iones de hierro vía intersticial, obteniéndose que la cinética de oxidación del acero en estudio está controlada por la estabilidad de la capa de magnetita. Esto fue corroborado mediante la medición continua de la ganancia de peso en función del tiempo, mediante el uso de una termobalanza.

**Palabras Claves:** oxidación, aceros 1,25Cr-0,5Mo.

### Abstract

The mechanism of oxidation of a 1,25Cr-0,5Mo steel at 600 °C was evaluated. The characterization of the cross-sections of oxidized samples was performed with scanning electron microscopy (**SEM-EDX**). It was found that there is an immobile interface marked by the presence of chromium. This chromium oxide is formed by internal oxidation of this element present in the steel. It also was found that wustite and magnetite are formed due to outward cationic diffusion, but hematite is formed by the reaction between interstitial iron ions and oxygen. Thus, the oxidation rate depends of the stability of the magnetite. These results were also evaluated by the weight gain curve obtained with a thermo-balance.

**Keywords:** oxidation, 1,25Cr-0,5Mo steel

## 1. INTRODUCCIÓN

Diferentes autores han estudiado el mecanismo de oxidación de aceros con bajo porcentaje de cromo; sin embargo, no todos llegan a las mismas conclusiones. Kahveci *et al.* [1] estudiaron el mecanismo de oxidación de aleaciones Fe-3Cr wt%, estableciendo que la presencia de Cr inhibe la formación de wustita. Skalli *et al.* [2] estudiaron la cinética y termodinámica de oxidación de aceros al cromo-molibdeno, observando que el dominio de estabilidad de la wustita desaparece por la disolución de cromo en la magnetita y que la formación de los óxidos a temperaturas mayores a 750°C se debe a dos mecanismos simultáneos: difusión de oxígeno hacia el interior de la aleación y difusión de hierro hacia el exterior. Singh *et al.* [3] estudiaron el mecanismo de oxidación de aceros 1,25Cr-0,5Mo en aire a 600°C, observando la formación de tres capas: una capa externa formada por hematita, una capa intermedia de hematita y

magnetita y una capa interna de espinela de hierro-cromo. También se reporta oxidación interna. Goncharov [4] señala que es posible observar oxidación interna en aleaciones hierro-cromo debido a la oxidación de los elementos dopantes. Además, Wood [5] establece que para aleaciones de 5-10% de cromo, hay oxidación interna que conduce a la formación de la espinela  $\text{Fe}(\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ . Baron *et al.* [6] indican que entre 500-750°C ocurre oxidación interna de los aceros 1,25Cr-0,5Mo debido a que el cromo se encuentra en bajo porcentaje en la aleación, lo que no permite la formación de una capa continua de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En el presente trabajo se estudia el mecanismo de oxidación de los aceros 1,25Cr-0,5Mo en aire a 600°C, mediante técnicas termogravimétricas, MEB y EDX.

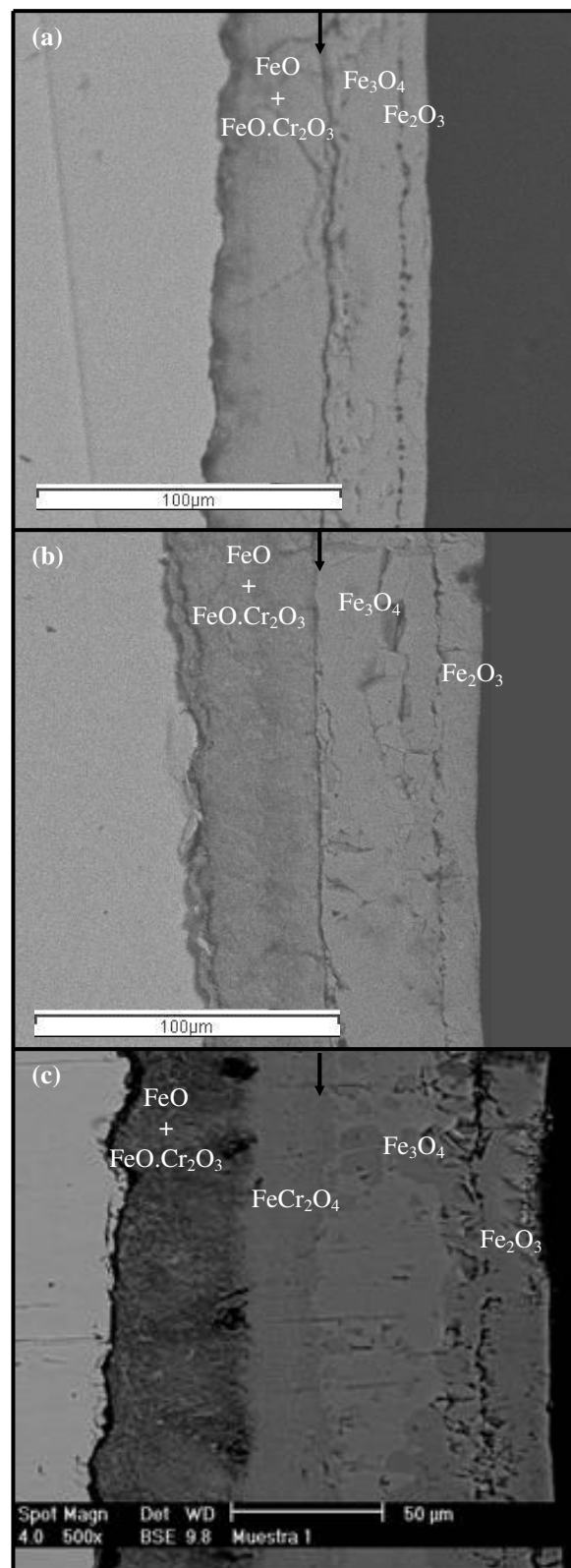
## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se utilizaron muestras de acero 1,25Cr-0,5Mo de aproximadamente  $1*1,5*0,3 \text{ cm}^3$ ; las cuales se

desbastaron con carburo de silicio y pulieron con suspensión de alúmina de 1  $\mu\text{m}$  hasta obtener una superficie especular. Las muestras se sometieron a ensayos de oxidación en aire estático durante 20 h, 40 h y 96 h, a 600°C en una termobalanza. Luego de transcurrido el tiempo del ensayo de oxidación, las muestras fueron embutidas con resina epóxica, cortadas a través de la sección transversal, desbastadas y pulidas con suspensión de alúmina hasta obtener superficie especular. Luego, la sección transversal fue evaluada mediante MEB-EDX con el fin de caracterizar los productos de la oxidación. Adicionalmente se realizó ensayo de difracción de rayos X (DRX) sobre la superficie de una muestra oxidada durante 96 h, mediante radiación de cobalto.

### 3. RESULTADOS

En la Figura 1 se presenta la sección transversal de las muestras sometidas a oxidación en aire a 600°C. En ella se observa la evolución del proceso de oxidación en función del tiempo. En la Figura 1a se observa la presencia de wustita ( $\text{FeO}$ ), de la espinela hierro-cromo ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y de la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); donde, la capa de oxidación total tiene un espesor aproximado de 88  $\mu\text{m}$  (ver en Tabla 1 los espesores aproximados de cada capa). La espinela hierro-cromo ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) surge mediante la reacción en estado sólido de la wustita ( $\text{FeO}$ ) con el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  originado por oxidación interna. En estos aceros, la oxidación interna ocurre porque el cromo es un elemento reactivo que se encuentra en baja concentración. Así, una cantidad de oxígeno, que no es suficiente para oxidar al metal base Fe, puede difundir en la aleación causando precipitación en la sub-superficie de los óxidos del elemento aleante. De esta forma, la actividad de oxígeno dentro del metal aumenta y oxida al cromo formando islas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dentro de la matriz de Fe. Sin embargo, como el cromo se encuentra en baja concentración, no se logra formar una capa continua y protectora, por lo que es posible la oxidación del hierro. Con el avance del frente de oxidación, el óxido de cromo, producto de la oxidación interna, se transforma y junto con el hierro forma la espinela, debido a la estabilidad de ésta. Luego, debido a la disminución del contenido de cromo en las zonas cercanas a la interfase metal/óxido, el proceso de oxidación continúa igual que para el caso del hierro puro, formándose las capas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [1,3-5,7-11].



**Figura 1.** Sección transversal de muestras oxidadas en aire estático a 600°C: a) 20 horas, b) 40 horas, c) 96 horas. Las flechas indican la posición de la superficie original de las muestras

En la Figura 1b se presenta la sección transversal de una muestra de acero 1.25Cr-0.5Mo oxidada a 600°C durante 40 horas. En ella se observa que el espesor de la capa de óxidos es de 122µm, mayor al espesor observado a las 18 horas, y una definición mas marcada de las tres zonas características producto de la oxidación del hierro: wustita, magnetita y hematita. Además, se aprecia la presencia de la espinela hierro-cromo, que como se explicó anteriormente es producto de la oxidación interna del cromo. Skalli *et al.* [2] demostraron mediante el uso de marcadores de oro depositados por PVD, que la interfase entre las capas con óxidos de cromo y las capas de óxidos de hierro (sin cromo) permanece inmóvil durante el proceso de oxidación. Por lo tanto, el cromo actúa como un marcador inerte, señalando la posición de la superficie original de la aleación. De este modo, el cromo no difunde hacia el exterior, sino que va quedando dentro de los óxidos que se van formando.

**Tabla 1.** Espesores aproximados (en micrómetros) de las capas de óxidos presentadas en la figura 1

| Fig. | wustita | magnetita | hematita |
|------|---------|-----------|----------|
| 1a   | 44      | 31        | 13       |
| 1b   | 53      | 53        | 16       |
| 1c   | 54      | 98        | 25       |

En la Figura 1c se presenta la sección transversal de la muestra sometida a 600°C durante 96 horas; en ella se observan varias capas de distinta morfología. La capa cercana al metal base corresponde a wustita (FeO) con la presencia de espinela de cromo, la cual tiene un espesor aproximadamente igual al observado en la figura 1b. Como se explicó anteriormente, este óxido es producto de la oxidación interna y transformación del óxido de cromo [3,4] que va quedando dentro del óxido de hierro por el avance del frente de oxidación. La capa intermedia se forma por la continua difusión catiónica de hierro a través de las capas internas para formar magnetita. Pero, como el coeficiente de difusión del cromo es mucho menor que el coeficiente de difusión del hierro en la magnetita [1], éste permanece en la zona cercana a la wustita (no difunde) y reacciona con los óxidos de hierro, formando la espinela  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (las capas de magnetita y  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  son la misma capa de espinela, en la que los cationes son hierro y cromo). La última capa está formada por hematita [6,11]. Al igual que

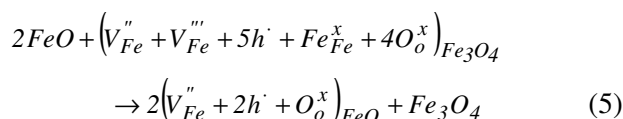
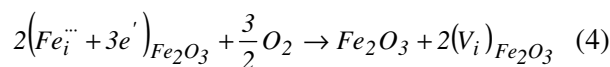
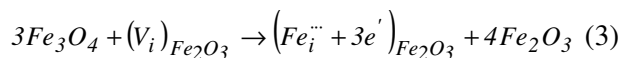
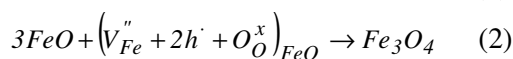
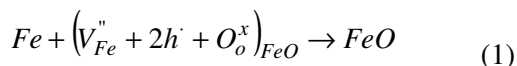
en la Figura anterior (1b) se aprecia que la capa de magnetita es la que mas rápidamente aumenta su espesor; mientras que la capa de wustita ( $\text{FeO} + \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) tiene un espesor constante pero a mayor distancia de la superficie original de la aleación y la capa de hematita aumenta ligeramente su espesor. De este modo, se podría asumir que ocurre un crecimiento cooperativo, donde los cationes para el crecimiento de la hematita provienen de la magnetita y los aniones para el crecimiento de la magnetita, vienen de la hematita.

Schwenk y Rahmelt [12] concluyeron mediante cálculos teóricos, que es posible el engrosamiento de la capa de magnetita a expensas de la hematita. A continuación se describe el mecanismo propuesto por dichos autores y se hace una comparación entre estos resultados y los presentados en la Figura 1.

Durante las primeras 20 horas hay difusión catiónica y crecimiento de la wustita de acuerdo a la ecuación 1. En todos los casos las ecuaciones presentadas por Schwenk y Rahmelt [12] incluyen el balance simultáneo de masa, carga y sitios de red; donde,  $V_{\text{Fe}}''$  y  $V_{\text{Fe}}'''$  representa las vacancias de hierro en los distintos estados de oxidación,  $h^-$  a los huecos electrónicos,  $O_o$  corresponde al oxígeno,  $\text{Fe}_{\text{Fe}}$  al hierro en sitios de red del óxido,  $V_i$  representa los sitios intersticiales disponibles y  $\text{Fe}_i$  al hierro en sitios intersticiales. El crecimiento de la magnetita, al igual que para la wustita, ocurre por difusión catiónica y de acuerdo a la ecuación 2. Para el caso de la hematita, Schwenk y Rahmelt [12] proponen dos mecanismos: (a) difusión de hierro vía intersticios hacia la interfase hematita-aire o (2) difusión de oxígeno vía vacancias aniónicas hacia la interfase magnetita-hematita. Sin embargo, en función de los resultados presentados en la figura 1b y de los EDX de la Tabla 2, se observa que la capa de hematita presenta exceso de oxígeno (o deficiencia catiónica), por lo que se considera que para el sistema en estudio el mecanismo (1) es más favorable; sin embargo, los mecanismos pueden ser simultáneos.

Para tiempos mayores, se establece una capa estable de magnetita que controla la cinética de oxidación del acero 1,25Cr-0,5Mo. Por lo tanto, continúa el crecimiento de la magnetita a expensas de la hematita y el crecimiento de la hematita debido a la difusión de hierro vía intersticial (ecuaciones 3 y 4). Adicionalmente, debido a que la capa de magnetita es la que fija la actividad de oxígeno en la superficie exterior de la capa de wustita [13], puede ocurrir la

desestabilización de la wustita a magnetita como se observa en la figura 1c (ecuación 5).

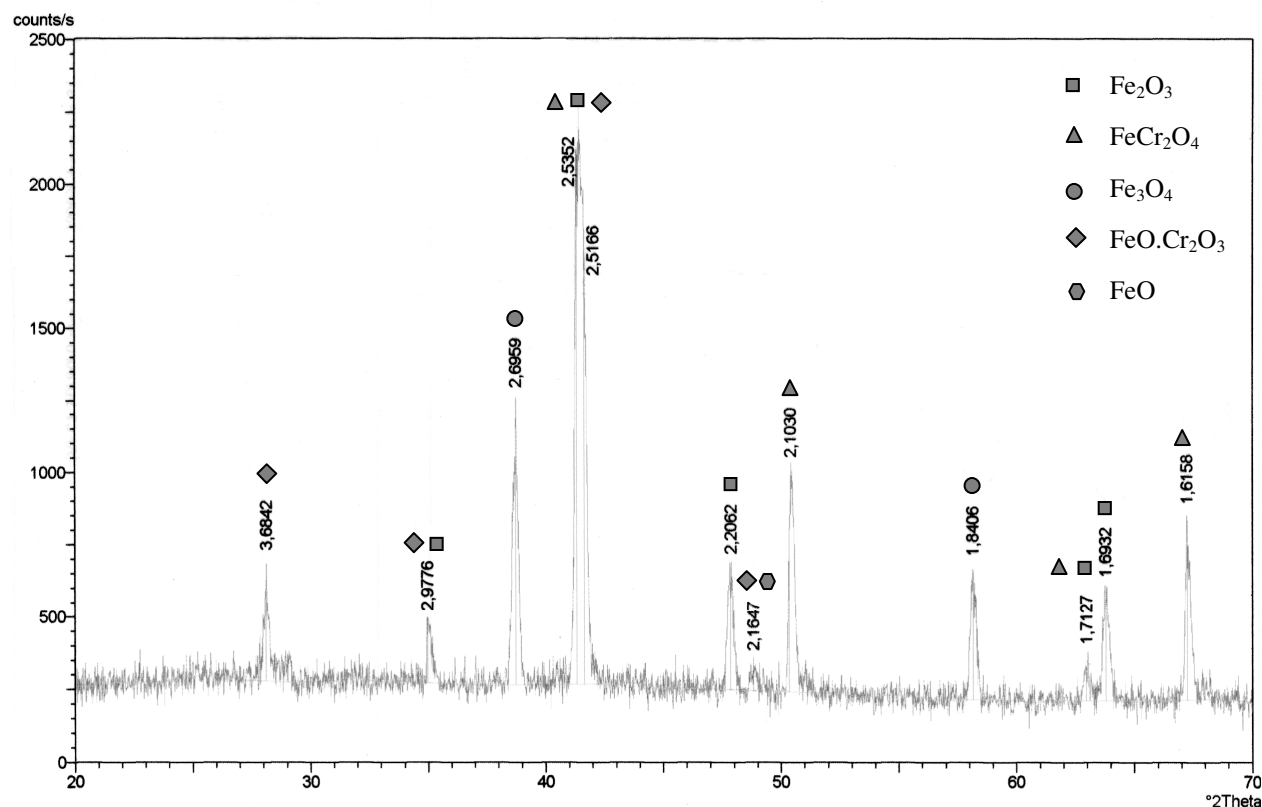


Para comprobar la presencia de los óxidos identificados por EDX, se realizó difracción de rayos X sobre la superficie de una muestra oxidada durante 96 horas (ver Figura 2). Mediante esta técnica se identificó la presencia de óxido de hierro-cromo ( $FeO \cdot Cr_2O_3$ ), que como se explicó

anteriormente, surge mediante la reacción en estado sólido de la wustita con el óxido de cromo producto de la oxidación interna del acero; sin embargo, como en esta aleación el cromo se encuentra en baja concentración, no se forma una capa continua de  $FeO \cdot Cr_2O_3$ , por lo que fue posible detectar  $FeO$  mediante DRX. Adicionalmente, se confirmó la presencia de espinela ( $Fe_3O_4$  y  $FeCr_2O_4$ ) y hematita ( $Fe_2O_3$ ).

Para verificar la cinética de oxidación se realizó la medición continua de la ganancia de peso mediante el uso de una termobalanza. En la Figura 3 se presenta el cuadrado de la ganancia de peso del acero 1,25Cr-0,5Mo en función del tiempo de exposición al aire a 600°C. En ella se observa que el comportamiento general puede ser considerado como dos comportamientos lineales, lo que denota una cinética parabólica de acuerdo a la ecuación 6.

$$w^2 = k_p t + w_o^2 \quad (6)$$

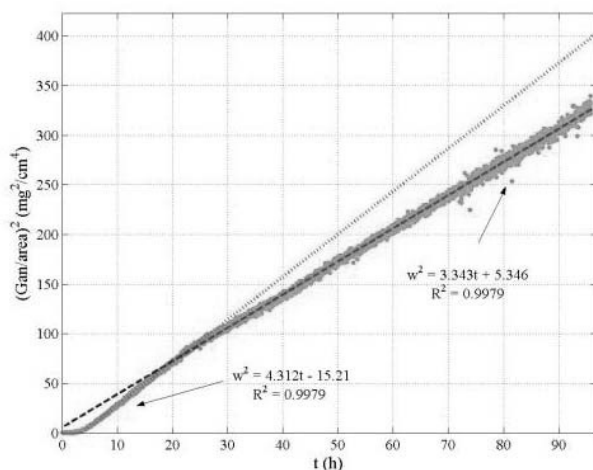


**Figura 2** Difracción de Rayos X realizado sobre la superficie de una muestra oxidada a 600°C en aire estático durante 96 horas

Durante las primeras 25 horas ocurre la oxidación interna del cromo y la formación de wustita, que para temperaturas cercanas a los 600°C se forma sobre la superficie de la muestra [14], magnetita y hematita. Para tiempos mayores, se establece una capa estable de magnetita que disminuye la velocidad de oxidación y fija la actividad de oxígeno, desestabilizando la wustita en magnetita. Por lo tanto, el carácter protector de la aleación 1,25Cr-0,5Mo viene dado por la estabilidad de la espinela y no por la formación de la capa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Tabla 2.** Análisis químico semicuantitativo por EDX de las capas de óxidos presentadas en la Figura 1 (porcentaje atómico de cada elemento)

| Fig | wustita                                     | magnetita                        |                                | hematita                       |
|-----|---------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|     | FeO +<br>FeO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 1a  | 48,87O<br>1,31Cr<br>48,35Fe                 | ---                              | 47,22O<br>52,78Fe              | 53,81O<br>46,19Fe              |
| 1b  | 37,35O<br>1,12Cr<br>39,17Fe                 | ---                              | 47,13O<br>38,47Fe              | 51,04O<br>28,78Fe              |
| 1c  | 51,91O<br>1,92Cr<br>46,17Fe                 | 56,10O<br>0,48Cr<br>43,42Fe      | 54,12O<br>45,88Fe              | 61,21O<br>38,79Fe              |



**Figura 3.** Cuadrado de la ganancia de peso en función del tiempo de un acero 1.25Cr-0.5Mo sometido a oxidación en aire a 600°C

A pesar de las consideraciones anteriores, es posible ajustar los datos experimentales a líneas rectas con el fin de obtener la constante cinética del proceso [15], de la que se obtienen dos constantes cinéticas kp: una constante para la etapa inicial de 4,31

$\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$ , y una constante para la etapa de final de  $3,34 \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$ .

#### 4. CONCLUSIONES

1. Durante la oxidación a 600°C de los aceros 1,25Cr-0,5Mo hay formación de óxidos de cromo por oxidación interna y formación de wustita y magnetita por difusión catiónica, reacción en el estado sólido entre los óxidos de hierro y cromo, y crecimiento de la capa externa de hematita por difusión de hierro vía intersticios.
2. El mecanismo de oxidación sigue un comportamiento parabólico, donde la etapa controlante es la difusión de especies a través de la capa de espinela.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la colaboración prestada por el Decanato de Estudios de Postgrado de la Universidad Simón Bolívar

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kahveci AI, Welsch GE. *Oxid. Met.* 1986; **26**: 213-230.
- [2] Skalli A, Galerie A, Caillet M. *Solid State Ionics*, 1987; **25**: 27-36.
- [3] Singh Raman RK, Al-Mazrouee A. *Metall. Mater. Trans. A*, 2007; **38**: 1750-1759.
- [4] Goncharov O. *Inorg. Mater.* 2004; **40**: 1295-1300.
- [5] Wood GC. *Corros. Sci.* 1961; **2**: 173-196.
- [6] Baron YS, Ruiz A, Navas G. *Surf. Coat. Tech.* 2008; **202**: 2616-2622.
- [7] West J. *Basic Corrosion and Oxidation*. Inglaterra: Ellis Horwood Limited, 1980, p 163.
- [8] Stott FH, Wood GC, Stringert J. *Oxid. Met.* 1995; **44**: 113-145.
- [9] Chang YN. *Corros. Sci.* 1994; **50**: 3-10.
- [10] Labun PA. *Metall. Trans. A*. 1982; **13**: 2103-2112.
- [11] Birks N, Meier G. *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*. Gran Bretaña: Edward Arnold, 1983, p 3-7, 119, 138-141.
- [12] Schwenk W, Rahmelt A. *Oxid Met.* 1986; **25**: 293-303.

- [13] Landolt D. *Traité des matériaux: corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997, p 349-352.
- [14] Chen R, Yuen W. *Oxid Met.* 2003; **59**: 433-468.
- [15] Monceau D, Pieraggi B. *Oxid Met.* 1998; 50: 477-493.

## ESTUDIO SOBRE LA DISOLUCION DE FASE SIGMA EN UN ACERO DUPLEX S31803

Jorge L. Garin\*, Rodolfo L. Mannheim, Manuel A. Camus

Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile. Santiago, Chile

\* E-mail: [jorge.garin@usach.cl](mailto:jorge.garin@usach.cl)

Recibido: Nov-2008; Revisado: 28-Sep-2009; Aceptado: 02-Nov-2009

Publicado On-Line el 14-Jun-2010

Disponible en: [www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

---

### Resumen

El presente trabajo describe las características microestructurales de la formación y disolución de la fase sigma en un acero dúplex del tipo S31803. El procedimiento experimental consideró el recocido de probetas con contenido de sigma, en el rango de temperatura de 1173 K a 1323 K. Los resultados de mayor relevancia del estudio indican que el proceso de reconversión de sigma en ferrita no procede en forma apreciable a temperaturas inferiores a 1173 K, mientras que el aumento de temperatura a partir de dicho punto acelera la transformación inversa hacia la fase ferrítica, alcanzando la máxima rapidez de disolución a 1323 K, donde la transformación es completa al cabo de 1 hora de tratamiento. Durante el proceso, el contenido de austenita permanece aproximadamente constante.

**Palabras Claves:** Acero inoxidable dúplex, Fase sigma, Microestructura, Disolución

### Abstract

The present article describes the microstructural characteristics of formation and further dissolution of sigma-phase in a S31806 duplex steel. The experimental procedure was carried out by annealing of sigma-bearing specimens at temperatures within the range from 1173 K to 1323 K. The main results show that the transformation of sigma-phase into ferrite does not longer proceed at temperatures below 1173 K, while the increase of temperature above that level increases the dissolution rate, which reaches completion after heating for 1 hour at 1323 K. During the process the content of austenite remains approximately constant.

**Keywords:** Duplex Stainless Steel, Sigma-phase, Microstructure, Dissolution

---

### 1. INTRODUCCION

Los aceros inoxidables del tipo *dúplex* son aleaciones bifásicas basadas en el sistema hierro-cromo-níquel, cuya microestructura presenta cantidades relativas de las fases ferrita (estructura BCC) y austenita (estructura FCC), aproximadamente iguales (Gunn [1], Davis [2]). Estos materiales se caracterizan por su bajo contenido de carbono (menos de 0,03 %) y por la presencia de molibdeno, nitrógeno, cobre y tungsteno en la aleación. Los contenidos usuales de cromo y níquel se encuentran en el rango de 20 a 30 % y de 5 a 10 % respectivamente. En términos de sus aplicaciones industriales, los aceros dúplex ofrecen una atractiva combinación de propiedades, que incluyen alta resistencia mecánica y excelente resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensiones, en atmósferas cloruradas. Sin embargo, el

alto contenido de elementos aleantes y la existencia de una matriz ferrítica aumentan su susceptibilidad a la fragilización cuando se someten a altas temperaturas de servicio durante prolongados períodos de tiempo (Pohl *et al.* [3], Calliari *et al.* [4], López *et al.* [5]) o, en su defecto, a enfriamientos lentos (Sieurin y Sandstrom [6], Gregory y Nilson [7]). Este fenómeno debe su causa a la precipitación de fases intermedias, principalmente la denominada *fase sigma* ( $\sigma$ ) (Pohl y Stortz [8]), la cual consiste en un compuesto intermetálico de Fe y Cr con contenidos menores de Mo. Dicha fase presenta una estructura cristalina tetragonal, tipo tP30, relacionada a una estequiometría ideal  $AX_2$  (Sihna [9]). Dado que su composición química efectiva en las aleaciones Fe-Cr es aproximadamente  $Cr_6Fe_7$ , los átomos de Fe y Cr se encuentran localizados desordenadamente en

las posiciones equivalentes del grupo espacial  $P4_2/mnm$ , con factores de ocupación fraccionarios, definiendo, así, un arreglo de poliedros del tipo Frank-Kasper (Yaquel [10,11]). La complejidad de dicho arreglo atómico involucra un gran número de enlaces covalentes direccionales, lo cual causa la rigidez del marco cristalino y, de esta forma, su nula capacidad de deformación. La fase sigma precipita inicialmente en los bordes de grano que involucran a la ferrita, y luego crece hacia el interior de dicha fase, la cual es más rica en Cr y Mo. Los contenidos relativos de Cr y Mo causan un aumento en la rapidez de precipitación de sigma y en la máxima cantidad formada; a su vez, el contenido de Ni disminuye la cantidad máxima de sigma y acelera el proceso de formación. Las principales fases encontradas en el sistema ternario Fe-Cr-Ni son las soluciones sólidas ferrita (Fe,Cr,Ni), austenita (Fe,Cr,Ni) y la fase intermedia sigma ( $Cr_6Fe_7$ ). También se pueden formar otras fases tales como  $\alpha'$ ,  $\mu$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\varepsilon$  y G, (Karlsson *et al.* [12]), pero su detección experimental es normalmente muy dificultosa debido a sus bajas concentraciones en la aleación. La formación de fase sigma puede ser muy perjudicial en muchas aplicaciones, debido a que fragiliza el material y permite una alta penetración de la corrosión (Badji *et al.* [13], Pohl *et al.* [3], Shek *et al.* [14], Adhe *et al.* [15], Wilms *et al.* [16], Jianchun *et al.* [17]). Esta fase nuclea preferentemente en los bordes de grano ferrita-ferrita y ferrita-austenita. Con contenidos de Fe y Cr aproximadamente equi-atómicos, sigma precipita a través de una transformación de orden-desorden de la fase alfa, mientras que menores contenidos relativos de Cr causan la formación del compuesto mediante una reacción eutectoide desde alfa a austenita y sigma (Tseng *et al.* [18]). Estas reacciones ocurren en el rango de temperaturas de 813 a 1173 K, con la máxima cinética observada en el entorno de los 1053 K (Garin *et al.* [19]), mientras que la disolución procede a temperaturas sobre 1173 K (Elmer *et al.* [20]). Dado que basta la formación de solo una pequeña cantidad relativa de este intermetálico para reducir fuertemente la ductilidad, tenacidad y resistencia a la corrosión por picado de los aceros dúplex, el fenómeno ha sido estudiado con permanente interés. Sin embargo, la literatura especializada sobre la disolución del compuesto a altas temperaturas es relativamente escasa (Elmer *et al.* [20], Wong *et al.* [21]), aún cuando el proceso reviste similar interés en el contexto de sus aplicaciones industriales. La

identificación rigurosa de las fases componentes no procede con facilidad, debido a que los precipitados intermedios son frecuentemente difíciles de observar y requieren técnicas precisas de ataque metalográfico (Jackson *et al.* [22]). En efecto, aunque la técnica de difracción de rayos X es muy útil para la identificación de las fases cristalinas presentes, las técnicas metalográficas son esenciales para lograr un adecuado entendimiento de los fenómenos de transformación en estos aceros. Aún más, la microscopía cuantitativa, donde el análisis digital de imágenes depende de la habilidad del sistema óptico para resolver la microestructura, requiere datos experimentales de alta calidad. En virtud de estas consideraciones, el presente trabajo se llevó a cabo con el propósito de determinar nuevas características microestructurales sobre la disolución de la fase sigma a altas temperaturas, en acero dúplex UNS S31803, conocido comúnmente por el AISI 2205.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras utilizadas en este estudio proceden de una chapa comercial de acero dúplex, la cual se proporciona con un espesor final de manufactura igual a 5 mm. La composición química del material, determinada por espectrometría de emisión (SPECTROLAB), se detalla en la Tabla 1. Los valores obtenidos se encuentran dentro de los rangos de composición establecidos para los aceros dúplex del tipo UNS S31803 (2205), de acuerdo a la norma ASTM A 182/A 182M-90b.

**Tabla 1.** Composición química del material original (% en peso)

| Elemento | Según norma <sup>a</sup> | Muestra <sup>b</sup> |
|----------|--------------------------|----------------------|
| C        | 0,03                     | 0,028                |
| Cr       | 21,0-23,0                | 20,37                |
| Ni       | 4,5-6,5                  | 6,09                 |
| Mo       | 2,5-3,5                  | 3,33                 |
| Si       | 1,00                     | 0,46                 |
| Mn       | 2,00                     | 1,30                 |
| P        | 0,03                     | 0,025                |
| S        | 0,02                     | 0,006                |

a: valores simples indican contenido máximo.

b: promedio de cuatro mediciones por muestra.

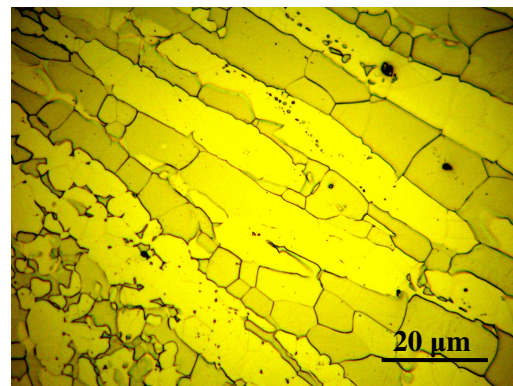
La caracterización microestructural cualitativa y cuantitativa de todas las probetas procedió por medio de microscopía óptica (ZEISS-AXIOTECH) y procesamiento digital de imágenes (KS300). Para

estos efectos, las superficies a ser observadas se prepararon mediante técnicas usuales de lijado, para terminar con pulidos sucesivos en alúmina de 5, 0,3 y 0,05 micras. Para revelar la microestructura del acero inoxidable dúplex se utilizó un reactivo común de ataque metalográfico, compuesto por alcohol etílico al 95 % (85 ml), ácido clorhídrico al 32 % (10 ml) y ácido nítrico al 65 % (5 ml), lo cual requiere aproximadamente tres minutos de reacción con la superficie de la probeta. Para delinear la fase sigma y eventuales componentes secundarios, se hizo uso de un ataque electroquímico (6 volts, 10 s) con solución 10 N de Hidróxido de Sodio (NaOH) (Petzow [23], Vander Voort [24]). La caracterización metalográfica se complementó por medio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis de composición por elementos (JEOL 5410). El tratamiento térmico aplicado para inducción de fase sigma consistió en calentamiento de la probeta a 1123 K durante 24 horas, para terminar con enfriamiento en agua a temperatura ambiente. A partir de este material se obtuvieron las probetas para los tratamientos de disolución de sigma, los cuales se realizaron mediante calentamiento a 1173 K, 1223 K, 1273K y 1323 K, durante períodos de tiempo de 15 minutos cada uno. La identificación estructural de las fases en estudio se logró mediante técnicas de difracción de rayos X para agregados policristalinos. Se utilizó un difractómetro SIEMENS D5000 equipado con monocromador de grafito para el haz difractado, radiación K-alfa de cobre ( $\lambda = 0,15406$  nm, 40 kV, 30 mA), rendija de divergencia de 1 mm, rendija de dispersión de 1 mm rendija receptora de 0,1 mm, geometría de Bragg-Brentano y modalidad de barrido  $\theta$ - $\theta$ ; el intervalo de barrido para efectos de identificación se fijó en 30-85° (2 $\theta$ ), con un paso de 0,02° y tiempo de medición de 1 s por paso. Finalmente, para efectos de referencia se midieron las durezas Rockwell C (Rc) de las probetas de trabajo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados logrados en esta investigación se presentan en términos de las microestructuras obtenidas en cada etapa de tratamiento de las probetas, y de la identificación de las fases presentes en cada caso, mediante difracción policristalina de rayos X. En primer lugar, en la Figura 1 se muestra la microestructura del material original, donde se comprueba la presencia equilibrada de las dos fases componentes, esto es, ferrita (zonas oscuras) y

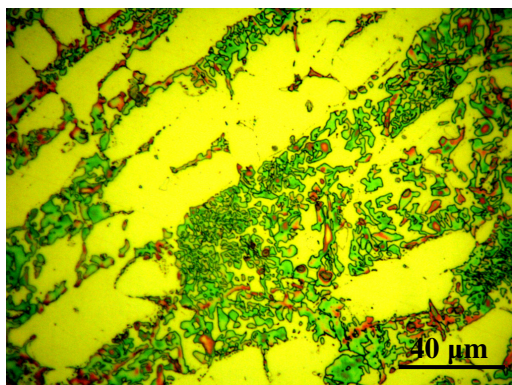
austenita (zonas claras). Se puede observar también una orientación longitudinal de los granos de austenita, inducida por el proceso de laminación de la plancha, mientras que los granos de ferrita, de menor tamaño y aproximadamente equiaxiales, ocupan los espacios disponibles entre los primeros. Cabe notar que la dirección de laminación se ubica al azar con respecto al marco de referencia de la micrografía. La aleación sometida a tratamiento térmico de recocido para generar la precipitación de fase sigma, presenta la microestructura que se ilustra en la Figura 2. Esta micrografía se obtuvo con una muestra diferente de aquella representada en la figura anterior, por lo cual las orientaciones de los granos no guardan ninguna relación angular entre ambas figuras. Se comprueba claramente la transformación de gran parte de la fase ferrítica en fase sigma, cuya morfología denota partículas equiaxiales de bajo tamaño relativo, distribuidas uniformemente en las zonas ocupadas originalmente por los granos de ferrita. Por su parte, la matriz austenítica se encuentra libre de partículas sigma, por lo cual la distribución global de esta fase en el campo óptico es muy irregular. La baja cantidad de ferrita residual dificulta su observación entre los granos de sigma y austenita, siendo necesario, entonces, asegurar su identificación mediante difracción policristalina de rayos X.



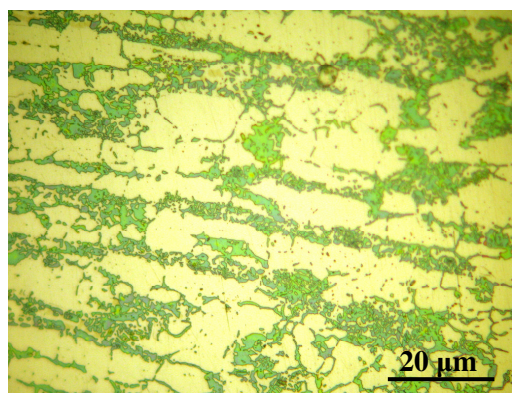
**Figura 1.** Microestructura del material original (500X).

Los tratamientos de recocido a altas temperaturas, efectuados para inducir la disolución de la fase sigma, originaron los resultados que se ilustran en las figuras que siguen, correspondientes a los calentamientos extremos de 1123 K y 1323 K, además de un calentamiento a la temperatura intermedia de 1273 K. La microestructura en la Figura 3 resultó de un recocido de la probeta a 1173 K durante 1 hora. En este caso se aprecia una baja

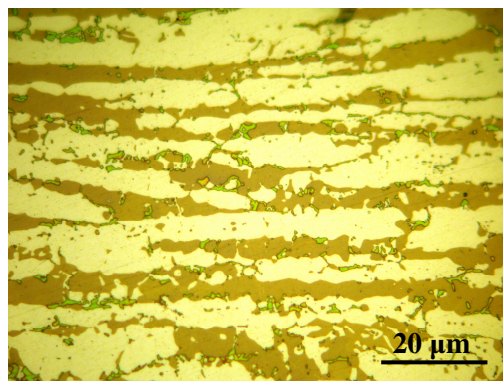
redisolución de fase sigma. Por su parte, el recocido a 1323 K durante igual periodo de tiempo, cuyo efecto se muestra en la Figura 4, origina una microestructura prácticamente libre de partículas de fase sigma, lo cual evidencia el término del proceso de disolución a temperaturas en el rango estudiado. Así, el material se compone nuevamente de las fases ferrita y austenita, las cuales aparecen en la micro fotografía como zonas claras y marrón respectivamente. La Figura 5 describe el resultado de recocer la probeta a una temperatura intermedia de 1273 K por 1 hora; en este caso se aprecia una marcada reducción relativa de fase sigma en la microestructura, a la vez que aparece una clara distribución de zonas oscuras, que indican la reformación de la fase ferrítica como consecuencia de la transformación o disolución del compuesto.



**Figura 2.** Precipitación de fase sigma en el material original. Recocido a 1123 K durante 24 horas (1000X).

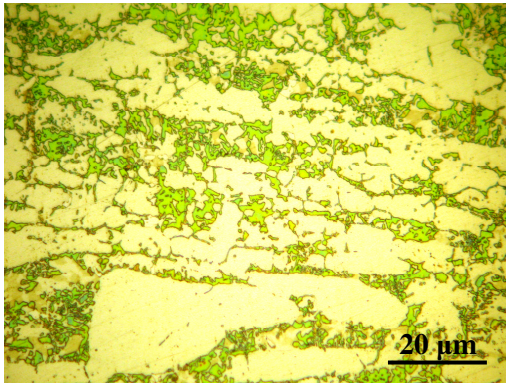


**Figura 3.** Microestructura de la probeta recocida a 1173 K durante 1 hora (500X).

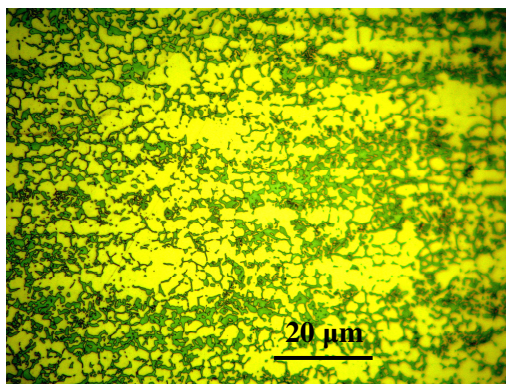


**Figura 4.** Microestructura de la probeta recocida a 1323 K durante 1 hora (500X).

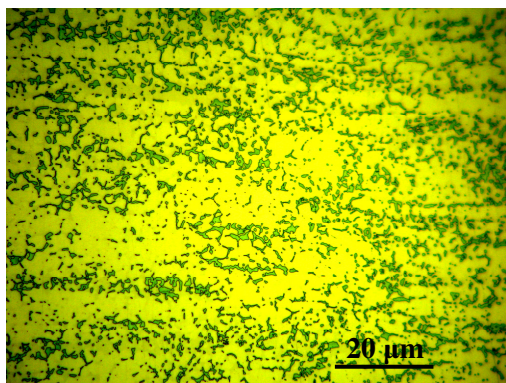
La evolución de la disolución de sigma en términos del tiempo de calentamiento, se detalla en las microfotografías de las Figuras 6 a 9, para las probetas recocidas a 1273 K durante períodos de tiempo de 15, 30, 45 y 60 minutos. En todas las figuras se observa la presencia de fase sigma en la forma de partículas aproximadamente equi-axiales, de bajo tamaño, contrastando con un fondo claro compuesto por austenita y, en algunos casos, por zonas más oscuras que corresponden a la ferrita reprecipitada. El aumento del tiempo de recocido se manifiesta en una reducción del tamaño de las partículas de sigma, así como también en su cantidad relativa en la microestructura. Asimismo, reaparecen las zonas un tanto más oscuras, que corresponden a la fase ferrítica. La figura 6 ilustra una distribución irregular de sigma, con tamaño medio de partícula de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , destacando, además, zonas claras de mayor tamaño, correspondientes a la fase austenítica. La micrografía de la Figura 7 presenta una distribución menos masiva de fase sigma, con menor tamaño de partícula, ubicada preferentemente en los bordes de grano austenita-austenita y, eventualmente, austenita-ferrita reconvertida. En la Figura 8 se observa claramente la disminución de la cantidad relativa de fase sigma, destacándose la presencia masiva de austenita (zonas claras) y la fase ferrítica en tonos levemente más oscuros que los anteriores. En la Figura 9 se observa la reconversión casi completa de sigma en ferrita, la cual aparece como zonas algo mas oscuras distribuidas entre los granos de austenita. La fase sigma residual acusa partículas muy pequeñas escasamente distribuidas en la microestructura.



**Figura 5.** Microestructura de la probeta recocida a 1223 K durante 1 hora (500X).



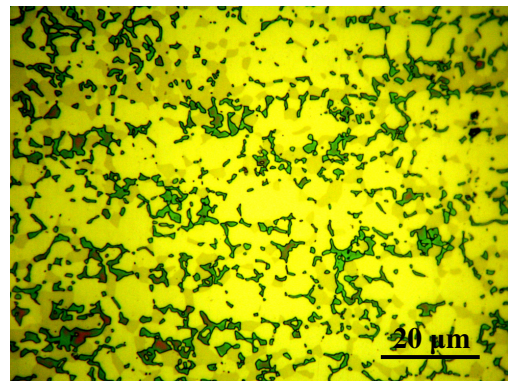
**Figura 6.** Microestructura de la probeta recocida a 1273 durante 15 minutos (500X).



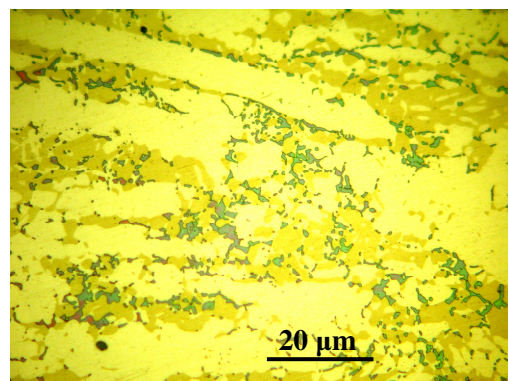
**Figura 7.** Microestructura de la probeta recocida a 1273 durante 30 minutos (500X).

La caracterización microestructural así descrita, se confirmó mediante la identificación estructural de las fases componentes, por difracción de rayos X para agregados policristalinos. El diagrama de difracción del material original se exhibe en la Figura 10. La distribución de máximos de difracción corresponde a las fases ferrita (ficha PDF 35-375) y austenita (ficha PDF 33-397), no detectándose otros

compuestos intermetálicos en la aleación. El difractograma de la probeta tratada térmicamente a 1123 K por 24 horas, Figura 11, acusa una fuerte formación de fase sigma, identificable mediante el conjunto adicional de líneas de difracción (ficha PDF 5-0708) que aparecen en el diagrama. Se observa una marcada disminución de la intensidad de difracción de las líneas de ferrita con respecto a aquellas de la austenita, debido a la reducción de su cantidad relativa por transformación parcial en sigma.



**Figura 8.** Microestructura de la probeta recocida a 1273 durante 45 minutos (500X).



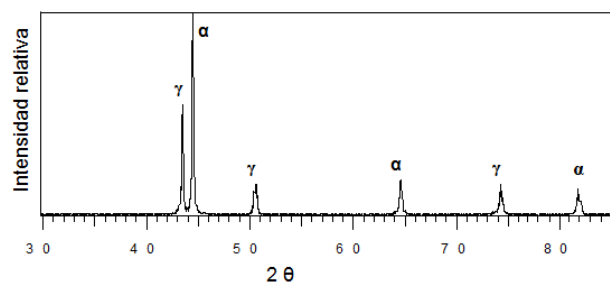
**Figura 9.** Microestructura de la probeta recocida a 1273 durante 60 minutos (500X).

La siguiente serie de difractogramas, incluidos en las figuras 12 a 15, corresponde a las probetas sometidas a recocido a 1273 K durante diferentes períodos de tiempo. Manteniendo en consideración el fenómeno de texturización que afecta a la fase austenítica, se puede comprobar que la intensidad relativa de las líneas correspondientes a la fase sigma disminuye con el aumento del tiempo de recocido, lo cual claramente indica el progreso de la transformación de sigma en ferrita.

Esto concuerda con las microestructuras referidas anteriormente. De manera similar, aunque en términos cualitativos debido al fenómeno de orientación preferencial, la serie de difractogramas indica que la presencia de austenita no experimenta mayores alteraciones durante la disolución de sigma. El contenido relativo de fase sigma y la dureza de las probetas iniciales y de aquellas recocidas por 1 hora, se informan en la Tabla 2. Los valores numéricos sugieren un mecanismo de formación similar a aquellos obtenidos en otros grupos de aleaciones en el sistema ternario en consideración. En efecto, trabajos recientes sobre la formación de fase sigma en aceros resistentes al calor (Garin *et al.* [25]) revelan un patrón de nucleación y crecimiento del tipo Jonson-Mehl-Avrami (Cahn [26]), que obedece a la expresión:

$$X_{\sigma} = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

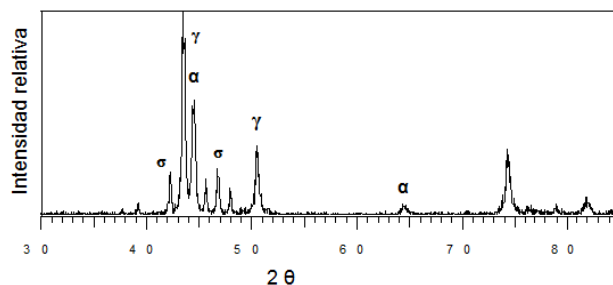
siendo  $X_{\sigma}$  la fracción transformada de fase sigma,  $t$  el tiempo de recocido y  $k$  y  $n$  constantes propias de cada material y proceso.



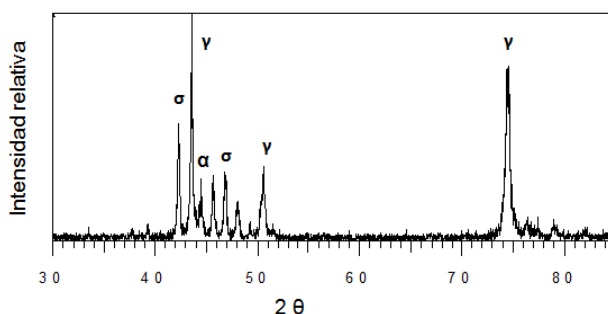
**Figura 10.** Diagrama de difracción de rayos X del material original.

**Tabla 2.** Contenido relativo de fase sigma (% vol), desviación estándar (DE) y dureza (RC) de las probetas iniciales.

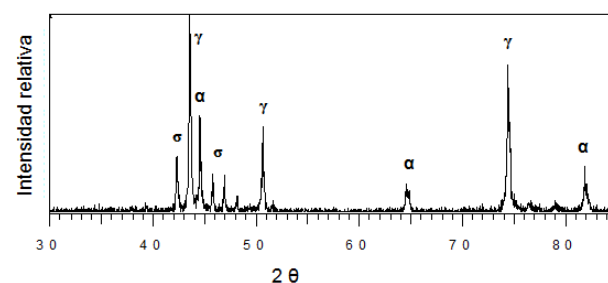
| Muestra          | Sigma | DE  | Dureza |
|------------------|-------|-----|--------|
| Original         | -     | -   | 23     |
| Recocido inicial | 36,9  | 0,2 | 39     |
| Recocido 1173 K  | 33,1  | 0,4 | 38     |
| Recocido 1223 K  | 26,3  | 0,2 | 37     |
| Recocido 1273 K  | 6,6   | 0,5 | 23     |
| Recocido 1323 K  | -     | -   | 21     |



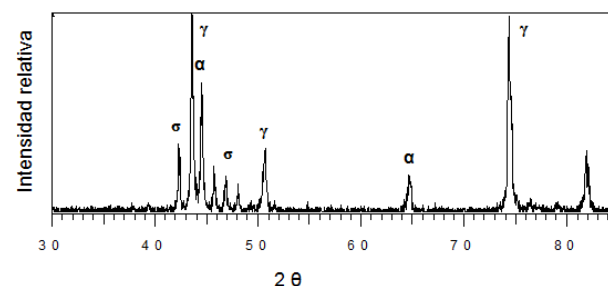
**Figura 11.** Diagrama de difracción de rayos X de la muestra recocida a 1123 K por 24 horas.



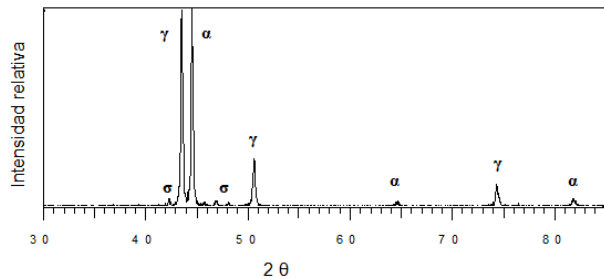
**Figura 12.** Diagrama de difracción de rayos X de la muestra recocida a 1273 K durante 15 minutos.



**Figura 13.** Diagrama de difracción de rayos X de la muestra recocida a 1273 K durante 30 minutos.



**Figura 14.** Diagrama de difracción de rayos X de la muestra recocida a 1273 K durante 45 minutos.



**Figure 15.** Diagrama de difracción de rayos X de la muestra recocida a 1273 K durante 60 minutos.

Para efectos de aplicación de la ecuación (1) a la fracción transformada de sigma, la expresión se debe modificar con el fin de que se alcance el valor de saturación a tiempos relativamente grandes o, teóricamente, infinitos. En el caso en estudio, el valor de saturación de fase sigma es de aproximadamente 40 % (vol.), por lo cual la ecuación se expresa simplemente como:

$$X_{\sigma} = 0,40[1 - \exp(-kt^n)] \quad (2)$$

Los valores de  $k$  y  $n$  se obtienen corrientemente como resultado del ajuste de la curva  $\sigma(t)$  usando los puntos experimentales. Las cifras de dureza son el resultado de una matriz compuesta por austenita y ferrita en el material original (sin recocido) y en el material recocido para disolución total (1323 K). La precipitación de fase sigma en dicha matriz obviamente contribuye al aumento de dureza de la microestructura. El contenido relativo de sigma y la dureza de las probetas sometidas a recocido a 1273 K durante diferentes tiempos de calentamiento, se detallan en la Tabla 3. Los porcentajes decrecientes de sigma con el incremento en el tiempo de recocido a esa temperatura, indican el progreso de la transformación inversa a la formación, la cual procede mediante reconversión del compuesto en ferrita.

**Tabla 3.** Contenido relativo de fase sigma (% vol), desviación estándar (DE) y dureza (RC) en las probetas recocidas a 1273 K.)

| Tiempo (min) | Sigma | DE  | Dureza |
|--------------|-------|-----|--------|
| 15           | 32,8  | 0,3 | 37     |
| 30           | 16,1  | 0,5 | 30     |
| 45           | 13,0  | 0,4 | 27     |
| 60           | 6,6   | 0,6 | 23     |

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados del presente trabajo aportan nuevos conocimientos sobre la formación y disolución de la fase sigma en acero dúplex del tipo 2205 al ser sometido a tratamientos de recocido a temperaturas en el rango de 1173 a 1323 K. El fenómeno de formación de sigma ocurre claramente a temperaturas cercanas a 1123 K, donde la fase en estudio aparece inicialmente por medio de nucleación y crecimiento, con distribución masiva a lo largo de bordes de grano entre las zonas de ferrita y austenita, para luego migrar hacia el dominio ferrítico, disminuyendo, así, la cantidad relativa de ferrita en la microestructura. Por su parte, el fenómeno de disolución del compuesto se inicia a temperaturas comprendidas entre 1173 y 1223 K, alcanzando mayores razones de transformación en el entorno de 1273 K, para asegurar su desaparición completa a 1323 K. Finalmente, la dureza del material sigue una relación lógica con el contenido de fase sigma, esto es, a menor cantidad relativa del compuesto en la aleación, bajan significativamente las cifras de dureza.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad de Santiago de Chile (USACH) y al Fondo Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (FONDECYT), Proyecto N° 1085053, por el apoyo institucional y financiero otorgado para la realización de esta investigación. Se agradece también la colaboración experimental de la Sra. Alicia Durán C., Srta. Gladys Olivares R. y Sr. Felipe Gutiérrez P.

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gunn RN, *Duplex Stainless Steels*, Cambridge (Inglaterra): Abington Publishing, 1997, p. 1-304.
- [2] Davis JR, *Stainless Steels*, Metals Park (Estados Unidos): ASM International, 1994, 14-65.
- [3] Pohl M, Stortz O, Glogowski T. *Mater. Charact.* 2007; **58**: 65-71.
- [4] Calliari I, Zanesco M, Ramous E. *J. Mater. Sci.* 2006; **41**: 7643-7649.
- [5] López N, Cid M, Puigali M. *Corros. Sci.* 1999; **41**: 1615-1631.

- [6] Sieurin H, Sandstrom R. *Mater. Sci. Eng.* 2007; **444A**: 271-276.
- [7] Gregory A, Nilson JO. *Metal. Mater. Trans.* 2002; **33A**: 1009-1018.
- [8] Pohl M, Stortz O. *Z. Metallkd.* 2004; **95**: 631-638.
- [9] Sihna AK, *Prog. Mater. Sci.* 1972; **15**: 104-109.
- [10] Yaquel HL, *Acta Crystallogr.* 1983; **B39**: 20-28.
- [11] Yaquel HL, *Acta Crystallogr.* 1983; **B39**: 28-33.
- [12] Karlsson L, Ryen L, Pak S. *Weld. J.* 1995; **74**: S28-S40.
- [13] Badji R, Bouabdallah M, Bacroix B, Kahloun C, Belkessa B, Maza H. *Mater. Charact.* 2008; **59**: 447-453.
- [14] Shek CH, Li DJ, Wong KW, Lai JKL. *Mater. Sci. Eng.* 1999; **266A**: 30-36.
- [15] Adhe KN, Kain V, Madangopal K, Gadiyar HS. *J. Mater. Eng. Perform.* 1996; **5**: 500-506.
- [16] Wilms ME, Gadgil VJ, Krougman JM, Kolster BH. *Mater. High Temp.* 1991; **9**: 160-166.
- [17] Jianchun L, Tijan W., Riquier Y. *Mater. Sci. Eng.* 1988; **A174**: 149-156.
- [18] Tseng CC, Shen Y, Thompson S, Mataya M, Krauss G. *Metal. Mater. Trans.* 1994; **25A**: 1147-1158.
- [19] Garin JL, Mannheim RL, Manríquez F. *Rev. Metal.* 2008; **44**: 355-366.
- [20] Elmer JW, Palmer TA, Specht ED. *Mater. Sci. Eng.* 2007; **459**: 151-155.
- [21] Wong KW, Shek CH, Zhang W, Lai JKL. *Mater. Lett.* 2008; (accepted, available on line).
- [22] Jackson E, Deviser PE, Cornish LA. *Mater. Charact.* 1993; **31**: 185-190.
- [23] Petzow G, *Metallographic Etching*, Metals Park (Estados Unidos): ASM Internacional, 1999, 185-189.
- [24] Vander Voort GF. *Metallography and Microstructures*, Metals Park (Estados Unidos) : ASM Internacional, 2004, p. 632-655.
- [25] Garin JL, Mannheim RL. *J. Mater. Process. Technol.* 2008; **209**: 3143-3148.
- [26] Cahn RW, Haasen P. *Physical Metallurgy*, Amsterdam (Holanda): North Holland, 1996, p. 2421-2425.

## EFFECTOS DE LA IRRADIACIÓN CON HAZ DE IONES EN PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO CRECIDAS POR MEDIO DE EROSIÓN IÓNICA

Diana R. Hernández Socorro<sup>1\*</sup>, Luis Flores Morales<sup>2</sup>, Héctor Cruz-Manjarrez Flores<sup>1</sup>,  
Ovidio Peña Rodríguez<sup>3</sup>, Juan Gabriel Morales<sup>1</sup>, Luis Rodríguez Fernández<sup>1</sup>

1: Instituto de Física, UNAM, Ciudad Universitaria, México, D.F., 04510 México

2: Facultad de Ciencias, UNAM, Departamento de Física, Ciudad Universitaria, México, D.F., 04510 México.

3: Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Ciudad Universitaria, México, D.F., 04510 México.

\* E-mail: dhssocorro@yahoo.com.ar

Recibido: Nov-2008; Revisado: 16-Oct-2009; Aceptado: 01-Nov-2009

Publicado On-Line el 14-Jun-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

### Resumen

Se caracterizaron los efectos generados en las películas delgadas de ZnO al ser irradiadas con iones de silicio a energías de 6, 8 y 10 MeV. Las películas de ZnO con espesores entre 100 y 400 nm fueron crecidas por medio de erosión iónica sobre sustratos de silicio y sílice de alta pureza. Posteriormente algunas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 500°C en aire durante una hora antes de ser irradiadas con los iones de Si. La estequiometría 1:1 del compuesto, analizada mediante Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), se mantuvo constante después de los tratamientos térmicos y todas las irradiaciones realizadas. La difracción de rayos X muestra que el depósito inicial de las películas presenta una dirección preferencial de crecimiento según <002>, la cual es alterada por la irradiación. La absorción óptica de las películas con tratamiento térmico muestra la aparición de un pequeño incremento en los 355 nm; además solamente se observa una reducción en la absorción del 50% en las películas irradiadas con iones de Si de 10 MeV debido a la pérdida de espesor de película durante este tratamiento de irradiación.

**Palabras Claves:** ZnO, Erosión iónica, Películas delgadas, Irradiación

### Abstract

This work presents the characterization of the effects generated in ZnO thin films by irradiating them with silicon ions at energies of 6, 8 and 10 MeV. The ZnO films with thickness between 100 to 400 nm were produced by RF-magnetron sputtering on silicon and high purity silica substrates. After being grown, some films were heated at 500°C in air during one hour and every sample was irradiated by Si ions. From the Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) analysis, the compound 1:1 stoichiometry was maintained for all samples after the thermal treatments and ion irradiations. The X-ray diffraction indicates that the as deposited films have a preferential grown <002> and this direction is altered by the irradiations. The optical absorptions for the annealing films show a small increment at 355 nm wavelength, moreover for the films irradiated with Si at 10 MeV present a diminution of 50% due to thin film thickness lost during irradiation treatment.

**Keywords:** ZnO, Sputtering, Thin films, Irradiation

## 1. INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc, ZnO, perteneciente al grupo de semiconductores II-VI, presenta, a temperatura ambiente, una energía de banda prohibida directa de 3.4 eV y una alta energía de enlace de excitón de ~60 MeV [1]. Recientemente han suscitado un interés especial las aplicaciones del ZnO en forma de película delgada, PD, aumentando con ello las actividades de investigación vinculadas con este

compuesto [2-4]. Entre estas aplicaciones se puede señalar su empleo en transductores acústicos [5], en varistores [6], como dispositivos piezoeléctricos [7], en sensor de gas (O<sub>3</sub>) [8], como electrodos conductores transparentes [9], en monitores para equipos de cómputo [10], en ventana óptica para celdas solares [11] y en aplicaciones espintrónicas [12]. De igual modo se estudia su introducción en la fabricación de emisores de luz en la región del UV y

el azul [13-16]. Su empleo resulta económico teniendo en cuenta que el ZnO es un compuesto abundante en la naturaleza, no tóxico y que puede ser depositado en forma de PD a temperaturas relativamente bajas.

Existen diferentes técnicas de deposición para el crecimiento de óxidos en forma de PD, siendo las más empleadas, la evaporación [17,18], el depósito químico en fase de vapor [19], el método sol-gel [20,21], el rociado químico con pirólisis [22] y la erosión iónica o pulverización catódica [2,16].

Entre los métodos tradicionales, la erosión iónica es una alternativa útil para la obtención de PD de ZnO. Es un método simple, poco costoso, permite una baja temperatura del sustrato, uniformidad, una buena adherencia de la PD sobre el sustrato; además es compatible con sistemas de producción masivos [23].

La irradiación con iones es un proceso fuera del equilibrio termodinámico durante el cual, se producen modificaciones en la estructura del material a base de colisiones atómicas. En muchos casos este tratamiento permite la creación de nuevas propiedades del material, que no es posible obtener con métodos convencionales y que es ampliamente utilizada para el procesamiento de semiconductores [24]. Los efectos producidos dependen del tipo de ion, energía, fluencia y flujo de corriente de la irradiación. En cuanto a los estudios de irradiación con iones a energías de MeV de PD de ZnO existen pocos artículos publicados [2, 16], encontrándose el área de investigación con un gran potencial para aplicaciones futuras.

En este estudio, PDs de ZnO crecidas por erosión iónica, fueron irradiadas con iones de silicio, Si, con bajas densidades de corriente a energías de 6, 8 y 10 MeV con el objetivo de determinar modificaciones en las propiedades del material y su dependencia con la energía. Con este propósito fueron aplicadas las siguientes técnicas de caracterización: absorción óptica en la región (UV-VIS-NIR), difracción de rayos X, DRX, y retrodispersión de Rutherford, RBS.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Las PDs de ZnO fueron depositadas en sustratos de Si y de sílice de alta pureza, SiO<sub>2</sub>. Todos los sustratos fueron tratados mediante lavado mecánico con jabón suave, luego se realizó una limpieza ultrasónica por 5 minutos en alcohol etílico, un enjuague con acetona y secado con aire caliente.

Las películas fueron depositadas por medio de erosión iónica (RF-Magnetron Sputtering) de argón, Ar, sobre un blanco circular de ZnO con un diámetro de 5 cm y una pureza de 99,99%. En este tipo de procesos la temperatura del plasma de Ar se mantiene entre 400-600 °C, en tanto que la del sustrato no supera los 80 °C [25]. La presión de generación del plasma fue de 10<sup>-3</sup> Torr y la distancia entre el sustrato y el blanco, de 15 cm.

Un conjunto de muestras seleccionadas fueron calentadas en aire a una temperatura de 500°C durante una hora utilizando un horno marca Thermolyne modelo 1400 Furnace.

La irradiación de las PDs de ZnO con iones de Si se llevó a cabo en el acelerador electrostático tandem Pelletron de 3 MV del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, IFUNAM, construido por la National Electrostatic Corp. modelo 9SDH-2. Este acelerador tiene una línea que cuenta con un sistema barredor de haz donde es posible irradiar, de forma uniforme, blancos localizados en una cámara al vacío. El portamuestras de la cámara cuenta con un sistema de refrigeración que inhibe un aumento considerable de la temperatura de las muestras. En la tabla 1 se muestran las fluencias para las muestras irradiadas a temperatura ambiente con iones de Si a energías de 6, 8 y 10 MeV. La dispersión en energía de los iones que llegan al blanco está por debajo de los 15 keV y el flujo de corriente del haz se mantuvo entre 200 y 350 nA/cm<sup>2</sup>. Por medio de la temperatura alcanzada por el portamuestras y el refrigerante se estima que el calentamiento promedio en toda la muestra fue menor a 60°C.

**Tabla 1.** Fluencias empleadas para cada energía.

| Energía (MeV) | Fluencias ( $\times 10^{16}$ ión/cm <sup>2</sup> ) |
|---------------|----------------------------------------------------|
| 10            | 1.1 y 1.3                                          |
| 8             | 0.3 y 1.0                                          |
| 6             | 2.0                                                |

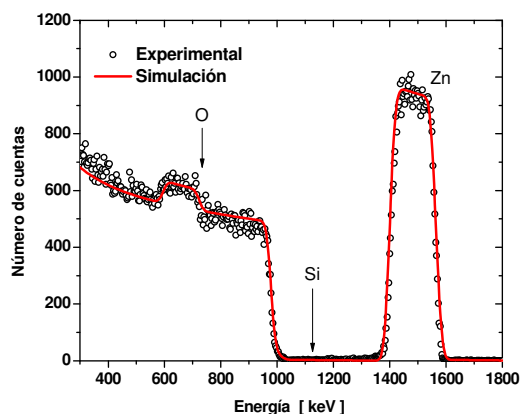
El espesor de las películas y su estequiometría fue determinado por medio de RBS con iones de <sup>4</sup>He<sup>+2</sup> de 2 MeV utilizando el mismo acelerador. Parte de los iones retrodispersados fueron registrados a 165° respecto a la dirección de incidencia del haz con un detector de partículas con una resolución de 30 keV. El análisis de los espectros de retrodispersión se realizó utilizando el programa de cómputo RUMP [26,27].

La estructura cristalina fue analizada por DRX, usando un difractómetro marca Bruker, modelo D8-Advance, con radiación Cu K $\alpha$ , perteneciente al IFUNAM. Utilizando los patrones de DRX obtenidos se calculó el tamaño de grano usando la fórmula de Scherrer [28].

Las propiedades de absorción óptica fueron obtenidas con un espectrofotómetro (UV-VIS-NIR) de doble haz marca Varian modelo Cary 5000. La absorción óptica fue barrida para longitudes de onda entre 190-800 nm. En este caso fueron estudiadas únicamente las películas depositadas sobre sustratos de sílice, pues el sustrato permite observar la transmisión del haz de luz.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las películas de ZnO fueron analizadas por RBS antes y después de las irradiaciones. En la figura 1 se muestra un espectro típico para las muestras sobre sustrato de Si, obtenido mediante la utilización del programa RUMP. Durante la modelación se adicionó una sola capa de ZnO, lo cual nos demuestra la formación de una PD de ZnO estequiométrica, sin difusión de esta hacia el sustrato u otro elemento externo; este resultado está en correspondencia con las bajas temperaturas obtenidas durante el proceso de crecimiento. Los símbolos elementales indican la localización en el espectro de las señales originadas por la retrodispersión en la superficie de la muestra.



**Figura 1.** Espectro de RBS para una película de ZnO sobre sustrato de Si y su simulación en RUMP.

Luego de analizar los espectros se determinó el espesor y la estequiometría en cada caso. Los espesores medidos para cada una de las muestras fueron entre 100 y 400 nm debido a diferentes tasas de depósitos utilizados durante el crecimiento de las

PD; el valor de la densidad utilizado para determinar el espesor de la PD, es el reportado para ZnO en bulto, de 5.6 g/cm<sup>3</sup>. La estequiometría fue 1:1 para todas las películas y se mantuvo durante todos los tratamientos. Solamente para las muestras irradiadas a 10 MeV se observó una disminución en el espesor de las películas.

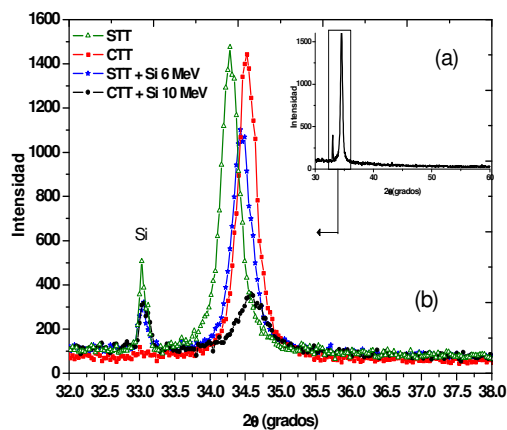
En la figura 2(a) se muestra un patrón de DRX para una PD sin ningún tratamiento en todo el rango  $2\theta$  de 10° a 90°. Semejantes patrones fueron obtenidos para las restantes muestras que recibieron algún tratamiento, observándose picos significativos solamente en la región de  $2\theta$  de 32° a 38°. En la figura 2(b) se muestra esta zona expandida para un conjunto de películas sin tratamiento, calentadas, sin tratamiento e irradiadas con Si a 6 MeV y calentadas e irradiadas a 10 MeV. El pico localizado en  $2\theta = 33.1^\circ$  corresponde a la difracción aportada por el sustrato de Si. Los demás picos observados están asociados con la orientación preferencial de crecimiento perteneciente al plano (002) y coincidente con una estructura hexagonal tipo wurzita que es la fase más estable del ZnO. Para el caso de la muestras sin ningún tratamiento, analizada tal como se creció, se encuentra que el pico del plano (002) se localiza en  $2\theta = 34.32^\circ$ . Este pico corresponde al valor reportado en JCPDS tarjeta No 01-1136 asociado con ZnO en forma mineral natural. Cuando las películas son calentadas después de su crecimiento se observa que este pico se desplaza hasta  $2\theta = 34.49^\circ$ , reportado en JCPDS tarjeta No 03-0888, y mantiene la misma intensidad. Las películas irradiadas sin recibir un tratamiento térmico previo muestran el pico en  $2\theta = 34.42^\circ$ , reportado en JCPDS tarjeta No 36-1451, acompañado por un decrecimiento en su intensidad. En el caso de las películas con tratamientos térmicos y posteriormente irradiadas se observó que el pico aparece en el mismo lugar que el de las muestras que solamente fueron calentadas, pero difieren de estas en una disminución en su intensidad.

Resultados semejantes fueron obtenidos para los demás conjuntos de muestras, donde se aprecia una variación en la ubicación del pico del plano (002) dependieron del tratamiento recibido, esto se asocia con valores diferentes del parámetro de red, lo cual está relacionado con una relajación-contracción provocada en la red del material.

Se pueden observar también variaciones importantes en las intensidades después de la irradiación esto se debe a una disminución de la orientación preferencial del plano (002) o lo que es lo mismo

desorientación de los planos producto de la irradiación. El decrecimiento en la intensidad del pico de difracción del ZnO fue proporcional a la energía de irradiación. Esto es, a mayor energía menor intensidad.

A partir de los patrones de DRX también se determinó el tamaño de grano promedio, utilizando la fórmula de Scherrer [28], considerando el pico de mayor intensidad para cada caso. Para las películas tal como quedaron depositadas se encuentra un tamaño de grano de 5 nm, mientras para las que fueron calentadas e irradiadas se determina un tamaño de 13 nm. Valores intermedios se observan para las muestras que reciben un solo tratamiento, ya sea que fueron calentadas o irradiadas. Se supone que estos cambios en el tamaño de grano estén asociados con las modificaciones en los parámetros de red observados por DRX.

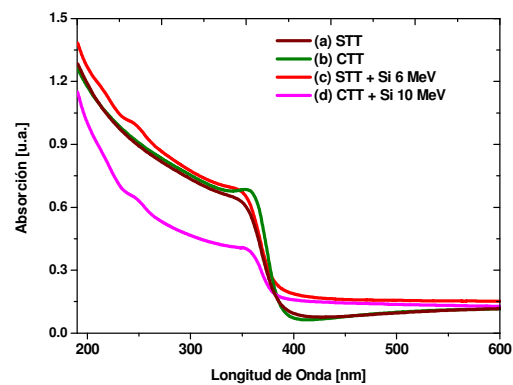


**Figura 2.** (a) Patrón de DRX para la muestra sin ningún tratamiento. (b) Ampliación de la región del pico correspondiente al plano (002) del ZnO para cuatro muestras diferentes: sin tratamiento térmico (STT), con tratamiento térmico (CTT), STT irradiada con Si de 6 MeV y CTT irradiada con Si de 10 MeV. El pico en  $2\theta=33.1^\circ$  corresponde al sustrato de silicio.

En la figura 3 se muestran espectros de absorción óptica para algunas muestras seleccionadas. Como se aprecia en la línea (a), los espectros de absorción óptica para las películas tal y como quedaron depositadas presentan un comportamiento suave, con un decremento en la absorción desde 190 a 340 nm. A partir de esta longitud de onda decrece rápidamente hasta alrededor de los 400 nm, para posteriormente presentar pocas variaciones hasta los 600 nm.

Las muestras que fueron calentadas presentan un patrón semejante pero ahora con la presencia de un

pequeño pico en los 355 nm, como se aprecia en la línea (b). Sin embargo para aquellas muestras que fueron irradiadas a las diferentes energías pero sin haberlas calentado antes no se observa la formación de este pico, línea (c). En el caso de las películas que fueron calentadas e irradiadas se mantiene la presencia del pico a 355 nm, línea (d), aunque para el caso de la irradiación a 10 MeV este pico resulta menos intenso. De esta manera podemos afirmar que este pico se debe solamente a efectos térmicos controlados y se sugiere como un indicativo de la formación de cúmulos nanométricos de Zn dentro de las PD de ZnO [16]. De este modo el calentamiento favorece la coalescencia de los átomos de Zn que no estén en forma de óxido en las películas. La formación de estos picos está justificada por la teoría de Mie donde estos incrementos se deben a la absorción por las resonancias de los plasmones de superficie en partículas metálicas [29].



**Figura 3.** Espectros de absorción para las películas con diferentes tratamientos: sin tratamiento térmico (STT), con tratamiento térmico (CTT), STT irradiada con Si de 6 MeV y CTT irradiada con Si de 10 MeV.

Un resultado significativo es que las películas irradiadas a 10 MeV presentan una disminución considerable en la absorción óptica, en tanto que para las irradiadas a 6 y 8 MeV se mantienen prácticamente con la misma absorción que la película inicial. Esto se asocia con la disminución en el espesor de la película durante el proceso de irradiación.

Para todas las películas sobre sustrato de sílice e irradiadas en los espectros de absorción se observa la aparición de una pequeña joroba alrededor de los 250 nm que corresponde a los defectos puntuales por desplazamiento de átomos de oxígeno (centros  $B_2$ ) producidos en el sustrato de sílice [30].

#### 4. CONCLUSIONES

La estequiometría 1:1 de las PDs de ZnO, crecidas por medio de erosión iónica, se mantienen invariables bajo los procesos de irradiación con iones de Si a energías desde 6 a 10 MeV. Mientras que solamente para el caso de la energía de 10 MeV hay una pérdida en el espesor de las películas, que está relacionado con la reducción de un 50% en la absorción óptica en estas películas. Los calentamientos a 500°C generan la aparición de un pequeño pico de absorción para longitudes de onda de 355 nm asociado a la formación de cúmulos nanométricos de Zn dentro de la PD de ZnO. Tanto las irradiaciones como los tratamientos térmicos modifican el tamaño de grano de las películas y sus parámetros de red, pero mantienen siempre la estructura de wurzita. Sin embargo, se establece una dependencia con la energía del haz de iones y la desorientación preferencial del plano (002) de los cristales.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración de F.J. Jaimes y K. López por la operación del acelerador Pelletron del IFUNAM para la irradiación de las muestras. A M. Aguilar por su colaboración en la obtención de los difractogramas de rayos X. Este proyecto se llevó a cabo con fondos del proyecto PAPIIT IN112707.

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jagadish C, Pearton S. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Processing, Properties and Applications*. Elsevier, 2006, p. 1-3.
- [2] Fukuoka O, Matsunami N, Tazawa M, Shimura T, Sataka M, Sugai H, Okayasu S. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2006; **250**: 295.
- [3] Mass J, Bhattacharya P, Katiyar RS. *Revista Colombiana de Física* 2004; **36**: 44.
- [4] Yen T, Strome D, Kim SJ, Cartwright AN, Anderson WA. *Journal of Electronic Materials* 2008; **37**: 764.
- [5] Washington PL, Ong HC, Dai JY, Chang RPH. *Applied Physics Letters* 1998; **72**: 3261.
- [6] Gupta TK. *Journal American Ceramic Society* 1990; **73**: 1817.
- [7] Kadota M, Kasanami T, Minakata M. *Japanese Journal Applied Physics* 1993; **32**: 2341.
- [8] Martins R, Fortunato E, Nunes P, Ferreira I, Marques A, Bender M, Katsarakis N, Cimilla V, Kiriakidis G. *Journal Applied Physics* 2004; **96**: 1398.
- [9] Fortunato EMC, Barquinha PMC, Pimentel ACMBG. *Advanced Materials* 2005; **17**: 590.
- [10] Pimentel A, Fortunato E, Goncalves A. *Thin Solid Films* 2005; **487**: 212.
- [11] Fortunato E, Raniero L, Silva L. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2008; **92**: 1605.
- [12] Chaabouni F, Abaab M, Rezig B. *Materials Science and Engineering B* 2004; **109**: 236.
- [13] Siva VV, Singh F, Kumar A, Avasthi DK. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2006; **244**: 91.
- [14] Norton DP, Budai JD, Boatner LA, Lee JS, Khim ZG, Park YD, Overberg ME, Pearton SJ, Wilson RG. *Applied Physics Letters* 2003; **83**: 5488.
- [15] Zhang XD, Liu CL, Wang Z, Lu YY, Yin LJ. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2007; **254**: 83.
- [16] Muntele I, Thevenard P, Muntele C, Chhay B, Zimmerman RL, Sarkisov S, Ila D. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2006; **242**: 512.
- [17] Ronning C, Gao PX, Ding Y, Wang ZL, Schwen D. *Applied Physics Letters* 2004; **84**: 783.
- [18] Krishna R, Baranwal V, Katharria YS, Kabiraj D, Tripathi A, Singh F., Khan SA, Pandey AC, Kanjilal D. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2006; **244**: 78.
- [19] Ashrafi ABMA, Binh NT, Zhang BP, Segawa Y. *Journal Applied Physics* 2004; **95**: 7738.
- [20] Xing-Gang H, Feng-Huan H, Bin F, Xue-Nan G, Xian-Ying W, An-Dong L. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 2006; **243**: 99.
- [21] Starbova K, Yordanova V, Nihtianova D, Hintz W, Tomas J, Starbov N. *Applied Surface Science* 2008; **254**: 4044.
- [22] Nunes P, Fortunato E, Lopes A, et al. *International Journal of Inorganic Materials* 2001; **3**: 1129.
- [23] Hong R, Qi H, Huang J, He H, Fan Z, Shao J. *Thin Solid Films* 2005; **473**: 58.
- [24] Nastai M, Mayer JW, Hirvone JK. *Ion-solid*

*interactions: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 1996.

- [25] Bunshah RF. *Handbook of deposition technologies for films and coatings*. Noyes Publications, Los Angeles, California, USA, 1994.
- [26] Página web del sitio oficial del software RUMP: <http://www.genplot.com/>.
- [27] Doolittle LR. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 1986; **15**: 227.
- [28] Cullity BD. *X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1956.
- [29] Kreibig U, Vollmer M. *Optical properties of metal clusters*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [30] Griscom DL. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1985; **73**: 51.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MAGNETIC NANOFLUID

Javier A. Lopez<sup>1\*</sup>, Ferney González<sup>2</sup>, Flavio A. Bonilla<sup>3</sup>, Gustavo Zambrano<sup>1</sup>, Maria E. Gómez<sup>1</sup>

1: Thin Films Group, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

2: Chemistry Analytical Laboratory, Universidad del Valle, Cali, Colombia..

3: Asylum Research. Nanomechanics and tribology, Santa Barbara, United States.

\* E-mail: javierlo21@gmail.com

Recibido: Nov-2008; Revisado: 28-Nov-2009; Aceptado: 22-Nov-2009

Publicado On-Line el 14-Jun-2010

Disponible en: [www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

### Abstract

Ferrofluids are colloidal systems composed of single domain of magnetic nanoparticles dispersed in a liquid carrier. In the present work, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic ferrite nanoparticles were synthesized by chemical coprecipitation method, and were coated with oleic acid as surfactant agent. Magnetic properties of nanoparticles in ferrofluids were investigated with the aid of a vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. Superparamagnetic behavior, characteristic of magnetic nanoparticles, was determined from the hysteresis loop of M vs. H measurements. The sample as powder was characterized by means of X-ray diffraction. XRD pattern result shows the presence of the most intense peak corresponds to the (311) crystallographic orientation of the spinel phase of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. The mean size of the nanoparticles was determined from the X-ray diffraction pattern by using the Scherrer approximation. The particle size was calculated to be 9.64 nm. Atomic Force Microscopy was used to visualize the morphology of nanoparticles and to measure their diameter. The AFM method showed an average nanoparticles diameter of D<sub>N</sub> = 15.3 nm. FTIR absorption spectroscopy was used to confirm the formation of Fe–O bonds, allowing to identify the inverse ferrites spinel structure, as well as, the presence of other chemical substances adsorbed on the surface of particles.

**Keywords:** *Ferrofluids, nanoparticles, coprecipitation chemical synthesis, spinel structure*

### Resumen

Los ferrofluidos son sistemas coloidales compuestos de nanopartículas magnéticas con mono-dominios magnéticos, dispersas en un líquido portador. En el presente trabajo, nanopartículas magnéticas de ferrita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) se sintetizaron por el método de co-precipitación química, y se recubrieron con ácido oleico como agente surfactante. Las propiedades magnéticas de las nanopartículas en el ferrofluido fueron investigadas por medio de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) a temperatura ambiente, mostrando un comportamiento superparamagnético, característico de estas nanopartículas magnéticas. Esto se determinó a partir de la curva de histéresis de M vs H. La muestra en polvo se caracterizó por medio de Difracción de Rayos X. El patrón DRX resultante muestra la presencia del pico más intenso correspondiente a la orientación cristalográfica (311) de la fase espinel para las nanopartículas magnéticas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. El tamaño medio de las nanopartículas se determinó a partir del patrón de difracción de rayos X utilizando la aproximación de Scherrer, siendo este tamaño medio de 9,64 nm. La microscopía de fuerza atómica, se utilizó para visualizar la morfología de las nanopartículas y para determinar su diámetro. Las medidas de AFM muestran un diámetro promedio para las nanopartículas de DN = 15,3 nm La espectroscopia de absorción FTIR se utilizó para confirmar la formación de los enlaces Fe-O, permitiendo identificar la estructura tipo espinela de la ferrita, así como la presencia de otras sustancias químicas adsorbidas en la superficie de las partículas.

**Palabras Claves:** *Ferrofluidos, nanopartículas, síntesis por coprecipitación química, estructura espinel.*

### 1. INTRODUCTION

Ferrofluids (FF) or magnetic nanofluids are stable

magnetic colloids systems composed of nanoparticles of single-magnetic domain with a mean diameter of around 10 nm, dispersed in an

organic or inorganic carrier fluids (aqueous or non-aqueous). Recently, FF or magnetic nanofluids have been the subject of much interest because of their unusual optical, electronic, and magnetic properties [1-3], which can be changed by applying an external magnetic field. The special feature of FF is the combination of normal liquid behavior with superparamagnetic properties. They are said to be superparamagnetic, meaning that they are attracted by a magnetic field but retain no residual magnetism after the field is removed. Due to their small size and superparamagnetic behavior, magnetic ferrofluids can be viewed as a new class of magnetic materials with potential technological applications in biomedicine and nanotechnology. Nowadays, they are promising materials for cancer diagnosis and therapy [4-8].

There are various methods to prepare the magnetite nanoparticles of nanometer size range, due to their immense technological applications. In the present work, surfacted and ionic aqueous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanofluids have been synthesized and characterized. Magnetic properties of nanoparticles in ferrofluids and their mean crystallite size in powder, were investigated through a vibrating sample magnetometer (VSM) and X-ray diffraction (XRD) by using the Scherrer approximation, respectively. Scanning probe microscopy (SPM) was used in two ways: atomic force microscopy (AFM) to determine the morphology of conglomerates of nanoparticles and to measure their diameter; and magnetic force microscope (MFM) to visualize the magnetic domains of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. The IR spectra were used to confirm the formation of bonds, related to metal in the octahedric and tetrahedric sites, allowing to identify the ferrites spinel structure.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

Chemical coprecipitation is probably the most common method to prepare magnetic nanoparticles. In this method, it is usually necessary to start from a mixture of ferrous and ferric salts suspended in an aqueous alkaline medium. Then, the solution is subjected to different procedures such as decantation, magnetic separation, centrifugation, and dilution. In order to avoid the agglomeration of magnetic nanoparticles in ferrofluids, they are usually covered with a shell of an appropriate material (sterical stabilization). According to the coating, the FF are classified into two groups: surfacted ferrofluid (SSF), if the coating is a surfactant molecule, and ionic ferrofluid (IFF), if it

is water or other type of electric shell. The preparation of surfacted and ionic aqueous ferrofluids based on spinel ferrite nanoparticles has been reported by Massart et al. [9,10]. Synthesis of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles has been of great interest, especially in the form of nanofluids.

### 2.1. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles

The synthesis of nanofluids has two main steps: the preparation of nano-sized magnetic particles and the subsequent dispersion-stabilization of the nanoparticles in various non-polar and polar carrier liquids (i. e. water and kerosene). The magnetic nanofluids based on magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and mineral oils or organic solvents are prepared by coprecipitation technique from aqueous salt solutions Fe (II) and Fe (III) in alkaline medium and suspended in the carrier liquid [11-13]. The magnetite obtained is stabilized by a surfactant. Oleic acid is usually used as surfactant, which forms the waterproofing shell around the magnetite nanoparticles. The treatment of the magnetite by oleic acid is a very important stage of the magnetic nanofluids preparation, because the size and physical properties of nanoparticles depend of preparation parameters, such as, reaction temperature, pH of the suspension, initial molar concentration, and others.

### 2.2. Materials

To prepare the ferrofluid, *FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O* (97 %) and *FeCl<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O* (99 %) and sodium hydroxide (NaOH) from Merck™ were used. HPLC grade Oleic acid (*C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>*) was used as surfactant. All the materials were reagent grade and used without further purification. Distilled, deionized water was used as a solvent.

### 2.3. Procedure

Nanofluid sample was prepared by the coprecipitation technique. The synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles (MNP) is based in the mixture of *FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O* and *FeCl<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O* salts in the molar ratio 1:2. The reaction in this process is as follows:



After mixing 1.0 mL of 2M *FeCl<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O* and 4.0 mL of 1M *FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O* in the same solution, 25 mL of a 1.0 M NaOH solution was added dropwise, under vigorous stirring. Then, the precipitation process

occurred immediately, promoting a color change in the solution to dark-black, characteristic of the magnetite. In order to neutralize the anionic charges on the nanoparticles surface, 0.5 mL of 2M hydrochloric acid (HCl) was used.

The pH of the solution was constantly monitored when the NaOH solution was added to produce the precipitation of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ferrofluid nanoparticles. The reactants were magnetically stirred during the precipitation, and the pH level was reduced from approximately 12 to 7 – 8 by a washing with deionized water. Then, the sample was dispersed in kerosene (1 mL) and deionized water, and stirred for 2 h at 30°C. Finally, an amount of 5 mL of oleic acid was added to the solution as a surfactant and coating material [14]. The precipitated liquid was brought to a reaction temperature of 80°C, in order to evaporate the liquid, and then, it was stirred for 1 h and cooled to room temperature. To obtain sodium and chlorine free particles, the precipitate was washed twice with deionized and distilled water, as a solvent, in order to prevent the presence of impurities in the final product and, later on, with ethanol, to remove the excess surfactant from the solution. To isolate the supernatant liquid (ethanol plus water), the beaker contents were then centrifuged for 15 min at 4000 rpm. The supernatant liquid was then decanted, and centrifuged until only thick black precipitate remained. A part of volume of this precipitate was dried at 100 °C for 10 h and grinded into a fine powder to perform the XRD and FTIR analysis. The other part of colloid was used to carry out the magnetic and AFM measurements [15, 16].

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

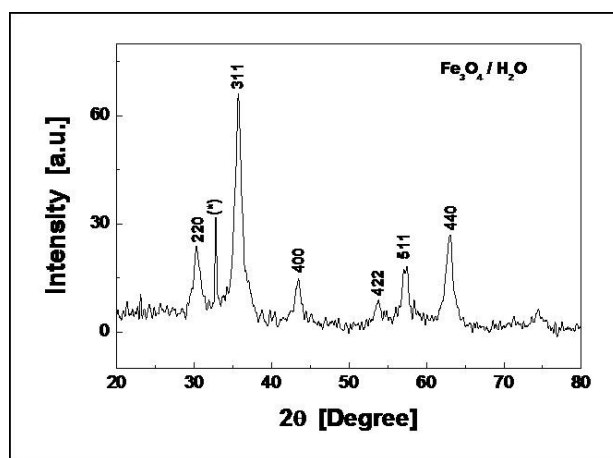
#### 3.1. Structural and particle characterization

The precipitated fine particles were characterized by XRD for structural determination and estimation of crystallite size. The X-ray powder diffraction pattern of the sample was recorded on a *Bruker D8 Advance* diffractometer using  $\text{CuK}\alpha$  (1.5406 Å) radiation at room temperature in the range of 10 to 80° in the  $2\theta$  scale, with a scanning speed of 0.02°/s and a step time of 3 s. Generally, XRD can be used to characterize the crystallinity of nanoparticles, as well as the average nanoparticle diameter. All the peaks of XRD patterns were analyzed and indexed using ICDD data base, comparing with magnetite standards [17,18]. The lattice constant  $a$  was found

to be 8.310 Å, which was compared with the lattice parameter for the magnetite of 8.39 Å. Finally, the analysis of the diffraction pattern showed the formation in the sample of a cubic spinel structure, due to the strongest reflection that proceeds from the (311) plane (Fig. 1), characteristic of such a phase [19]. The peaks indexed as planes (220), (311), (400), (422), (511) and (440) corresponded to a cubic unit cell, characteristic of a cubic spinel structure [20,21]. Therefore, it was confirmed that the crystalline structure of obtained magnetite nanoparticles, agreed with the structure of an inverse spinel type oxide. Crystallite size measurements were determined from the full-width at half maximum (FWHM) of the strongest reflection of the (311) peak, using the Scherrer approximation, which assumes the small crystallite size to be the cause of line broadening (Equation 1):

$$D_N = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Here,  $D_N$  is the crystallite mean size,  $k$  is a shape function for which a value of 0.9 is used,  $\lambda$  is the wavelength of the radiation,  $\beta$  the fullwidth at half-maximum (FWHM) in radians in the  $2\theta$  scale, and  $\theta$  the Bragg angle. The crystal size calculated were  $(9.64 \pm 0.13)$  nm. Due to the broad diffraction pattern lines, it can be said that particles have size about of nanometers; therefore, the nanofluids can be conveniently prepared by making use of particles in this size range.



**Figure 1.** X-ray diffraction pattern of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  water based magnetic nanofluid. The peaks characteristic of the spinel structure are marked, and the symbol (\*) indicates the

line from an impurity crystalline phase associated to sodium

### 3.2. Magnetic measurements

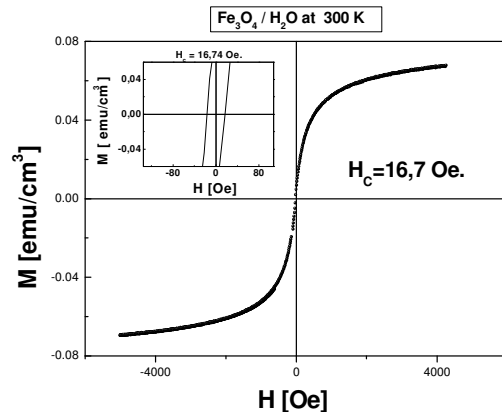
Magnetic characterization of the nanoparticles was done using vibrating sample magnetometer (VSM) in the physical property measurements system (PPMS) of *Quantum Design*, at room temperature, with a magnetic field in the range of -5000 to 5000 Oe, where parameters as saturation magnetization ( $M_s$ ), and coercive field ( $H_c$ ) were evaluated. The behavior of nanofluids is mainly determined by their magnetic properties.

Ferrofluids usually show a superparamagnetic behavior, since each of the particles can be treated as a thermally agitated permanent magnet in the carrier liquid. In the presence of a magnetic field  $H$ , the magnetic moment ( $\mu$ ) of the particles will try to align with the magnetic field direction, leading to a macroscopic magnetization of the liquid. The magnetization  $M$  of the liquid behaves like the magnetization of a paramagnetic system, furthermore, this type of materials often show hysteresis loops ( $M$ - $H$  curves), explained by an irreversibility in the magnetization process related to the pinning of magnetic domain walls at impurities or grain boundaries within the material. Another possible cause of such a behavior is the magnetic anisotropy of the crystalline lattice. The shape of these loops is determined, in part, by particle size. Even at smaller sizes (around tenths of nanometer or less), superparamagnetic behavior can be seen [22], where the magnetic moment of the particle as a whole is free to fluctuate in response to thermal energy, while the individual atomic moments maintain their ordered state relative to each other.

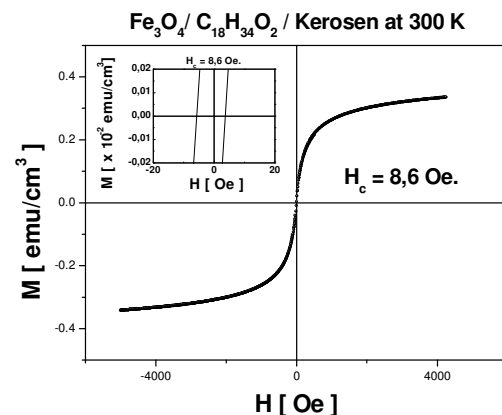
This leads to the low anhysteretic behavior show in the  $M$ - $H$  curve for the magnetite sample based in water or kerosene like carrier liquid, respectively (Fig. 2 and 3). The obtained saturation magnetization ( $M_s$ ) and the coercive field ( $H_c$ ) at room temperature were  $0.067 \text{ emu/cm}^3$  and 16.7 Oe (Fig. 2) for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sample water based magnetic nanofluid, and  $0.335 \text{ emu/cm}^3$  and 8.6 Oe (fig. 3), for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sample kerosene based, respectively.

When magnetic nanoparticles are suspended in kerosene, and coated with oleic acid as surfactant agent, the difference in the magnetic properties of particles can be attributed to a weak structuration favored by the combined action of interfacial (Van der Waals or acid-base), magnetic attractions

between the particles immersed in the carrier liquid and the steric repulsion produced between particles, which avoids the formation of conglomerates. Therefore, they can be considered like single-domain nanoparticles showing a superparamagnetic behavior [23, 24]. Finally, the recorded hysteresis loops shows that the particles are superparamagnetic at room temperature, which is characteristic of a soft ferromagnetic material such as magnetite.



**Figure 2.**  $M$  vs.  $H$  hysteresis loop of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  water based magnetic nanofluid



**Figure 3.**  $M$  vs  $H$  hysteresis loop of  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{C}_{18}\text{H}_{34} \text{O}_2 /$  kerosene based magnetic nanofluid

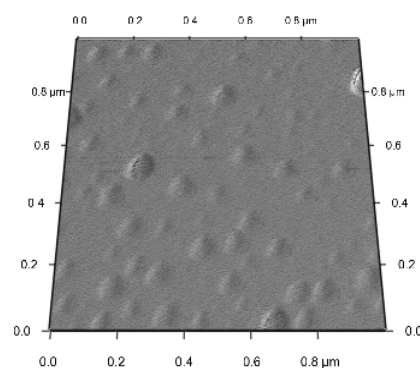
### 3.3. AFM measurements

AFM investigation provides qualitative and quantitative information on the diameter and height of the scanned particles. The equipment used to visualize the morphology of nanoparticles was an *Asylum Research MFP-3D* Atomic Force Microscope in both AC non-contact mode in air and

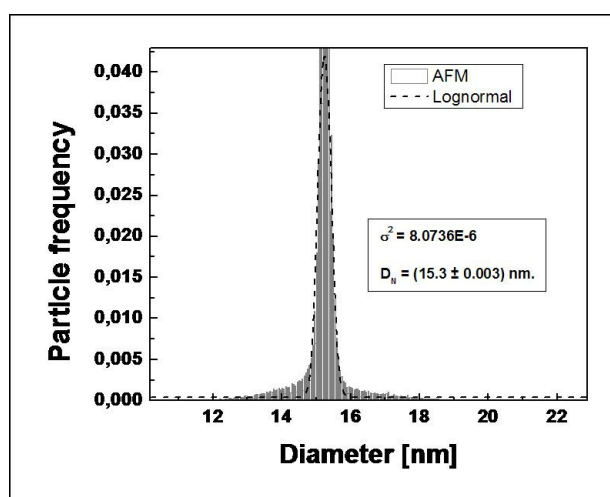
magnetic mode (MFM) operating at room temperature. An *Asylum Research* ASYMFM cantilever and tip were used. This cantilever was made up of silicon, coated with a 50nm CoCr layer. The cantilever had the following characteristics: coercivity in the range of 300-450 Oe, spring constant 1-2 N/m, resonant frequency of 55 to 90 KHz and a tip radius less than 20 nm.

AFM measurements have been carried out on dried samples deposited on mica and hard disk substrate (useful immobilizing individual particles). They have been repeated on different sites of the deposited sample, prepared in the same conditions of room temperature and ambient atmosphere. The analysis of magnetic particles consisted in the observation of the surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. The mean diameter from the height, measured by AFM is larger than the mean size of the nanoparticles measured by XRD. This can be explained because the analysis is statistical and some 'particles' are, in fact, conglomerates, which may result in apparent particles with relatively larger height. The existence of such agglomerates implies that an improvement in the preparation of the samples is required, because the attractive electric and magnetic forces are not totally balanced by the steric repulsion conferred by the oleic acid coating molecules.

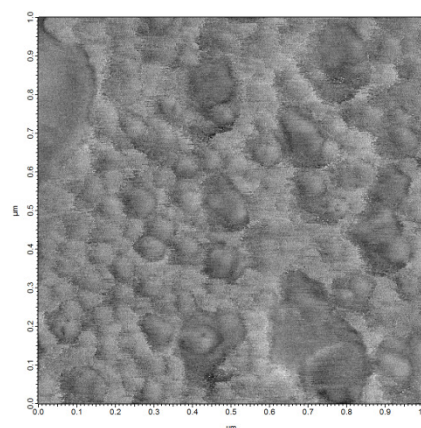
The agglomeration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles is evident in the topography image, figure 4a, obtained by means of AFM. Figure 4b, represents the best curve of the particle size histogram using the lognormal distribution function. It shows that the most probable particle diameter of conglomerates was of  $D_N = (15.3 \pm 0.2)$  nm, with a coefficient of variation of 1.3% [25-27]. Figure 4c shows a 2D MFM image, where we can see the magnetic domains of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles conglomerates with a random direction. The samples were magnetized by an external field oriented vertically to the mica substrate plane prior to the measurement. In this case, the interpretation of magnetic domains shows that a dark zone represents a repulsive force of domains, while a bright zone is an attractive force.



a)



b)



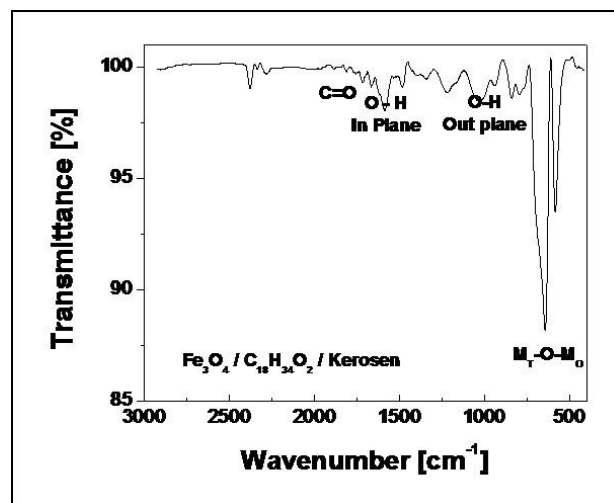
c)

**Figure 4.** a) 2D AFM topography image of conglomerates of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, b) Histogram constructed using the AFM data and the best fit of the lognormal function. c) 2D MFM image of magnetic domains of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles conglomerates

### 3.4. FTIR Spectral measurements.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) spectra was performed to the dried sample of magnetite using a FTIR – Shimadzu 8400 spectrophotometer in wave range of  $3500 - 400 \text{ cm}^{-1}$  with a resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ . The dried sample was placed on a silicon substrate transparent to infrared, and spectra were measured according to the transmittance method.

FTIR spectrum in figure 5 shows that the H-O-H bending vibration at about  $1000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ , typical of the  $\text{H}_2\text{O}$  molecule, is less intense. Additionally, the second absorption band, between  $900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ , corresponds to bending vibration associated to the O – H bond. The O–H in plane and out of plane bonds appears at  $1583.45 - 1481.23$  and  $935.41 - 838.98 \text{ cm}^{-1}$ , respectively [28]. For strong hydrogen bridges its maximum lies at about  $900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ . These first two bands correspond to the hydroxyl groups attached by the hydrogen bonds in the iron oxide surface, as well as the water molecules chemically adsorbed to the magnetic particle surfaces. In the spectrum showed (fig. 5), the sample exhibits two intense peaks, in  $582$  and  $640 \text{ cm}^{-1}$  bands, that are due to the stretching vibration mode associated to the metal-oxygen absorption band (Fe – O bonds in the crystalline lattice of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [29]. They are characteristically pronounced for all spinel structures and for ferrites in particular. This occurs because, in these regions, the contributions from the stretching vibration bands related to metal in the octahedral and tetrahedral sites of the oxide structure are found. Moreover, the FTIR spectrum shows an absorption band at  $1706 \text{ cm}^{-1}$ , which presents the stretching vibration of the carboxyl group ( $\text{C} = \text{O}$ ), associated to the oleic acid molecule, adsorbed on to the surface of the crystallites. Summarizing, magnetite nanoparticles have crystalline structure of inverse spinel type, and FTIR absorption spectroscopy allowed identifying characteristic features of the spinel structure, as well as a presence of certain types of chemical substances adsorbed on the surface of nanoparticles [30-31].



**Figure 5.** FTIR absorption spectra for  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 / \text{kerosene}$  based magnetic nanofluid

### 4. CONCLUSIONS

In the present study, the average crystallite size ( $D_N$ ) of the synthesized ferrofluid, was estimated through XRD analysis by calculation of the FWHM value. This size was found to be  $9.64 \text{ nm}$ , making the produced ferrofluid, at a first glance, suitable for technological applications. Additionally, AFM measurements allowed obtaining information about the sample surface morphology, indicating a difference in  $D_N$  associated to conglomeration of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crystallites. XRD analysis also showed that magnetite nanoparticles produced had, in fact, a crystalline structure of inverse spinel. FTIR absorption spectroscopy confirmed this feature as well. Summarizing, the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanofluids prepared in this work, through the coprecipitation method, showed superparamagnetic behavior at room temperature, documented by the hysteresis loop recorded. Therefore, magnetite nanoparticles in the ferrofluid can be regarded as a soft material due to their low coercive field.

### 5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by COLCIENCIAS (Colombia), the Excellence Center for Novel Materials – CENM and UNIVALLE, under Projects contracts 1106-05-17612, 239-05, 043-2005 and 7703.

### 6. REFERENCES

- [1] Bahadur D, Giri J, Bibhuti B N, Sriharsha T, Pradhan P, Prasad N K, Barick K C and

- Ambashta R D. *Pramana - J. Phys.* 2005, **65** (4): 663 – 679.
- [2] Perez-Castillejos R, Plaza J. A, Esteve J, Losantos P, Acero M. C, Cane C, Serra-Mestres F. *Sensors and Actuators* 2000, **84**: 176 – 180.
- [3] Piso M.I. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1999, **201** (1): 380 - 384.
- [4] Scherer C, and Figueiredo Neto A. M. *Brazilian Journal of Physics.* 2005, **35** (3A): 718 – 727.
- [5] Gupta A. K, Gupta M. *Biomaterials.* 2005, **26**: 3995 – 4021.
- [6] Salata OV. *Journal of Nanobiotechnology.* 2004 [On-Line], **2** (3): 1 – 6. [Cited 21-June-2008] This article is available from: <http://www.jnanobiotechnology.com/content/2/1/3>.
- [7] Jordan A, Scholz R, Maier-Hau K, Johannsen M, Wust P, Nadobny J, Schirra H, Schmidt H, Deger S, Loening S, Lanksch W, Felix Roland. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2001, **225**: 118 – 126.
- [8] Jordan A, Scholz R, Wust P, Fähling H, Felix Roland. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 1999, **201**: 413 – 419.
- [9] R. Massart. *IEEE Trans. Magn.* 1981. **17**: 1247 - 1248.
- [10] Tourinho F, Franck R. and Massart R. *J. Mater. Sci.* 1990, **25** (7): 3249 - 3254.
- [11] Kholmetskii A.L, Vorobyov S.A,T, Lesnikovich A.I, Mushinski V.V, Sobal N.S. *Materials Letters.* (2005), **59**: 1993 – 1996.
- [12] Râcuciu M, Creangă D. E, Călugăru Gh. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* 2005, **7**(6) 2859 - 2864.
- [13] Hong R.Y, Zhang S.Z, Han Y.P, Li H.Z, Ding J, Zheng Y. *Powder Technology.* 2006, **170**: 1 –11.
- [14] L.A. García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo, R. Saldívar-Guerrero. *Superficies y Vacío.* 2003 **16**(1): 28-31.
- [15] Martínez-Mera I, Espinosa-Pesqueira M.E, Pérez-Hernández R, Arenas-Alatorre J. *Materials Letters.* 2007, **61**: 4447 – 4451.
- [16] Wang X, Zhang C, Wang X, Gu H. *Applied Surface Science.* 2007 **253**: 7516 –7521.
- [17] Bragg W.L. *Nature.* 1915, **95**: 561.
- [18] Ayala-Valenzuela O, Matutes-Aquino J, Betancourt-Galindo R, Garcia-Cerda L.A, Rodríguez F. O, Fannin P.C, Giannitsis A.T. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2005, **294**: e37–e41.
- [19] Kim Y. Il, Kim D, Lee C.S. *Physica B.* 2003, **337**: 42 – 51.
- [20] Vaidyanathan G., Sendhilnathan S, Arulmurugan R. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2007 **313**: 293 – 299.
- [21] Betancourt-Galindo R, Rodríguez - Fernández O. S. *Superficies y Vacío* **17** (1): 38 - 41.
- [22] Pankhurst Q A, Connolly J, Jones S K, Dobson J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003, **36**: R167 – R181.
- [23] Peia W, Kumadaa H, Natusmea T, Saitoa H, Ishio S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2007, **310**: 2375–2377.
- [24] López-López M.T, Durán J.D.G, Delgado A.V, González-Caballero F. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2005, **291**: 144 – 151.
- [25] Apetroaie N, Roca A, Creanga D. E. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* 2005, **7**(6): 2865 – 2868.
- [26] Lacava L. M, B. Lacava M, Azevedo R. B, Lacava Z. G. M, Buske N, Tronconi A. L, Morais P. C. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2001, **225**: 79 - 83.
- [27] Butter K, Philipse A.P, Vroege G.J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2002, **252**:101 – 103.
- [28] Ling Z; Rong He, Hong-Chen G. *Applied Surface Science.* 2006, **253**(5): 2611-2617.
- [29] Ahn Y, Choi E.J, Kim E.H, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2003, **5**: 477.
- [30] Farmer V.C, “The Infrared Spectra Of Minerals” Ed. By V.C. Farmer Mineralogical Society, London, 1974 p.18.
- [31] Farmer V. C. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1982; **305**: 609-619.

## INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DE RETICULACIÓN EN EL COEFICIENTE DE INTERACCIÓN DE FLORY EN EL SISTEMA POLIBUTADIENO/TOLUENO

Angel J. Marzocca<sup>1\*</sup>, Silvia Goyanes<sup>1,2</sup>, Ana L. Rodríguez Garraza<sup>1</sup>

1: Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física, LPMPyMC, Pabellón 1. Buenos Aires (C1428EGA), Argentina.

2: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

\* E-mail: marzo@df.uba.ar

Recibido: Nov-2008; Revisado: 04-Abr-2009; Aceptado: 19-Nov-2009

Publicado On-Line el 15-Jun-2010

Disponible en: [www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

### Resumen

A partir de un compuesto de polibutadieno de medio *cis* formulado con azufre y acelerante, vulcanizado a 433 K y diferentes tiempos de cura, se obtuvieron distintos grados de reticulación. Se realizaron ensayos de tracción uniaxial a temperatura ambiente y los resultados se interpretan dentro del modelo de reptación obteniéndose el peso molecular entre entrecruzamientos, *crosslinks*. Sobre las mismas muestras vulcanizadas se efectuaron ensayos de hinchamiento, *swelling*, en tolueno a temperatura ambiente y se obtuvo la fracción de volumen de caucho en la muestra hinchada. Utilizando la relación de Flory-Rehner y el peso molecular entre puentes se obtuvo la relación funcional entre el coeficiente de interacción de Flory  $\chi$  y la densidad de *crosslinks* para el sistema el sistema polibutadieno/tolueno.

**Palabras Claves:** caucho polibutadieno, vulcanización, hinchamiento, tolueno

### Abstract

Samples of cured medium *cis* polybutadiene compound, formulated with sulphur and accelerator and vulcanized at 433 K, were prepared at different cure times in order to obtain different network structures. Uniaxial stress strain tests were performed at room temperature and analyzed in the frame of the tube model and the molecular weight between crosslinks was obtained. Swelling tests in toluene at room temperature were made in the same samples and the volume fraction of rubber was calculated in each case. By means of the Flory-Rehner relationship and using the molecular weight between crosslinks, the Flory's parameter  $\chi$  was estimated for the polybutadiene/toluene system.

**Keywords:** Polybutadiene rubber, vulcanization, swelling, toluene

## 1. INTRODUCCIÓN

El polibutadieno, BR, es uno de los cauchos sintéticos más populares utilizado preferentemente para formular mezclas elastoméricas vulcanizadas debido a sus excelentes propiedades mecánicas.

La estimación de la densidad de entrecruzamiento, *crosslinks*, en elastómeros vulcanizados se efectúa generalmente por medio de técnicas de hinchamiento, *swelling*, en solventes adecuados. En muchos casos el tolueno es uno de los solventes utilizados para estos estudios [1].

El peso molecular entre crosslinks  $M_{cs}$  se puede estimar utilizando la técnica de hinchamiento en solvente y aplicando la relación propuesta por Flory-Rehner [2]

$$M_{cs} = - \frac{\rho(1 - 2/\phi)V_1(v_{2m}^{1/3} - 0.5v_{2m})}{\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m}} \quad (1)$$

donde  $v_{2m}$  es la fracción de volumen del polímero hinchado,  $\rho$  la densidad del polímero,  $V_1$  el volumen molar del solvente,  $\phi$  la funcionalidad del *crosslink* y  $\chi$  el parámetro de interacción polímero-solvente o

parámetro de Flory.

Muchas veces a  $\chi$  se lo considera constante para un dado elastómero, pero en general se debe tener en cuenta su dependencia con la estructura de reticulación del elastómero [1]. Esta relación se expresa como una dependencia funcional de  $\chi$  con la densidad de crosslinks o bien de  $v_{2m}$ .

El hinchamiento en tolueno de polibutadieno vulcanizado, formulado con peróxido, con diferente estructura *cis* en su composición fue estudiado Hergenrother [3]. En ese trabajo, para estimar  $\chi$  se utilizó la ecuación de Scott y Magat [4]

$$\chi = 0.30 + \frac{V_1}{RT} (\delta_s - \delta_r)^2$$

siendo  $\delta_s$  y  $\delta_r$  la solubilidad para el solvente y el polímero respectivamente,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. Considerando  $\delta_s = 8.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  para tolueno y  $\delta_r = 8.45 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  para polibutadieno, obtuvo un valor de  $\chi = 0.34$  a temperatura ambiente. Si embargo no se consideró la variación de  $\chi$  con  $v_{2m}$ .

Short *et al* [5] analizaron el efecto de la configuración *cis-trans* en el hinchamiento en *n*-heptano del polibutadieno vulcanizado, encontrando una relación del tipo

$$\chi = \chi_o + a v_{2m} \quad (2)$$

para el parámetro de Flory, donde  $\chi_o$  y  $a$  son valores que dependen de la configuración del BR. Esta misma relación se encontró en los sistemas BR/benceno y BR/ciclohexano [6, 7]. Sin embargo, no hay en la literatura referencias al uso de la ec.(2) en el sistema BR/tolueno.

El objetivo del presente trabajo es encontrar una relación entre el parámetro de Flory y la fracción de volumen del polímero hinchado  $v_{2m}$  para el caso del caucho polibutadieno vulcanizado en tolueno. El peso molecular entre *crosslinks*,  $M_{cs}$ , se determina mediante ensayos de tracción uniaxial, analizando los resultados dentro del modelo de reptación propuesto por Heinrich *et al* [8]. Este tipo de modelo fue utilizado con éxito en el estudio de tracción uniaxial de varios elastómeros vulcanizados [9-13]. Luego, con el uso de la ecuación de Flory – Rehner se obtiene el valor de  $\chi$ . Finalmente, se

buscó establecer si este parámetro varía con la sobrevulcanización del BR.

## 2. TEORIA

El modelo de reptación para redes con *crosslinks* considera que, debido a los nudos topológicos (*entanglements*) de la red, el movimiento de la cadena polimérica está confinado dentro de una región tubular formada por las cadenas adyacentes. En el caso de elastómeros, Heinrich *et al* [8] presentaron estas ideas en una relación funcional entre la tensión  $\sigma$  y la deformación  $\varepsilon$ , de la forma

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = G_c + G_n f(\lambda) \quad (3)$$

con

$$f(\lambda) = 2 \frac{\lambda^{0.5} - \lambda^{-1}}{(\lambda^2 - \lambda^{-1})} \quad (4)$$

donde  $\lambda$  es  $(1 + \varepsilon)$ .

$G_c$  y  $G_n$ , representan las contribuciones al módulo de corte de los *crosslink* y los nudos topológicos de la red.  $G_c$  se vincula a los parámetros moleculares por la relación

$$G_c = A k T \left\{ v_c - \frac{2 \rho N_A}{(\phi - 2) M_n} \right\} \quad (5)$$

donde  $M_n$  es el peso molecular en número del polímero.  $N_A$  y  $k$  son el número Avogadro y la constante de Boltzmann.

En términos de los parámetros moleculares  $G_n$  se expresa como

$$G_n = \frac{kT}{4\sqrt{6}} n_{st} \left( \frac{l_{st}}{d_o} \right)^2 \quad (6)$$

con

$$\frac{d_o}{l_{st}} = \alpha (n_{st} l_{st}^3)^{-1/2} \quad (7)$$

donde  $n_{st}$  es la densidad de segmentos estadísticos,  $l_{st}$  el segmento estadístico de Kuhn,  $d_o$  el diámetro del tubo y  $v_c$  la densidad de cadenas en la red.

$A$  es un factor de microestructura vinculado al diámetro del tubo y a la distancia entre crosslinks  $R_c$  como

$$A = 1 - \frac{2}{\phi} \left[ 1 - \frac{2 K \exp(K^2)}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(K)} \right] \quad (6)$$

con

$$K \equiv \left( \frac{3\phi}{2} \right)^{1/2} \frac{d_o}{R_c} \quad (7)$$

El parámetro  $\alpha$  conecta el modulo  $G_n$  con el módulo *plateau*  $G_N^o$  del polímero mediante la relación [9]

$$\alpha = 3.04 \frac{G_N^{o1/2}}{G_n} \quad (8)$$

La distancia entre crosslinks,  $R_c$ , se puede expresar como

$$R_c = l_{st} \left( \frac{M_{cs}}{M_{st}} \right)^{1/2} \quad (9)$$

donde  $M_{cs}$  es [12]

$$M_{cs} = \frac{(1-\omega_s)M_{co}}{\left( 1 + \frac{2M_{co}}{M_n} \right)} \quad (10)$$

siendo  $M_{co} = \rho N_A / \nu_c$ ,  $\omega_s$  es la fracción sol del material.

El ajuste de curvas de tensión vs deformación uniaxial, utilizando las ecs.(3) y (4), permite encontrar los valores de los módulos  $G_c$  y  $G_n$ . A su vez con estos parámetros, y haciendo uso de las ecuaciones precedentes, se puede encontrar el valor de  $M_{cs}$  para un compuesto elastomérico con diferentes grados de cura.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiales

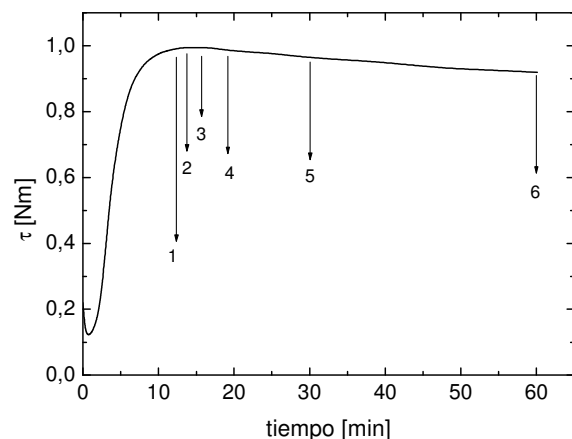
Se preparó un compuesto de polibutadieno utilizando el tipo comercial Buna CB55 NF provisto Lanxess. Este polímero presenta una configuración 38% 1,4 *cis*, 51 % 1,4 *trans* y 11 % *vinil*. El peso molecular  $M_n$  fue 125 kg/mol con 1.3 de índice de polidispersidad y densidad 0,91 g/cm<sup>3</sup>, provistos por el fabricante. El compuesto se preparó de acuerdo con la formulación indicada en la Tabla 1, utilizando azufre y acelerante TBBS (N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide) como sistema de cura.

**Tabla 1.** Composición del compuesto en phr (partes por 100 de caucho)

| <i>Material</i>  |     |
|------------------|-----|
| Polibutadieno BR | 100 |
| Oxido de Zinc    | 5   |
| Acido esteárico  | 2   |
| Atioxidadante    | 1,2 |
| Azufre           | 1.5 |
| Acelerante TBBS  | 1   |

El compuesto fue mezclado en un molino de laboratorio y caracterizado por su curva reométrica a 433 K con un equipo Alpha MDR 2000. La misma se observa en la Figura 1. A partir del tiempo al torque máximo se estableció que el máximo grado de cura se alcanzaba a 16.3 minutos.

De la mezcla preparada, se vulcanizaron láminas de 150x150x2 mm a 433 K en un molde, en una prensa, a diferentes tiempos de cura. Se eligieron principalmente tiempos cercanos al tiempo del máximo del torque y en la región sobrevulcanizada de la curva reométrica. Los tiempos de cura seleccionados se detallan en la Tabla 2. Una vez retirado del molde el material vulcanizado, se lo enfrió rápidamente en una solución de agua e hielo.



**Figura 1.** Curva reométrica torque  $\tau$  vs tiempo a 433 K para el compuesto de BR estudiado. Se indican los tiempos a los cuales fueron curadas las probetas 1 a 6.

#### 3.2 Ensayos

Se troquelaron probetas, según norma ASTM D412, de cada una de las láminas vulcanizadas a los diferentes tiempos. Estas probetas se ensayaron en

tracción uniaxial en una máquina Instron 4201, a temperatura ambiente, a una velocidad de deformación de  $6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Se realizaron ensayos de tres probetas diferentes de cada lámina. Las curvas tensión,  $\sigma$ , vs deformación,  $\epsilon$ , promedio para cada condición de vulcanización, medidas hasta un 60 % de deformación, se muestran en la Figura 2.

De las mismas láminas también se troquelaron probetas en forma de discos de 17 mm de diámetro. Los discos fueron pesados con un error de 0.0001 g e inmersos en piridina durante 24 horas. Posteriormente se sometieron a un procedimiento de extracto acetónico de 16 horas según norma ASTM D296-90. Luego las muestras fueron secadas a 333 K hasta obtener peso constante. Este procedimiento es utilizado para remover productos orgánicos remanentes del proceso de vulcanización. La fracción extractable  $\omega_s$  está indicada en la Tabla 2 junto con las densidades de cada muestra curada.

**Tabla 2.** Tiempo de cura, densidad posterior al extracto acetónico, fracción extractable, y fracción de volumen del caucho hinchado de cada probeta analizada de BR

| Probeta | Tiempo de cura [min] | $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] | $\omega_s$ [%] | $f$ [%] | $v_{2m}$ |
|---------|----------------------|-----------------------------|----------------|---------|----------|
| 1       | 12,9                 | 0,9316                      | 3,86           | 4,54    | 0.1473   |
| 2       | 13,7                 | 0,9326                      | 3,79           | 4,58    | 0.1667   |
| 3       | 15,8                 | 0,9383                      | 3,36           | 4,58    | 0.2060   |
| 4       | 18,9                 | 0,9391                      | 3,19           | 4,52    | 0.2004   |
| 5       | 30,8                 | 0,9388                      | 2,97           | 4,57    | 0.1918   |
| 6       | 61,7                 | 0,9394                      | 2,89           | 4,58    | 0.1780   |

La fracción de volumen del caucho hinchado,  $v_{2m}$ , fue estimada mediante un ensayo de hinchamiento en tolueno ( $\rho_s = 0.8669 \text{ g/cm}^3$ ,  $V_l = 106.29 \text{ mL/mole}$  [14]). Los discos fueron inmersos en tolueno hasta alcanzar su volumen en equilibrio que se obtuvo aproximadamente a las 48 horas. Estas probetas hinchadas fueron pesadas rápidamente para minimizar efectos de evaporación. Para calcular  $v_{2m}$  se utilizó la expresión

$$v_{2m} = \frac{1}{1 + \frac{\rho}{\rho_s} \left( \frac{1 - \omega_s}{1 - \omega_s - f} \right) \left( \frac{W_s}{W_d} - 1 \right)} \quad (11)$$

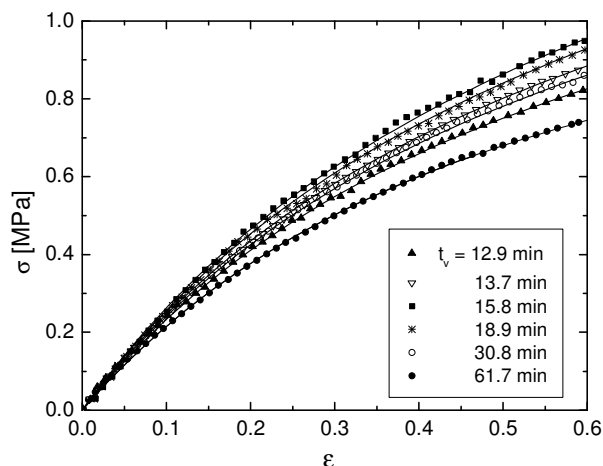
donde  $W_d$  y  $W_s$  son los pesos de las muestras secas e hinchadas con solvente respectivamente.  $f$  es la fracción de carga (estimada por calcinación) que se incluye en la Tabla 2. Los ensayos de hinchamiento

en tolueno se realizaron por duplicado y los valores promedio obtenidos para  $v_{2m}$  se incluyen en la Tabla 2.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se puede apreciar que la curva con mayor tiempo de cura es la que tiene un peor comportamiento mecánico, lo que evidencia una degradación del compuesto por sobrevulcanización. A su vez, la curva con mejor respuesta a la tracción se corresponde a la de los tiempos de vulcanización con más altos valores de torque en la curva reométrica de la Figura 1.

En ese gráfico se observa que los datos experimentales se ajustan muy bien a la ec.(3) con un valor de  $\chi^2$  menor a  $10^{-4}$ . En el ajuste hemos considerado la hipótesis que el módulo  $G_n$ , que está vinculado a la contribución de los nudos topológicos, debe ser el mismo en todas las muestras ya que no debería afectarse por el grado de cura del compuesto.



**Figura 2.** Curvas de tracción uniaxial de las probetas para el compuesto de BR a distintos tiempo de cura  $t_v$ . La línea continua es el ajuste a la ec.(3).

El valor obtenido para  $G_n$  fue  $0.636 \pm 0.004 \text{ MPa}$ . Los valores obtenidos de  $G_c$ , que ajustan las curvas de la Figura 2 dentro del modelo de reptación, se muestran en la Figura 3. Se observa claramente un máximo en el módulo de corte para la muestra vulcanizada a 15.8 min y una marcada caída en las probetas sobrevulcanizadas.

A partir de los valores obtenidos de  $G_n$  y  $G_c$  y utilizando las ecs. (5) a (10) se obtuvieron los

valores del peso molecular entre *crosslinks*,  $M_{cs}$ , los cuales se grafican también en la Figura 3. Para este cálculo se utilizaron los valores de  $l_{st} = 0.76$  nm y  $G_N^o = 0.76$  MPa [9]. La densidad total de *crosslinks*  $\mu_c$  se evalúa utilizando la relación [15]

$$\mu_c = \frac{\rho}{2} \left( \frac{1}{M_{cs}} - \frac{1}{M_n} \right) \quad (12)$$

y en la Figura 3 puede verse su variación con el tiempo de vulcanización.

De los ensayos de *swelling* en tolueno, se evaluó el parámetro  $v_{2m}$  que se incluyó en la Tabla 2. El mismo aumenta con el tiempo de cura del polibutadieno hasta llegar a un máximo. Ese tiempo concuerda con el tiempo al torque máximo de la curva reométrica de la Figura 1. Esto significa que esa muestra presenta la menor absorción de tolueno durante el ensayo de *swelling*. De hecho el compuesto con un tiempo de cura de 15.8 min es el que tiene menor valor de  $M_{cs}$  y mayor densidad de *crosslinks* en su estructura. Por lo tanto esta estructura más densa dificulta la permeación de las moléculas de solvente y el hinchamiento es menor.

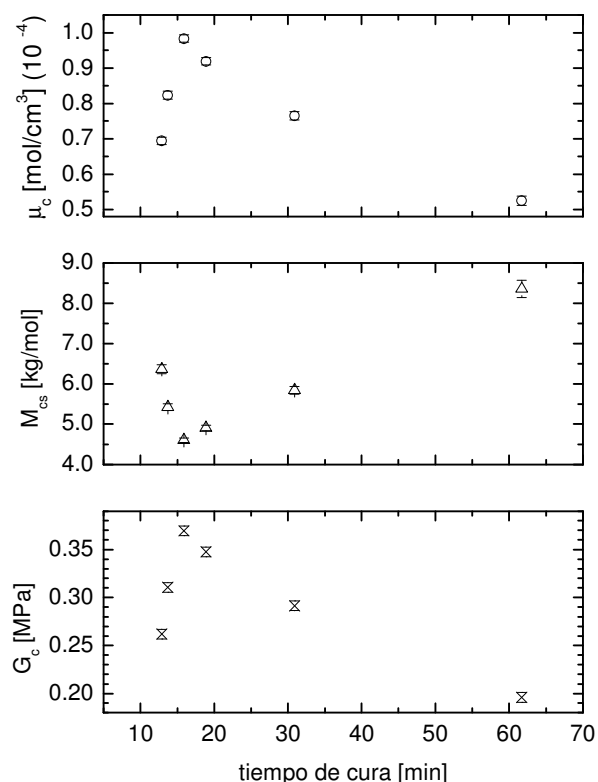
A partir de los valores calculados de  $M_{cs}$ , la fracción de volumen del polímero hinchado,  $v_{2m}$  y haciendo uso de la relación de Flory-Rhener expresada en la ec.(1), se encontraron los valores del parámetro de Flory  $\chi$  para el sistema polibutadieno/tolueno. El mismo varía para cada condición de cura del polibutadieno, tal cual se muestra en la Figura 4. Resulta interesante analizar los resultados expresados en la Figura 4. Las probetas cuyo estado de vulcanización están entre levemente subcuradas y levemente sobrecuradas se ajustan muy bien a una relación como la de la ec.(2) del tipo

$$\chi = 0.216 + 1.176v_{2m} \quad (13)$$

con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.995$ , la que se muestra en la Figura 4. Sin embargo esta linealidad se pierde cuando incluimos las muestras altamente sobrecuradas (probetas 5 y 6). De hecho se pudo proponer una relación de la forma

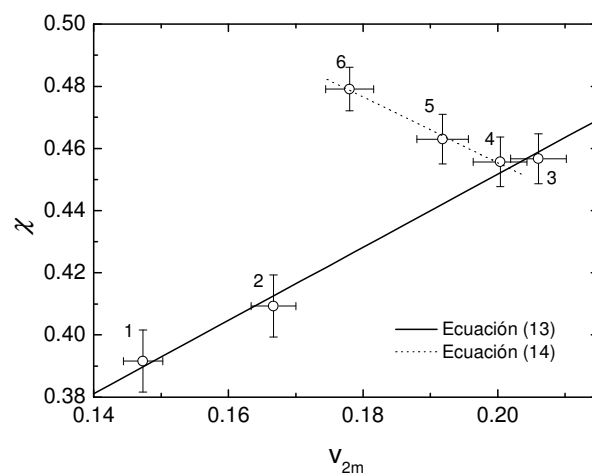
$$\chi = 0.667 - 1.058v_{2m} \quad (14)$$

para el compuesto sobrevulcanizado.



**Figura 3.** Variación de  $G_c$ ,  $M_{cs}$  y  $\mu_c$  con el tiempo de cura de BR vulcanizado a 433 K.

Los valores de  $\chi$  difieren del valor 0.34 utilizado por Hergenrother [3] en el caso de BR curado con peróxido.



**Figura 4.** Variación del parámetro de Flory  $\chi$  con la fracción de volumen del polímero hinchado,  $v_{2m}$ , para BR 38% *cis* vulcanizado a 433 K. Se señala los números de cada probeta y los ajustes a las ecs. (13) y (14).

El comportamiento del compuesto sobrevulcanizado indica un importante cambio en la estructura de reticulación. Estudios de RMN en *cis*-BR indican que durante el proceso de vulcanización de polibutadieno se produce una importante isomerización *cis* a *trans* y aparición de estructuras cíclicas en la red que no aportan a la elasticidad del compuesto reticulado [16]. También se ha detectado esta isomerización en el caso de la vulcanización de BR con alto contenido de vinil en su estructura [3]. Sin embargo no debe descartarse que el tipo de *crosslinks* existentes en compuesto sobrevulcanizado difiera respecto del alcanzado con un tiempo menor de cura. Si se observa la variación de la densidad total de *crosslinks* con el tiempo de cura (Figura 3), la alcanzada a 30.8 minutos se encuentra entre los valores obtenidos a 12.7 y 13.9 min de cura. Sin embargo, el nivel de hinchamiento en la muestra, expresado por el parámetro  $v_{2m}$  es muy diferente. Posh et al [17] encontraron que el *swelling* en benceno de muestras de caucho natural vulcanizado, con la misma densidad de *crosslinks*, pero de diferentes tipos no era el mismo. Consideramos que este mismo efecto está sucediendo en el polibutadieno que hemos analizado.

## 5. CONCLUSIONES

El parámetro de interacción de Flory  $\chi$  presenta un comportamiento lineal con la fracción de volumen de caucho obtenida en el ensayo de *swelling* en el sistema polibutadieno/tolueno. Esta relación es válida en el caso que el compuesto no presente evidencias de alta sobrevulcanización, en cuyo caso el resultado se aparta de la linealidad y se debe considerar otra relación lineal diferente para esas condiciones de cura.

Este comportamiento indica que no solo la densidad de puentes influye en el valor de  $\chi$  sino también el tipo formado durante el proceso de vulcanización. Se deberá continuar esta investigación para avanzar sobre este punto.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Universidad de Buenos Aires, Argentina (Proyecto de Investigación X808) y parcialmente por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Argentina (PICT Nro.1650/2006).

## 7. REFERENCIAS

- [1] Marzocca AJ. *European Polym J.* 2007; **43**: 2682-2689.
- [2] Flory PJ, Rehner J. *J.Chem Phys* 1943; **11** : 512-520.
- [3] Hergenrother WT. *J Appl Polym Sci* 1972; **16**: 2611-2622.
- [4] Scott RL, Magat M. *J Polym Sci* 1949; **4**: 555-571.
- [5] Short, J, Thornton V, Kraus G. *Rubber Chem Technol* 1957; **30**: 1118-1141.
- [6] Kraus G. *J Appl Polym Sci* 1963; **7**: 1257-1263.
- [7] Gavrilov VM, Shvarts AG. *Rubber Chem Technol* 1974; **47**: 303-306.
- [8] Heinrich G, Straube E, Helmis, G *Adv. Polym. Sci* 1988; **85**: 33-87.
- [9] Heinrich G, Vilgis TA. *Macromolecules* 1993; **26**: 1109-1119.
- [10] Marzocca AJ, Goyanes S. *J Appl Polym Sci* 2004; **91**: 2601-2609.
- [11] Marzocca AJ. *J Appl Polym Sci* 1995; **58**: 1839-1845.
- [12] Marzocca AJ, Cervený S, Raimondo RB *J Appl Polym Sci* 1997; **66**: 1085-.1092.
- [13] Cervený S, Marzocca AJ. *J Appl Polym Sci* 1999; **74**: 2747-2755.
- [14] Lide DR, editor, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78<sup>th</sup> ed., New York, CRC Press, 1997, 3-55
- [15] Gronski W, Hoffmann V, Simon G, Wutzler A, Straube E. *Rubber Chem Technol* 1991; **65**: 63-77.
- [16] Clough RS, Koenig JL. *Rubber Chem Technol* 1989; **62**: 908-927.
- [17] Posh BT, Adachi K, Kotaka T. *Macromolecules* 1987; **20**: 2574-2579.

## ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$

Alejandro Cruz-Ramírez<sup>1\*</sup>, Antonio Romero-Serrano<sup>1</sup>, Federico Chávez-Alcalá<sup>1</sup>, Marissa Vargas-Ramírez<sup>2</sup>

1: Departamento de Ingeniería Metalúrgica - E.S.I.Q.I.E. – I.P.N. MEXICO

2: Centro de Investigación en Metalurgia y Materiales - UAEM. MEXICO

\* E mail: [alcruzr@ipn.mx](mailto:alcruzr@ipn.mx)

Recibido: Nov-2008; Revisado: 12-Sept-2009; Aceptado: 21-Sept-2009

Publicado On-Line el 15-Jun-2010

Disponible en: [www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

Trabajo presentado en el congreso “X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)” celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

### Resumen

En el presente trabajo, se llevó a cabo una evaluación de las propiedades termodinámicas y diagramas de fase de los sistemas  $\text{NiO-SiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$  mediante la aplicación del modelo estructural de escorias para la fase líquida. Este modelo termodinámico considera que cada óxido metálico produce una reacción de depolimerización de la red de  $\text{SiO}_2$  involucrando un cambio en la energía libre de Gibbs del sistema. Un programa que lleva a cabo una optimización por mínimos cuadrados, permite que todos los datos termodinámicos y diagramas de fases sean optimizados simultáneamente para los sistemas binarios. De esta forma, los datos de estos sistemas binarios han sido analizados y representados con un número pequeño de parámetros de ajuste. El modelo estructural para sistemas binarios se extrapoló para sistemas ternarios considerando una mezcla aleatoria de cationes  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , debido a que los sistemas binarios  $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$  y  $\text{NiO-SiO}_2$  presentan comportamientos termodinámicos distintos, el sistema ternario  $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$  se propone como diagrama de fase tentativo.

**Palabras Claves:** Modelo Estructural, Escorias, Actividad

### Abstract

In this work, the evaluation of the thermodynamic properties and phase diagrams of the  $\text{NiO-SiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$  systems is presented in which a structural model is used for the liquid phase. This thermodynamic model is based on the assumption that each metallic oxide produces the depolymerization reaction of silica network with a characteristic Gibbs free energy change. A least squares optimization program permits all available thermodynamic and phase diagram data to be optimized simultaneously for the binary systems. In this manner, data for these binary systems have been analyzed and represented with a small number of parameters. The binary structural model is extended to the ternary system assuming a random mixing of cations  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Ni}^{2+}$ , since the  $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$  and  $\text{NiO-SiO}_2$  binary systems exhibit dissimilar thermodynamic behavior, the  $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$  ternary system is proposed as a tentative phase diagram.

**Keywords:** Structural Model, Slags, Activity

## 1. INTRODUCCION

Las pérdidas de metal en las escorias durante los procesos de metalurgia no ferrosa son de gran interés económico en la industria, especialmente en la actualidad ya que la ley de los metales en los concentrados es cada vez menor por lo que se ha incrementado el volumen de las escorias que se manejan en los procesos de producción. Durante la fusión y refinación de matas de cobre y níquel, se tienen pérdidas de estos metales en la escoria en forma de óxido en las etapas finales de soplo. Las

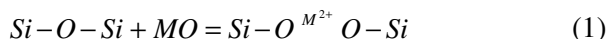
pérdidas de estos metales en las escorias es de gran interés (Wang *et al.* [1]), por lo que la disolución de níquel y cobre puede ser estimada basándose en datos de solubilidad para escorias libres de azufre (Nagamori [2]). Los factores que afectan la disolución del metal en la escoria son: la actividad del compuesto que contiene al metal en la fase de escoria, la composición química, el potencial de oxígeno en la escoria y la temperatura del sistema (Wang *et al.* [3]). Si se requiere mejorar la recuperación de cobre y níquel de las escorias, existe la necesidad obvia de tener un mejor entendimiento de estos factores experimentales

sobre las pérdidas de estos metales en la escoria en los procesos de fusión (Sridhar *et al.* [4]). Se han desarrollado modelos termodinámicos para la representación de sistemas de silicatos líquidos binarios y ternarios del tipo  $\text{SiO}_2\text{-AO-BO}$ , donde A y B son metales con valencia dos. El modelo estructural (Gutiérrez *et al.*[5], Romero y Pelton[6]) considera que cada óxido metálico produce una reacción de depolimerización con una energía libre característica. Este modelo ha sido usado para calcular las actividades de los componentes en silicatos complejos tales como  $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ . El entendimiento del comportamiento termodinámico de los sistemas de escorias en los procesos es importante porque proporciona información fundamental del equilibrio entre el metal y la escoria, además de que existe una carencia de datos termodinámicos para sistemas de escorias. En base a la revisión bibliográfica que se ha efectuado, se tiene poca información encaminada a determinar las propiedades termodinámicas de escorias que contienen NiO y en ocasiones los resultados obtenidos son contradictorios. Exclusivamente se han reportado trabajos experimentales para estudiar las solubilidades del cobre y del níquel en escorias fayalíticas en forma separada, es decir, no hay estudios en donde se relacione al cobre con el níquel en estos sistemas de escorias y los estudios se limitan a la temperatura de  $1300^\circ\text{C}$ . En este trabajo se utilizó el modelo estructural de escorias que en base a información termodinámica disponible en la literatura, permitió obtener los subsistemas binarios  $\text{NiO-SiO}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$  que conforman el sistema ternario  $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$ .

## 2. MODELO ESTRUCTURAL

### 2.1 Modelo estructural para sistemas binarios

El modelo ha sido explicado previamente con detalle (Romero y Pelton [6,7]), en este trabajo solo se presenta una breve descripción. El modelo se basa en la reacción de depolimerización de la sílice, de acuerdo a la reacción (1).



o en forma simplificada



Donde  $\text{O}^0$  representa los puentes de oxígeno enlazados a dos átomos de silicio, las especies  $\text{O}^{2-}$  son los iones de oxígeno libres y  $\text{O}^-$  son los

oxígenos unidos a un átomo de silicio. Se considera que cada átomo de silicio esta enlazado a cuatro átomos de oxígeno. Por lo tanto, el balance de masa requiere que.

$$N_{\text{O}^0} = 2 X_{\text{SiO}_2} - \frac{N_{\text{O}^-}}{2} \quad (3)$$

$$N_{\text{O}^{2-}} = X_{\text{MO}} - \frac{N_{\text{O}^-}}{2} \quad (4)$$

Donde  $X_{\text{MO}}$  y  $X_{\text{SiO}_2}$  son las fracciones mol de los componentes y  $N_{\text{O}^0}$ ,  $N_{\text{O}^-}$  y  $N_{\text{O}^{2-}}$  son el número de moles de las diferentes especies de oxígeno por mol de solución. La entropía configuracional se calcula considerando una red tetrahedral en donde los sitios están ocupados por iones  $\text{O}^{2-}$  y átomos de silicio (cada uno asociado con cuatro átomos de oxígeno). La entropía configuracional de mezclado está dada por:

$$\Delta S^C = -R \left[ X_{\text{SiO}_2} \ln \left( \frac{X_{\text{SiO}_2}}{X_{\text{SiO}_2} + N_{\text{O}^{2-}}} \right) + N_{\text{O}^{2-}} \ln \left( \frac{N_{\text{O}^{2-}}}{X_{\text{SiO}_2} + N_{\text{O}^{2-}}} \right) \right] \\ - R \left[ N_{\text{O}^0} \ln \left( \frac{N_{\text{O}^0}}{N_{\text{Si-Si}}} \right) + (N_{\text{Si-Si}} - N_{\text{O}^0}) \ln \left( \frac{N_{\text{Si-Si}} - N_{\text{O}^0}}{N_{\text{Si-Si}}} \right) \right] \quad (5)$$

Donde  $N_{\text{Si-Si}}$  es el número de moles de pares vecinos Si-Si por mol de solución y está dado por:

$$N_{\text{Si-Si}} = 2 X_{\text{SiO}_2} \left( \frac{X_{\text{SiO}_2}}{X_{\text{SiO}_2} + N_{\text{O}^{2-}}} \right) \quad (6)$$

El modelo estructural asume que la reacción (1) está asociada con un cambio en la energía libre de Gibbs conteniendo un término entálpico ( $\omega$ ) y entrópico ( $\eta$ ).

$$\Delta H = \left( \frac{N_{\text{O}^-}}{2} \right) \omega \quad (7)$$

$$S^{\text{NC}} = \left( \frac{N_{\text{O}^-}}{2} \right) \eta \quad (8)$$

Donde el término  $S^{\text{NC}}$  expresa la entropía no configuracional y finalmente,  $\omega$  y  $\eta$  se expresan mediante una función polinomial que depende de la composición del  $\text{SiO}_2$  y los cuales son obtenidos mediante la optimización de los datos termodinámicos.

$$\omega = \omega_0 + \omega_1 X_{\text{SiO}_2} + \omega_2 X_{\text{SiO}_2}^2 + \dots \quad (9)$$

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 X_{\text{SiO}_2} + \eta_2 X_{\text{SiO}_2}^2 + \dots \quad (10)$$

Dada una composición  $X_{SiO_2}$  y los valores de los parámetros  $\omega_i$  y  $\eta_i$ , el valor actual de  $N_{O^-}$  puede ser calculado mediante la minimización de la energía libre de Gibbs manteniendo constante  $X_{SiO_2}$ ,  $\omega$  y  $\eta$ .

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta S^C + S^{NC}) \quad (11)$$

$$2 \left[ \frac{\partial \Delta G}{\partial N_{O^-}} \right]_{X_{SiO_2}, \omega, \eta} = (\omega - \eta T) - RT \left[ \ln \left( \frac{N_{O^{2-}}}{1 - X_{MO} + N_{O^{2-}}} \right) + \ln \left( \frac{N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) + \right. \\ \left. - \left( 1 + \frac{N_{Si-Si}}{1 - X_{MO} + N_{O^{2-}}} \right) \ln \left( \frac{N_{Si-Si} - N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) \right] = 0 \quad (12)$$

Substituyendo las ecuaciones (3), (4) y (6) en (12) se obtiene una ecuación en términos de  $X_{MO}$  (o  $X_{SiO_2}$ ) y  $N_{O^-}$ , la cual se resuelve numéricamente a una composición fija ( $X_{SiO_2}$ ) y para determinados valores de  $\omega_i$  y  $\eta_i$ , para obtener  $N_{O^-}$ , el cual puede ser sustituido en las ecuaciones (3), (4), (5), (7) y (8) para obtener  $\Delta S$  y  $\Delta H$ . Debido a que todas las propiedades parciales e integrales están expresadas en términos de los mismos parámetros ( $\omega_i$  y  $\eta_i$ ), todos los datos disponibles (diagramas de fases, actividades, entalpías, etc.) pueden ser consideradas en una optimización simultánea por mínimos cuadrados.

## 2.2 Modelo estructural para sistemas ternarios

El modelo ha sido explicado previamente con detalle (Gutiérrez et al. [5]) en este trabajo solo se presenta una breve descripción. Considerando el sistema ternario SiO<sub>2</sub>-AO-BO, donde A y B son cationes divalentes y asumiendo que estos cationes se mezclan aleatoriamente en una cuasi-red. Las consideraciones tomadas en el balance de masa de las ecuaciones (3) y (4) requieren ahora que:

$$N_{O^0} = 2 X_{SiO_2} - \frac{N_{O^-}}{2} \quad (13)$$

$$N_{O^{2-}} = (X_{AO} + X_{BO}) - \frac{N_{O^-}}{2} \quad (14)$$

La entropía configuracional total debe contener dos términos, el primero para la subred aniónica ( $S_{ani}^C$ ) y el segundo para la subred catiónica ( $S_{cat}^C$ ). La expresión para  $S_{ani}^C$  en el modelo ternario es

parecido al de la ecuación (5), el cual es usado para los sistemas binarios. Sin embargo,  $N_{O^{2-}}$  depende ahora de  $X_{AO}$  y  $X_{BO}$ . La entropía para la subred catiónica es obtenida considerando una mezcla aleatoria de A y B.

$$S_{cat}^C = (1 - X_{SiO_2}) \left\{ -R \left[ \frac{X_{AO}}{X_{AO} + X_{BO}} \ln \left( \frac{X_{AO}}{X_{AO} + X_{BO}} \right) + \frac{X_{BO}}{X_{AO} + X_{BO}} \ln \left( \frac{X_{BO}}{X_{AO} + X_{BO}} \right) \right] \right\} \quad (15)$$

En la solución ternaria, la depolimerización de SiO<sub>2</sub> es debida a AO y BO. Cada reacción de depolimerización está asociada con un cambio en la energía libre de Gibbs representada por  $(\omega - \eta T)_{AO-SiO_2}$  y  $(\omega - \eta T)_{BO-SiO_2}$ . Existen ecuaciones geométricas empíricas para estimar las propiedades de los sistemas ternarios a partir de los subsistemas binarios, tales como los desarrollados por (Topp [8], Kohler [9]), los cuales son asimétricos y simétricos con respecto a los componentes respectivamente. En este trabajo la aproximación asimétrica fue utilizada porque el SiO<sub>2</sub> es considerado diferente de los óxidos metálicos. Los términos de energía de interacción  $(\omega - \eta T)$  para cada reacción son conocidos para los dos sistemas binarios de las optimizaciones binarias. Entonces se considera en la solución ternaria que  $(\omega - \eta T)_{AO-SiO_2}$  y  $(\omega - \eta T)_{BO-SiO_2}$  pueden ser linealmente combinadas.

$$(\omega - \eta T)_{tot} = \left( \frac{X_{AO}}{X_{AO} + X_{BO}} \right) (\omega - \eta T)_{AO-SiO_2} + \left( \frac{X_{BO}}{X_{AO} + X_{BO}} \right) (\omega - \eta T)_{BO-SiO_2} \quad (16)$$

La energía en exceso del sistema binario AO-BO debe ser multiplicado por  $(1 - X_{SiO_2})$  para considerar su efecto en el sistema ternario. Además de la entropía configuracional y las propiedades en exceso se obtiene la energía libre de mezclado del sistema ternario líquido.

## 3. MODELO CUASIQUIMICO

La teoría cuasiquímica (Sano *et al.* [10]) es una aproximación bien conocida de fases en solución con un ordenamiento de corto alcance. El modelo considera una mezcla simple binaria de dos líquidos puros, MO-SiO<sub>2</sub>, en donde las partículas M y Si se

distribuyen en una cuasi-red catiónica. Considerando M como la partícula 1 y Si por la partícula 2, las cantidades relativas de los pares vecinos (1-1, 2-2 y 1-2) son dependientes de la energía de intercambio asociada a la formación de pares 1-2 a partir de pares 1-1 y 2-2. Por ejemplo, el número de pares  $[1-1] + [2-2] = 2[1-2]$  se puede representar por la ecuación (17).

$$[Si-Si] + [M-M] = 2[Si-M] \quad (17)$$

Los pares  $[Si-Si]$  representan el enlace Si-O-Si (especie  $O^0$ ),  $[M-M]$  representa M-O-M (especie  $O^{2-}$ ) y  $[Si-M]$  representa Si-O-M (especie  $O^-$ ). De esta forma, si la energía de intercambio es cero, la solución presenta una mezcla al azar de las partículas 1 y 2. Cuando la energía es negativa se favorece la formación de pares 1-2 y si es positiva se promueve la formación de pares 1-1 y 2-2. Si  $n_1$  y  $n_2$  representan el número de moles de partículas 1 y 2, y  $n_{11}$ ,  $n_{12}$  y  $n_{22}$  son los números de moles de cada tipo de par, la fracción molar de 1 y 2 y la fracción de pares se define por:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 1 - X_2 \quad (18)$$

$$X_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_{11} + n_{22} + n_{12}} \quad (19)$$

La composición en la que en un sistema “está más ordenado” puede variarse en el modelo utilizando las fracciones equivalentes:

$$Y_1 = \frac{b_1 X_1}{b_1 X_1 + b_2 X_2}, \quad Y_2 = \frac{b_2 X_2}{b_1 X_1 + b_2 X_2} \quad (20)$$

donde  $b_1$  y  $b_2$  son parámetros constantes.

Si  $\omega_Q$  y  $\eta_Q$  son la entalpía y entropía de la reacción de intercambio (ecuación 17), la entalpía y la entropía de mezclado serán:

$$\Delta H = (b_1 X_1 + b_2 X_2) \left( \frac{X_{12}}{2} \right) \omega_Q \quad (21)$$

$$S = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) - \left( \frac{zR}{2} \right) (b_1 X_1 + b_2 X_2) \left[ X_{11} \ln \left( \frac{X_{11}}{Y_1^2} \right) + X_{22} \ln \left( \frac{X_{22}}{Y_2^2} \right) + X_{12} \ln \left( \frac{X_{12}}{2Y_1 Y_2} \right) \right] +$$

$$(b_1 X_1 + b_2 X_2) \left( \frac{X_{12}}{2} \right) \eta_Q \quad (22)$$

donde  $z$  es el número de coordinación igual a 2. A pesar de que esta hipótesis es lejana a la realidad, se consideró de esta forma por simplicidad matemática con el fin de extrapolar el modelo a sistemas multicomponentes. El modelo cuasiquímico es utilizado en el paquete de cómputo comercial FACT (Bale *et al.* [11]) y mediante la subrutina Equilib permite determinar la concentración de especies químicas cuando elementos o compuestos reaccionan parcial o totalmente para alcanzar un estado de equilibrio químico mediante el método de minimización de la energía libre de Gibbs.

#### 4. SISTEMAS BINARIOS

La Tabla 1 muestra las propiedades termodinámicas de los óxidos puros (Barin *et al.* [12]). Para calcular los diagramas de fase es necesario definir la energía libre de cada fase en el sistema y mediante el tratamiento de las expresiones termodinámicas de todas las fases determinar la combinación de fases que genere la energía libre de Gibbs más baja del sistema.

**Tabla 1.** Propiedades termodinámicas de las especies consideradas a 298.15 K (Barin *et al.* [12])

$$H (Jmol^{-1}) = A + \int_{298.15}^T C_p dT$$

$$S (Jmol^{-1} K^{-1}) = B + \int_{298.15}^T \left( \frac{C_p}{T} \right) dT$$

| Especie                                           | A          | B        |
|---------------------------------------------------|------------|----------|
| SiO <sub>2</sub> (l) (298 a 1996 K)               | -896,795.9 | 50.82911 |
| SiO <sub>2</sub> (l) (> 1996 K)                   | -926,635.5 | 9.91714  |
| SiO <sub>2</sub> (Q) (848 a 1140 K)               | -908,626.8 | 44.2068  |
| SiO <sub>2</sub> (Tr) (390 a 1738 K)              | -907,045.1 | 45.5237  |
| SiO <sub>2</sub> (Cr) (535 a 1996 K)              | -906,377.2 | 46.02880 |
| NiO (s) (298 a 525 K)                             | -239,700.0 | 37.991   |
| NiO (s) (525 a 565 K)                             | -235,494   | 48.795   |
| NiO (s) (565 a 2228 K)                            | -239,687   | 37.07    |
| NiO (l) (>2228 K)                                 | -178,718   | 65.355   |
| Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (s) (298-1818 K) | -1,403,439 | 110.04   |
| Cu <sub>2</sub> O (s) (298 a 1516 K)              | -170,707   | 92.341   |
| Cu <sub>2</sub> O (l) (1516 a 2000 K)             | -183,015   | 37.815   |

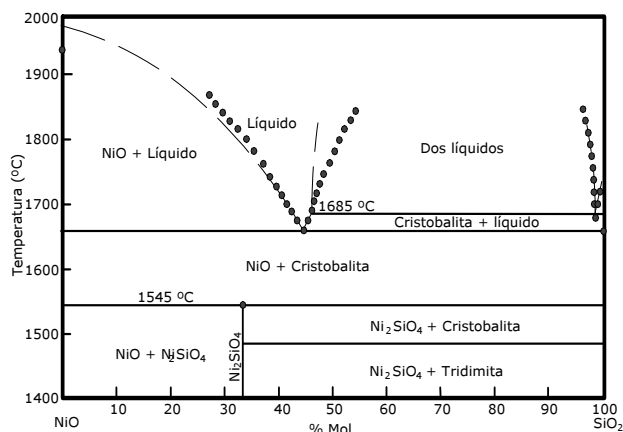
**Tabla 1.** Propiedades termodinámicas de las especies consideradas a 298.15 K (continuación).

$$C_p \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)} = a + b(10^{-3})T + c(10^5)T^{-2} + dT^{-1/2} + e(10^8)T^{-3}$$

| Especie                                              | a       | b       | c       | d        | e      |
|------------------------------------------------------|---------|---------|---------|----------|--------|
| SiO <sub>2</sub> (l)<br>(298 a 1996 K)               | 83.513  | -       | -24.553 | -374.693 | 2.8007 |
| SiO <sub>2</sub> (l)<br>(> 1996 K)                   | 85.772  | -       | -       | -        | -      |
| SiO <sub>2</sub> (Q)<br>(848 a 1140 K)               | 80.011  | -       | -35.466 | -240.276 | 4.915  |
| SiO <sub>2</sub> (Tr)<br>(390 a 1738 K)              | 75.372  | -       | -59.580 | -        | 9.582  |
| SiO <sub>2</sub> (Cr)<br>(535 a 1996 K)              | 83.513  | -       | -24.553 | -374.693 | 2.800  |
| NiO (s)<br>(298 a 525 K)                             | -52.621 | 213.146 | 29.775  | -        | -      |
| NiO (s)<br>(525 a 565 K)                             | -33.724 | 168.4   | -       | -        | -      |
| NiO (s)<br>(565 a 2228 K)                            | 45.621  | 8.568   | 9.006   | -        | -      |
| NiO (l)<br>(>2228 K)                                 | 54.392  | -       | -       | -        | -      |
| Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (s)<br>(298-1818 K) | 149.628 | 42.256  | -16.899 | -        | -      |
| Cu <sub>2</sub> O (s)<br>(298 a 1516 K)              | 58.955  | -23.902 | -2.727  | -        | -      |
| Cu <sub>2</sub> O (l)<br>(1516 a 2000 K)             | 99.914  | -       | -       | -        | -      |

#### 4.1 NiO-SiO<sub>2</sub>

El diagrama de equilibrio del sistema NiO – SiO<sub>2</sub> se muestra en la Figura 1.

**Figura 1.** Diagrama binario NiO-SiO<sub>2</sub>. Los puntos representan los valores calculados por el modelo estructural.

Los resultados calculados se representan por medio de puntos (Cruz *et al.* [13, 14]) y las líneas representan el diagrama binario obtenido experimentalmente (Phillips *et al.* [15], Muan y

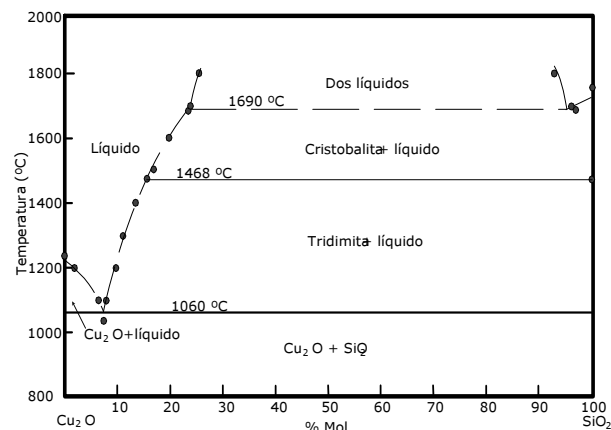
Osborn [16]). Del diagrama se observa una buena concordancia entre las líneas experimentales y los puntos calculados a temperaturas inferiores a 1800 °C. La temperatura de fusión del NiO se determinó en 1948 °C, mientras que el cambio de fases de cristobalita a tridimita se obtuvo a 1469 °C y la temperatura donde se obtiene la transformación de cristobalita a líquido es de 1723 °C. El punto eutéctico se determinó en 1655 °C con  $X_{\text{SiO}_2} = 0.44$ . La reacción monotéctica ocurre a 1685 °C con  $X_{\text{SiO}_2} = 0.984$  aproximadamente. Los parámetros optimizados de  $\omega$  y  $\eta$  para la fase líquida son:

$$\omega = -93417 + 101537.5 X_{\text{SiO}_2} + 90582.5 X_{\text{SiO}_2}^2 \quad (\text{J/mol})$$

$$\eta = -55.01 + 67.26 X_{\text{SiO}_2} \quad (\text{J/mol K})$$

#### 4.2 Cu<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>

El diagrama de equilibrio binario Cu<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub> se muestra en la Figura 2. Los resultados calculados por el modelo estructural se representan por medio de puntos y las líneas representan el diagrama experimental (Berezhnoi *et al.* [17], Muan y Osborn [16]).

**Figura 2.** Diagrama binario Cu<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>. Los puntos representan los valores calculados por el modelo estructural.

Del diagrama se observa una buena concordancia entre las líneas experimentales y los puntos calculados en todo el intervalo de temperaturas considerado (1000 – 1800 °C). La temperatura de fusión del Cu<sub>2</sub>O se consideró de 1239 °C y el punto de fusión de la SiO<sub>2</sub> fue de 1723 °C. En el diagrama experimental se observa la presencia de las fases tridimita y cristobalita. El punto eutéctico se determinó en 1023 °C a  $X_{\text{SiO}_2} = 0.08$ . La reacción monotéctica ocurre a 1687 °C y  $X_{\text{SiO}_2} = 0.95$ . Los

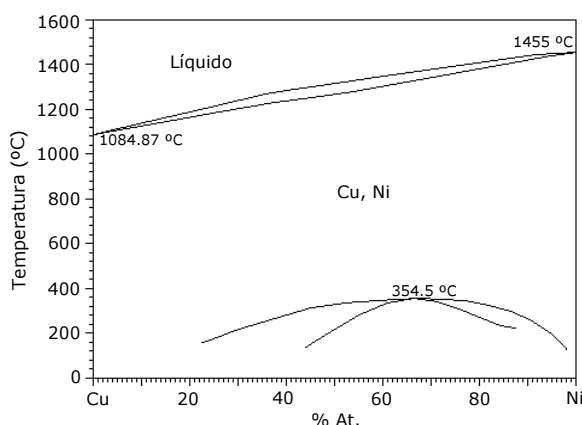
parámetros optimizados para la fase líquida son:

$$\omega = 122750.24 + 1136710.48 X_{\text{SiO}_2} - 214806.82 X_{\text{SiO}_2}^2 \quad (\text{J/mol})$$

$$\eta = 156.34 + 389.83 X_{\text{SiO}_2} \quad (\text{J/mol K})$$

### 4.3 NiO-Cu<sub>2</sub>O

Para el último sistema binario (NiO-Cu<sub>2</sub>O) no se encontró ningún dato reportado en la literatura asociado a este sistema, pero de acuerdo al diagrama binario considerando sólo los elementos metálicos que lo conforman (Ni-Cu), este sistema presenta total solubilidad al estado sólido y al estado líquido como se observa en la Figura 3 (Mas-Massalski [18]). Además por la cercanía de estos elementos en la tabla periódica, el sistema binario conformado por los óxidos de estos elementos se consideró ideal.

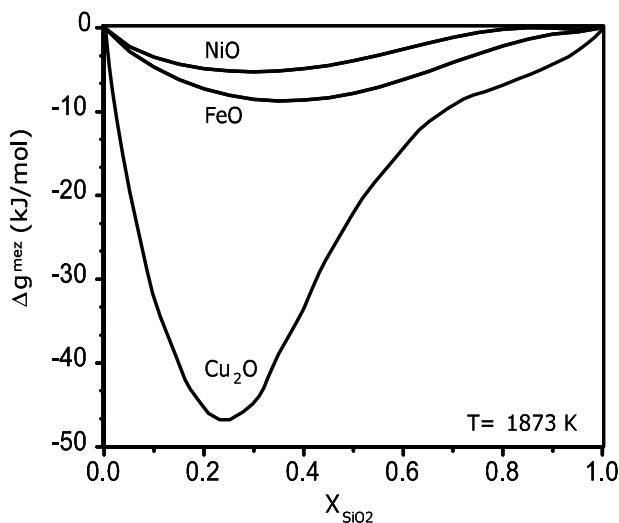


**Figura 3.** Diagrama binario del sistema Cu-Ni.

## 5. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE MEZCLADO PARA SISTEMAS BINARIOS

La energía libre de Gibbs de mezclado para los sistemas binarios SiO<sub>2</sub>-NiO, y SiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O calculados en este trabajo a 1873 K se observan en la Figura 4.

Además de incluir el sistema SiO<sub>2</sub>-FeO reportado previamente (Cruz *et al.* [13]). Esta figura muestra que los valores de energía de los sistemas binarios SiO<sub>2</sub>-NiO y SiO<sub>2</sub>-FeO son muy similares. La cercanía de las curvas de energía de los sistemas binarios SiO<sub>2</sub>-NiO y SiO<sub>2</sub>-FeO, demuestra que los cationes Fe<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> presentan un comportamiento termodinámico similar en la red de silicatos. A diferencia del sistema binario SiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O, en donde el catión Cu<sup>+</sup> puede actuar como un fuerte rompedor de la red de silicatos presentando una diferencia considerable en la energía de mezclado comparada con los otros cationes.



**Figura 4.** Energía libre de mezclado de los sistemas binarios MO-SiO<sub>2</sub> (M = Ni, Fe y Cu) a 1873 K.

## 6. EL SISTEMA SiO<sub>2</sub>-NiO-Cu<sub>2</sub>O

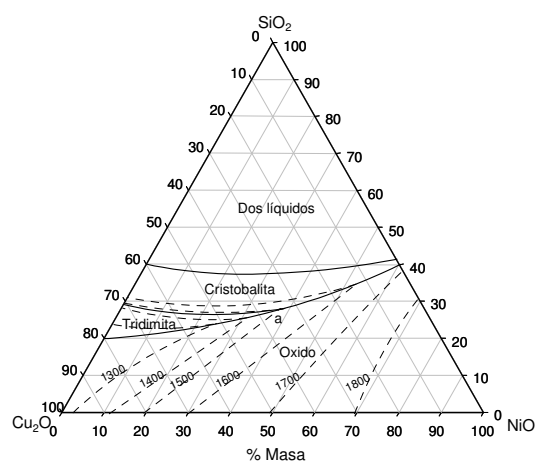
### 6.1 Diagrama de fase

Para calcular las propiedades termodinámicas y diagrama de fase de este sistema ternario, el método asimétrico fue utilizado sin términos de interacción ternarios; esto es, que los únicos datos considerados en el cálculo fueron los obtenidos en los subsistemas binarios. La Figura (5a) y (5b) muestran el diagrama ternario en % masa y % mol respectivamente. El sistema ternario es simple en apariencia, contiene las fases alotrópicas de la sílice, la tridimita y la cristobalita, dependiendo de la temperatura y una solución sólida CuO-NiO. Existe un punto invariante "a" (Figura 5a) localizado a 1520 °C con 28% SiO<sub>2</sub> y 34% Cu<sub>2</sub>O en % masa. El diagrama muestra las isotermas determinadas en grados centígrados. En la literatura este sistema ternario no está reportado, por lo que en este estudio se propone como diagrama tentativo. Debido a que los sistemas binarios NiO-SiO<sub>2</sub> y Cu<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> obtenidos por el modelo estructural fueron optimizados mediante la comparación con los diagramas reportados en la literatura obteniendo buenas similitudes, se puede afirmar que la confiabilidad del diagrama ternario SiO<sub>2</sub>-NiO-Cu<sub>2</sub>O es buena; sin embargo, deberá ser obtenido experimentalmente para tener plena confianza en su exactitud.

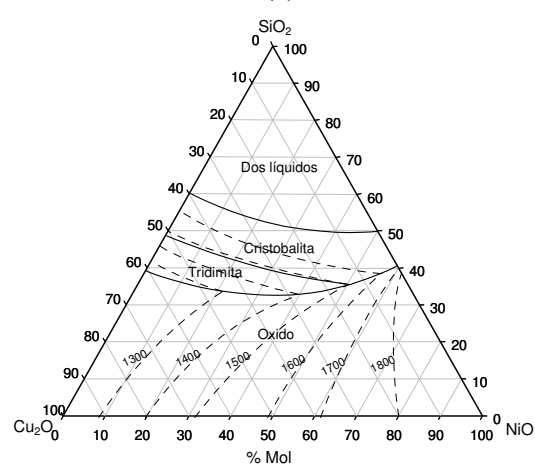
### 6.2 Actividades del NiO

Las actividades del NiO calculadas para el sistema SiO<sub>2</sub>-NiO-Cu<sub>2</sub>O por el modelo estructural se observan en la figura (6a) y (6b) para 1773 y 1973 K

respectivamente, referidas al sólido como estado estándar. El modelo estructural permite calcular las actividades de los componentes de los sistemas ternarios a diferentes temperaturas y composiciones. Mediante la utilización del modelo estructural se obtuvieron los valores de la actividad del NiO en el líquido como estado estándar; sin embargo, debido a que el NiO presenta una temperatura de fusión de 1948 °C, entonces se procedió a obtener las actividades del NiO en el sólido como estado estándar mediante la utilización de la energía libre de fusión. La unidad de concentración para representar las actividades del óxido de níquel en los sistemas ternarios está dada en % mol.



(a)

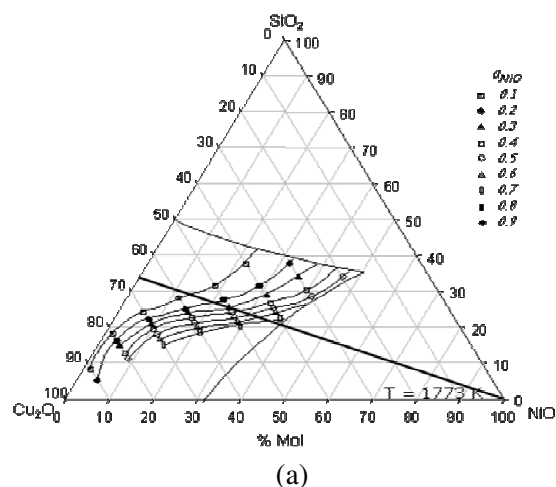


(b)

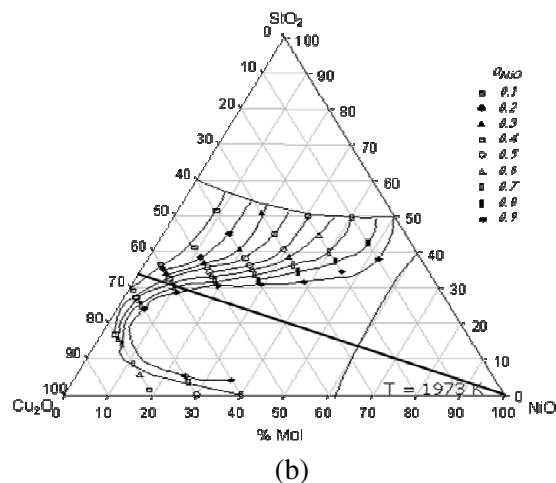
**Figura 5.** Sistema ternario  $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$  calculado por el modelo estructural en a) % masa y b) % mol. Temperatura en °C.

La Figura (6a) muestra la isoterma correspondiente a 1773 K; mientras que para la temperatura de 1973 K (Figura 6b), se observa además el límite de fase entre la región del sólido y el líquido, ambas

obtenidas por el modelo estructural. Las líneas de isoactividad obtenidas presentan valores altos de actividad de NiO. Los valores de actividad de NiO oscilan entre 0.1 hasta 0.9 y se incrementan con el aumento de la temperatura y con el contenido de NiO en la escoria. Las líneas de isoactividad tienen un comportamiento particular para este caso ya que tienden a aglomerarse cuando el contenido de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en la escoria aumenta. Al aumentar la temperatura las líneas de isoactividad tienden a formar curvas en forma de “c”, esto se observa claramente en las Figura (6b) para la temperatura de 1973 K.



(a)



(b)

**Figura 6.**  $a_{\text{NiO}}$  para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$  por el modelo estructural. Sólido como estado estándar para a) 1773 K y b) 1973K.

La forma de las líneas de isoactividad se relaciona directamente con la cantidad de puentes de oxígeno rotos ( $O_{\text{Cu}}^-$  y  $O_{\text{Fe}}^-$ ) producidos por las reacciones de rompimiento de puentes. El efecto del  $\text{Cu}_2\text{O}$  en el sistema ternario es el de producir la ruptura de puentes de oxígeno generando en consecuencia una

depolymerización de la red. Al aumentar la cantidad de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se tiene una mayor ruptura de puentes y la estructura de la sílice empieza a contener polímeros más simples. Para la relación molar  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2$ , esto es, una fracción mol de sílice de  $X_{\text{SiO}_2} = 1/3$  y

$X_{\text{Cu}_2\text{O}} = 2/3$  se tiene la formación de un silicato de cobre ( $\text{Cu}_2\text{SiO}_4$ ) y es en esta composición donde se presenta el cambio de pendiente de las líneas de isoactividad, este comportamiento lo reportó previamente (Richardson. [19]). Con el objeto de comparar las actividades del NiO obtenidas mediante el modelo estructural de escorias, se utilizó el programa comercial de cómputo FACT, módulo Equilib y base de datos Factslag (Bale *et al.* [11]), el cual utiliza el modelo cuasiquímico de escorias para determinar la actividad del NiO a las mismas composiciones de escoria en equilibrio utilizadas por el modelo estructural.

Las figuras (7a) y (7b) muestran los resultados de actividad del NiO determinadas mediante el modelo cuasiquímico para las temperaturas de 1873 y 2073 K respectivamente. En ambos casos se consideró al líquido como estado estándar. Los resultados de actividad del NiO del modelo cuasiquímico son menores que los obtenidos por el modelo estructural, esto es en general para las temperaturas consideradas. Los diagramas ternarios muestran que la actividad del NiO aumenta con el incremento del contenido de NiO en la escoria y con el incremento de la temperatura para ambos modelos termodinámicos. Sin embargo se observa claramente en la Figura (7a) para la temperatura de 1873 K que ambos modelos llegan a coincidir en los resultados de actividad de NiO, esto es para las líneas de isoactividad de 0.1 y 0.3 obtenidas por el modelo estructural, esto sucede cuando el contenido de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se incrementa y se observa en el intervalo de composición de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de 22 a 50 % mol. Comparando los resultados de actividad de NiO de ambos modelos, se determina que los resultados más confiables son los obtenidos por el modelo estructural, esto es debido a que el modelo estructural se validó con los diagramas de fases binarios y ternario reportados experimentalmente y en cambio el modelo cuasiquímico se encuentra limitado a su base de datos y a las consideraciones realizadas en el sistema de cálculo, las cuales difieren de las consideraciones tomadas en estos sistemas de estudio.

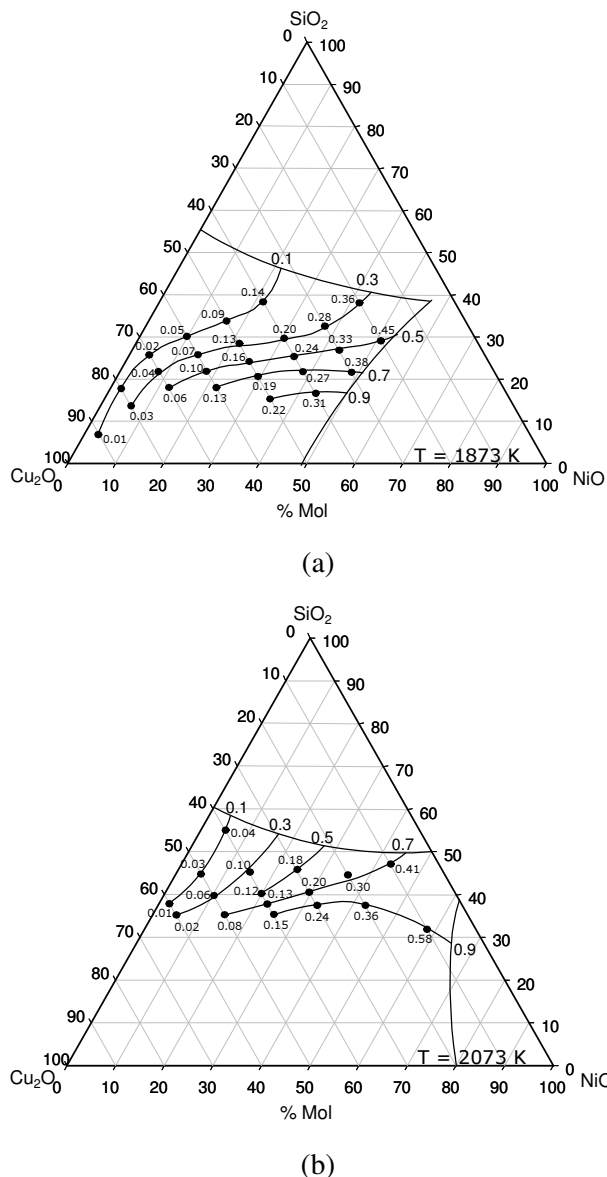


Figura 7.  $a_{\text{NiO}}$  del sistema  $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$  por el modelo cuasiquímico (puntos) y estructural (líneas). Líquido como estado estándar para a) 1873 y b) 2073 K.

## 7. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo una evaluación y optimización de datos termodinámicos para la obtención de los diagramas de fases binarios  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  y  $\text{SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$  mediante la aplicación del modelo estructural de escorias. Los resultados de los subsistemas binarios se extrapolaron mediante el modelo estructural aplicado a sistemas ternarios de silicatos líquidos para la determinación del diagrama de fase ternario  $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$  y la actividad del NiO. Este diagrama se propone como tentativo. El modelo considera que existe una mezcla aleatoria de

cationes Ni<sup>2+</sup> y Cu<sup>+</sup>, donde el catión Cu<sup>+</sup> actúa como un fuerte rompedor de la red de silicatos lo cual se observa en la energía de mezclado.

## 8. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las instituciones CONACYT, SNI, COFAA e IPN por el apoyo permanente al grupo de Procesos Metalúrgicos y al Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la ESIQIE

## 9. REFERENCIAS

- [1] Wang S., Kurtis A., Toguri J. Canadian Metallurgical Quarterly. 1973; 12, (4): 383-390.
- [2] Nagamori M. Metallurgical Transactions. 1974; 5: 539-548.
- [3] Wang S., Santander N., Toguri J. Metallurgical Transactions. 1974; 5: 261-265.
- [4] Sridhar R., Toguri J., Simeonov S. Metallurgical and Materials Transactions B, 1997; 28B: 191-200.
- [5] Gutiérrez J., Romero A., Plascencia G., Chávez F., Vargas. ISIJ International, 2000; 40, (7): 664-669
- [6] Romero A., Pelton A. ISIJ International, 1999; 39, (5): 399-408.
- [7] Romero A., Pelton A. Metallurgical Transactions B, 1995; 26B: 305-315.
- [8] Toop G. TMS-AIME, 1965; 233: 850
- [9] Kohler F. Mh. Chem., 1960; 91: 738
- [10] Sano N., Lu W., Riboud P., Maeda M.. Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy, Londres (Reino Unido): Academic Press, 1997, p.
- [11] Bale C., Pelton A., Thompson W. Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (FACT-Win), 1999. User's guide
- [12] Barin I., Knacke O., Kubaschewski. O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Weinheim, (Alemania): VCH, 1995.
- [13] Cruz A., Romero A., Vargas M., Hallen M. Journal of Non-Crystalline Solids; 2005, 351: 1359-1365.
- [14] Cruz A., Romero A., Rangel E., Ramírez A., Vargas M. Journal of Non-Crystalline Solids; 2008, 354 (30): 3533-3539.
- [15] Phillips B., Hutta J., Warshaw L. J. Am. Ceram. Soc., 1963; 46: 579-83.
- [16] Muan A., Osborn F. Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking. MA, (USA): Adison Wesley, 1965.
- [17] Berezhnoi A., Karyakin L., Dudavski I. Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1952; 83, (3): 401.
- [18] Mas-Massalski T.B., et al. Binary alloy phase diagrams. 2<sup>nd</sup> Ed., Oh. (USA): ASM Int. Materials Peak, 1990
- [19] Richardson F.D. The Physical Chemistry of Melts. Institution of Mining and Metallurgy, London, 1953

## CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE PELÍCULAS DE Cr/CrN DEPOSITADAS SOBRE ACERO RUS-3 POR EL MÉTODO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA D.C., ASISTIDA POR CAMPO MAGNÉTICO

Leoníd Ipaz<sup>1\*</sup>, Julio Caicedo<sup>1</sup>, Nelly Alba de Sanchez<sup>2</sup>, Gustavo Zambrano<sup>1</sup>, Maria Elena Gómez<sup>1</sup>

1: Dpto. de Física, Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle. Cali, Colombia

2: Grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales -GCIM, Universidad Autónoma de Occidente. Cali, Colombia

\* E-mail: leoipazc@calima.univalle.edu.co

Recibido: Nov-2008; Revisado: 04-Ago-2009; Aceptado: 04-Ago-2009

Publicado On-Line el 15-Jun-2010

Disponible en: [www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

### Resumen

Se depositaron películas de Cr/CrN sobre sustratos de silicio [100] y acero RUS-3 mediante la técnica de pulverización catódica d.c. reactiva asistida por campo magnético, usando un blanco de Cr (99.95%). Con el fin de estudiar el efecto del contenido de nitrógeno de la mezcla de gases Ar/N<sub>2</sub> sobre las propiedades tribológicas del acero recubierto con el sistema Cr/CrN, se utilizaron varias concentraciones de nitrógeno (10, 20, y 40%) durante el proceso de depósito de las películas. El patrón de difracción de rayos X de las películas de Cr/CrN obtenidas, exhibe las reflexiones de los planos [111], [200] y [220] correspondientes a la fase cúbica del CrN, como también el [200] y [112] correspondientes a la fase hexagonal del  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N. De otro lado, los análisis de FTIR mostraron la presencia de modos activos entre 350 cm<sup>-1</sup> y 600 cm<sup>-1</sup> con una banda ancha centrada en 520 cm<sup>-1</sup> asociada a los enlaces Cr-N del nitruro de cromo. La morfología de las películas fue evaluada por AFM. Las propiedades tribológicas fueron estudiadas por el ensayo de pin-on-disc encontrando una relación directa entre la disminución de los valores de coeficiente de fricción en un 25% como función de la disminución del contenido de N<sub>2</sub> en la mezcla de gases. Las huellas de desgaste se estudiaron mediante microscopía óptica y perfilometría, el área de contacto en las bolas fue estudiada por microscopía electrónica de barrido, SEM y la adherencia de las películas de Cr/CrN usando la técnica de rayado.

**Palabras Claves:** Nitruro de cromo, magnetron sputtering reactivo, propiedades tribológicas.

### Abstract

Cr/CrN films were deposited onto silicon [100] and RUS-3 steel substrates by d.c reactive cathodic sputtering magnetic field assisted technique, using a chromium target (99.95 %). In order to study the effect of the nitrogen content in the gas Ar/N<sub>2</sub> mixture on the tribological properties of the steel coated with Cr/CrN bilayer system, various nitrogen concentrations (10, 20, and 40%) were used. XRD patterns of Cr/CrN films exhibited the [111] [200] and [220] reflection planes related to the Cr<sub>2</sub>N cubic phase, as well as a reflection [200] related to the  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N hexagonal phase. On the other hand, FTIR analysis showed the presence of active modes between 350 cm<sup>-1</sup> and 600 cm<sup>-1</sup> centered at 520 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the Cr-N chromium nitride bonds, the morphology of the films was evaluated by atomic force microscopy. The tribological properties of Cr/CrN films were studied by pin-on-disc test, finding a direct relation between the decrease of friction coefficient values by 25%, as function of the decrease in N<sub>2</sub> content in the gas mixture. The wear tracks were studied by optical microscopy and profilometry, the contact area in the balls was studied by scanning electron microscopy and the adherence of Cr/CrN films by scratch test.

**Keywords:** Chromium nitride, reactive magnetron sputtering, tribological properties.

### 1. INTRODUCCION

Los recubrimientos tales como nitruros y carburos basados en metales de transición han sido exitosamente utilizados en el mejoramiento de las propiedades superficiales en herramientas de corte.

Aunque el recubrimiento de nitruro de titanio (TiN) actualmente es uno de los mas utilizados industrialmente, el nitruro de cromo (CrN) en los últimos años ha ganado cierta importancia debido a su elevada resistencia a la corrosión y al desgaste [1-5]. Se encuentran diferentes trabajos de investigación

relacionados con el CrN obtenido por pulverización catódica reactiva; estudiándose el efecto de los parámetros de deposición sobre las propiedades estructurales, mecánicas y tribológicas. En ese sentido, la relación de flujo de gases Ar/N<sub>2</sub> utilizada durante la deposición es uno de los factores que influye sobre el contenido de cromo en la solución sólida Cr(N) y sobre las fases CrN y  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N generadas durante la deposición, siendo esta última la más interesante desde el punto de vista de las propiedades mecánicas<sup>[6-9]</sup>. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el efecto del contenido de nitrógeno de la mezcla de gases Ar/N<sub>2</sub> sobre las propiedades tribológicas y la adherencia del sistema Cr/CrN depositado sobre acero.

## 2. DETALLES EXPERIMENTALES

Bicapas de Cr/CrN fueron depositadas sobre sustratos de silicio [100] y acero RUS-3 simultáneamente mediante un sistema de pulverización catódica d.c asistida por campo magnético con una mezcla de Ar/N<sub>2</sub> como gas de trabajo. Se utilizó un blanco de Cromo con una pureza de 99.95% y un diámetro de una pulgada. Se utilizaron tres diferentes relaciones de Ar/ N<sub>2</sub> en la mezcla de gases (90/10, 80/20 y 60/40), con el fin de estudiar el efecto de la variación del N<sub>2</sub> sobre las propiedades tribológicas de las bicapas.

Usando una bomba turbomolecular, se alcanza una presión base de 10<sup>-5</sup> mbar. Durante el proceso de deposición la presión de trabajo fue de 4x10<sup>-3</sup> mbar aplicando una potencia d.c de 50 W (9.94 W/cm<sup>2</sup>) sobre el blanco, calentando el sustrato a una temperatura de 400°C. Inicialmente se utilizó un flujo de 20 cm<sup>3</sup>/min de Ar para depositar la capa intermedia de Cr durante 5 minutos y posteriormente se aplicó el mismo flujo total para las diferentes relaciones de Ar/N<sub>2</sub> con el objeto de depositar la capa de CrN. El tiempo total de deposición de las películas de Cr/CrN fue de 30 minutos. La caracterización estructural de las películas fue realizada mediante difracción de rayos-X (XRD) usando un difractómetro D8 Advance de Bruker en el modo de haz rasante. Los análisis del tipo de enlaces presentes en las bicapas se realizaron por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) usando un espectrómetro Shimadzu 8000 (600 – 3500 cm<sup>-1</sup>), el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. La caracterización tribológica se realizó utilizando un tribómetro Microtest, MT 4001 – 98, usando como patrón deslizante una bola de acero 100Cr6 de 6 mm de

diámetro, la carga aplicada fue de 0.6 N con longitud total de recorrido de 100 m y con una velocidad circunferencial de 200 rpm, en un radio promedio de huella de 5 mm. La morfología de las huellas de desgaste fue observada mediante microscopia óptica usando un microscopio óptico Olympus PME-3, el área de contacto en la bolas utilizadas se estudio por microscopia electrónica de barrido y los perfiles de las huellas generados en el ensayo se analizaron por perfilometría, la rugosidad de las películas se estudió mediante microscopia de fuerza atómica en un AFM MFP-3D de la firma Asylum Research. Finalmente la adherencia de las películas se estudió mediante la prueba de rayado (Scratch Test) usando un equipo de rayado Scratch Test Microtest MTR2 con carga variable de 0 a 90N, con una velocidad de aplicación de carga de 1 N/s, con el fin de analizar los tipos de fallas de adherencia en las huellas de rayado se utilizó un microscopio óptico Olympus PME-3.

## 3. RESULTADOS Y ANALISIS

Para estudiar el efecto de la concentración de nitrógeno en la mezcla de gases (Ar/N<sub>2</sub>) sobre las películas de Cr/CrN, se fijaron valores para el N<sub>2</sub> de 10%, 20% y 40% dejando constantes todos los demás parámetros de deposito.

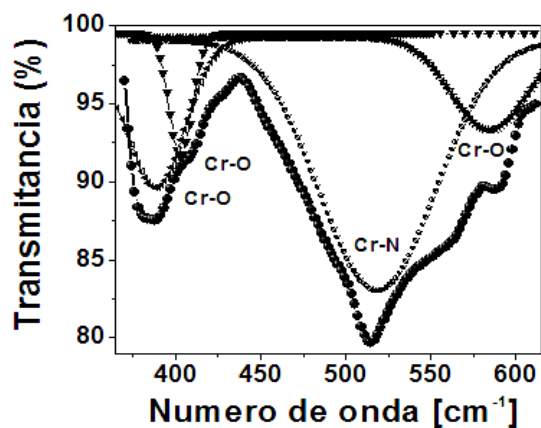
### 3.1 Análisis de FTIR

Para realizar los análisis de FTIR, las películas de Cr/CrN fueron depositadas sobre sustratos de Si [100]. Los espectros de FTIR fueron tomados en el modo de transmitancia. La Figura 1 presenta un espectro en el rango de 350 a 600 cm<sup>-1</sup> para una película depositada usando una relación Ar/N<sub>2</sub> de 90/10, observándose modos activos en el infrarrojo con sus respectivas deconvoluciones. Se percibe principalmente una banda ancha centrada en 515 cm<sup>-1</sup> que corresponde a las vibraciones de tipo alargamiento simétrico (*stretching*) correspondiente a los enlaces sencillos de Cr-N, así como también la presencia de tres bandas alrededor de los 580 cm<sup>-1</sup>, 400 cm<sup>-1</sup> y 385 cm<sup>-1</sup>, asociadas a los enlaces Cr-O. Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura<sup>[10]</sup>.

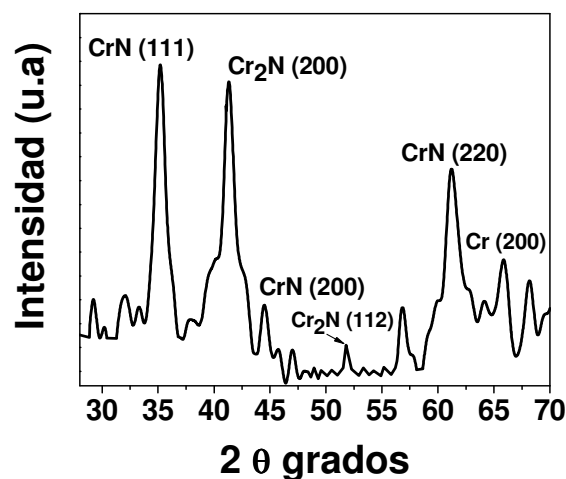
### 3.2 Análisis de Rayos-X

La estructura cristalográfica de las películas de Cr/CrN fue estudiada por difracción de rayos-X en el modo de haz rasante. La figura 2 muestra el

difractograma obtenido para una película depositada usando una relación de 60/40 en la mezcla de gases Ar/N<sub>2</sub>. Aquí se pueden observar orientaciones preferenciales correspondientes a reflexiones de los picos de Bragg en los planos (200) para  $2\theta=41.3^\circ$  y (112) para  $2\theta=52.0^\circ$  asociados a la fase hexagonal  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N<sup>[8]</sup> y los planos (111) para  $2\theta=35.2^\circ$  asociados a la fase cúbica del CrN<sup>[8, 11]</sup>. Adicionalmente como es reportado con frecuencia para este material<sup>[6, 9, 12]</sup>, se observan algunos picos de menor intensidad para  $2\theta=44.5^\circ$ ,  $2\theta=61.2^\circ$  y  $2\theta=65.8^\circ$  asociados a los planos (200) y (220) del CrN y los planos (200) del Cr, respectivamente. En los difractogramas no se observaron variaciones significativas influenciadas por la concentración de nitrógeno en la mezcla de gases Ar/N<sub>2</sub>.



**Figura 1.** Espectro de FTIR para una película de Cr/CrN depositada sobre Si con una relación Ar/N<sub>2</sub> de 90/10.



**Figura 2.** Espectro XRD obtenido para una película de Cr/CrN depositada con una relación de Ar/N<sub>2</sub> de 60/40.

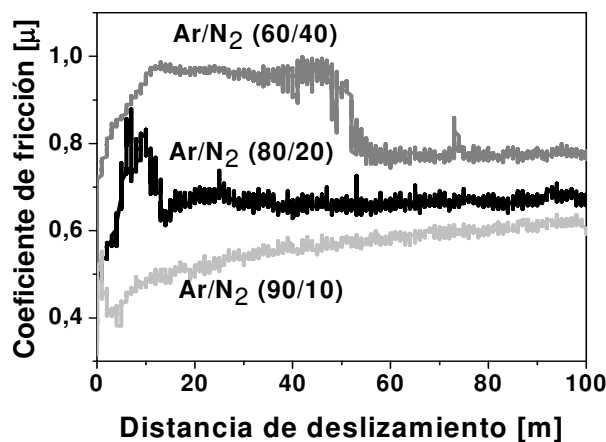
### 3.3 Análisis Tribológico

El comportamiento tribológico de las películas de Cr/CrN se evaluó mediante el ensayo de pin-on-disc. En la figura 3 se muestra el coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para tres películas depositadas con diferentes relaciones de Ar/N<sub>2</sub> (60/40, 80/20, 90/10) en la mezcla de gases. Se puede observar en los tres casos el comportamiento típico en la etapa inicial del recorrido en la cual el coeficiente de fricción depende exclusivamente de las irregularidades superficiales del recubrimiento ya que esta es la etapa de asentamiento.

El valor inicial del coeficiente de fricción asociado a la etapa inicial del ensayo fue más alto para todas las películas. Después de algunos metros las asperezas más altas de ambos materiales en contacto fueron desgastadas, de esta forma se podría generar una transferencia de capas entre la bola y el recubrimiento. El área de contacto pierde rugosidad, se forma una huella disminuyendo la presión de contacto generando que el coeficiente de fricción tienda a decrecer de los niveles típicos a un régimen de estado estable en todos los recubrimientos. Este régimen está particularmente influenciado por la presencia de una capa de transferencia de partículas de desgaste, las cuales pueden generar mecanismos de desgaste abrasivos y adhesivos causando finalmente el deterioro total de la película<sup>[13]</sup>.

Se encontró una disminución del coeficiente de fricción de las películas a medida que se disminuye el contenido de nitrógeno en la mezcla de gases de trabajo Ar/N<sub>2</sub> lográndose hasta un 25% para el caso de la película depositada con una relación 90/10 de Ar/N<sub>2</sub>. En la literatura se reportan resultados donde se muestra que la disminución en la concentración de nitrógeno en la mezcla de gases Ar/N<sub>2</sub>, esta directamente relacionada con el contenido N<sub>2</sub> en las películas y para valores entre 10% y 15% de concentración de nitrógeno en la mezcla de gases se reportan los valores mas altos de dureza<sup>[8, 9]</sup> en CrN donde se presenta una combinación de las fases  $\alpha$ -Cr(N) y  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N identificadas en la figura 2. Por lo tanto se puede afirmar que la variación del coeficiente de fricción en función del contenido de nitrógeno esta relacionado con las propiedades mecánicas, tribológicas y morfológicas de las películas. En este sentido se puede decir que en nuestro caso para la relación 90/10 de Ar/N<sub>2</sub>, se reportan las mejores características mecánicas para las bicapas de Cr/CrN.

En el caso de la película depositada con la relación Ar/N<sub>2</sub> (60/40) debido a su inferior dureza en comparación con los otros depósitos por efectos de la mayor incorporación de nitrógeno, la deformación plástica de la película es mayor y genera una elevada fricción con un proceso severo de desgaste acompañado de transferencia de material desde el disco hacia la esfera, constatado esto mediante microscopia electrónica de barrido, ver figura 4 (e) y (f), propiciando un proceso de afinidad fisicoquímica entre las superficies en contacto. En el caso de la película más dura depositada con una menor relación Ar/N<sub>2</sub> (90/10) existe una menor deformación plástica obteniéndose una disminución en la transferencia de material y en el coeficiente de fricción, como se observa en la figura 4 (a) y (d).



**Figura 3.** Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para películas de Cr/CrN depositadas con diferentes concentraciones de N<sub>2</sub>.

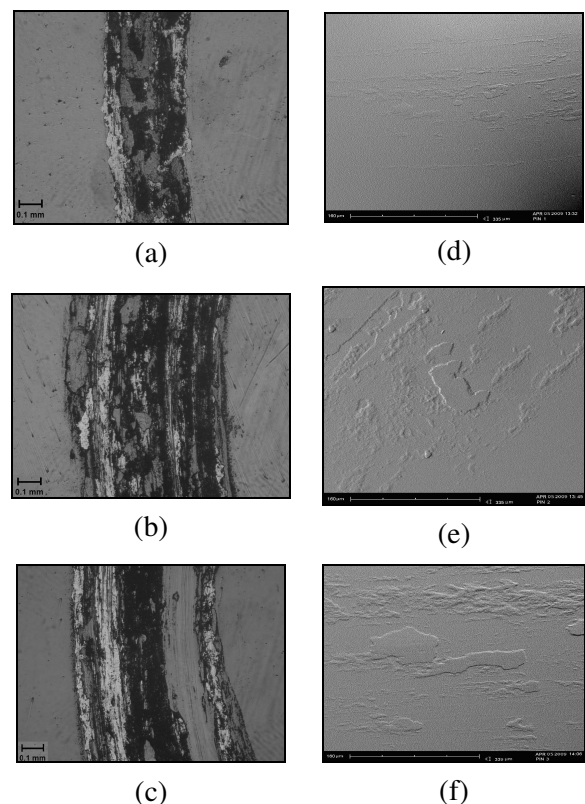
De otro lado, mediante microscopia de fuerza atómica, AFM, se estudio la rugosidad de las películas obteniéndose los valores mas bajos 14.2 nm para los depósitos fabricados con la relación Ar/N<sub>2</sub> (90/10) donde existe mayor cantidad de iones de argón, lo cual por efectos del bombardeo iónico densifican el recubrimiento y disminuyen su rugosidad, para los otros casos los valores de rugosidad fueron superiores 27,7 nm para (80/20) y 36.1 nm para (60/40). Ambos aspectos, tanto la rugosidad como el efecto del nitrógeno sobre la dureza, explican el comportamiento tribológico de las películas <sup>[14]</sup>.

Este comportamiento concuerda con algunos resultados reportados para otros nitruros. Tal es el caso del CN<sub>x</sub> en donde para menores relaciones

Ar/N<sub>2</sub> se obtienen bajos coeficientes de fricción y se alcanzan valores de saturación del contenido de nitrógeno en las películas <sup>[15]</sup>.

La figura 4 muestra las imágenes de las huellas generadas por el ensayo de pin-on-disc y micrográficas SEM del área de contacto en las esferas usadas, en tres películas depositadas con diferentes relaciones de Ar/N<sub>2</sub> en la mezcla de gases. Se observó en todos los recubrimientos un daño drástico al final de la prueba evidenciando así mecanismos de desgaste adhesivo y abrasivo. Dichos mecanismos de desgaste fueron mas intensos en las películas depositadas con relaciones de Ar/N<sub>2</sub> de 80/20 correspondiente a la figura 4(b) y 60/40 correspondiente a la figura 4(c) en las cuales se vio seriamente afectado el substrato.

Finalmente, con los resultados de perfilometría se encontró profundidades para las huellas de alrededor de 2.5 μm en promedio.



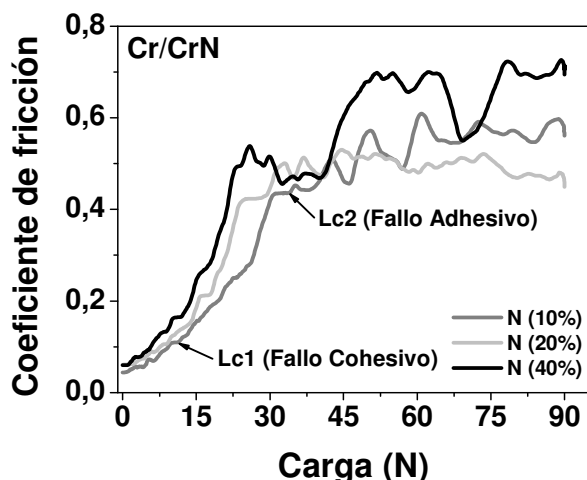
**Figura 4.** Imágenes de microscopía óptica de las huellas de desgaste para películas depositadas con diferentes concentraciones de nitrógeno en la mezcla de gases, (a) Ar/N<sub>2</sub> (90/10), (b) Ar/N<sub>2</sub> (80/20), (c) Ar/N<sub>2</sub> (60/40) y micrográficas SEM del área de contacto en las esferas usadas.

### 3.4 Análisis de Adherencia

La adherencia de las películas fue estudiada mediante la técnica de rayado (scratch test). La figura 5 muestra las curvas de coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para recubrimientos depositados con concentraciones de nitrógeno de 10, 20 y 40% en la mezcla de gases.

Se observó que a medida que aumentó el porcentaje de nitrógeno, la carga crítica disminuyó, pudiéndose también identificar las primeras variaciones del coeficiente de fricción. Esta variación corresponde a una deformación elástica de la película.

Para valores de carga baja, el coeficiente de fricción es bajo hasta el inicio de la deformación plástica asociada a la carga crítica correspondiente a la zona de fallo cohesivo (Lc1). Se observó un incremento significativo del coeficiente de fricción debido a la formación de fracturas que pueden estar asociadas a fallas cohesivas del material.



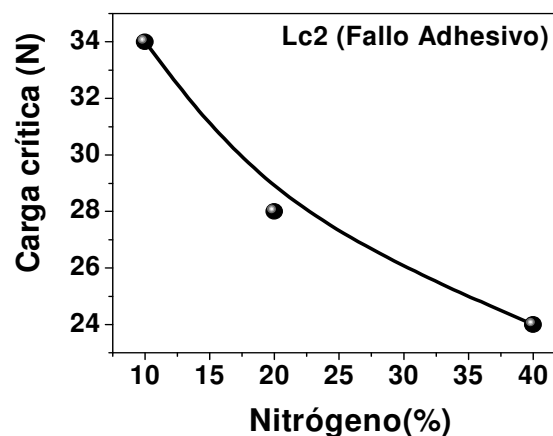
**Figura 5.** Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para películas de Cr/CrN depositadas con diferentes relaciones Ar/N<sub>2</sub> en la mezcla de gases.

Se apreció también el alto coeficiente de fricción antes de llegar a la segunda carga crítica correspondiente a la zona de la falla adhesiva (Lc2) donde la gran mayoría de la película se ha desprendido del sustrato <sup>[16]</sup>.

En la figura 6 se presenta el comportamiento del valor de la carga crítica en función del contenido de nitrógeno en la mezcla de gases, el cual permite determinar de forma cualitativa la tendencia en la adherencia de las películas de [Cr/CrN].

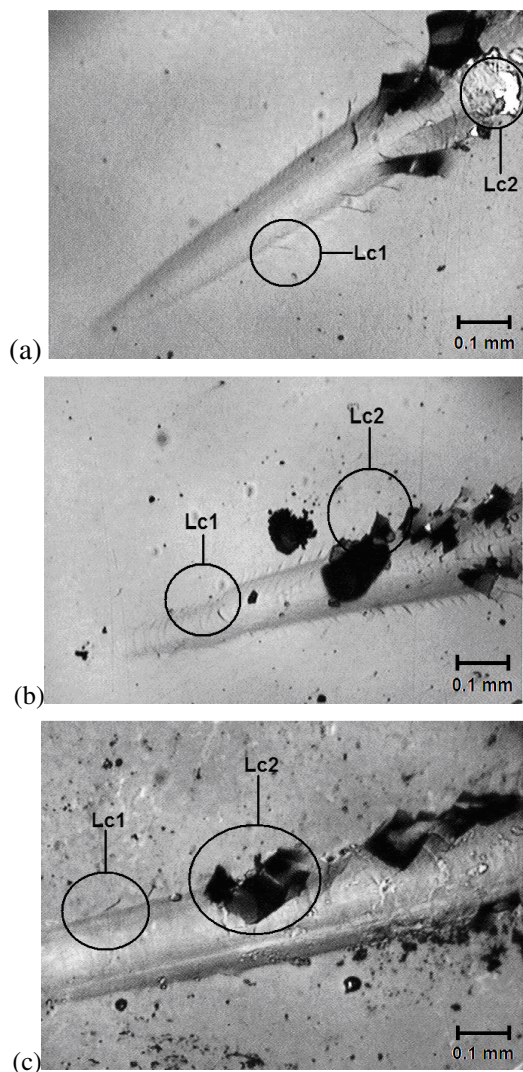
Se observa mayor carga crítica en la zona de la falla

adhesiva para el recubrimiento depositado con una relación 90/10 de Ar/N<sub>2</sub>, lo que indica que la película resiste mayores cargas antes de presentar falla por delaminación. Estos resultados se deben al efecto que ejerce el nitrógeno en la estructura cristalina y en la continuidad de la película, ya que al incrementar el porcentaje de nitrógeno se reduce la microdureza debido a la saturación de N<sub>2</sub> el cual produce oquedades y altos niveles de esfuerzos internos, afectando la capacidad de absorber y distribuir la energía correspondiente a la carga aplicada, evidenciando fallas catastróficas tempranas en las películas <sup>[17]</sup>.



**Figura 6.** Carga crítica para el fallo adhesivo como función del contenido de nitrógeno para bicapas de Cr/CrN depositadas sobre acero RUS-3.

La valoración cualitativa de la huella de rayado en las películas se realizó mediante la observación de imágenes de microscopía óptica. En ese sentido se analizó la huella dejada por el indentador del scratch test como lo muestran las figuras 7(a), 7(b), y 7(c). El análisis de las huellas de rayado para las películas de 10, 20 y 40% de nitrógeno permite estimar de forma cualitativa el daño de la película en la zona de la falla cohesiva (Lc1) y adhesiva (Lc2) <sup>[16]</sup>, determinando a partir de las imágenes, el sitio donde se presentó la falla para su respectiva carga crítica (ver figuras 5 y 6). De esta manera, la huella más grande y pronunciada corresponde al recubrimiento con 40% de N<sub>2</sub>, a diferencia de la huella más pequeña generada sobre la película con 10% de N<sub>2</sub>.



**Figura 7.** Imágenes de microscopía óptica donde se muestra el daño cohesivo (Lc1) y el daño adhesivo (Lc2) para bicapas de [Cr/CrN] depositados para diferentes concentraciones de nitrógeno sobre acero RUS-3, (a) Ar/N<sub>2</sub> (90/10), (b) Ar/N<sub>2</sub> (80/20), (c) Ar/N<sub>2</sub> (60/40).

#### 4. CONCLUSIONES

Se depositaron películas de Cr/CrN sobre sustratos de silicio y acero RUS-3 lográndose determinar mediante FTIR los enlaces característicos en este tipo material y por XRD la fase hexagonal  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N y la fase cúbica del CrN.

Se estableció que el coeficiente de fricción tiende a disminuir en películas poco rugosas y depositadas con bajos contenidos de nitrógeno en la mezcla de gases, esta disminución alcanzó hasta un 25% para la muestra depositada con una relación Ar/N<sub>2</sub> (90/10).

Además también se identificó mediante las curvas

de coeficiente de fricción versus carga aplicada, que para las películas de Cr/CrN depositadas con la menor concentración de nitrógeno en la mezcla de gases, la carga crítica fue mayor en las zonas de la falla cohesiva (Lc1) y adhesiva (Lc2), como un indicativo de la adherencia de la película al sustrato. Esta conclusión se confirmó mediante el análisis de las huellas de rayado por microscopía óptica.

#### AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo contó con el apoyo del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, bajo el contrato RC-043-2005 suscrito con COLCIENCIAS.

#### 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Yuji Chiba, Toshio Omura, Hiroshi Ichimura. *J. Mater. Res.* 1993, **8** 1109-1115.
- [2] Tang Bin, Zhu Xiaodong, Hu Naisai, He Jiawen. *Surf. Coat. Technol.* 2000, **131** 391-394.
- [3] J.A. Sue, T.P. Chang. *Surf. Coat. Technol.* 1995, **61**, 76-77
- [4] H.C. Barshilia, K.S. Rajam. *Bull. Mater. Sci.* 2003, **26**, 233-237.
- [5] H.C. Barshilia, Anjana Jain, K.S. Rajam. *Vacuum.* 2004, **72**, 241-248.
- [6] P.H. Mayrhofer, G. Tischler, C. Mitterer. *Surf. and Coat Technol.* 2001, **142**-144, 78-84
- [7] A. Barata, L. Cunha, C. Moure. *Thin Solid Films.* 2001, **398**-399, 501-506
- [8] G. Wei, A. Rar and J.A. Barnard. *Thin Solid Films.* 2001, **398**-399, 460-464
- [9] Zenghu Han, Jiawan Tian, Qianxi Lai, Xiaojiang Yu and Geyang Li. *Surf. Coat. Technol.* 2003, **162**, 189-193
- [10] T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui. *Thin Solid Films.* 2002, **407**, 118-121.
- [11] J. Romero, E. Martínez, J. Esteve, A. Lousa. *Surf. Coat. Technol.* 2004, **180**, 335-340.
- [12] J.J. Olaya, S.E. Rodil, S. Muhl, E. Sánchez. *Thin Solid Films*, 2005, **474**, 119-126
- [13] G.W. Stachowiak, *Engineering Tribology*, second edition, Vol. 2, USA, Butterworth-

Heinemann editors, 2001, Cap. 12.

- [14] K. Meine, T. Schneider, D. Spaltmann, E. Santner. *Wear*, 2002, **253**, 733–738
- [15] L. Ipaz, L. Yate, T. Polcar, E. Camps, L. Escobar-Alarcón, G. Zambrano and P. Prieto. *Phys. Stat. Sol. (c)*. (2007), **4**, (11), 4267-4274
- [16] Giles Aldrich-Smitha, Nigel Jennett, Jonathan Housden. *Surf. Coat. Technol.* 2005, **197**, 336-344
- [17] T. Hurkmans, D.B. Lewis, J.S. Brooks, W.D. Münz. *Surf. Coat. Technol.* 1996, **86-87**, 192-199

## MEJORAMIENTO DE LA EFICIENCIA DE LOS MOLDES DE INYECCIÓN MEDIANTE LA APLICACION DE RECUBRIMIENTOS DE CrN/TiN.

Gilberto Bejarano G.<sup>1,2\*</sup>, Maryory Astrid G.<sup>1,2</sup>, Jaime Alberto Osorio<sup>3</sup>, Julio C. Caicedo<sup>4</sup>, German H. Garzón<sup>5</sup>

1: Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, Calle 67 No. 53-108, Medellín-Colombia

2: Grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales Compuestos, Universidad de Antioquia

3: Grupo de Estado Sólido, Universidad de Antioquia Medellín-Colombia

4: Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM, Cali-Colombia.

5: Industrias ESTRA S.A., Medellín, Colombia

\*E-mail: [gbejarano@udea.edu.co](mailto:gbejarano@udea.edu.co)

Recibido: Nov-2008; Revisado: 07-Ago-2009; Aceptado: 11-Sept-2009

Publicado On-Line 15-Jun-2010

Disponible en: [www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

---

### Resumen

Los procesos de inyección en la industria del plástico requieren de moldes con acabado espejo para la fabricación de muchos productos con excelente calidad superficial. Un problema, es la adherencia superficial de las piezas inyectadas sobre el macho durante el desmoldeo, que afecta la calidad del producto. Esto conlleva a la fabricación de moldes con postizos, que incrementa sus costos hasta un 20%. Otra desventaja es el desgaste de muchas de las partes del molde. Una alternativa para reducir el desgaste del molde y la adherencia del producto a éste es la aplicación de los recubrimientos duros. Para mitigar este problema se depositaron recubrimientos de CrN/TiN con 10, 40, 80 y 100 bicapas y un espesor total de 4 micras. La técnica utilizada fue la pulverización catódica y como sustratos se seleccionó el acero AISI H13, ampliamente utilizado en la fabricación de moldes de inyección. Propiedades como dureza, adherencia, resistencia al desgaste y fases existentes fueron evaluadas por microindentación, pruebas de rayado, ensayos de microdesgaste y difracción de rayos X, respectivamente. Se observó un incremento de dichas propiedades con el aumento del número de bicapas, específicamente, de un 70% para las muestras recubiertas con 100 bicapas, comparadas con las muestras sin recubrir. Finalmente se están evaluando dos moldes y cuatro platinas de deslizamiento recubiertos en Industrias Estra S.A. en la ciudad de Medellín, sin que presenten falla, aún después de 3 meses de operación.

**Palabras claves:** *Moldes de inyección, recubrimientos duros, multicapas, pulverización catódica*

### Abstract

The injection molding process for polymer manufacturing requires mirror finish mould surfaces for the fabrication of a lot of products. A problem is the adherence of the injected products to the core, which negatively affects the product quality. This fact leads to expensive inserts mould fabrication, which can represent up to 20% of the productivity costs. Other disadvantage is the wear of many mould parts. An alternative to reduce mould wear and product adherence is the application of hard coatings. Thereby CrN/TiN hard coatings with 10, 40, 80 and 100 bilayers were deposited on AISI H13 steel samples, which are widely utilized for injection moulds fabrication. The deposition technique was the magnetron sputtering. For all cases the total thickness of the coating was approximately 4 µm. Properties like hardness, adherence, wear resistance and phase composition were evaluated by microindentation measurements, scratch test, micro wear test and X-ray diffraction, respectively. An enhancement of the coated sample's properties was observed with the increase of the bilayer number, so that an improvement of around 70% was obtained for the samples coated with 100 bilayers compared to the uncoated ones. Finally, two coated injection moulds and four slide plates are been evaluated at Industrias ESTRA S.A. Company in Medellín City, without failure after 3 months of the tools operation.

**Keywords:** *Injection moulds, hard coatings, multilayers, magnetron sputtering*

## 1. INTRODUCCIÓN

La industria manufacturera utiliza en sus procesos productivos herramientas y máquinas con elementos y piezas que se desgastan rápidamente bajo condiciones severas de operación. Los fenómenos del desgaste, la oxidación y la corrosión causan millonarias pérdidas, que pueden llegar a representar hasta el 25% de los costos de producción, afectando desfavorablemente el precio del producto final y con ello los niveles de productividad y competitividad de las empresas [1,2]. Una alternativa para mitigar los problemas del desgaste de tales piezas conservando su brillo es la deposición de recubrimientos duros sobre la superficie de estos. En este sentido la deposición física y química en fase vapor de monocapas de CrN, TiN, ZrN, TiAlN, entre otros, ha sido utilizada exitosamente [3,4,5,6]. Sin embargo, debido a las condiciones de operación cada vez más severas en los procesos de corte y conformado de los materiales, las exigencias tecnológicas son mucho mayores en lo que respecta a las propiedades que deben poseer las herramientas y elementos de máquinas. Es así como las investigaciones en el campo de los recubrimientos duros se han centrado en el desarrollo de multicapas nanométricas alternadas de materiales con carácter metálico y otros de perfil cerámico [7,8,9,10]. Con el fin de aportar al desarrollo de tales materiales, en este trabajo se depositaron monocapas de CrN y TiN y multicapas alternas de CrN/TiN con 10, 40, 80 y 100 bicapas y con un espesor total del recubrimiento de 4 micras. Como sustratos se utilizaron muestras de acero AISI H13 y probetas testigos de Silicio (100), este último debido a la facilidad para caracterizar la estructura cristalina del recubrimiento. Propiedades como dureza, adherencia, desgaste, y microestructura cristalina fueron evaluadas en función del número de bicapas y comparadas con las de las monocapas y con las de las muestras sin recubrir, buscando su futura aplicación en moldes de inyección y elementos componentes de estos.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

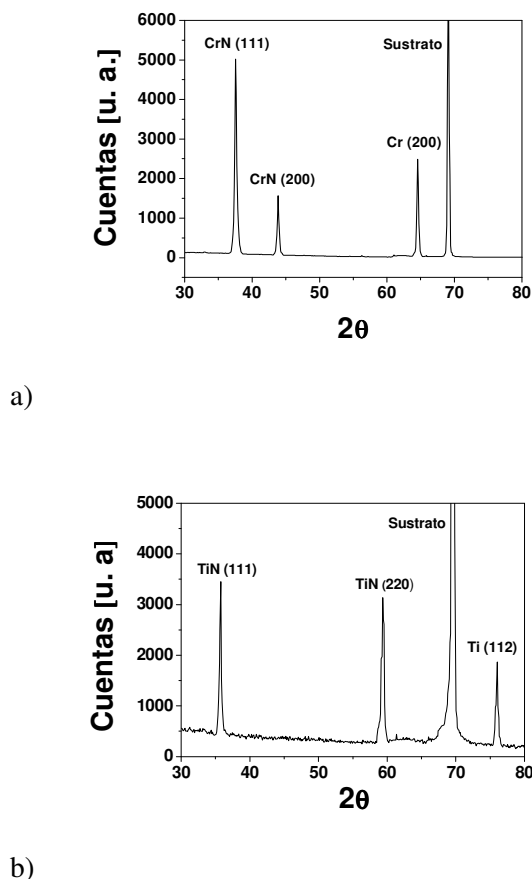
Los recubrimientos se llevaron a cabo utilizando un equipo de pulverización catódica (Magnetron Sputtering) con blancos de Cr y de Ti (99.9% de pureza) en una atmósfera de argón/nitrógeno (93% Ar y 7% N<sub>2</sub>), temperatura de 250°C y presión de  $2,1 \times 10^{-2}$  mbar. Los sustratos con una rotación de 20 rpm fueron sometidos a un voltaje bias de -100V. Una capa adherente de cromo y de titanio de 300 nm

fue depositada para las monocapas de CrN y TiN, respectivamente, mientras que para las multicapas de CrN/TiN se depositó cromo. Previo a la deposición de los recubrimientos, los sustratos fueron sometidos a una limpieza con alcohol isopropílico, acetona y secados en un horno de convección a 120°C. Una limpieza final al interior de la cámara se llevó a cabo tanto en los blancos como en los sustratos mediante bombardeo iónico con argón durante 15 minutos y a una presión 50 mbar. Seguidamente se depositó una capa adherente de 200 nm de Cr y de Ti para las monocapas de CrN y TiN, respectivamente, y de Cr para las multicapas de CrN/TiN. Para la deposición de las multicapas se utilizó un sistema de escudos (shutters) que se abrían y cerraban mecánicamente y de forma alternada entre los blancos de cromo y titanio.

La dureza de los diferentes recubrimientos fue determinada por microindentación utilizando una carga de 150 mN y un indentador Knoop. La medición de la diagonal principal a través de un analizador de imagen con 1500 aumentos fue empleada para el cálculo de la microdureza. Mediante el método de rayado, y utilizando un equipo Scratch Microtest MTR2, se caracterizó la adherencia y se determinó el coeficiente de fricción de todos los recubrimientos. Para tales efectos se aplicó una tasa de carga de 4 N/s y una velocidad de rayado de 1 mm/min. La carga máxima fue de 90 N para una longitud total de la raya de 6 mm. La carga crítica, bajo la cual tiene lugar la primera falla del recubrimiento, es la base para determinar cualitativamente la adherencia del mismo. La evaluación del desgaste se llevó a cabo mediante el método del Calo Test (según norma DIN 1071). La probeta en cuestión se sujetó a un soporte plano y se sometió a contacto dinámico con una bola esférica de acero con un diámetro de 42,7 mm, humedecida con una solución de diamante altamente abrasiva de pasta de 0.5 micras y girando a 60 rpm durante un tiempo de 120 s. Durante el movimiento relativo de las dos superficies la muestra presenta una pérdida de masa por desgaste, dejando sobre la superficie una huella concéntrica en forma de cráter, cuyo volumen puede ser calculado conociendo el diámetro de la huella y su profundidad [11,12]. Finalmente la estructura cristalina de los recubrimientos fue determinada por difracción de rayos X mediante el uso de un difractómetro marca ANTON PAR en el modo de ángulo rasante, con un voltaje acelerador de 40 kV, corriente 30 mA y utilizando la radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5405\text{\AA}$ ).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1a y Figura 1b se observan los difractogramas XRD correspondientes a las monocapas de CrN y TiN, cuyos picos intensos demuestran, que los recubrimientos depositados son estequiométricos y presentan una alta cristalinidad.

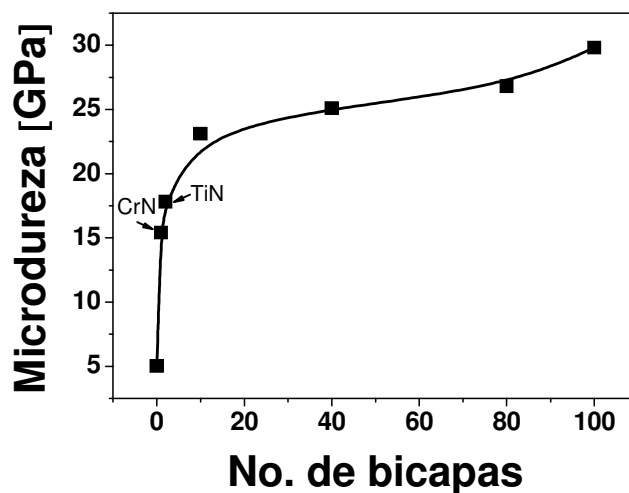


**Figura 1.** Difractograma de rayos X para a) monocapa de CrN y b) monocapa de TiN

En tanto que el CrN y el TiN presentan una orientación preferencial en el plano (111), el TiN posee además un pico intenso en el plano (220). Lo anterior demuestra que estos recubrimientos crecieron preferencialmente en la dirección (111), donde se obtienen los mayores valores de dureza y módulo de elasticidad [13]. Estos picos en este difractograma se encuentran ligeramente corridos hacia ángulos de difracción mayores debido a las tensiones de compresión inducidas por el intenso bombardeo con iones de argón a raíz del voltaje Bias aplicado a los sustratos de -100V. Estos resultados son muy acordes a los reportados por Paulitsch et al., [7] y Musameh y Jodeh [14]. De

igual manera se aprecian los picos de difracción del Cr y del Ti en los ángulos 43,9° y 76,1° originados por las respectivas monocapas adherentes depositadas previamente con un espesor aproximado de 300 nm.

En la Figura 2 se aprecia el registro de la microdureza de los recubrimientos CrN/TiN en función del número de bicapas, determinada por el método de Knoop aplicando una carga de 200 mN. Con el fin de tener un amplio rango de comparación se incluyeron las durezas para las monocapas de CrN, TiN y de la muestra de acero AISI H13 sin recubrir, para la cual se asignó un valor de cero bicapas.

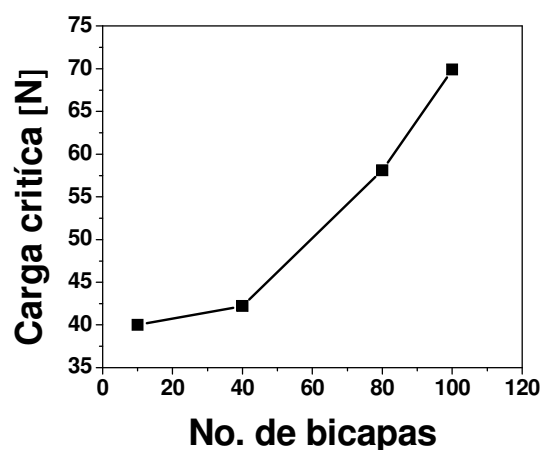


**Figura 2.** Microdureza de los recubrimientos de CrN/TiN en función del número de bicapas, como referencia se incluyen las durezas de las monocapas y de la muestra sin recubrir.

Claramente se aprecia un incremento de la dureza con el número de bicapas, pasando de 5 GPa para la muestra sin recubrir a 29 GPa para el sustrato de acero recubierto con 100 bicapas de CrN/TiN, tendiendo aparentemente a la saturación. La dureza de los recubrimientos depositados en este trabajo se encuentra por debajo de los valores determinados por otros investigadores a través de la nanoindentación, debido a la influencia de la dureza del sustrato por la carga aplicada relativamente elevada [15,16]. La elevada dureza resulta, entre otros factores, por las tensiones inducidas de compresión generadas por el bombardeo iónico del recubrimiento (voltaje bias), por el tamaño nanométrico de los granos, que conllevan a una mayor densidad de fronteras de grano por unidad de

volumen y que conllevan a obstaculizar el desplazamiento de las dislocaciones existentes en el recubrimiento. Este es en especial el caso, cuando se depositan películas delgadas o recubrimientos multicapas con periodos de bicapas menores a 10 nanómetros. En este caso, la deformación plástica del recubrimiento tiene lugar por deslizamiento a lo largo de los bordes de grano y no por el desplazamiento de las dislocaciones, proceso que requiere de mayor energía y por lo tanto genera un gran incremento de la dureza y del módulo de elasticidad del recubrimiento. Otro factor que contribuye a obstaculizar el movimiento de las dislocaciones es el sinnúmero de interfaces entre las monocapas, lo cual conlleva a un incremento adicional de la dureza [17, 18,19,20,21].

La evaluación de la adherencia de los recubrimientos se llevó a cabo mediante el ensayo de rayado y se realizó en un equipo Scratch Microtest MTR2. En la Figura 3 se observa el comportamiento de la carga crítica en función del número de bicapas del sistema CrN/TiN, pasando de 40 N para 10 bicapas a 69,9 N para 100 bicapas.



**Figura 3.** Comportamiento de la carga crítica en función del número de bicapas de CrN/TiN para evaluación de la adherencia.

Tal comportamiento puede ser explicado en el incremento de la energía de adhesión del sistema, dado a la mayor capacidad de absorber la energía bajo carga externa por el diseño mismo de las multicapas. En este sentido, la capa adherente de titanio y las multicapas del tenaz CrN pueden absorber, por deformaciones elásticas o elasto-plásticas, un elevado nivel de la energía transferida al sistema por la carga aplicada. De igual manera y

como ya se discutió anteriormente, las múltiples interfases y bordes de grano bloquean el crecimiento y avance de las microgrietas que se forman durante el rayado mejorando la adherencia del recubrimiento [8,15,16,22].

En la Tabla 1 se pueden observar los diámetros y las profundidades de las huellas dejadas sobre la superficie desgastada de las muestras evaluadas mediante el método de Micro- Calotest. Se puede apreciar un incremento sustancial de la resistencia al desgaste con el aumento de las bicapas, lo cual está estrechamente relacionado con el incremento de la dureza en función del número de bicapas [12,14,17,23].

**Tabla 1.** Datos resultantes de la prueba de Microdesgaste por el método de Calotest

| Muestra     | Diámetro huella [μm] | Profundidad huella [μm] | Volumen desgastado $\times 10^6$ [μm <sup>3</sup> ] |
|-------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------|
| Acero H13   | 415,657              | 1,0139                  | 0,068847                                            |
| CrN         | 365,064              | 0,7817                  | 0,040936                                            |
| TiN         | 142,952              | 0,1056                  | 0,009601                                            |
| CrN/TiN     | 120,890              | 0,0856                  | 0,000491                                            |
| 10 bicapas  |                      |                         |                                                     |
| CrN/TiN     | 104,634              | 0,0641                  | 0,000276                                            |
| 40 bicapas  |                      |                         |                                                     |
| CrN/TiN     | 102,599              | 0,0616                  | 0,000255                                            |
| 80 bicapas  |                      |                         |                                                     |
| CrN/TiN     | 101,537              | 0,0604                  | 0,000244                                            |
| 100 bicapas |                      |                         |                                                     |

Finalmente se recubrieron dos moldes de inyección y cuatro platinas de deslizamiento de la empresa Industrias ESTRA S.A de la ciudad de Medellín con 100 bicapas de CrN/TiN, las cuales se encuentran en proceso de evaluación y cuyos resultados se darán a conocer próximamente.

#### 4. CONCLUSIONES

La evaluación de los recubrimientos multicapas de CrN/TiN permitieron incrementar sustancialmente la dureza y la resistencia al desgaste del acero AISI H13, el cual es utilizado en diferentes procesos de conformación de materiales, y muy particularmente en la fabricación de moldes para los procesos de inyección de productos plásticos. En esta medida se abre un espacio importante para la aplicación de dichos recubrimientos en este tipo de herramientas

con miras a incrementar su vida útil, su eficiencia y a reducir los costos de mantenimiento y de los tiempos improductivos en estos procesos de manufactura. Teniendo en cuenta que el incremento de la dureza entre las muestras recubiertas con 10 y 100 bicapas no es muy sustancial, se hará una evaluación de piezas en producción recubiertas con 10 bicapas con el fin de disminuir el costo de la fabricación de los recubrimientos.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el SENA, EL CENM, INDUSTRIAS ESTRA S.A. Y LA UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA, a quienes agradecemos por su valioso aporte.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] www.acopi.org.co (mayo de 2006).
- [2] Rinker U., C. Steinfurt, European Production Engineering, vol. 20, No. 3-4, pg. 12-14, (1996).
- [3] V. Braic, M. Balaceanu, I. Tudor, A. Popescu, properties of titanium based hard coatings deposited by the cathodic arc method, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2002, Vol. 4, No. 1, p. 115 - 120
- [4] L.A. Dobrzański, K. Lukaszewicz, Mechanical properties of monolayer coatings deposited by PVD techniques, Archives of Materials Science and Engineering, 2007, volume 28, Issue 9, p. 549-556.
- [5] Harish C Barshilia and K. S. Rajam, Performance evaluation of reactive direct current unbalanced magnetron sputter deposited nanostructured TiN coated high-speed steel drill bits, Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 6, December 2007, pp. 607–614.
- [6] G.S. Kim, S.Y. Lee, J. Hahn, Properties of TiAlN coatings synthesized by closed-field unbalanced magnetron sputtering, Surface and Coating Technology 2005, vol.193, p. 213-218.
- [7] J. Paulitsch, P.H. Mayrhofer, W.-D. Münz, M. Schenkel, Structure and mechanical properties of CrN/TiN multilayer coatings prepared by a combined HIPIMS/UBMS deposition technique, Thin Solid Films 517 (2008) 1239–1244.
- [8] M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu\*, G. Pavelescu, A. Vladescu, Plasma deposition of alternated TiN/ZrN multilayer hard coatings, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 2003, vol. 5, No. 5, p. 1399 – 1404.
- [9] D.J. Li, F. Liu, M.X. Wang, J.J. Zhang, Q.X. Liu, Structural and mechanical properties of multilayered gradient CrN-ZrN coatings, Thin Solid Films 2006, 506– 507, p. 202 – 206.
- [10] Cselle, T., Morstein, M., Geisser, L., Holubar, P., Nanostructured coatings for high performance tools, *Werkzeug Technik*, 2003, vol 77, p. 1-8.
- [11] Vitali Podgursky, Andre Gregor, Eron Adoberg and Priit KuluProc. Wear of hard coatings evaluated by means of KaloMax, Estonian Acad. Sci. Eng., 2006, 12, 4, p. 419–426.
- [12] S. Lakel, K. Almi, Y. Berriche, micro-scale abrasive wear testing of CrNx coatings, Romanian Reports in Physics, Vol. 59, No. 1, P. 113–120, 2007.
- [13] P. Lazar and J. Redinger, Density functional theory applied to VN/TiN multilayers, PHYSICAL REVIEW B, 2007 No. 76, 174112.
- [14] S. M. Musameh, S.W. Jodeh, Tribological behavior of chromium nitride coating by unbalanced magnetron sputtering, J. of Active and Passive Electronic Devices, 2007, Vol. 2, pp. 93–103.
- [15] HARISH C BARSHILIA and K S RAJAM, Deposition of TiN/CrN hard superlattices by reactive d.c., magnetron sputtering, Bull. Mater. Sci., Vol. 26, No. 2, February 2003, pp. 233–237.
- [16] Yashar P., Barnett S.A, Rechner J., Sproul W.D., Structure and mechanical properties of polycrystalline CrN/TiN superlattices, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 18, Issue 5 (1998) 2913-2918.
- [17] Harish C Barshilia, N Selvakumar, K S Rajam, K Gopinadhan, Investigation of interface properties of sputter deposited TiN/CrN superlattices by low angle x-ray reflectivity, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 205409-205420.
- [18] J.J. Zhang, M.X. Wang, J. Yang, Q.X. Liu, D.J. Li, Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered

- CrN/ZrN coatings, Surface & Coatings Technology 2007, 201, p. 5186–5189
- [19] A. Dück, N. Gamer, W. Gesatzke, M. Griepentrog, W. Osterle, M. Sahre, Ti/TiN multilayer coatings: deposition technique, characterization and mechanical properties, Surface and Coatings Technology 2001, 142-144, p. 579-584.
  - [20] P.H. Mayrhofer, G. Tischler, C. Mitterer, Microstructure and mechanical thermal properties of CrN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology 142-144, 2001, 78-84
  - [21] S. Komiya, S. Ono, N. Umezu, Hardness and grain size relations for thick chromium films deposited by hollow cathode discharge, Thin Solid Films, Volume 45, Issue 3, 15 September 1977, Pages 473-479.
  - [22] Manohar S. Konchady, Sergey Yarmolenko, Devdas M. Pai, Nanoscratch behaviour, structure and nanoindentation of multilayer TiN/CrN coatings, International Journal of Surface Science and Engineering, Vol. 2, No. 6 (2008) 439-456.
  - [23] C. Mendibide, J. Fontaine, P. Steyer and C. Esnouf, Dry sliding wear model of nanometer scale multilayered TiN/CrN PVD hard coatings, Tribology Letters, Vol. 17, No. 4, November 2004.

## INSTRUCCIONES PARA AUTORES

### 1. REVISIÓN DE TRABAJOS REMITIDOS

Los trabajos remitidos a la **RLMM** son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "**originales**" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la **RLMM**.

Desde el año 2006, el *Comité Editorial* de la **RLMM** asume el reto de lograr reducir los tiempos asociados al proceso de revisión de los trabajos remitidos, planteándose como objetivo inicial que la fase de arbitraje no supere un lapso de cuatro (4) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

El proceso de arbitraje es realizado al menos por dos (2) especialistas en el área de pertinencia del trabajo remitido, quienes evaluarán el trabajo sobre la base de originalidad y mérito. Los árbitros pueden ser nacionales o internacionales, y no estarán adscritos a la o las instituciones a las que se encuentran afiliados los autores del trabajo.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso de tres (3) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros o evaluadores, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, será considerando como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el *Comité Editorial* de la **RLMM** reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón se recomienda a los autores hacer uso de las instrucciones de formato indicadas en la siguiente sub-sección, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada) en un plazo de tres (3) meses, a partir de la fecha de envío a los autores de las observaciones realizadas por los árbitros y el propio *Comité Editorial*.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta de aceptación respectiva donde se indicará el volumen en el cual será publicado su trabajo.

### 2. INSTRUCCIONES GENERALES PARA LA ELABORACIÓN DEL MANUSCRITO

Con la finalidad de facilitar el proceso de revisión de los trabajos remitidos y lograr su rápida publicación, a continuación se dan un conjunto de instrucciones generales dirigidas a los autores para que desde el primer momento preparen sus manuscritos con el formato bajo el cual se espera presentar el artículo en su versión final. En la elaboración del manuscrito para el arbitraje y versión final de los artículos remitidos a la **RLMM**, se debe usar un **documento-plantilla de MS-WORD 2003** que se puede descargar en la Web de la revista, y que permite aprovechar las herramientas de este procesador de texto para facilitar la diagramación del manuscrito. Este "documento-plantilla" contiene las instrucciones detalladas de formato a seguir y sugerencias para el mejor uso del documento como una plantilla MS-WORD.

Los manuscritos que no cumplan con los aspectos básicos del formato establecido en el documento-plantilla, serán devueltos a los autores para que sean re-editados antes de ser enviados al arbitraje. A continuación se mencionan algunas de las instrucciones generales a seguir en la elaboración del manuscrito:

- Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o inglés.
- El título debe ser escrito en mayúsculas y negritas en el idioma utilizado para el texto general del artículo.
- El manuscrito debe ser preparado en hojas tamaño Carta (Letter) con un área de trabajo definida por las siguientes cotas: márgenes de 2,00 cm por cada lado, excepto el superior que debe ser de 2,50 cm. El encabezamiento del manuscrito es una sección de una columna, mientras que el texto principal del manuscrito va en una "sección continua" a dos columnas con espacio entre ellas de 1,00 cm.
- Usar letra Times New Roman y escribir todo el texto a espacio simple. El tamaño de letra se

indica en el documento-plantilla MS-WORD que se puede descargar al final de estas instrucciones generales.

- En el encabezamiento, el manuscrito debe contener: título del trabajo, autores, afiliación y dirección, correo electrónico de autor de correspondencia (máximo dos correos), resumen y palabras claves.
- El resumen presentado no debe superar las 200 palabras y debe ser escrito en dos idiomas (Ej. español e inglés o portugués e inglés). Una lista de 3-4 palabras claves debe aparecer a continuación de cada resumen en los idiomas seleccionados
- El texto principal del artículo (sección de 2 columnas) debe estar estructurado en secciones y sub-secciones, correlativamente numeradas en arábigos. Las secciones a considerar son: 1. Introducción, 2. Parte Experimental, 3. Resultados y Discusión, 4. Conclusiones, 5. Agradecimientos y 6. Referencias. Para los títulos de las secciones usar letras en negritas, mayúsculas y alineados a la izquierda.
- El autor debe colocar las figuras, tablas y ecuaciones en el manuscrito en el lugar donde desea que aparezcan y debidamente numeradas en orden de aparición para cada caso. Las instrucciones generales de formato se presentan en la Sección 2.1 y 2.2.
- Las referencias serán listadas al final del manuscrito por orden de aparición, usando el número arábigo apropiado entre corchetes en la línea de base del escrito. El formato para listar las referencias como las citarlas en el texto del manuscrito se establece en la Sección 2.3.
- En la Sección Tabla de Contenidos puede descargar cualquier artículo correspondiente al año 2004 o posterior, como ejemplo de cómo son diagramados los artículos en su versión final bajo las instrucciones establecidas en esta sección

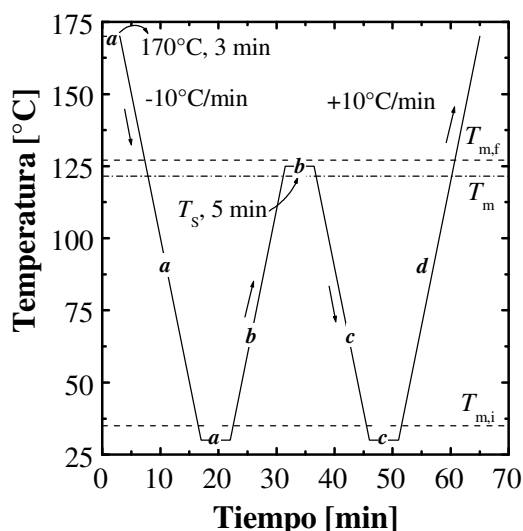
## 2.1 Formato de Figuras y Tablas

Los autores deben ubicar las Figuras y Tablas, tal y como desean que aparezcan en la versión final del artículo y centradas. Se recomienda que las figuras y tablas ocupen el ancho de una columna en la sección de dos columnas (ancho: 8,00 cm). Aunque de ser necesario se pueden definir secciones en Word de una columna para colocarlas, preferiblemente al

inicio o final de una página.

Las figuras deben presentar sus respectivos títulos en tamaño 10 y numerados con números arábigos de acuerdo a orden de aparición, ubicado en la parte inferior para las figuras. Similarmente en el caso de las tablas, pero colocando el título en la parte superior de ésta.

El tamaño de letra de los rótulos, leyendas, escala y títulos de ejes de las figuras, deben estar entre 10-11 pts una vez definido el tamaño definitivo (cuidar ajustes de tamaño realizados con las opciones de edición de reducción o ampliación de imagen que ofrece el *MS-Word*).



**Figura 1.** Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

En el caso de que la figura sea tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con indicar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el título de la figura haga mención al “permiso de reproducción” otorgado por la editorial responsable de la publicación de donde se ha tomado la cita, permiso el cual debió ser oportunamente gestionado por los autores del manuscrito a ser remitido a la *RLMM*.

En las tablas, el encabezado de las columnas debe ir en *itálica* y en tamaño 10, el texto restante de la tabla en igual tamaño y sin *itálica* (incluyendo título de la tabla), y las notas al pie de tabla en tamaño 9. Igualmente numeradas por orden de aparición.

No se deben usar líneas verticales para definir

columnas. Sólo se permite el uso de líneas horizontales, trazándose al menos 3 líneas con el ancho de la tabla que delimite el alto de la misma y que separe el encabezamiento de las columnas del resto del texto de la tabla.

**Tabla 1.** Características de las resinas de PET empleados en el trabajo.

| Propiedades                                        | PET-1  | PET-2  | PET-3    |
|----------------------------------------------------|--------|--------|----------|
| Tipo                                               | Copol. | Copol. | Homopol. |
| Contenido de ácido isoftálico [% mol] <sup>a</sup> | 2,32   | 2,28   | -        |
| Contenido de dietilenglicol [% mol] <sup>a</sup>   | 2,57   | 2,52   | 1,85     |

<sup>a</sup>: Determinación realizada por Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-<sup>1</sup>H) en solución.

## 2.2 Formato de Ecuaciones

Van centradas en la columna, identificadas con un número entre paréntesis numerando de forma correlativa desde 1 a medida que aparecen en el texto:

$$F = m \cdot a \quad (1)$$

Se debe definir con claridad el nombre de cada una de las variables que constituyen la ecuación y se prefiere el uso de exponentes fraccionarios para evitar el símbolo de raíz. Cuidar que el tamaño de las letras y símbolo no sea superior a 11 pts.

## 2.3 Formato de Referencias

### 2.3.1 Citas en el texto del manuscrito

Cuando la cita implique la conveniencia de mencionar el nombre del autor o autores, indicar con un número arábigo entre corchete en línea con el texto antecedido por el apellido o apellido según los casos siguientes:

- Un autor (Ej. Pérez [1] evaluó los...)
- Dos autores (Ej. Liu y Gómez [2] evaluaron los...)
- Más de dos autores: Indicar sólo el apellido del primer autor seguido de término latín “et al.” en itálica (Ej. Pérez *et al.* [3] evaluaron los...).

Cuando la cita corresponde a un concepto, fundamento, planteamiento, etc., que no requiere la mención al autor o autores, la cita se hace usando sólo el número entre corchete al final de la idea (típicamente al final de una oración o párrafo).

### 2.3.2 Listado de Referencias

Seguir el formato indicado a continuación de acuerdo al tipo de referencia a considerar:

- [1] Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1993; **31** (10): 1383-1393.

*Nota:* La mención al número de la revista, que aparece entre paréntesis, es opcional.

- [2] Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3] Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4] Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5] Santana OO. *Estudio de las Fractura de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.
- [6] Norma ASTM D 790-02, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7] Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, *J. Mat. Sci.* 2006 [On-Line]; **41** (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. Disponible en la web: <[http://www.springerlink.com/\(yoozcw4544xwuj3o2tcyqh45\)/app/home/contribution.asp?referrer=parent&backto=issue,15,44;journal,2,639;linkingpublicationresults,1:100181,1](http://www.springerlink.com/(yoozcw4544xwuj3o2tcyqh45)/app/home/contribution.asp?referrer=parent&backto=issue,15,44;journal,2,639;linkingpublicationresults,1:100181,1)>. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8] Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology* [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (Calif.).
- [9] Brian D. *The 16 Most Frequently Asked*

*Questions about NASA*. En: The NASA Homepage [en línea]. 29-mar-1996. [citado 14-ago-1996]. Disponible en internet: <<http://www.nasa.gov/hqpao/Top10.html>>

Para más detalles sobre todo lo referente a formato y diagramación, revisar el documento-plantilla MS-Word ya mencionado para la elaboración del manuscrito.

### 3. ENVÍO DE MANUSCRITO

Para la versión sometida a arbitraje, el Autor de Correspondencia DEBERÁ remitir vía [www.rlmm.org](http://www.rlmm.org) (previo registro como usuario) su manuscrito en formato .PDF (siguiendo las instrucciones según esta plantilla modelo). Adicionalmente es OBLIGATORIO que el Autor anexe la lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo como "Archivo Adicional" (utilizando la planilla titulada "RLMM-PostulacionArbitros.doc"). Mientras el proceso de Arbitraje esté en curso, todas las versiones corregidas del manuscrito deberán ser enviadas en formato .PDF.

Sí el manuscrito es aceptado para su publicación en la RLMM, el Editor o el Editor de Sección de turno se comunicará con el Autor de Correspondencia para pedirle la versión final aceptada del manuscrito en formato .DOC (la cual será utilizada para el proceso de diagramación final) y cualquier otro archivo adicional, tal como la planilla de "Transferencia de Copyright".

*Con respecto al tamaño de los archivos subidos, los Autores deberán trabajar con manuscritos cuyo tamaño no exceda los 6 MB.*

### 4. DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

El autor que representa el trabajo remitido (autor de correspondencia) debe remitir al *Comité Editorial* una comunicación de conformidad debidamente firmada, en donde hace transferencia a la **RLMM** de los "Derechos de Autor" (Copyright) del trabajo remitido una vez que éste es aceptado por la **RLMM**, que el artículo sea publicado. Para ello, debe descargar la planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" y enviarla vía fax (++58-212-

9063388) o por correo electrónico ([rlmm@usb.ve](mailto:rlmm@usb.ve)) bajo formato PDF.

*Nota:* Descargar planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" en la WEB de la RLMM

(Planilla: "RLMM-Formato Transf-Copyright.doc")

La reproducción de cualquier material publicado por la **RLMM** se puede realizar, siempre y cuando se haya solicitado el permiso correspondiente a la revista.

*Nota:* Descargar planilla de "Solicitud de Permiso de Reproducción" en la WEB de la RLMM

(Planilla: "RLMM-PermisoRepr.doc")